

Nanotubi al carbonio e loro applicazioni nel campo dei circuiti integrati

Laureando: Li Xiaolong
Relatore: Neviani Andrea

Anno accademico 2011-2012

Indice

1	Introduzione	5
2	Panoramica sui nanotubi al carbonio	7
2.1	Nanotubi al carbonio	7
2.2	Proprietà dei nanotubi al carbonio	9
2.2.1	Proprietà elettronica	9
2.2.2	Proprietà meccanica	10
2.2.3	Proprietà magnetica	11
2.2.4	Proprietà termica	11
2.3	Metodi di sintesi dei nanotubi al carbonio	11
2.3.1	Arc discharge	12
2.3.2	Laser ablation	13
2.3.3	Chemical vapor deposition	13
3	Applicazioni dei nanotubi al carbonio	15
3.1	Nanotubi al carbonio nelle applicazioni elettroniche	15
3.1.1	Transistor a effetto campo basato sui nanotubi al carbonio	15
3.1.2	Nanotubi al carbonio come interconnessioni	19
4	Cenni sugli altri utilizzi dei nanotubi al carbonio	23
4.1	Nanotubi al carbonio nelle applicazioni di energia	23
4.2	Nanotubi al carbonio nelle applicazioni meccaniche	24
4.3	Nanotubi al carbonio come sensori	24
4.4	Altri svariati usi	24
5	Conclusione	27

Capitolo 1

Introduzione

I nanotubi al carbonio, a partire dalla sua scoperta fino ad oggi, sono diventati ormai uno dei materiali di ricerca maggiormente studiati. Basti pensare che il numero di articoli pubblicati riguardanti i nanotubi al carbonio hanno sempre continuato a crescere fin da subito fino ad arrivare numeri di valore come più di 8000 per l'anno nel 2009. Questo è dovuto principalmente alle sue svariate uniche proprietà come l'alta conducibilità termica, un'elevata densità di corrente, un'elevata forza meccanica e altre varie caratteristiche che lo rendono particolarmente attraenti per risolvere le diverse difficoltà insormontabili raggiunte con lo stato dell'arte della tecnologia attuale non solo nel campo dell'elettronica, ma anche di vari altri campi che possono anche sembrare incorrelati con i nanotubi, ma soprattutto essi possono rappresentare anche come fonte per dare un'ulteriore spinta allo sviluppo tecnologico.

Lo scopo di questa tesina è quindi quello di riassumere brevemente i risultati riguardanti i nanotubi al carbonio ottenuti in questi decenni, fin dalla sua scoperta ufficializzata all'anno 1991 per i nanotubi al carbonio a parete multipla e 1993 per i nanotubi al carbonio a parete singola, incentrando maggiormente sui possibili utilizzi dei nanotubi nel campo dei circuiti integrati.

La prima parte di questo elaborato consiste nella descrizione semplificata di cosa sia il nanotubo al carbonio. Si parte da una sua descrizione fisica per parlare poi delle sue diverse proprietà che lo rendono tanto attraenti nei diversi campi. Infine si descrive brevemente i principali metodi di sintesi dei nanotubi al carbonio.

La seconda parte punta a parlare dei progressi fatti nel campo dell'elettronica utilizzando i nanotubi, specialmente si incentra sul modo in cui vengono utilizzati i nanotubi per ottenere migliori risultati rispetto ai materiali convenzionali.

Nell'ultima parte si fa una panoramica rapida delle svariate possibilità dei nanotubi negli altri campi.

Capitolo 2

Panoramica sui nanotubi al carbonio

2.1 Nanotubi al carbonio

I nanotubi al carbonio (CNTs: carbon nanotubes) sono stati scoperti sperimentalmente nel 1991 da Sumio Iijima. Le loro morfologie sono considerate equivalente a quella di un foglio di grafene arrotolato in un tubo continuo a forma di cilindro cavo con diametri che variano tra 1 a 100 nm e possono arrivare fino a qualche millimetro in lunghezza rendendo i nanotubi il materiale più vicino alla ideale struttura di 1-D nella realtà.

Se consideriamo la struttura base dei CNTs, si possono distinguere due tipi (Figura 2.1):

- Nanotubo al carbonio a parete singola o SWCNT (Single-Walled Carbon Nanotube), costituito da un singolo foglio di grafene avvolto su se stesso a forma di cilindro;
- Nanotubo al carbonio a parete multipla o MWCNT (Multi-Walled Carbon Nanotube) formato da più fogli di diametri diversi avvolti in modo coassiale uno sull'altro.

Per capire meglio come sono fatti i nanotubi al carbonio si può considerare prima la struttura base del grafene.

Essa ha una struttura a nido d'ape costituito da atomi di carbonio legati tra di loro attraverso dei legami covalenti che hanno una ibridizzazione di tipo sp^2 che è uno dei legami chimici più forti in natura i quali conferiscono ai nanotubi delle uniche strutture chimicamente inerti, elettricamente stabili e meccanicamente robusti.

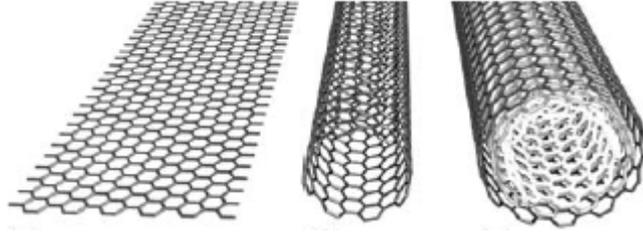


Figura 2.1: Struttura di un grafene (figura a sinistra), un nanotubo al carbonio a parete singola (figura in mezzo), un nanotubo al carbonio a parete multipla (figura a destra) (Preso da [3] pag 3)

