

DOI 10.30898/1684-1719.2020.1.4

УДК 620.3

## **ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МЕХАНИЧЕСКОЙ НАНОСБОРКИ «СНИЗУ-ВВЕРХ» ДЛЯ СОЗДАНИЯ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ СПИНТРОНИКИ И КАЛОРИТРОНИКИ**

**С. В. Фонгратовски<sup>1</sup>, В. В. Коледов<sup>1</sup>, А. П. Орлов<sup>1</sup>, А. В. Несоленов<sup>1</sup>, А. М. Смолович<sup>1</sup>,  
П. В. Лега<sup>1</sup>, В. Г. Шавров<sup>1</sup>, В. Ч. Фам<sup>1,2</sup>, А. В. Иржак<sup>3,4</sup>, С. Бхатчатаррия<sup>5</sup>,  
И. С. Моссе<sup>5</sup>, А. С. де Соуса<sup>5</sup>, С. Нкубе<sup>5</sup>, К. Колеман<sup>5</sup>**

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

<sup>2</sup> Московский физико-технический институт (Национальный исследовательский университет), 141701, Московская область, Долгопрудный, Институтский переулок, 9

<sup>3</sup> Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН,  
142432, Черноголовка Московской обл., ул. Акад. Осипьяна, 6

<sup>4</sup> Национальный университет науки и технологии «МИСиС»,  
119049, Москва, Ленинский проспект, 4

<sup>5</sup> School of Physics University of the Witwatersrand,  
PO Box Wits Johannesburg, 2050 South Africa

Статья поступила в редакцию 1 января 2020 г.

**Аннотация.** Цель настоящей работы – разработка технологии наносборки «снизу-вверх» спинтронных и калоритронных устройств на основе углеродных нанотрубок (УНТ). Для усиления магнитных взаимодействий вдоль стенок нанотрубок использована контролируемая синтетическая химическая технология, которая основана на двухстадийном методе, который на первом этапе предусматривает функционализацию УНТ, а затем присоединение металлоорганического комплекса на основе гадолиния к карбонильным группам. Затем систему характеризовали в целом, включая магнитометрический анализ, а также транспортные измерения при низких температурах. Показано, что наблюдаются мезоскопические электрон-спиновые корреляции, а также четкий переход от суперпарамагнетизма к слабоферромагнитному состоянию в зависимости от метода функционализации. Продемонстрирована новая технология наносборки, основанная на использовании нанопинцета, созданного из сплава  $Ti_2NiCu$  с эффектом памяти формы. Конфигурация созданных нано-устройств включает кольца, моделирующие квантовые интерферометры, перекрестные контакты, а также тонкие сетевые структуры, которыми можно манипулировать с помощью

нанозондов. Поскольку УНТ были функционализированы наноразмерными магнитными комплексами, такие устройства представляют интерес для новых применений в спинтронике и калоритронике.

**Ключевые слова:** нанопроволоки, трехмерное наноманипулирование, углеродные нанотрубки, наносборка «снизу-вверх», кольцевые структуры, эффект памяти формы, сплав  $Ti_2NiCu$ .

**Abstract.** The purpose of this work is to develop a bottom-up nanostructure assembling technology for carbon-based spintronic and caloritronic devices. To enhance magnetic interactions along the walls of nanotubes, a controlled synthetic chemical technology is used, which is based on a two-stage method, which at the first stage involves the functionalization of carbon nanotubes, and then the addition of the organometallic complex to carbonyl groups. Then the system is characterized as a whole, including magnetometric analysis, as well as transport measurements at low temperatures. The mesoscopic electron-spin correlations are observed, as well as a clear transition from superparamagnetism to weakly ferromagnetic, depending on the functionalization method. Then, a new nanoscale assembly technology was demonstrated, based on the use of nano tweezers made from an alloy with shape memory effect. Device configurations include quantum interferometers, rings, cross contacts, as well as thin network structures that can be manipulated using nano tweezers. Since carbon nanotubes were functionalized by nanoscale magnetic fragments, such devices are interesting for new applications in spintronics and caloritronics.

