

DOI: <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2020.12.18>

УДК 620.3

## **ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ МЕХАНИЧЕСКОГО НАНО-АССЕМБЛИРОВАНИЯ «СНИЗУ-ВВЕРХ» ИНДИВИДУАЛЬНЫХ НАНООБЪЕКТОВ И НАНОУСТРОЙСТВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КВАНТОВЫХ НЕЛОКАЛЬНЫХ ЯВЛЕНИЙ, НАНОЭЛЕКТРОНИКИ И НАНО-БИОМЕДИЦИНСКОЙ ДИАГНОСТИКИ**

**В. В. Коледов<sup>1</sup>, В. Г. Шавров<sup>1</sup>, С. В. Фонградовски<sup>1</sup>, П. В. Лега<sup>1</sup>, А. С. Ильин<sup>1</sup>,  
А. П. Орлов<sup>1</sup>, А. В. Фролов<sup>1</sup>, А. В. Прокунин<sup>1</sup>, М. С. Быбик<sup>1</sup>, М. А. Котта<sup>2</sup>, А. В. Иржак<sup>3</sup>,  
Д. Н. Нат<sup>4</sup>, А. Гош<sup>4</sup>, П. Кумар<sup>4</sup>, К. Колеман<sup>5</sup>, С. Бхаттачария<sup>5</sup>, Ж. Зенг<sup>6</sup>**

<sup>1</sup> Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,  
125009, Москва, ул. Моховая, 11, корп.7

<sup>2</sup> Университет Кампинас, Физический Институт им. Глеба Ватагина, Бразилия,  
Sérgio Buarque de Holanda, 777 - Cidade Universitária, Campinas - SP, 13083-859, Brazil

<sup>3</sup> Институт технологии микроэлектроники и высокочистых материалов РАН,  
142432, г. Черноголовка Московской области, ул. Академика Осипьяна, 6

<sup>4</sup> Центр нано-исследований Научного Института Индии,  
Mathikere, Bengaluru, Karnataka 560012, India

<sup>5</sup> Лаборатория нанозлектронной физики, Школа физики, Университет Витватерсранда,  
Йоханнесбург, Южноафриканская республика, Private Bag 3, Wits 2050, South Africa

<sup>6</sup> Институт нанотехнологий и нанобионики Сучжоу Китайской академии наук  
(SINANANO), No. 398 Ruoshui Road, SEID, Suzhou Industrial Park, Suzhou, Jiangsu Province,  
215123, China

Статья поступила в редакцию 1 ноября 2020 г.

**Аннотация.** В работе дан обзор исследований, проведенных в рамках проекта РФФИ-БРИКС, совместно группами из Бразилии, России, Индии, Китая и Южно-Африканской Республики по разработке новой технологии наносборки «снизу-вверх» различных устройств для нанозлектроники, наносенсорики, биомедицины и фундаментальных исследований на основе использования новых функциональных материалов с фазовыми переходами и новых физических эффектов. Российская группа провела работы по усовершенствованию системы наноманипулирования на основе нанопинцетов из сплава  $Ti_2NiCu$  с эффектом памяти формы (ЭПФ). Предложена новая конструкция системы управления, обеспечивающая снижение управляющей мощности резистивного нагревателя и снижение до 5 раз неконтролируемого

дрейфа нанопинцета. В процессе совместных технологических, конструкторских и физических исследований в области технологии наноманипулирования и наносборки, группами-участниками получены следующие основные результаты. Индийской группой совместно с Российской изучались процессы плавления на микроуровне размеров и показана возможность манипулирования каплей расплавленного галлия с помощью электромиграции и формирования контактных цепей для наносборки без применения литографии. Китайская группа совместно с Российской изготовила и испытала прототип наногенератора электромагнитных колебаний СВЧ диапазона на основе спиновой инжекции для применений в наносенсорике. Российская и Южноафриканская группы изготовили методом наносборки «снизу-вверх» из углеродных наноматериалов, таких, как УНТ, декорированные магнитными ионами и наноалмазы кольцевые структуры, и в них был проведен поиск квантовых эффектов, таких, как квантовые осцилляции транспортных свойств и сверхпроводимость. Бразильской, Китайской и Российской группами совместно изготовлены методом наносборки «снизу-вверх» прототипы нанобиосенсоров на основе полевых транзисторов, выполненных из подвешенных полупроводниковых нанопроволок. Использовано два оригинальных подхода к наносборке: вариант традиционной схемы с жидкостной транспортировкой нанопроволок и подход на основе трехмерного манипулирования с помощью нанопинцета с ЭПФ.

**Ключевые слова:** наносборка «снизу-вверх», нанопинцет, УНТ, нанопроволоки, наночастицы, квантовые интерферометры, полевые нанотранзисторы, бионаносенсоры.

**Abstract.** In this work we give an overview of researches, conducted in the framework of the project RFBR-BRICS, together with groups from Brazil, Russia, India, China and South Africa on the development of new technology nanoassembly «bottom-up» various devices for nanoelectronics, nanosensors, biomedicine and basic research based on the use of new functional materials with phase transitions and new physical effects. The Russian group carried out work on improving the

nanomanipulation system based on nanotweezers made of  $Ti_2NiCu$  alloy with shape memory effect. A new design of the control system is proposed, which reduces the control power of the resistive heater and reduces the uncontrolled drift of the nanotweezers by up to 5 times. In the process of joint technological, design and physical research in the field of nanomanipulation and nanoassembly technology, the following main results were obtained by the participating groups. The Indian group, together with the Russian group, studied the melting processes at the micro-level of dimensions, and showed the possibility of manipulating a drop of molten gallium with the help of electromigration and the formation of contact chains for nanoassembly without the use of lithography. Also, the Russian and Indian groups studied the possibility of individual manipulation of microparticles in the liquid. The Chinese group, together with the Russian one, manufactured and tested a prototype of a spin-injection microwave electromagnetic oscillator for nanosensory applications. The Russian and South African groups produced "bottom-up" nanoassembly of carbon nanomaterials, such as CNT, decorated with magnetic ions and nanodiamonds ring structures, and they were searched for quantum effects such as quantum oscillations of transport properties and superconductivity. The Brazilian, Chinese and Russian groups jointly produced prototypes of nano-bio-sensors based on field-effect transistors made of suspended semiconductor nanowires using the bottom-up nanosembly method. Two original approaches to nanoassembly were used: a variant of the traditional scheme with liquid transportation of nanowires and an approach based on three-dimensional manipulation using the nanotweezers with a shape memory effect.

**Key words:** nanoassembly «bottom-up», nanotweezers, carbon nanotubes (CNT), nanowires, nanoparticles, quantum interferometers, field effect nanotransistors, bionanosensors.

## Введение

Большое количество задач современной физики, нанотехнологии, медицины требует ускоренного освоения технологии наноманипулирования

отдельными нанообъектами. Так, например, быстрое и высокочувствительное обнаружение небольших фракций конкретных биомолекул и вирусов является одной из проблем, связанных с биомедицинскими сенсорами, в связи с их применением в медицинской диагностике [1]. Между тем, большинство методов обнаружения используют специфические метки или связывания ферментативных лигандов с конкретной молекулой-мишенью [3–5]. Оба эти метода требуют большого количества целевых биомолекул для надежного тестирования. Это увеличивает время диагностики и стоимость измерений. Вот почему разработка биохимического мониторинга медицинских датчиков в реальном времени очень важна. Нанотехнология дает уникальную возможность создания таких сенсоров [6–8] на основе одномерных нанообъектов, в первую очередь, нанопроволок. Особенно интересны наноразмерные биосенсоры на основе полевых транзисторов с нанопроволокой [6,7].

Нанотехнологический подход может обеспечить возможность обнаружения чрезвычайно малых количеств биомолекул в физиологическом растворе вплоть до фемтомолярных (фМ) [6]. Такая чувствительность обнаружения дает возможность ранней диагностики тяжелых заболеваний. Это может значительно улучшить их предупреждение и лечение. Биосенсоры на основе нанопроволок на полевых транзисторах основаны на измерении проводимости или импеданса активного элемента в виде полупроводниковой нанопроволоки, которые связывают их с его специфическим биорецептором [9,10]. На основе нанополевого транзистора биомедицинские сенсоры могут быть изготовлены с использованием парадигмы гибридных нанотехнологий, включая механическую нано-сборку снизу вверх. В этой парадигме для создания различных наноустройств необходимо решить ряд задач: (1) изготовить одномерные наноматериалы (нанопроволоки); (2) выбрать и вырезать из массива нужную нанопроволоку; (3) транспортировать для изготовления элементов и организации этих элементов или компонентов в наноустройства; (4) функционализировать поверхность нанопроволоки; (5) собирать (соединять и интегрировать) отдельные наноустройства вместе в

микро-, -мезо- и макроструктуры [11]. Недавно был предложен новый подход к решению задач (2) и (5) с использованием новой технологии на основе по наноманипуляции индивидуальных нанопроволок механическими наноинструментами с эффектом памяти формы (ЭПФ) [15-20].