In essa immaginiamo una cella unitaria rettangolare con lati di lunghezza C_h e T e su ogni punto del reticolo del grafene a due dimensioni associamo una coppia di coefficienti interi (n, m) dei due versori a_1 e a_2 (Figura 2.2). Queste coppie sono usate per caratterizzare la chiralità del CNT definendo il vettore di chiralità come

$$\vec{C}_h = n \cdot \vec{a}_1 + m \cdot \vec{a}_2$$

la cui lunghezza indica la circonferenza del CNT. Altri parametri che si

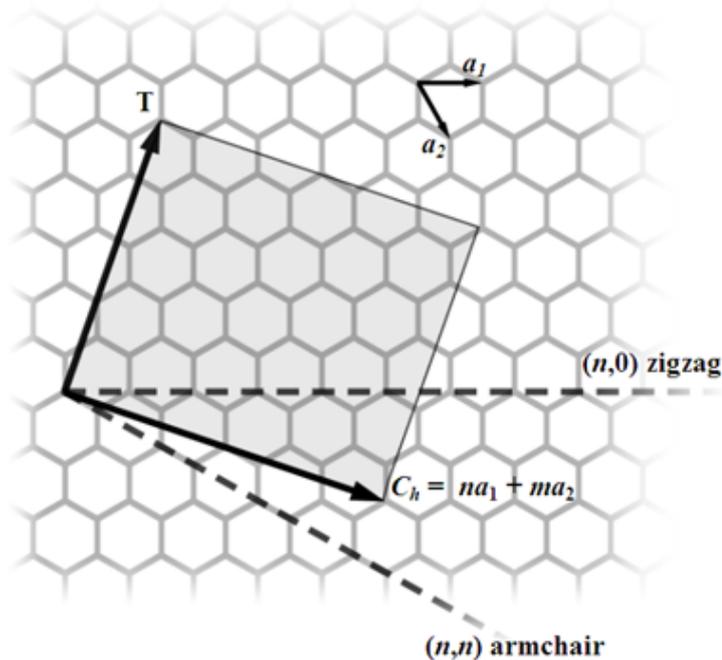


Figura 2.2: Parametri caratterizzanti un CNT

possono calcolare attraverso gli indici di chiralità sono:

- Il diametro D dei CNTs

$$D = |\vec{C}_h|/\pi = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + mn}$$

dove $a = 0.246$ nm

- L'angolo di chiralità

$$\theta = \tan^{-1} \left[\sqrt{3} \frac{n}{2m+n} \right]$$

Attraverso l'angolo di chiralità si può suddividere i nanotubi al carbonio in 3 diverse classi (Figura 2.3), distinti dalle loro proprietà elettroniche:

- armchair ($n = m, \theta = 30^\circ$);
- zig-zag ($m = 0, n > 0, \theta = 0^\circ$);
- chiral ($0 < |m| < n, 0 < \theta < 30^\circ$).

I nanotubi al carbonio di tipo armchair sono metallici. Quelli di tipo zig-zag e chiral possono essere semi-metallici con una banda proibita finita se $n - m = 3i$ (dove i è un intero e $m \neq n$) o semiconduttori in tutti gli altri casi. La banda proibita per i semi-metalli e per i semiconduttori sono inversamente proporzionali al diametro del tubo.

Statisticamente parlando, un mix naturale di CNTs risulta essere composto da 1/3 di tipi metallici e il rimanente 2/3 di tipi semiconduttori.

Combinando insieme differenti diametri e chiralità si possono ottenere diverse centinaia di nanotubi ognuno con le proprie proprietà meccaniche, elettriche, piezoelettriche (proprietà di alcuni cristalli di generare una differenza di potenziale quando sono soggetti ad una deformazione meccanica) e ottiche.

2.2 Proprietà dei nanotubi al carbonio

2.2.1 Proprietà elettronica

Le proprietà elettroniche del SWNT sono univocamente determinate dal suo diametro e dalla sua chiralità, in particolare dalla coppia di indici (n,m) . Se $n - m = 3i$, dove i è un intero allora il SWNT è metallico, negli altri casi in cui $n - m \neq 3i$, esso è di tipo semiconduttore con una banda proibita che è inversamente proporzionale al diametro. I MWCNTs, invece, mostrano quasi sempre un comportamento metallico.

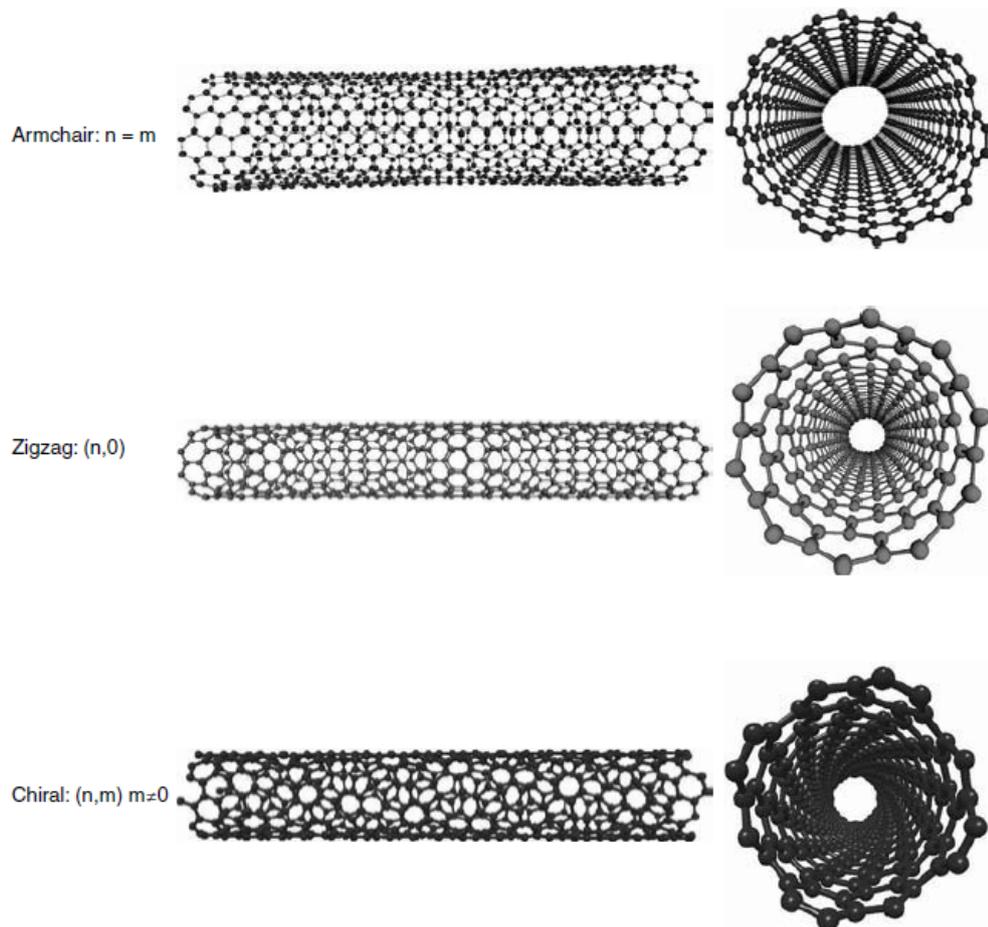


Figura 2.3: Le 3 classi di nanotubi (Preso da [1] pag 7)