**Key words:** nanowires, three-dimensional nanomanipulation, CNT, bottom-up nano-assembling, ring structures, pig-tail structures, shape memory effect,  $Ti_2NiCu$  alloy.

## Введение

Благодаря своим исключительным электронным свойствам и структуре углеродные нанотрубки (УНТ) являются одними из наиболее интенсивно изучаемых наноматериалов в мире и интенсивно исследуются в качестве потенциального активного материала для квантовых информационных технологий следующего поколения. Это связано с широким разнообразием явлений переноса [1], которые можно наблюдать в этих системах, включая электронные корреляции, эффект Кондо, явления туннелирования, эффекты

рассеяния в зоне, а также уникальные высокочастотные и квантовые интерференционные эффекты. Хотя УНТ и были исследованы ранее в качестве потенциальных активных материалов для спинтроники, нефункционализированные УНТ не являются магнитными, и поэтому их применения до сих пор были ограничены спиновыми каналами при подключении к ферромагнитным проводникам. В этой работе применен метод синтетической химии, который позволяет модифицировать магнитные свойства УНТ контролируемым образом [2]. Полученный материал охарактеризован с использованием комбинации магнитометрии, транспортных и спектроскопических методов. Для интеграции наноустройств на основе УНТ применена новая технология наносборки «снизу вверх», в которой для манипулирования и изготовления устройств используется нано пинцет из сплава  $Ti_2NiCu$  с эффектом памяти формы (ЭПФ). Применение механических наноинструментов не только повышает технологичность манипулирования структурами, но также демонстрирует возможность получения геометрии структур, которые до сих пор не были реализованы.

## 1. Образцы и методы

Функционализация УНТ проводилась методом кислотного рефлюкса, который был усовершенствован для точного контроля степени функционализации УНТ [2]. УНТ были модифицированы с использованием химической функционализации с использованием комплекса диэтилен-триамин-пентауксусной кислоты, гадолиния (III) (DTPA) (см. рисунок 1). Были использованы УНТ коммерческого качества от Sigma Aldrich. Суспензию 452 мг DTPA и 46 мг сухих УНТ в трифторуксусной кислоте (TFA) (8 мл) обрабатывают ультразвуком при  $30^\circ C$  в течение 2 минут для обеспечения равномерного диспергирования. Затем суспензию перемешивали при комнатной температуре в течение 20 часов. После выпаривания при пониженном давлении остаток промывают диэтиловым эфиром,

дихлорметаном и метанолом. Твердый остаток затем сушат при пониженном давлении. Хелатирование  $Gd^{3+}$  достигается путем диспергирования 10,53 мг ДТРА / УНТ в 12 мл 40% водного раствора перхлората гадолия. Эту смесь обрабатывали ультразвуком в течение 30 минут и перемешивали при комнатной температуре в течение 24 часов. Суспензию центрифугировали и водный супернатант проверяли на наличие свободных ионов гадолия путем колориметрического определения с ксиленоловым оранжевым. Продукт реакции сушили в вакууме с получением Gd-Fctn-MWNT. Все реакции проводили в инертных условиях. Контроль процесса функционализации УНТ проводили методом ИК Фурье-спектроскопии (см. рисунок 1 б).