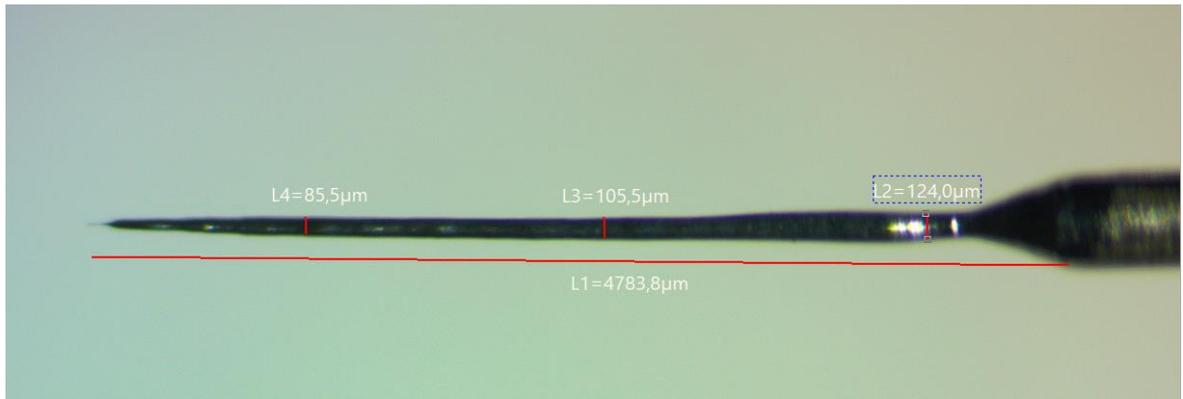
Еще одно прорывное применение наносборки «снизу-вверх» – исследование квантовых свойств различных наноматериалов, в частности углеродных. Нанюглерод - один из самых многообещающих и широко изученных наноматериалов, он имеет богатую палитру различных форм, включая нанотрубки (УНТ), фуллерены, графен, наноалмазы и другие. Все эти формы нанюглерода обладают выдающимися физическими свойствами. В частности, нанокристаллический алмаз (nano-diamond) продемонстрировал выдающийся потенциал для внедрения в нанотехнологии благодаря очень интересным свойствам, таким как сверхпроводимость [21, 22], хотя макроскопический алмаз является одним из лучших электрических изоляторов. Алмаз также обладает высокой теплопроводностью, что является результатом его высокой фононной частоты [23, 24]. Считается, что высокоэнергетичные фононные моды опосредуют куперовское спаривание в алмазе за счет введения свободных носителей заряда, присутствующих из-за высокого содержания бора. Эта концепция также была реализована в нанокристаллическом алмазе, легированном бором, где также наблюдалась сверхпроводимость [21, 22]. У бора на один электрон меньше, чем у углерода. Атомы углерода имеют чрезвычайно короткие ковалентные связи, которые геометрически ограничивают примеси, особенно когда бор входит в состав алмаза. В этом случае бор действует как акцептор заряда, и в результате алмаз эффективно дырочно легируется. В [21, 22] синтезирован сверхпроводящий алмаз, легированный бором, при высоком давлении (8-9 ГПа) и температуре (2,500-2,800 К). Сверхпроводимость обнаружила некоторые нетрадиционные особенности, такие как перестраиваемый бозонный фазовый переход металл-изолятор [25-27]. Совсем недавно сверхпроводимость наблюдалась в тонких пленках CVD-легируемого бором алмаза [28], а также в тонких

нанокристаллических гранулированных пленках легированного бором алмаза [24]. Однородно неупорядоченные гранулированные сверхпроводники особенно интересны, поскольку сложную микроструктуру можно уподобить решеткам джозефсоновских переходов [29]. Более того, было показано, что в различных массивах наноалмаза, в том числе в массивах, где зерна контактируют, а также в тех, которые разделены несколькими микронами, возникает фазовая когерентность [30]. В недавних сообщениях было показано, что проводимость куповских пар через границы зерен, соединенных определенной геометрией, может испытывать  $\pi$ -фазовый сдвиг. Такие результаты являются хорошим показателем того, что интересные транспортные особенности могут быть приписаны поверхности раздела нанозерен алмаза.

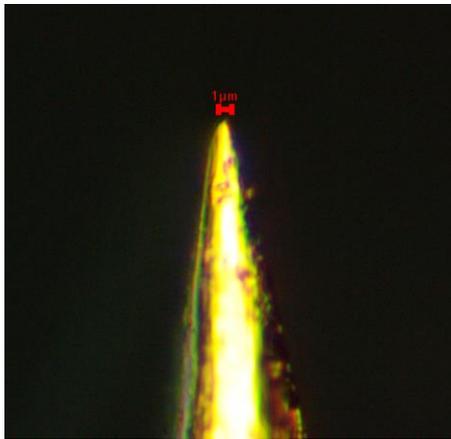
В настоящей работе дан обзор последних достижений в области разработки новых методов наносборки различных устройств и структур из отдельных наноэлементов, в частности, исследуется новый метод изготовления замкнутой цепи контактирующих зерен наноалмазов, образующих наноожерелья. Для создания массивов и структур наноалмазов предлагается использовать метод механической нано-сборки путем механической наноманипуляции. Криогенные транспортные свойства, включая проверку сверхпроводящей фазы, а также тестирование квантовых интерференционных эффектов, которые ожидаются в таких наноразмерных кольцах. Целью также является также поиск технологии создания медицинских биосенсоров на основе полупроводниковых нанопроволок и спинтронных генераторов.

## **1. Система наноманипулирования на основе механических наноинструментов с эффектом памяти формы (ЭПФ)**

Система трехмерного наноманипулирования и наносборки, применяемая в данной работе основана на ЭПФ в новых сплавах и композитах с тероупругим мартенситным переходом [15-20]. В ходе данной работы была усовершенствована система управления нанопинцетом. Цель работы заключалась в снижении мощности необходимого нагрева кончика микроиглы, на котором укреплен нанопинцет (см. рис. 1 и 2).



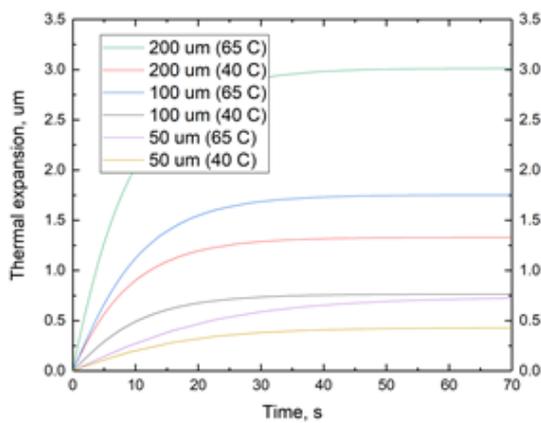
a



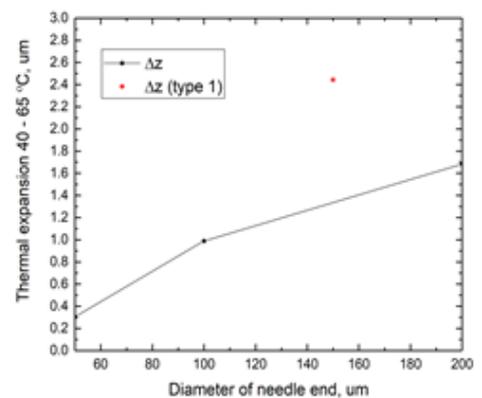
b



c



d



e

Рис. 1. Усовершенствованная система управления нанопинцетом. (а) вольфрамовая игла потимального профиля. (b) конец иглы в оптическом микроскопе. (c) нагревательная система в сборе. (d, e) результаты расчета теплового расширения иглы в зависимости от профиля ее толщины.

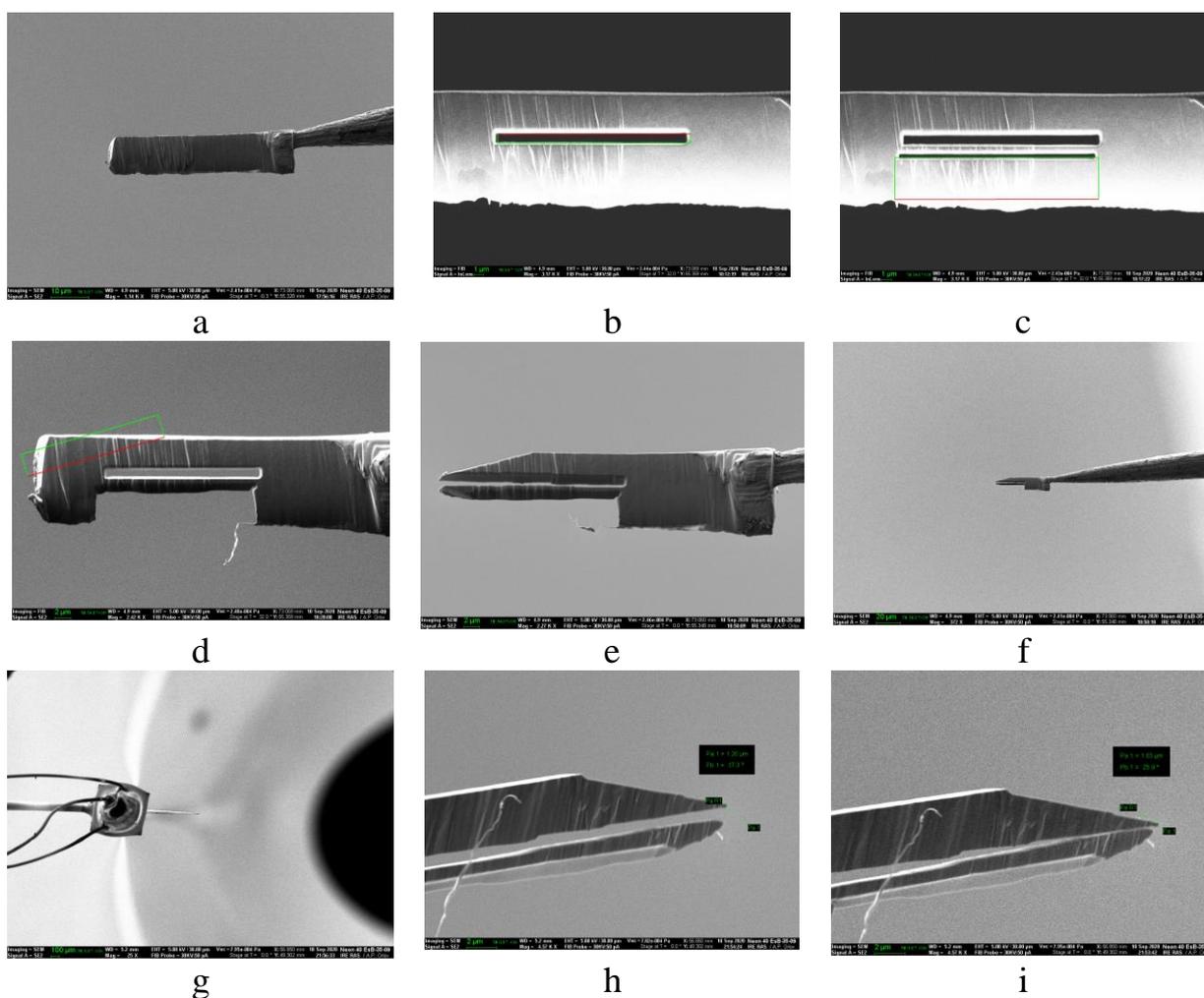


Рис. 2. Изготовление нанопинцета из сплава  $Ti_2NiCu$  с ЭПФ методом ФИП. (а) фото в СЭМ заготовки из сплава, псевдопластически растянутой вдоль продольной оси. (b,c) формирование с помощью ФИП продольных отверстий. (d) создание аморфного слоя композита методом перенапыления. (e, f) готовый пинцет на вольфрамовой игле. (g) нанопинцет на кончике иглы с микронагревателем. (h, i) нанопинцет в открытом (холодном) и закрытом (нагретом) состоянии.