2.2.2 Proprietà meccanica

In termini di proprietà meccaniche, i nanotubi sono i più rigidi (modulo di Young) e i più forti materiali (tensione di snervamento) mai misurati. Il loro modulo di Young è di 0.64TPa, all'incirca 5 volte più grande di quello dell'acciaio. I nanotubi inoltre, teoricamente, riescono a sopportare una forte sollecitazione fino a 6 - 10%. Sperimentalmente si è visto che alcuni nanotubi arrivano fino a 5.8% che corrisponde ad un tensione di snervamento di 37GPa, mentre l'acciaio arriva a ~ 300 MPa. I nanotubi sono anche piuttosto flessibili e possono ritornare alla loro forma originale dopo aver subito ripiegature.

Electrical Conductivity	Metallic or semiconducting
Electrical Transport	Ballistic, no scattering
Energy gap (semicond.)	E_g [eV] \approx 1/d [nm]
Maximum current density	$\sim 10^{10}$ A/cm ²
Maximum strain	0.11% @ 1V
Thermal conductivity	6000 W/(Km)
Diameter	1-100 nm
Length	Up to millimeters
Gravimetric surface	> 1500 m ² /g
E-modulus	1000 GPa

Figura 2.4: Alcune proprietà principali dei nanotubi al carbonio (Preso da [7])

2.2.3 Proprietà magnetica

Una delle uniche proprietà dei nanotubi al carbonio è il fatto che la loro metallicità può essere controllato da un campo magnetico esterno applicato parallelamente all'asse del tubo. In pratica un nanotubo al carbonio può essere sia semiconduttore o metallico in base alla forza del campo applicato. I tubi metallici possono essere resi semiconduttori applicando un campo magnetico (anche infinitesimamente piccolo) parallelamente all'asse del tubo, mentre i tubi semiconduttori possono diventare metallici in un campo magnetico ultra forte.

2.2.4 Proprietà termica

Fino a poco tempo fa, la conducibilità termica di un diamante puro non aveva eguali in natura. Tuttavia la conducibilità dei nanotubi lungo il loro asse appare essere superiore a quello di tutti i materiali, diamante incluso, grazie alla loro forza e durezza dovuta ai legami sp^2 e alla loro caratteristica di essere 1D. Per il loro legame con il grafene, i nanotubi al carbonio rimangono stabili anche fino a temperature molto elevate, prossime ai 4000K.

2.3 Metodi di sintesi dei nanotubi al carbonio

Inizialmente le misure meccaniche, termiche e elettroniche erano state condotte preferenzialmente sui MWCNTs rispetto ai SWCNTs. Questo era in parte dovuto al fatto che i MWCNTs erano più facili da produrre in larga quantità rispetto ai SWCNTs. Infatti, basti pensare che la prima produzione in larga quantità dei MWCNTs fu registrata a meno di un anno dalla

pubblicazione di Iijima del 1991. Attualmente, invece, la maggior parte delle ricerche sono incentrate sui SWCNTs in quanto quest'ultimi possono essere prodotti con una maggior qualità rispetto ai MWCNTs. I prodotti ottenuti nella sintesi generalmente raggiungono le predizioni teoriche per quanto riguarda la forza meccanica, conduttività elettrica e termica.

I prerequisiti per la formazione di SWCNTs sono:

- Un catalizzatore attivo;
- Una sorgente di carbonio;
- Un' adeguata quantità di energia.

Attualmente ci sono principalmente tre modi per produrre i CNTs: arc discharge, laser ablation e chemical vapor deposition (CVD).

2.3.1 Arc discharge

Arc discharge è stato il primo metodo riconosciuto per la produzione sia di SWCNTs che di MWCNTs. Il metodo si basa sull'utilizzo di un generatore di energia a basso voltaggio (~ 12 a 25 V) ed ad alta corrente elettrica (50 a 120 A). Viene prodotta una scarica elettrica attraverso una fessura di 1 -mm tra i due elettrodi di grafiti di diametro dai 5 a 20 mm la quale vaporizza il carbonio presente nell'elettrodo negativo creando frammenti di carbonio allo stato gassoso che ricombinandosi formano i CNTs. La reazione chimica viene fatta avvenire in un ambiente riempito di un gas inerte ad esempio He oppure Ar ad una pressione dai 100 a 1000 torr.

Questo metodo fu utilizzato da Iijima nella produzione dei primi MWCNTs. Per la produzione di SWCNTs, Iijima e Bethune (i primi a fare un resoconto sulla produzione di quest'ultimi) trovarono che essi si formavano solo aggiungendo un catalizzatore metallico all'anodo. In particolare Iijima usò un anodo di Fe:C in un ambiente di metano:argon, mentre Bethune utilizzò un anodo di Co:C in un ambiente di He. Attualmente, la maggior parte delle sintesi basate su questo metodo vengono fatte avvenire in una mixtura di gas di Ar:He.

Controllando il rapporto del gas Ar:He si influenza il diametro dei nanotubi che si formano, dove con una maggiore quantità di Ar si ottengono dei prodotti con diametri minori. La distanza tra anodo e catodo può essere modificata per variare la forza del plasma prodotta. Mentre la pressione del gas influenza la resa percentuale dei SWCNTs prodotti.

Sotto le condizioni ottimali, questo processo di sintesi produce nanotubi con la massima cristallinità ottenibile grazie all'alta temperatura durante la

sua formazione (intorno ai 2000-3000°C). Tuttavia, vengono prodotti anche una grande quantità di grafiti non-nanotubi e materiali di carbonio amorfi indesiderati e quindi è necessario un processo di rifinitura prima che i nanotubi possano essere usati.