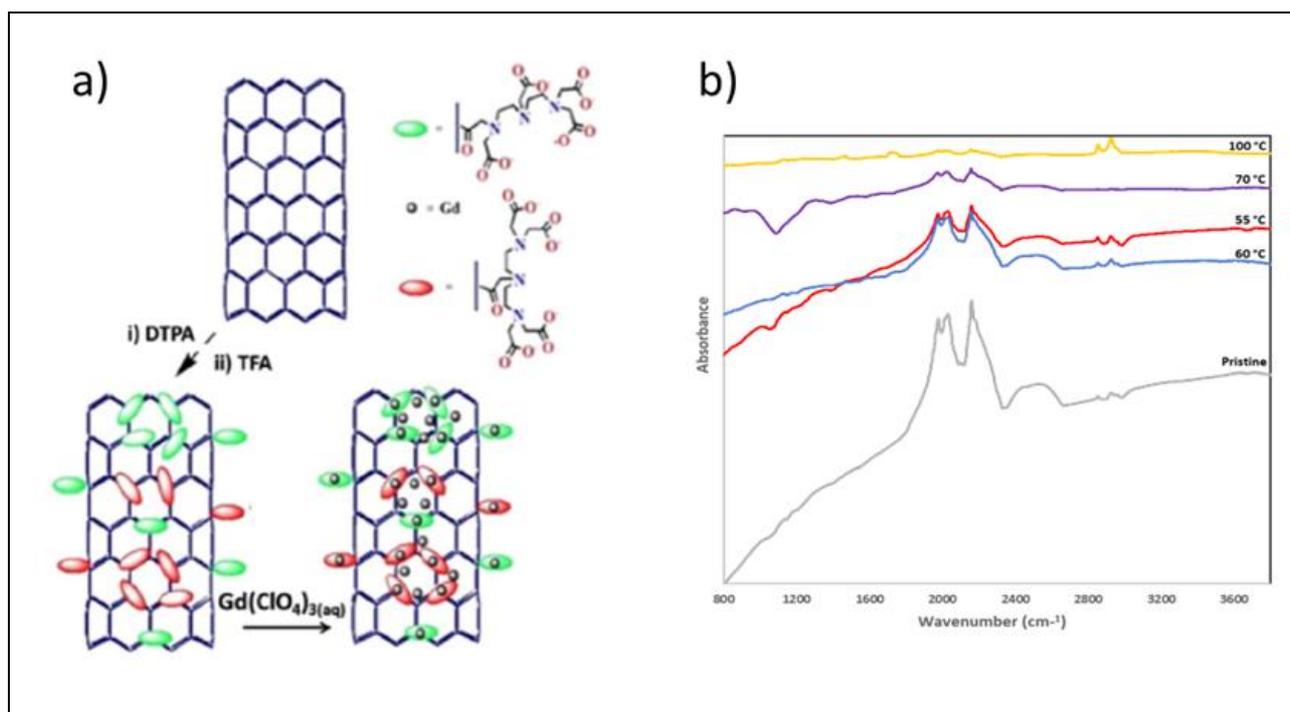


Рис. 1. Подготовка образцов УНТ методом функционализации с присоединением магнитных комплексов на основе гадолия к карбонильным группам. а) Схема двухстадийного процесса, включающего функционализацию и присоединение ДТРА-Gd лигандов. б) Контроль процесса функционализации УНТ *in situ* методом ИК Фурье-спектроскопии.

## 2. Экспериментальные результаты

После функционализации комплексами ДТРА-Gd, определялись магнитные и транспортные свойства УНТ. Эффективность магнитной функционализации подтверждается тем, что наблюдался четкий магнитный

отклик даже при комнатных температурах (рис. 2, а), температурная зависимость магнитной восприимчивости в соответствии с законом Кюри-Вейсса указывает, преимущественно, на антиферромагнитное взаимодействие (рис. 2, б).