Как видно из рис. 1с, нагрев осуществляется микронагревателем, в качестве которого применен кремниевый микродиод, закрепленный вблизи кончика. Был проведен численный расчет профиля иглы и установлен оптимальный профиль толщины иглы, который, как показали расчеты по модели, может обеспечить одновременно снижение потребляемой мощности и резкое (до 5 раз) снижение неконтролируемого термодрейфа, сопровождающего срабатывание (сжатие/разжимание) нанопинцета. (см. рис. 2).

Технология изготовления композитного нанопинцета с ЭПФ, использованная в данной работе, проиллюстрирована на рис. 2. Нанопинцет изготавливается из сплава  $Ti_2NiCu$  с ЭПФ методом фокусированного ионного пучка (ФИП). На рис. 2. (а) показана заготовка из сплава, псевдопластически растянутая вдоль продольной оси. На Рис. 2 b и c показано формирование с помощью ФИП продольных отверстий, а на рис. 2 d - создание аморфного слоя композита методом перенапыления. На рис. 2 e, f в СЭМ сфотографирован готовый нанопинцет закрепленный в ФИП на вольфрамовой игле, а на рис. 2 g - нанопинцет на кончике иглы с микронагревателем. Анализ фото на рис. 2 h, i показывающий нанопинцет в открытом (холодном) и закрытом (нагретом) состоянии дает возможность оценить дрейф нанопинцета величиной менее 1 мкм.

Усовершенствованная таким образом система управления использовалась в дальнейших экспериментах.

## **2. Разработка системы наноманипулирования жидкими металлами с помощью эффекта электромиграции для синтеза электрических цепей без применения литографии**

Хорошо известно, что электрические соединения и переключки на микромасштабе - важный элемент микроэлектронной технологии. В данной работе разработан новый метод использования жидкостной электромиграции металлического галлия для перекрытия микрозазоров в тонких пленках. В этом методе в качестве одного из электродов используется вольфрамовая игла, диаметром около 300-600 мкм, покрытая тонкой золотой пленкой. Механизм аналогичен капельнице, которая использует всасывание и выпуск для дозирования жидкости. Вольфрамовая игла в этом случае похожа на капельницу, которая собирает жидкий металл и капает в нужное место. Этот метод использует силу электромиграции и силу сцепления для процесса перекрытия. Этот метод состоит из двух этапов:

1) Нанесение жидкого металла на электрод с помощью эффекта электромиграции. Была создана установка (см. рис. 3), которая предназначена

для проведения экспериментов. Бассейн галлия, помещенный на нижнюю пластину, действует как анод, а вольфрамовая игла действует, как катод. Электрический ток подается от источника постоянного тока. Хорошо известно, что под действием электрического поля Ga движется от анода к катоду [31]. Галлий поднимается, преодолевая силы тяжести и покрывает иглу. Типичные скорости потока в этом случае составляют около 0,75–1 мкм / с. Количество галлия, нанесенного на иглу, зависит от времени приложения электрического поля и электрического тока. Типичный размер потока в течение 30 минут составляет 2-4 мм.

2) Процесс перенесения жидкого металла на подложку. На втором этапе игла с покрытием из жидкого металла помещается на микропозиционер. Он используется для точной установки места соединения с подложкой. Во время процесса перенесения, полярность меняется на противоположную, игла становится анодом, а подложка, на которой металл должен перекрывать зазор, становится катодом. Показано, что с помощью этой техники соединяются 2 металлические дорожки с зазором 30 мкм. Таким образом, успешно продемонстрирована техника создания электрических мостов на масштабе порядка 10 мкм. Дальнейшие работы будут направлены на достижение микро- и возможно, наномасштаба электрических цепей.

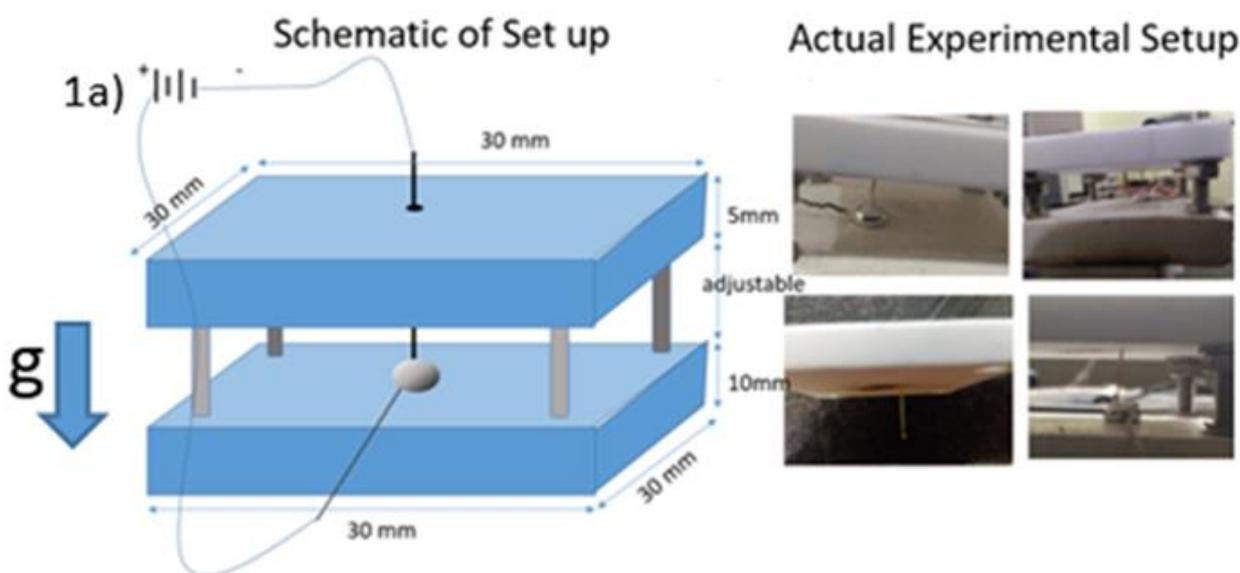


Рис. 3. Нанесение электрических цепей путем манипулирования потоком жидкого металла. (а) – принцип действия. (б) внешний вид установки.

### 3. Система наноманипулирования для генераторов СВЧ со спиновой инжекцией

В этой работе одним из самых сложных элементов является сборка наноразмерных спин-волновых наноустройств в твердую nano-схему. В этом разделе поставлена цель использовать механическое nano-манипулирование и nano-сборку для создания спин-волновых nano-генераторов. Механическая nano-сборка осуществляется с помощью композитного нанопинцета с ЭПФ [15-20]. Генератор со спиновой инжекцией (STG) является магниторезистивным устройством, которое состоит из свободного слоя и опорного слоя, разделенных немагнитным слоем. Когда спин-поляризованный ток проходит через такое магнитное устройство нанометрового размера, устойчивые процессы намагничивания свободного слоя, возбуждаемые эффектом спинового момента, приводят к излучению сигнала спиновой волны. Генераторы спинового момента были изготовлены с помощью стандартной фотолитографии и ионного измельчения Ag в сочетании с использованием коллоидных наноэлементов в качестве маски [32-35].

Образцы STG имеют нижний контакт [Ta(3)/CuN (40)/Ta(5)/Ru(5)], соединенный с активной частью устройства, состоящей из IrMn (8) / Co<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub> (2,5) / Ru (0,85) / Co<sub>40</sub>Fe<sub>40</sub>B<sub>20</sub> (2,5) / MgO (1) / Co<sub>40</sub>Fe<sub>40</sub>B<sub>20</sub>(2,5), а верхний контакт реализован стопкой Ta (5) / Cu (10) / Ru (7) (все толщины в скобках указаны в нм). Верхний слой Co<sub>40</sub>Fe<sub>40</sub>B<sub>20</sub> (2,5) является свободным слоем (FL), а Co<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub> (2,5) / Ru (0,85) / Co<sub>40</sub>Fe<sub>40</sub>B<sub>20</sub> (2,5) действует как слой поляризатора (PL) с намагниченностью верхнего слоя Co<sub>40</sub>Fe<sub>40</sub>B<sub>20</sub> (2,5), сопряженного с MgO. Тонкие пленки были нанесены на термически окисленную кремниевую подложку с использованием системы магнетронного распыления и отожжены при 300 ° C в течение 2,0 ч в магнитном поле 1Тл. Электронно-лучевая литография и фрезерование ионным пучком Ag использовались для формирования STG, в результате чего для отжига были получены эллиптические наностолбики с длинной осью, параллельной магнитному полю. Здесь мы рассматриваем STG с двумя поперечными

сечениями: устройство №А 400 нм 200 нм и устройство №В 300 нм 150 нм. [33].