Dall'altra parte, i SWCNTs e i MWCNTs prodotti sono disponibili commercialmente ad un costo relativamente non elevato.

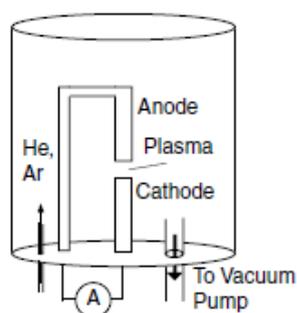


Figura 2.5: Schema di una camera basata su arc discharge (Preso da [1] pag 26)

2.3.2 Laser ablation

La prima produzione in grande quantità (ordine dei grammi) di SWCNTs venne realizzata nel 1996 dal gruppo di Smalley all'Università di Rice. In questo processo un composto costituito da 1.2% di cobalto/nichel e da 98.8% di grafite viene posto in una fornace tubulare di quarzo alla temperatura di 1200°C all'interno di un ambiente di ~ 500 Torr riempito di Ar o di He e in seguito vaporizzati con un impulso laser. Nel pennacchio del grafite vaporizzato si formano particelle di catalizzatori metallici di dimensioni nanometriche. Queste particelle catalizzano lo sviluppo di SWCNTs nel pennacchio del plasma. Successivamente i nanotubi vengono raccolti su un cold finger (un dispositivo per generare una superficie fredda localizzata) in seguito ad un processo di condensazione. Similmente al processo di sintesi di arc discharge, vengono prodotti, contemporaneamente, anche altri sottoprodotti indesiderati.

La resa percentuale dei SWCNTs prodotti possono variare da 20 a 80%.

2.3.3 Chemical vapor deposition

Nel processo di chemical vapor deposition (CVD) una fonte di materia prima di carbonio gassoso viene fatto fluire attraverso delle nanoparticelle

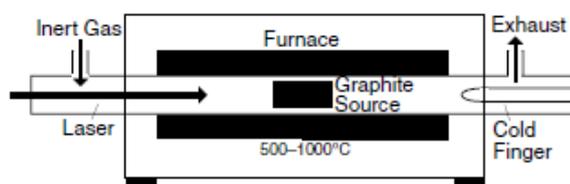


Figura 2.6: Schema di una fornace basata su laser ablation (Preso da [1] pag 26)

costituite da elementi di transizione (chiamati anche metalli del blocco d) che servono come catalizzatori e allo stesso tempo anche siti di crescita dei nanotubi in un'ambiente con una temperatura media a elevata (550 a 1200°C) e fatte reagire con quest'ultime per produrre i CNTs. I materiali cresciuti sui catalizzatori vengono poi raccolti raffreddando il sistema alla temperatura ambiente.

Il vantaggio di questo metodo è la possibilità di un maggior controllo sulla morfologia e sulla struttura dei nanotubi prodotti e anche quella di poter selettivamente crescere i nanotubi in luoghi dove sono richiesti.

Nel corso degli anni, sono stati sviluppati diversi metodi basati sul funzionamento base del CVD che possono rappresentare dei potenziali metodi per la produzione di nanotubi su scala industriale. Tra questi, le cinque più promettenti sono: CVD basato sul metano, HiPCO (high-pressure catalytic decomposition of carbon monoxide), CO CVD, alcohol CVD e PECVD (plasma-enhanced CVD).

Con il processo di CVD si possono produrre facilmente i SWCNTs con dimensioni che possono variare da 0.4 a 5 nm e, inoltre, in base alle condizioni, alla materia prima e al catalizzatore, la resa può superare il 99% e può avere nessuna presenza di sottoprodotti indesiderati.

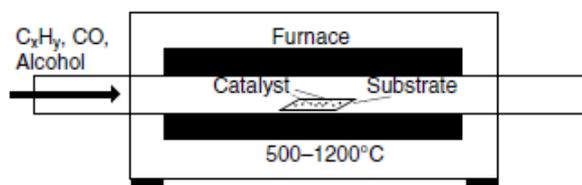


Figura 2.7: Schema di una fornace basata su CVD (Preso da [1] pag 26)

Capitolo 3

Applicazioni dei nanotubi al carbonio

3.1 Nanotubi al carbonio nelle applicazioni elettroniche

Sebbene l'integrazione dei nanotubi nei dispositivi elettronici sia ancora un campo non pienamente affermato, specialmente parlando di una prospettiva per prodotti commerciali, tuttavia i nanotubi (in particolare i SWNTs) si sono dimostrati come una classe promettente di materiali elettronici per le loro dimensioni dell'ordine dei nanometri e per le loro eccezionali proprietà come la conduzione balistica e insensibilità all'elettromigrazione. Entrambi i tipi di SWNTs, metallici e semiconduttori, sono stati riconosciuti aventi caratteristiche elettriche che possono essere comparabili con i migliori materiali elettronici attualmente disponibili. I CNTs metallici hanno la proprietà di conduzione balistica e quindi mostrano potenzialità di uso nelle interconnessioni delle future nano-elettroniche. I CNTs semiconduttori, invece, per la loro banda proibita dipendente dal diametro ($E_g \propto 1/d$) possono essere utilizzati per dispositivi come diodi e transistori.

I recenti sviluppi sui SWNTs hanno permesso di sviluppare i transistor a effetto campo (FET) e interconnessioni basati sui nanotubi al carbonio su una larga scala (Figura 3.1).

3.1.1 Transistor a effetto campo basato sui nanotubi al carbonio

I transistor a effetto campo basati sui nanotubi a parete singola con un diametro di ~ 1 nm sono stati confermati quasi un decennio fa.

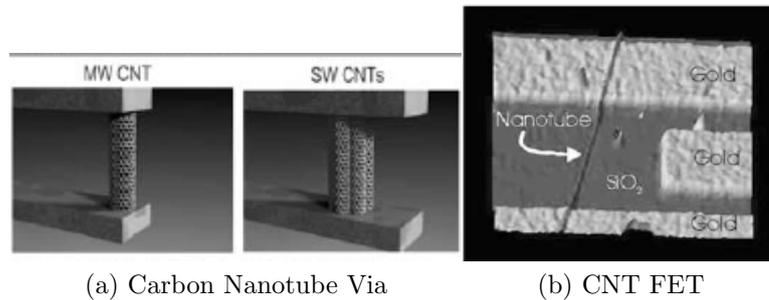


Figura 3.1: L'immagine a sinistra mostra la possibilità di utilizzare i nanotubi al carbonio come interconnessioni. L'immagine a destra mostra un FET basato su SWCNT (Preso da [2] pag 18)

In essi vengono usati nanotubi al carbonio semiconduttori come materiale di canale al posto del silicio.