Для спектров спин-индуцированного ферромагнитного резонанса (ST-FMR) ВЧ-ток и постоянный ток подаются на устройство через тройник смещения, а выпрямленное постоянное напряжение регистрируется с помощью синхронного детектора. Определение характеристик микроволнового излучения, вызванного спиновой инжекцией, выполняется на анализаторе спектра после усиления 40 дБ. Все данные получены при комнатной температуре.

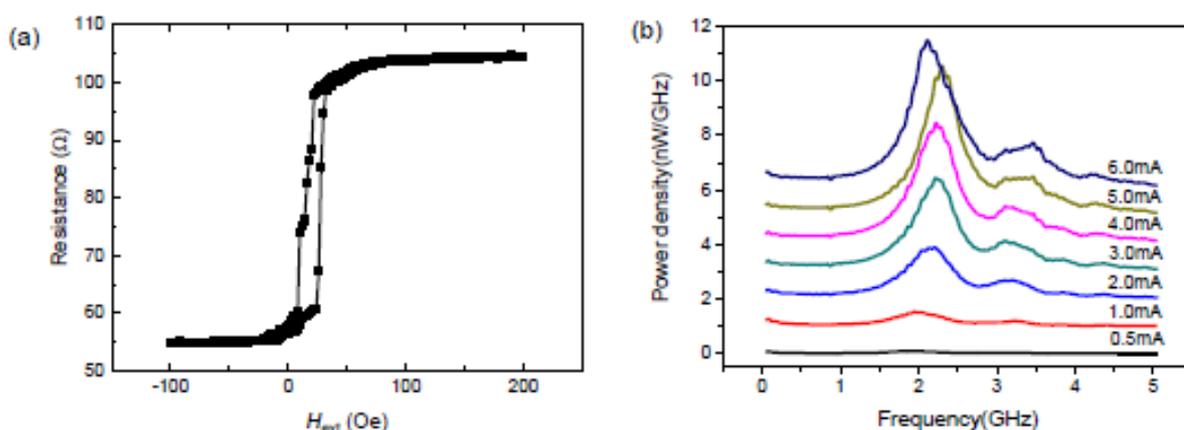


Рис. 4. (а) Зависимость сопротивления STG от приложенного магнитного поля в плоскости легкой оси при токе смещения 10 мкА. (б) Колебания магнитосопротивления, вызванные током, для типичного устройства для положительного тока от 0,5 мА до 6 мА при нулевом магнитном поле. Для наглядности к кривым применяется вертикальное смещение 1 нВт / ГГц.

Были исследованы транспортные свойства STG. На рис. 4. (а) представлена петля магнитосопротивления, соответствующая переключению свободного слоя между параллельным состоянием с низким сопротивлением (RP) и антипараллельным выравниванием с высоким сопротивлением (RAP) с током смещения  $I_{dc} = 10$  мкА. Отношение TMR, определяемое как  $TMR = 100 \times (RAP - RP) / RP$ , и произведение сопротивления на площадь (RA) в параллельном состоянии составили 94% и  $1,1 \text{ Ом} \cdot \text{мкм}^2$  соответственно. При токе  $I_{dc} = 0,5$  мА наблюдалась микроволновая генерация с пиками, как

показано на рисунке 4.1. (б). Более низкочастотный пик может быть отнесен к моде центральной прецессии, в то время как высокочастотный пик, вероятно, возникает из-за моды с большой амплитудой по сторонам наностолбика. С увеличением постоянного тока от 1 мА до 6 мА наблюдалось снижение частоты генерации.

Таким образом, продемонстрированная структура способна генерировать и детектировать электромагнитное излучение. В перспективе, в сочетании с системой наноманипулирования подобное устройство может послужить сверхминиатюрным и сверхчувствительным датчиком различных биологических и химических агентов.

#### **4. Манипулирование углеродными наноматериалами для поиска в них новых квантовых эффектов**

В этой части работы целью была отработка технологии изучения новых углеродных наноматериалов для спинтроники. Для усиления магнитных взаимодействий вдоль стенок УНТ применена синтетическая химическая методика, основанная на двухэтапном подходе, который сначала предусматривает функционализацию нанотрубок карбонильными группами, а затем присоединение металлоорганического комплекса с большим магнитным моментом к карбонильным группам. Затем полученные материалы изучали методами магнитометрии, а также измеряя транспортные свойства при низких температурах. Наблюдались мезоскопические корреляции электронного спина, а также явный переход от суперпарамагнетизма к слабоферромагнитному состоянию в зависимости от метода функционализации (см. Рис. 5). Затем с помощью наносборки “снизу-вверх” с использованием нано-пинцета из сплава металла с ЭПФ изготавливались квантовые кольца, перекрестные переходы, а также тонкие сетчатые структуры, которыми можно манипулировать с помощью нанозондов. Поскольку углеродные нанотрубки были функционализированы магнитными молекулами нанометрового размера, такие устройства представляют интерес для новых приложений спинтроники.

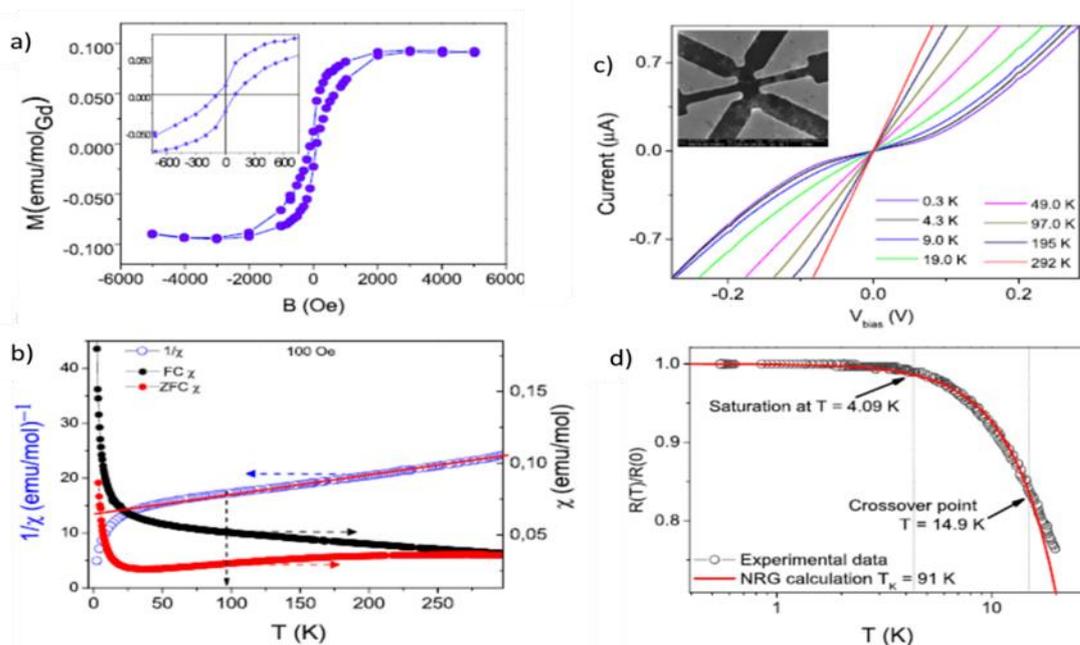


Рис. 5. а) Магнитный гистерезис Gd-декорированных образцов УНТ, демонстрирующий четкую коэрцитивную силу и остаточную намагниченность. б) Магнитная восприимчивость охлаждаемых образцов в нулевом поле. Объемные образцы не напоминают суперпарамагнетизм, что указывает на более сильное спиновое взаимодействие в этой системе; с) зависящие от температуры ВАХ для пучков Gd-УНТ, d) Температурно-зависимое сопротивление показывает насыщение при температурах ниже 4 К, эти данные соответствуют подгонке эффекта Кондо.

Среди многих замечательных свойств алмаза, способность к сверхпроводимости при сильном легировании бором вызвала большой интерес [36]. При рассмотрении системы, легированной нанокристаллическим бором, уменьшенная размерность и эффекты ограничения привели к нескольким важным наблюдениям, в первую очередь, к признакам смешанной сверхпроводящей фазы. Методом ПЭМ сверхвысокого разрешения наблюдались границы зерен (см. Рис. 6).

Показано, как сложная микроструктура приводит к усилению корреляции носителей. Наблюдаются характерные особенности спин-орбитальной связи (SOC), проявляющиеся в виде слабого эффекта антилокализации. Считается, что улучшенный SOC является результатом комбинации инверсии нарушения симметрии на границах раздела зерен вместе с антисимметричным ограничивающим потенциалом между зёрнами, вызывающее SOC типа Рашбы. Из ярко выраженного пика нулевого смещения в дифференциальной

проводимости мы заключаем, что наблюдаются признаки триплетного компонента, который, как считается, является результатом спинового смещения, вызванного туннелированием синглетных куперовских пар через такие межзеренные переходы Рашба-SOC.