I primi lavori sui transistori basati sui nanotubi al carbonio ad una temperatura ambiente furono riportati contemporaneamente dai gruppi della Delft e dell'IBM. Entrambi i gruppi hanno usato laser ablation per produrre i nanotubi al carbonio. Essi hanno dimostrato che i nanotubi semiconduttori a parete singola hanno una conduttanza del canale che può essere modificata di diversi ordini di grandezza ($\sim 10^5$) applicando una tensione al gate, molto simile a quello di un MOSFET. I CNT-FETs prodotti avevano un comportamento di tipo p con un rapporto di ON/OFF che superavano di diversi ordini di grandezza. Tuttavia, essi mostravano un'alta resistenza quando il dispositivo è ON e, inoltre, a causa dello spesso dielettrico del gate utilizzato, essi richiedevano anche di un'alta tensione di gate per la commutazione.

Da allora, diversi gruppi hanno fatto progressivi miglioramenti riuscendo a costruire CNT-FETs di tipo n come pure quelli ambipolari.

Per il 2001, sono stati fatti ulteriori sviluppi riuscendo a portare l'integrazione dei nanotubi dai semplici transistori a quelli dei circuiti logici come ad esempio circuiti basati su uno, due e tre transistor che si comportavano come un inverter, un NOR, una cella di memoria ad accesso casuale statico ed un oscillatore ad anello a corrente alternata.

Altri ricercatori sono riusciti a spingere la fattibilità di utilizzare i FETs ai nanotubi alla frequenza di intervallo di GHz e di THz.

Di seguito vediamo un pò più in dettaglio come è possibile utilizzare i nanotubi al carbonio sul FET per migliorare le caratteristiche.

In genere la velocità di commutazione dei FETs possono essere migliorati procedendo per due modi distinti. La soluzione principale, attuata da ormai decenni, è quella di ridurre le dimensioni delle componenti del dispositivo

in modo da ridurre la tensione richiesta mantenendo allo stesso tempo l'alto livello di corrente quando il dispositivo è acceso. Il secondo approccio è quello di migliorare le proprietà dei materiali costituenti il dispositivo, in particolare la mobilità degli elettroni e delle lacune.

Basandosi sul primo approccio, per evitare una diminuzione della mobilità del canale dopo una successiva riduzione del dispositivo, il metodo usato è stato quello di scalare contemporaneamente la lunghezza del gate L_g e lo spessore dell'ossido di gate t_{ox} . Tuttavia con l'avvicinarsi dello spessore dell'ossido di gate alla dimensione di 1 nm, la comparsa di un'elevata corrente di perdita del gate impedisce un'ulteriore riduzione. La soluzione che rimane è quindi quella di ridurre lo spessore del canale t_{body} che porta però ad una riduzione della mobilità.

L'alternativa è quindi quello di migliorare le proprietà del dispositivo utilizzando materiali migliori. I nanotubi al carbonio sembrano un candidato perfetto. Questi offrono un evidente vantaggio. Essi sono una combinazione ideale di alta mobilità e di canale del body ultra sottile se usato in un CNT-FET con un design come quello della figura [4] (Figura 3.2).

Un sottile strato di dielettrico (rosso) è avvolto attorno ad una parte del nanotubo non drogato di tipo semiconduttore. Un gate di metallo (giallo) avvolge il dielettrico. Una parte del tubo (blu) non è collegato al gate per ridurre i contributi parassiti che si otterrebbe dalla sovrapposizione tra il gate e i contatti del source/drain (verde). Quelle regioni non collegate al gate devono essere fortemente drogate per ottenere delle basse resistenze in serie quando il dispositivo è acceso. Un dispositivo con questo design permetterebbe un ottimale controllo del gate e quindi di una aggressiva riduzione della lunghezza del gate. Allo stesso tempo il nanotubo al carbonio assicura, attraverso la sua intrinseca proprietà di conduzione balistica per diverse centinaia di nanometri a temperatura ambiente, di una elevata corrente nel transistor quando esso è acceso.

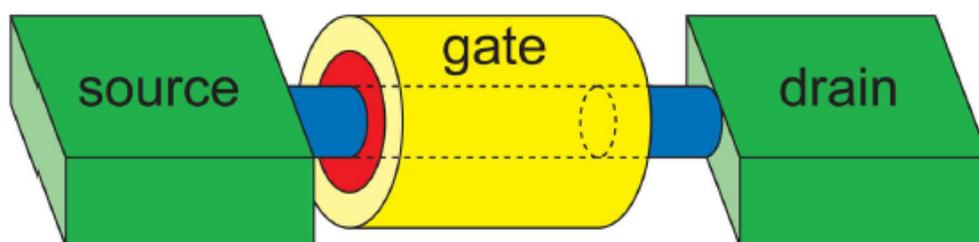


Figura 3.2: Modello di un CNFET simulato (Preso da [4])

Oltre al controllo del gate, per i dispositivi ai nanotubi ad alta prestazione, è anche fondamentale la corretta formazione dei contatti. Interessante è il fatto che a dispetto di uno stesso processo di realizzazione, ma con diversi tipi di materiali di source/drain, i dispositivi con lo stesso tipo di materiale di contatto mostrano comunque delle correnti del dispositivo acceso I_{on} che differiscono di diversi ordini di grandezza. La causa di questo è dovuto fondamentalmente a due parametri: il diametro del tubo t_{body} e il punto di lavoro del metallo di contatto Φ_M . Le dipendenze da questi variabili sono:

1. La corrente I_{on} cresce al crescere del diametro del nanotubo t_{body} ;
2. I_{on} cresce al crescere di Φ_M .

Questi fatti si spiegano facilmente se si considera che minore è la banda proibita del nanotubo e maggiore è il punto di lavoro del metallo di contatto, minore è la barriera di Schottky al contatto metallico. Un dispositivo di tipo p mostra un alto livello di corrente sotto queste condizioni. Una piccola banda proibita risulta in un maggiore diametro e di conseguenza un maggior t_{body} comporta un aumento del I_{on} .

Per quanto riguarda le prestazioni del CNT-FET alle alte frequenze, applicando un segnale ac al source del CNT-FET si è visto [4] che tra 1 e 580 MHz, le curve ottenute mettendo in relazione la corrente con la tensione del gate-source hanno un andamento pressoché identiche e quindi non sono dipendenti dalla frequenza. Successivamente, con il miglioramento delle tecniche, si è arrivati alla misura fino a 50 GHz.

Un altro modello interessante di CNT-FET [4] è quello incentrato sulla riduzione del consumo di potenza e si basa sul fenomeno del tunneling il quale è molto pronunciato in tutti i tipi di CNT-FETs.

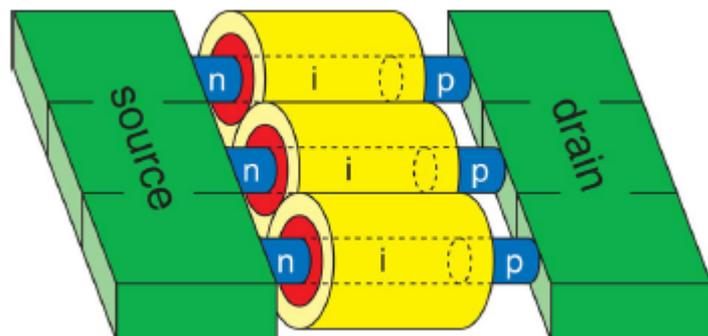


Figura 3.3: Modello di un T-CNTFET (Preso da [4])

La struttura del tunneling CNT-FET (T-CNTFET)(Figura 3.3) è costituita da una sequenza drogata di tipo n , una intrinseca (cioè non drogata) e una drogata tipo p . Questo tipo di dispositivo è spento se la parte intrinseca del nanotube impedisce il fluire della corrente tra le due parti altamente drogate. Questo succede per $V_{gs} = -0.25$ V. Esso si accende per valori di tensione del drain maggiormente negativi.

La particolarità di questo modello è che la commutazione tra i due stati del dispositivo, ON e OFF, è dovuto ad una variazione della tensione del gate ΔV_{gs} che è minore di quello necessario per un MOSFET convenzionale per avere lo stesso cambiamento di corrente.

3.1.2 Nanotubi al carbonio come interconnessioni

Oltre ai transistori, i nanotubi possono svolgere la funzione di interconnessioni per la loro caratteristica di poter essere metallici. Sia i CNTs a parete singola che i CNTs a parete multipla sono dei potenziali candidati per le interconnessioni ad alta scala di integrazione (VLSI).

Nelle integrazioni avanzate ad alta scala il materiale usato per le interconnessioni è il rame, per la sua bassa resistività. Tuttavia con la progressiva riduzione delle dimensioni delle interconnessioni, c'è un incremento della densità di corrente che l'interconnessione del rame deve sopportare e questo porta a problemi di inattendibilità a causa del fenomeno di elettromigrazione (Figura 3.4). Inoltre, sempre per la progressiva riduzione delle dimensioni, la resistività del rame aumenta a causa dello scattering sulla superficie e sui bordi e anche a causa della ruvidità della superficie.

Tutto questo porta a degli significativi impatti sulle prestazioni e sull'affidabilità dei circuiti VLSI.

I nanotubi al carbonio, invece, mostrano una conduzione balistica degli elettroni con un cammino libero medio dell'elettrone di parecchi micrometri che potrebbe risolvere i problemi di resistenza elevata nelle interconnessioni corte verticali (vias) ridotti e sono in grado di condurre una densità di corrente molto elevata. Si sono verificati sperimentalmente che i nanotubi al carbonio riescono a sostenere una densità di corrente fino a 10^{10} A/cm², valore che supera quello del rame di un fattore di 1000.

Tuttavia, l'elevata resistenza associata ad un singolo CNT isolato ha portato, come alternativa, l'uso di un fascio di CNTs per condurre corrente in parallelo per creare le interconnessioni oppure di un MWCNT come interconnessioni.

Le interconnessioni di CNT vengono prodotti principalmente attraverso CVD, metodo che consente di avere una crescita selettiva, di un'ampia area di deposito e di una capacità di crescita di CNT in modo allineato.

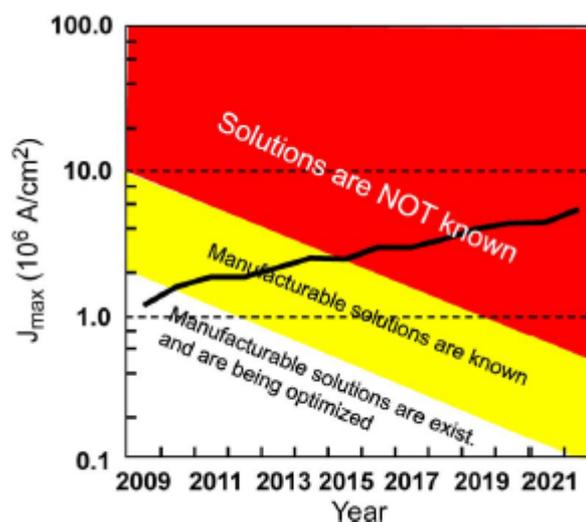


Figura 3.4: Grafico di densità di corrente massima per le interconnessioni di Cu (Preso da [5])

Il procedimento convenzionale per la sua formazione consiste nel depositare prima il dielettrico e incidere le cavità per le vias. In seguito si fanno crescere i nanotubi in quegli spazi.

Un interessante analisi comparativa tra le prestazioni delle interconnessioni di rame e di CNT è stato fatto in [8].

In esso, partendo dai modelli circuitali equivalenti per le interconnessioni di CNT e di Cu, si è visto che, per le lunghezze intermedie e maggiori, le interconnessioni basate sui fasci di CNT densamente impacchettati riescono a superare in prestazione quello di rame. Infatti dopo una certa lunghezza minima, le prestazioni delle interconnessioni di CNT sono significativamente migliori di quello di rame perché la resistenza in quello di rame aumenta linearmente con la lunghezza mentre la resistenza che domina nel CNT, in questo caso, non aumenta con la lunghezza. Tuttavia le prestazioni de-
scendono se la densità dei fasci diminuisce. Inoltre si è supposto un cammino libero medio ideale di $1\mu m$, ma, realisticamente parlando, a causa di imperfezioni nella produzione, si ottengono valori tipici che sono minori e questo incide di molto sul ritardo di propagazione nelle interconnessioni lunghe.