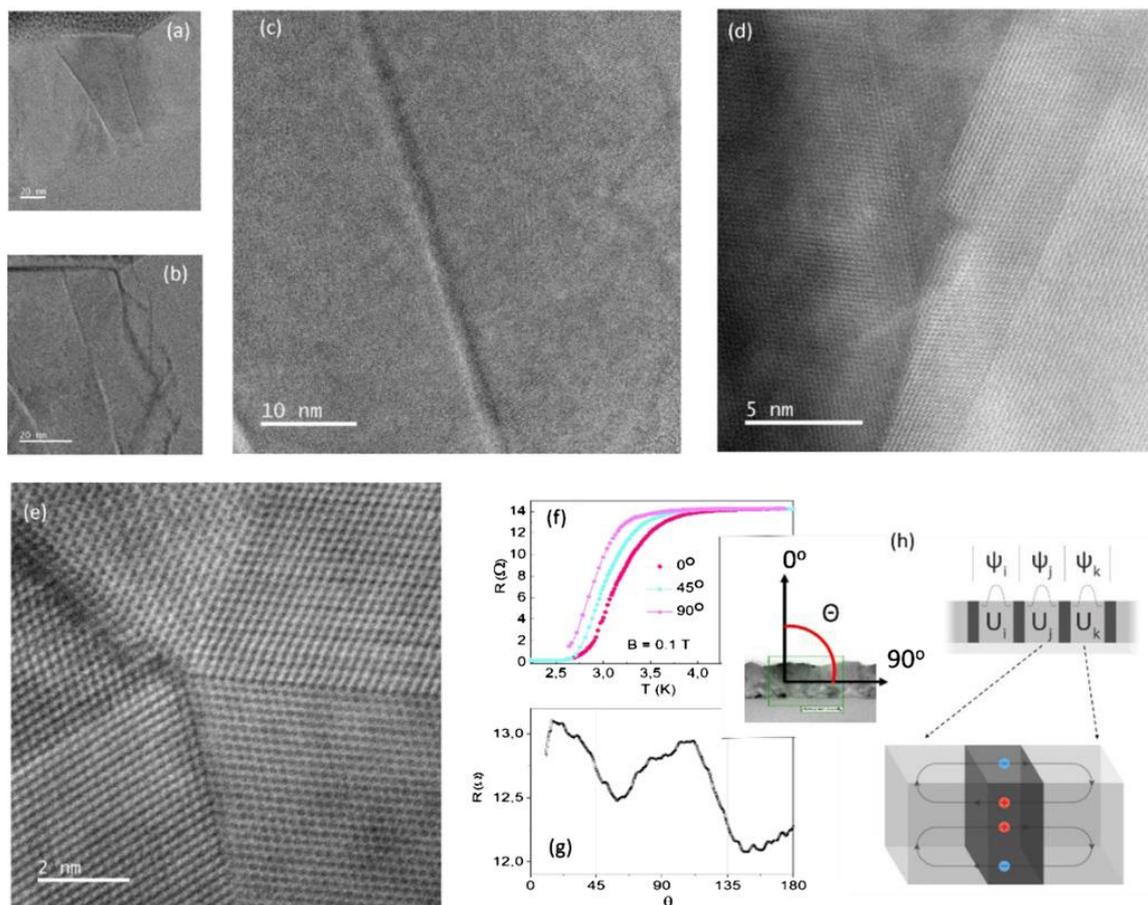


Рис. 6. Анализ микроструктуры алмазных пленок, выращенных методом химического осаждения из паровой фазы, ориентированных вблизи оси [110]. (a) HAADF-STEM изображение нанокристаллических гранулированных тонких пленок. (a) Тонкие пленки ( $\sim 100$  нм) демонстрируют столбчатый рост, когда длина алмазного зерна охватывает всю толщину пленки. (b) При большем увеличении границы зерен становятся более заметными с четкими указаниями на дефекты упаковки и плоскости дефектов между отдельными зернами, образующие отдельные поверхности или 2D-плоскости. (c) При отображении области границы зерен, очевидно, что граница раздела между зернами может достигать толщины нескольких нанометров, и (d) отдельные решетки алмаза могут соединяться под очень острыми углами, обеспечивая сильное нарушение трансляционной симметрии на таких границах раздела. (e) В определенных точках зерна алмаза также имеют выраженное двойникование кристаллов, однако они расположены внутри отдельных зерен. (e) Температура перехода также сильно зависит от угла приложенного поля, с увеличением угла приложенного поля по отношению к нормали к пленке критическая температура уменьшается. (g) Сопротивление пленки показывает сильную

угловую зависимость при вращении в магнитном поле 0,1 Тл, что указывает на то, что границы зерен существенно влияют на транспортные свойства (данные получены при 3,25 К). (h) Эта аномальная анизотропная угловая зависимость магнитного резонанса наблюдалась в этой системе раньше и, как утверждалось, является результатом ограничивающих эффектов сверхпроводящего параметра порядка, когда ограничивающий потенциал ( $U_i$ ) ограничивается волновыми функциями куперовской пары ( $\psi$ ) отдельными зернами, по существу, разделенными квантовыми ямами. С помощью изолирующей границы такая интерпретация, следовательно, требует, чтобы связанные состояния в середине зазора (множественные андреевские отражения) опосредовали туннелирование между зернами, как в случае массивов SIS-переходов, и чтобы на таких границах могли возникать поверхностные состояния.

Таким образом технология наносборки с использованием наноинструментов с ЭПФ позволяет изготавливать структуры, которые другими способами очень трудно изготовить на наномасштабе (рис. 7).

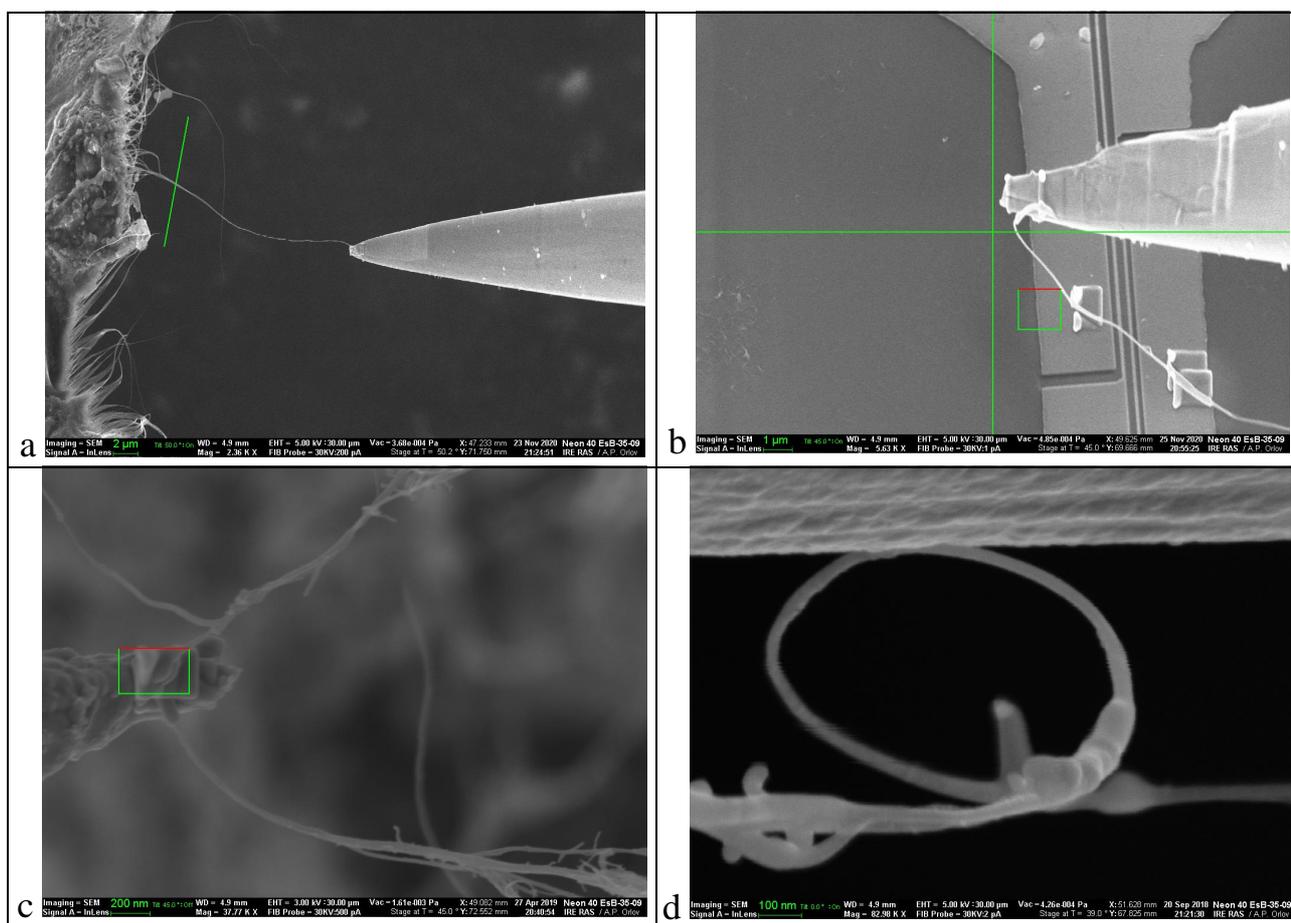


Рис. 7. Структуры типа колец и интерферометров, созданных из УНТ и нанопроводов методом наносборки «сверху-вниз». (а) – селекция индивидуального нанопровода для наноманипулирования.. (б) – формирование наноустройства из подвешенного нанопровода. (с) – формирование сети из нанопроводов. (д) – кольцо из индивидуальной нанотрубки, полученное методом наноманипулирования.

## 5. Создание технологии изготовления бионаносенсоров на основе полупроводниковых нанопроволок

Важной частью работы международного коллектива было создание совместно Российской, Китайской и Бразильской группами технологии наносборки прототипа бионаносенсора иммунных тел для регистрации носителей тяжелых инфекционных заболеваний на основе нанотранзистора из полупроводника. Принципиальная схема датчика показан на рис. 8 а.