Per quanto riguarda le interconnessioni locali si è visto che quelle basate sui fasci di CNT densamente impacchettati hanno un ritardo di propagazione maggiore rispetto a quello di rame, anche nel caso in cui si riuscisse ad ottenere un fascio di CNT con contatti perfetti che favorisce una minore resistenza e con un cammino libero medio largo quanto $10\mu m$. Questo è

dovuto al fatto che il vantaggio di una minore resistenza è cancellata dall'alta capacità dei fasci di CNT. Tuttavia con una minore densità nei fasci di CNT si migliora le prestazioni delle interconnessioni locali in quanto si riduce la capacità senza aumentare di molto la resistenza. Però questo è vero solo per una riduzione minima della densità in quanto un valore eccessivo fa perdere il miglioramento in prestazione a causa dell'aumento della resistenza del fascio.

Fino ad adesso, la maggior parte delle fabbricazioni di interconnessioni di CNT sono incentrati sull'utilizzo di MWCNTs per il suo certo comportamento metallico. Questo era anche in parte dovuto al fatto che fino a poco tempo fa era stato difficile far crescere densi fasci di SWCNTs a causa della bassa efficienza delle particelle catalizzatori per la crescita di SWCNT. Tuttavia Futaba et al.[6] ha riportato di essere riuscito a ottenere fasci di SWCNTs con una densità del $8.3 \times 10^{12}/\text{cm}^2$. I SWCNTs con questa densità hanno una resistenza minore del rame.

Sebbene ci sono stati sviluppi significativi nella fabbricazione e nella integrazione del CNT, una delle più grandi sfide rimane quello di riuscire a crescere lunghi fasci di CNT orizzontalmente in quanto i fasci di CNT tendono sempre a crescere perpendicolarmente rispetto alla superficie. La soluzione sarebbe quella di depositare i catalizzatori sulle pareti laterali in questo modo si attiverebbe la crescita orizzontale dei CNTs. Tuttavia il problema si sposterebbe su un'altra parte in quanto ora bisognerebbe trovare una tecnica efficace di depositare questi catalizzatori e che possa contemporaneamente assicurare la produzione di un fascio di lunghezza elevata e molto densa. Fasci orizzontali di lunghezza corta sono stati prodotti da Nihei et al.[6]. Tuttavia quelli di lunga lunghezza non sono ancora stati verificati.

Per quanto riguarda le interconnessioni corte verticali (vias), esse in genere hanno un'altezza inferiore ai 300 nm e quindi dei vias di CNT si può assumere essere in regime di conduzione balistica sia elettricamente che termicamente. Tuttavia, a causa della presenza di un'elevata impedenza intrinseca, i vias basati su CNT non avrebbero una minore conduttanza rispetto alle vias di rame ad eccezione di fasci di SWCNTs densamente impacchettati e con diametri molto piccoli. Dall'altra parte, da un'analisi elettrotermica, si può notare che una tipica struttura di tipo metallo-via-metallo presenta un aumentare della temperatura progressivamente con l'altezza per le vias di rame, mentre, per la loro proprietà di conduzione termica balistica, i CNT vias rimangono pressoché invariati.

Capitolo 4

Cenni sugli altri utilizzi dei nanotubi al carbonio

I nanotubi al carbonio non offrono solo grandi prospettive nell'elettronica, ma anche in molti altri campi come quella dell'energia, ambientale, mediche.

Sempre sul campo dell'elettronica un altro utilizzo dei nanotubi potrebbe essere quello di un controllore termico onchip. L'alto consumo di potenza e il conseguente problema della dissipazione del calore è uno delle più grandi sfide dei microprocessori ad alta prestazione al giorno d'oggi. Si sono dimostrati che si può essere ottenere un efficace raffreddamento sui chips di silicio utilizzando una rete allineata di nanotubi al carbonio (MWNTs).

4.1 Nanotubi al carbonio nelle applicazioni di energia

Poiché i materiali di carbonio convenzionali sono stati utilizzati come materiali per elettrodi per la loro buona stabilità chimica e alta conducibilità elettrica, i nanotubi al carbonio, per le sue uniche proprietà elettriche e elettroniche, sono stati facilmente adattati come alternativa preferenziale come materiali per gli elettrodi. In questo campo i nanotubi si dimostrano molto promettenti come supercapacità, batterie Li-ion, celle solari e pilla a combustibile.

4.2 Nanotubi al carbonio nelle applicazioni meccaniche

I nanotubi sono considerati come la forma ideale di fibra con superiori proprietà meccaniche anche confrontati con quelle delle migliori fibre di carbonio le quali hanno una forza specifica (forza/densità) 50 volte quella dell'acciaio. Le fibre di carbonio sono state usate come rinforzi in composti di elevata forza, di poco peso e di alta prestazione. Questi comprendono aree che vanno dalle costose racchette da tennis a parti degli aerei e di navicelle spaziali. Idealmente, i nanotubi dovrebbero comportarsi maggiormente di queste fibre in quanto le loro caratteristiche sono altamente migliori delle tradizionali fibre di carbonio. Tuttavia non ci sono stati significativi progressi nello sviluppo di un composto basato sui nanotubi che possa superare in prestazione le migliori composti di fibra di carbonio.

4.3 Nanotubi al carbonio come sensori

I nanotubi al carbonio sono efficaci nel rilevare gli elementi grazie alle loro proprietà elettriche, elettrochimiche e ottiche. I SWNTs sono stati visti come promettenti sensori di gas per la sua struttura elettronica 1-dimensionale dove tutti gli atomi risiedono solo sulla superficie. I sensori di questo tipo, rispetto agli sensori basati su ossido di metallo, hanno vantaggi per quanto riguarda la potenza consumata, sensibilità, miniaturizzazione e un'affidabile produzione di massa.