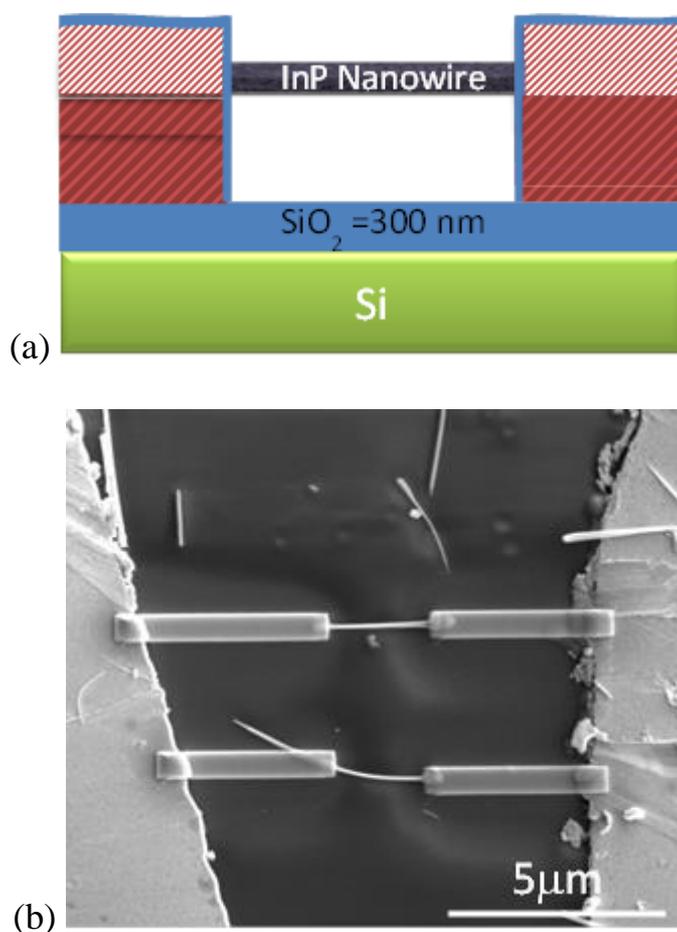


Рис. 8. Бионаносенсор на основе полевого транзистора из подвешенной полупроводниковой нанопролки. (а) принципиальная схема бионаносенсора [40]. (б) Структура бионаносенсора, сформированная методами жидкостной транспортировки нанопроволок и электронной литографией.

В качестве нанопроволок использованы монокристаллические вискеры InP (р – типа) с размерами 50-200 нм в диаметре, 7-10 мкм в длину, подготовленные бразильской группой. Контактные пластины для сборки изготовлены китайской группой. Применено три различных подхода к

созданию технологии полевых нанотранзисторов: трехмерное наноманипулирование с помощью нанопинцета с ЭПФ, жидкостная транспортировка с последующим созданием контактов методом электронной литографии и транспортировка методом FIB-CVD и эффект поля. Следующий этап работы – функционализация полупроводниковых нанопроволок и испытания биологической эффективности датчиков.

В частности, в ходе работ была апробирована методика подвешивания нанопроводов InP над подложкой из оксидированного Si с толщиной окисла около 300 нм с помощью электронно-лучевой литографии. К образцам нанопроводов длиной около 10 мкм были сформированы омические контакты методом lift-off, для чего использовалось магнетронное напыление пленки палладия толщиной около 300 нм с адгезионным слоем титана через сформированную маску из полиметилметакрилата (ПММА). Выбор Pd в качестве контактного материала был обусловлен успешным его использованием для формирования омических контактов в n-InP в ряде работ [37-39]. Предварительно, с контактных областей нанопроводов был удален слой естественного окисла, для чего образцы помещались на 60 секунд в 1,5 М раствор HCl с последующей промывкой их в деионизованной воде и сушкой сжатым воздухом, после чего образцы сразу же помещались в шлюзовую камеру установки магнетронного распыления с быстрой откачкой воздуха до давления  $10^{-5}$  мбар. После осаждения слоя Ti/Pd, производилось удаление резистной маски в диметилформамиде (ДМФА) с созданием бокового потока ДМФА с помощью механической пипетки – необходимость такого подхода была обусловлена невозможностью использования тряски в ультразвуковой ванне для качественной очистки полученных контактных линий, что привело бы к разрушению подвешенных нанопроводов или их контактов. В этом же слое металлизации были сформированы контактные площадки размерами 100x100 мкм для измерений на зондовой станции. СЭМ-изображение одного из полученных образцов приведено на рис. 9.

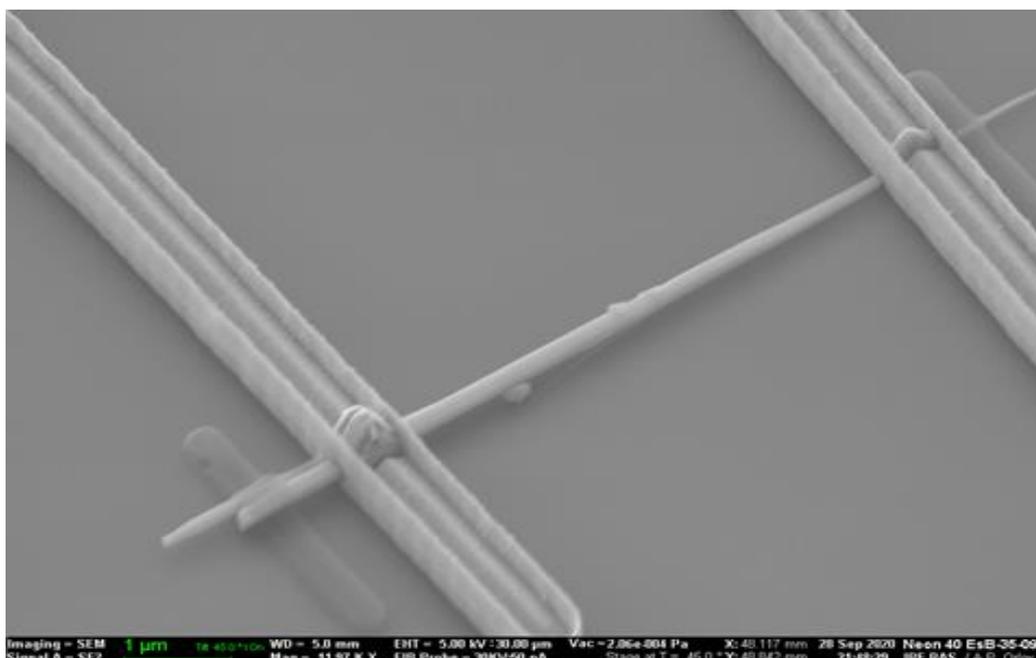


Рис. 9. СЭМ-изображение подвешенного нанопровода InP.

Результаты измерений вольт-амперных характеристик образцов приведены на рисунке 10.

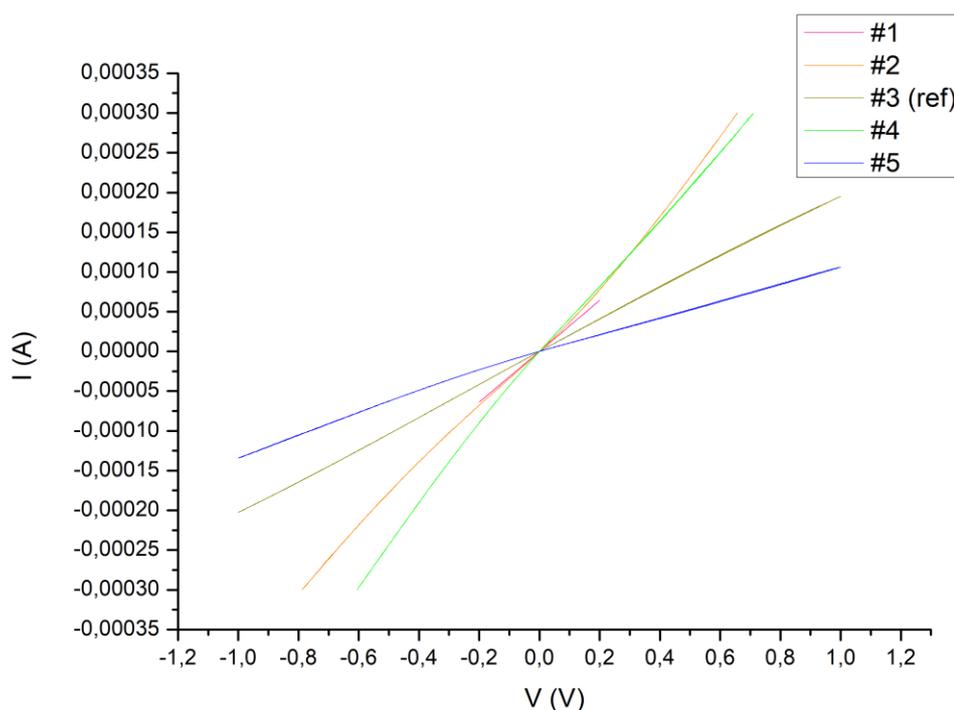
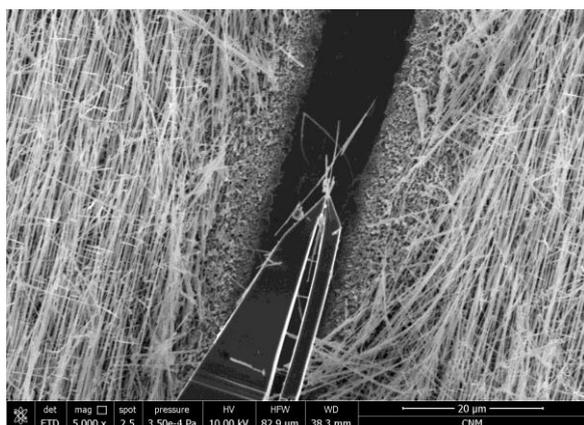


Рис. 10. ВАХ полученных образцов нанотранзисторов. Образец #3 полностью лежит на подложке, и выбран в качестве референтного.

Из представленных ВАХ можно увидеть, что их наклон для подвешенных образцов #1 и #2 отличается от референтного образца #3 в большую сторону,

что косвенно подтверждает успешное размещение нанопроводов над подложкой: ухудшение их тепловой связи увеличивает проводимость образцов. ВАХ образца #5 может быть объяснена частичным касанием нанопроводом подложки.

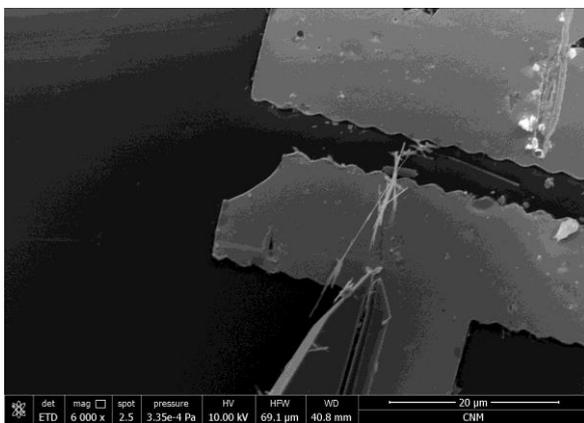
На рис. 11 и 12. показаны детали процесса наноманипулирования нанопроволоками InP с применением двух других методов: с помощью нанпинцетов с ЭПФ и с помощью метода ФИП.