4.4 Altri svariati usi

Un'affermata applicazione dei nanotubi presente anche sul mercato attualmente è quella delle punte delle sonde basate sui nanotubi. Per le dimensioni estremamente piccole, alta conducibilità, elevata forza meccanica e elasticità dei nanotubi, le punte delle sonde di questo materiale permettono una migliore risoluzione dell'immagine e una maggior durabilità.

I CNTs sono stati anche considerati come emettitore di campo per la loro bassa soglia di tensione, buona stabilità di emissione e una lunga vita da emettitore.

	Large-volume applications	Limited-volume applications (mostly based on engineered nanotube structures)
Present	<ul style="list-style-type: none"> – Battery electrode additives (MWNT) – Composites (sporting goods; MWNT) – Composites (ESD* applications; MWNT) 	<ul style="list-style-type: none"> – Scanning probe tips (MWNT) – Specialized medical appliances (catheters) (MWNT)
Near term (less than ten years)	<ul style="list-style-type: none"> – Battery and supercapacitor electrodes – Multifunctional composites (3D, damping) – Fuel-cell electrodes (catalyst support) – Transparent conducting films – Field emission displays/lighting – CNT-based inks for printing 	<ul style="list-style-type: none"> – Single-tip electron guns – Multitip array X-ray sources – Probe array test systems – CNT brush contacts – CNT sensor devices – Electromechanical memory device – Thermal-management systems
Long term (beyond ten years)	<ul style="list-style-type: none"> – Power transmission cables – Structural composites (aerospace and automobile, etc.) – CNT in photovoltaic devices 	<ul style="list-style-type: none"> – Nanoelectronics (FET, interconnects) – Flexible electronics – CNT-based biosensors – CNT filtration/separation membranes – Drug-delivery systems

* ESD stands for electrostatic discharge

Figura 4.1: Schema riassuntivo dei possibili utilizzi dei nanotubi al carbonio nei diversi campi (Preso da [2])

Capitolo 5

Conclusione

Riassumendo tutte le considerazioni fatte, i nanotubi al carbonio sembrano veramente dei materiali molto promettenti non solo per l'elettronica, ma ha anche parecchi sbocchi su altri campi. Tuttavia per produrre dei dispositivi che siano all'altezza degli svariati prototipi teorici e soprattutto per riuscire a portare questi risultati sui dispositivi di consumo ci sono ancora molte sfide, problemi ardui che devono essere risolti in quanto molti dei processi e tecniche conosciute sono ancora nella sua forma rudimentale. Quindi ulteriori miglioramenti o invenzioni, scoperte sono necessarie. Soprattutto alcuni punti da considerare potrebbero essere:

- *crescita dei nanotubi.* I vari tipi di sintesi attualmente esistenti non permettono di produrre nanotubi in modo controllato. Ci sono ancora parecchie difficoltà nel crescere nanotubi con le volute chiralità, diametri e lunghezze. In più i prodotti ottenuti non sono sempre della qualità e resa voluta per la presenza di sottoprodotti indesiderati i quali costringono ad un processo di purificazione del prodotto finale. Inoltre è ancora molto impreciso il controllo della crescita dei nanotubi nelle regioni selezionate.
- *processi di sintesi.* Ad esempio la temperatura usata per produrre i nanotubi al giorno d'oggi è troppo elevata rispetto a ciò che è accettabile nel trattamento dei semiconduttori di silicio e questo comporta una maggiore difficoltà nell'integrare i nanotubi nei processi industriali esistenti. Inoltre miglioramenti sulla resa dei processi di sintesi sono essenziali per portare i nanotubi ad un uso commerciale. Basti pensare che la produzione dei MWNTs in grande quantità se confrontato con quelle delle fibre di carbonio e delle altre forme di carbonio non è che una piccola quantità. La situazione è peggiore se consideriamo che la

quantità di SWNTs, anche dopo decenni di ricerca su questo campo, è ancora limitata all'ordine dei grammi.

- *manipolazione dei nanotubi e dei dispositivi.* Per avere dispositivi ad alta prestazione, si richiede una maggior precisione nel controllo delle caratteristiche del dispositivo e quindi una migliore tecnica di drogaggio degli elementi è un aspetto irrinunciabile. Inoltre è essenziale anche un metodo più preciso per posizionare i nanotubi al carbonio e fare contatti tra di loro.
- *impatto sull'ambiente e sulla salute.* Un ultimo aspetto da considerare ma non meno importante. Attualmente non ci sono abbastanza studi che possano provare in modo univoco se ci saranno effetti di qualunque genere. Specialmente quando si manipola con grande quantità di materiali e quotidianamente, non sapere cosa ciò comporta è sempre un grande rischio.

Bibliografia

- [1] Michael J. O'Connell, *Carbon Nanotubes: Properties and Applications*, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL 33487-2742, 2006.
- [2] Ado Jorio, Gene Dresselhaus, Mildred S. Dresslhaus (Eds.), *Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications*, Springer, Berlin, 2008.
- [3] Christofer Hierold, *Carbon Nanotubes devices: properties, modeling, integration and applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
- [4] Appenzeller, J., *Carbon Nanotubes for High-Performance Electronics—Progress and Prospect*, Proceedings of the IEEE , vol.96, no.2, pp.201-211, Feb. 2008
- [5] Awano Y, Sato S, Nihei M, Sakai T, Ohno Y, Mizutani T, *Carbon nanotubes for VLSI: Interconnect and transistor applications*, VLSI Technology, Systems and Applications (VLSI-TSA), 2011 International Symposium on, pp.1-2, 25-27 April 2011
- [6] Hong Li, Chuan Xu, Banerjee K., *Carbon Nanomaterials: The Ideal Interconnect Technology for Next-Generation ICs*, Design & Test of Computers, IEEE , vol.27, no.4, pp.20-31, July-Aug. 2010
- [7] Hoenlein W., Kreupl F, Duesberg G.S., Graham A.P, Liebau M, Seidel R.V., Unger E., *Carbon nanotube applications in microelectronics*, Components and Packaging Technologies, IEEE Transactions on , vol.27, no.4, pp. 629- 634, Dec. 2004
- [8] Srivastava N., Banerjee K., *Performance analysis of carbon nanotube interconnects for VLSI applications*, Computer-Aided Design, 2005. ICCAD-2005. IEEE/ACM International Conference on , pp. 383- 390, 6-10 Nov. 2005