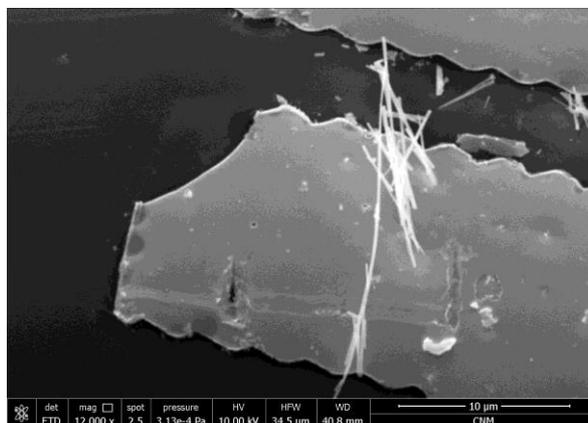
a



b



c



d

Рис. 11. Захват и транспортировка на контактную площадку нанопроволок InP при помощи нанопинцета. (a) – селекция индивидуальных нано-объектов. (b) – захват и изучение в СЭМ. (c, d) – перенос и высвобождение нанопроволок.

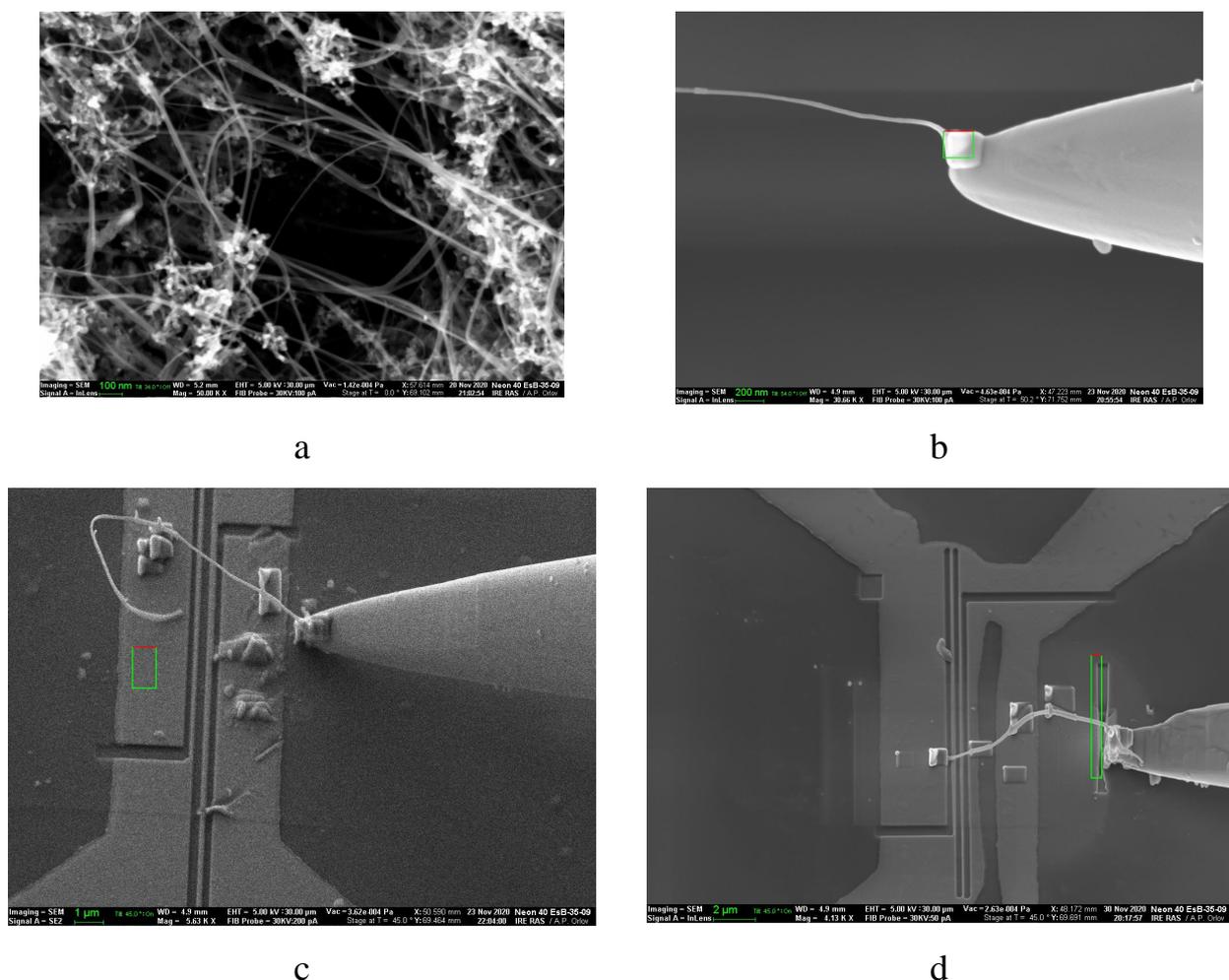


Рис. 12. Захват и транспортировка на контактную площадку УНТ методом ФИП. (а) – исходный массив УНТ, селекция индивидуальных нано-объектов. (б) - захват и изучение в СЭМ методом FIB-CVD. (с, d) – перенос и фиксация нанопроволок на контактных пластинах.

## Заключение

Подведем итоги проведенных в этой работе исследований:

1) Усовершенствована система наноманипулирования на основе нанопинцетов из сплава  $Ti_2NiCu$  с эффектом памяти формы. Предложена новая конструкция системы управления, включающая оптимизированную с помощью компьютерного моделирования систему нагрева, обеспечивающая снижение управляющей мощности резистивного нагревателя и снижения до 5 раз неконтролируемого дрейфа нанопинцета. Для каждой из групп международного проекта российской группой изготовлены набор механических наноинструментов с системой управления.

2) В результате изучения эффекта электромиграции микрообъемов жидких металлов на примере галлия установлены условия и режимы, в которых возможен контролируемый процесс создания электрических цепей с размерами порядка 10 мкм на диэлектрической подложке. В качестве активного электрода, совмещенного с системой микропозиционирования применена вольфрамовая игла с золотым покрытием. В предложенном процессе, жидкий металл, сначала под действием электрического поля покрывает иглу, а затем, после изменения полярности электрического потенциала, контролируемым образом, переносит металл на подложку, формируя электрическую цепь, соединяющую микро- и наноприборы, без применения литографии.

3) Изготовлены и исследованы нано генераторы на основе магниторезистивных структур со спиновой инжекцией (STG). Исследованы транспортные свойства STG и генерация ЭМВ. При токе  $I_{dc} = 0,5$  мА наблюдались микроволновые генерации с пиками, вблизи 2 ГГц и 3,3 ГГц. Наблюдается смещение частот колебаний в область низких частот с увеличением постоянного тока 1 мА до 6 мА. Созданные наноструктуры совместно с системой наноманипулирования могут вследствие своего размера использоваться в качестве высокочувствительного сенсора агентов химической или биологической природы.

5) Получены новые наноматериалы на основе углерода. Для усиления магнитных взаимодействий вдоль стенок нанотрубок используется контролируемая синтетическая химическая техника, включающая два этапа, сначала проводят функционализацию нанотрубок (карбонильные группы), а затем присоединение металлоорганического комплекса к карбонильная группа. Методами наносборки из функционализированных нанотрубок созданы квантовые кольца, перекрестные переходы, а также тонкие сетчатые структуры, которыми можно манипулировать с помощью нанопинцета и нанозондов. Полученные образцы исследованы магнитометрическим методом, а также исследованы транспортные свойства при низких температурах. Наблюдались мезоскопические корреляции электронного спина, а также явный переход от

суперпарамагнетизма к слабоферромагнитному в зависимости от метода функционализации. Экспериментально исследованы также поликристаллические пленочные образцы наноалмазов, допированных бором. Исследованы транспортные свойства пленок наноалмазов на низких температурах. Из свойств ярко выраженного пика на дифференциальной проводимости сделан вывод о наличии признаков триплетного компонента, который, как считается, является результатом спинового смещения, вызванного туннелированием синглетных куперовских пар через такие межзеренные границы.

б). Методом механической наносборки «снизу-вверх» российской группой изготовлены и испытаны образцы нанотранзисторов для создания бионаносенсоров. В качестве нанопроволок использованы монокристаллические вискеры InP (р – типа) с размерами 50-200 нм в диаметре, 7-10 мкм в длину, подготовленные бразильской группой. Контактные пластины для сборки изготовлены китайской группой. Применено три различных подхода к созданию технологии полевых нанотранзисторов: трехмерное наноманипулирование с помощью нанопинцета с ЭПФ, жидкостная транспортировка с последующим созданием контактов методом электронной литографии и транспортировка методом FIB-CVD и эффект поля. Следующий этап работы – функционализация полупроводниковых нанопроволок и испытания биологической эффективности датчиков.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, гранты № 18-07-01321 и 17-57-80122.

### Литература

1. Giljohann D.A., Mirkin C.A. Drivers of biodiagnostic development. *Nature*. 2009. Vol.462. P.461–464.
2. Turner A.P.F. Biosensors: sense and sensibility. *Chem. Soc. Rev.* 2013. Vol.42. P.3184–3196.
3. Lequin R.M. Enzyme immunoassay EIA/enzyme-linked immunosorbent assay.

ELISA. *Clin Chem.* 2005. Vol.51. P.2415–2418.

4. Heller M.J. DNA microarray technology: devices, systems, and applications. *Annual Rev. Biomed. Eng.* 2002. Vol.4. P.129–153.

5. Khoodoo M.H.R., Sahin F., Donmez M.F., Jaufeerally F., Fakim Y. Molecular characterisation of xanthomonas strains isolated from aroids in mauritius. *Syst.Appl. Microbiol.* 2005. Vol.28. P.366–380.

6. Gao N., Zhou W., Jiang X., Hong G., Fu T., Lieber C.M. General strategy for biodetection in high ionic strength solutions using transistor-based nanoelectronic sensors. *Nano Letters.* 2015. Vol.15. No.3. P.2143-2148.

7. Janissen R., Sahoo P.K., Santos CA., da Silva A.M., von Zuben A.A., Souto D.E., Cotta M. et al. InP nanowire biosensor with tailored biofunctionalization: ultrasensitive and highly selective disease biomarker detection. *Nano Letters.* 2017. Vol.17. No.10. P.5938-5949.

8. Duan X., Huang Y., Cui Y., Wang J., Lieber C.M., et al. Indium phosphide nanowires as building blocks for nanoscale electronic and optoelectronic devices. *Nature.* 2001. Vol.409 (6816). P.66.

9. Maedler C., Kim D., Spanjaard R.A., Hong M., Erramilli P.M. Sensing of the melanoma biomarker TROY using silicon nanowire field-effect transistors. *ACS Sensors.* 2016. Vol.1. P.696–701.

10. Patolsky F., Zheng G., Lieber C.M. Nanowire-based biosensors - analytical chemistry ACS publications. *Anal. Chem.* 2006. Vol.78. P.4260–4269.

11. Teo B.K., Sun X.H. From top-down to bottom-up to hybrid nanotechnologies: road to nanodevices. *Journal of Cluster Science.* 2006. Vol.17. No.4. P.529-540.

12. Chiaramonte T., Tizei L.H., Ugarte D., Cotta M.A. Kinetic effects in InP nanowire growth and stacking fault formation: the role of interface roughening. *Nano Letters.* 2011. Vol.11. No.5. P.1934-1940.

13. Oliveira D.S., Tizei L.H.G., Ugarte D., Cotta M.A. Spontaneous periodic diameter oscillations in InP nanowires: the role of interface instabilities. *Nano Letters.* 2012. Vol.13. No.1. P.9-13.

14. de Godoy M.P., Nakaema M.K.K., Iikawa F., Lopes J.M.J., Bortoleto J.R.R.,

- Fichtner P.F.P. Structural and optical properties of InP quantum dots grown on GaAs (001). *Journal of Applied Physics*. 2007. Vol.101. No.7. P.073508.
15. Irzhak A., Koledov V., Zakharov D., Lebedev G., Mashirov A., Afonina V., Shelyakov A., et al. Development of laminated nanocomposites on the bases of magnetic and non-magnetic shape memory alloys: towards new tools for nanotechnology. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. Vol.586. P.S464-S468.
16. Irzhak A.V., Zakharov D.I., Kalashnikov V.S., Koledov V.V., Kuchin D.S., Lebedev G.A., Tarasov I.S., et al. Actuators based on composite material with shape-memory effect. *Journal of Communications Technology and Electronics*. 2010. Vol.55. No.7. P.818-830.
17. Zakharov D., Lebedev G., Koledov V., Lega P., Kuchin D., Irzhak A, Shelyakov A., et al. An enhanced composite scheme of shape memory actuator for smart systems. *Physics Procedia*. 2010. Vol.10. P.58-64.
18. Kuchin D.S., Lega P.V., Orlov A.P., Koledov V.V., Kuchin D.S., Irzhak A.V., et al. The smallest and the fastest shape memory alloy actuator for micro-and nanorobotics. *Proceedings of International Conference "Manipulation, Automation and Robotics at Small Scales" (MARSS)*. IEEE. 2017. July. P.1-4.
19. Koledov V., Shavrov V., von Gratowski S., Petrenko S., Irzhak A., Shelyakov A., et al. Practical system for nanomanipulation. *Proceedings of International Conference "Manipulation, Manufacturing and Measurement on the Nanoscale" (3M-NANO)*. IEEE. 2014, October. P.316-320.
20. von Gratowski S., Koledov V., Shavrov V., Petrenko S., Irzhak A., Shelyakov A., et al. Advanced system for nanofabrication and nanomanipulation based on shape memory alloy. *Proceedings of International Conference Frontiers in Materials Processing, Applications, Research and Technology*. Springer, Singapore. 2018. P.135-154.
21. Sidorov V.A., Ekimov E.A. Superconductivity in diamond. *Diamond and Related Materials*. 2010. Vol.19. No.5-6. P.351-357.
22. Ekimov E. A., Sidorov V. A., Bauer E. D., Mel'nik N.N., Curro N.J., Thompson J.D., Stishov S.M. Superconductivity in diamond. *Nature*. 2004. Vol.428

No.6982. P.542.

23. Ward A., Broido D.A., Stewart D.A., Deinzer G. Ab initio theory of the lattice thermal conductivity in diamond. *Physical Review B*. 2009. Vol.80. No.12. P.125203.
24. Zhang G., Janssens S.D., Vanacken J., Timmermans M., Vacek J., Ataklti G.W., Wagner P. et al. Role of grain size in superconducting boron-doped nanocrystalline diamond thin films grown by CVD. *Physical Review B*. 2011. Vol.84. No.21. P.214517.
25. Coleman C., Bhattacharyya S. Possible observation of the Berezinskii-Kosterlitz-Thouless transition in boron-doped diamond films. *AIP Advances* 7. 2017. P.115119.
26. Mtsuko D., Coleman C., Bhattacharyya S. Finite bias dependent evolution of superconductor-insulator transition in nanodiamond films. *arXiv preprint arXiv:1606.06672*. 2016.
27. Bhattacharyya S., Coleman C., Mtsuko D., Churochkin D. Non-s wave superconductivity in boron-doped nanodiamond films with  $0-\pi$  Josephson junction array. *arXiv preprint arXiv:1710.05170*. 2017.
28. Takano Y., Nagao Y., Sakaguchi I., Tachiki M., Hatano T., Kobayashi K., Kawarada H. Superconductivity in diamond thin films well above liquid helium temperature. *Applied physics letters*. 2004. Vol.85. No.14. P.2851-2853.
29. Vinokur V.M., Baturina T.I., Fistul M.V., Mironov A.Y., Baklanov M.R., Strunk C. Superinsulator and quantum synchronization. *Nature*. 2008. Vol.452. No.7187. P. 613.
30. Zhang G., Samuely T., Du H., Xu Z., Liu L., Onufriienko O., Yuan H. Bosonic confinement and coherence in disordered nanodiamond arrays. *ACS nano*. 2017. Vol.11. No.11. P.11746-11754.
31. Kumar S., Kumar P., Pratap R. A model for electromigration induced flow in liquid metals. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2017. Vol.50(39). P.39LT02.
32. Shao Y., Lv W., Guo J., Baotao Q., Lv W., Li S., Guo G., Zeng Z The current modulation of anomalous Hall effect in van derWaals  $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2/\text{WTe}_2$  heterostructures. *Appl. Phys. Lett.* 2020. Vol.116. P.092401.

33. Zhang L., Cai J., Fang B., Zhang B., Bian L., Carpentieri M., Finocchio G., Zeng Z. Dual-band microwave detector based on magnetic tunnel junctions. *Appl. Phys. Lett.* 2020. Vol.117. P.072409.
34. Wu W., Zhang L., Cai J., Fang B., Luo J., Zeng Z. Magnetoresistance and spin-torque effect in flexible nanoscale magnetic tunnel junction. *Appl. Phys. Lett.* 2019. Vol.115. P.052401.
35. Cai J., Zhang L., Fang B., Lv W., Zhang B., Finocchio G., Xiong R., Liang S., Zeng Z. Sparse neuromorphic computing based on spin-torque diodes. *Appl. Phys. Lett.* 2019. Vol.114. P.192402.
36. Bhattacharyya S., Mtsuko D., Allen C., Coleman C. Effects of Rashba-spin-orbit coupling on superconducting boron-doped nanocrystalline diamond films: evidence of interfacial triplet superconductivity. *New J. Phys.* 2020. Vol.22. P.093039.
37. Ivey D.G. Platinum metals in ohmic contacts to III-V semiconductors. *Platinum Metals Rev.* 1999. Vol.43. No.1. P.2.
38. Jian P., Ivey D.G., Bruce R. et al. Ohmic contact formation in palladium-based metallizations to n-Type InP. *JEM.* 1994. Vol.23. P.53–962.  
<https://doi.org/10.1007/BF02655370>
39. Ivey D.G, Jian P. Metallurgy of ohmic contacts to InP. *Canadian Metallurgical Quarterly.* 1995. Vol.34. No.2. P.85-113.
40. Janissen R., Sahoo P.K., Santos C.A., da Silva A.M., von Zuben, A.A.G., Souto D.E.P., Costa, A.D.T., Celedon P., Zanchin N.I.T., Almeida D.B., Oliveira D.S., Kubota L.T., Cesar C.L., Souza A.P., Cotta M.A. InP nanowire with tailored biofunctionalization: ultrasensitive and highly selective disease biomarker detection. *Nano Lett.* 2017. Vol.17. P.5938-5949.

**Для цитирования:**

Коледов В.В., Шавров В.В., Фонгратовски С.В., Лега П.В., Ильин А.С., Орлов А.П., Фролов А.В., Прокунин А.В., Быбик М.С., Котта М.А., Иржак А.В., Нат Д.Н., Кума П., Колеман К., Бхаттачария С., Зенг Ж. Фундаментальные основы механического нано-ассемблирования «снизу-вверх» индивидуальных нанообъектов и наноустройств для исследования квантовых нелокальных явлений, наноэлектроники и нано-биомедицинской диагностики. *Журнал радиоэлектроники [электронный журнал].* 2020. № 12.  
<https://doi.org/10.30898/1684-1719.2020.12.18>