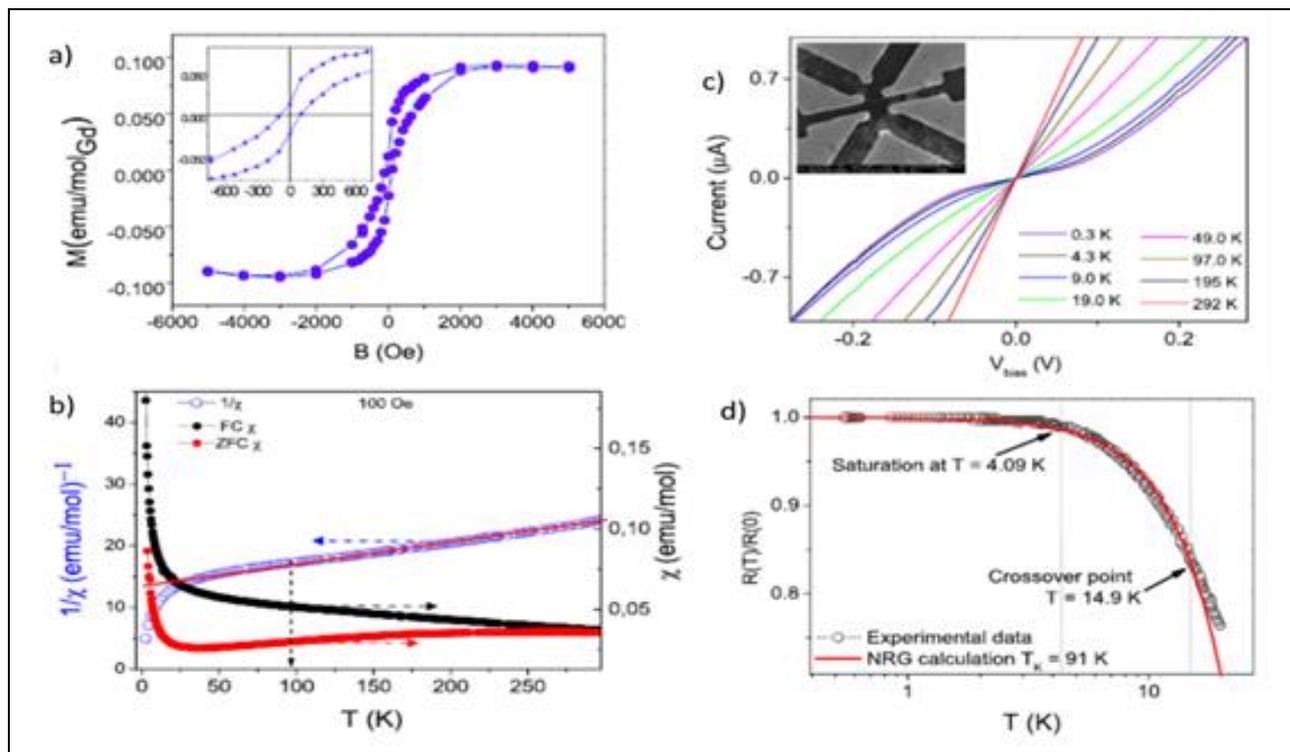


Рис. 2. Магнитные и транспортные свойства функционализированных УНТ. а) Магнитный гистерезис УНТ функционализированных Gd-DTPA, демонстрирующий явную коэрцитивность и магнитное насыщение. б) Магнитная восприимчивость охлажденных в поле (FC) и без поля (ZFC) образцов функционализированных УНТ. Объемные образцы не указывают на суперпарамагнетизм, как сообщалось ранее, что указывает на более сильное спиновое взаимодействие в этой системе, в) вольт-амперные характеристики пучков Gd-DTPA УНТ при низких температурах указывают на щель в спектре носителей. d) Сопротивление, зависящее от температуры, показывает насыщение при температурах ниже 4 К, эти данные соответствуют аппроксимации эффекта Кондо.

Была исследована температурная зависимость проводимости, которая показала увеличение сопротивления при понижении температуры и возможном насыщении ниже 4 К. Это было проанализировано в контексте существования в образцах эффекта Кондо [1, 3]. Было обнаружено, что происходит отчетливый переход от термически активированного флуктуационного транспорта к режиму Кондо. Это сильно отличается от исходных,

нефункционализированных УНТ, для которых характерен, скорее, прыжковый механизм проводимости.

### 3. Изготовление приборов методом механической наносборки

Технология наносборки [4,5] основанная на применении нанозахватов с ЭПФ из сплава  $Ti_2NiCu$  (рис. 3а) и последующем нанесении контактов методом ионностимулированного осаждения пленок вольфрама или платины из газовой фазы в установке фокусированного ионного пучка (ФИП), использована для изготовления устройств на основе одиночных модифицированных УНТ (рисунок 3 б), а также сложных структур, таких как квантовые интерферометры и кольца (рис. 3, с-е).

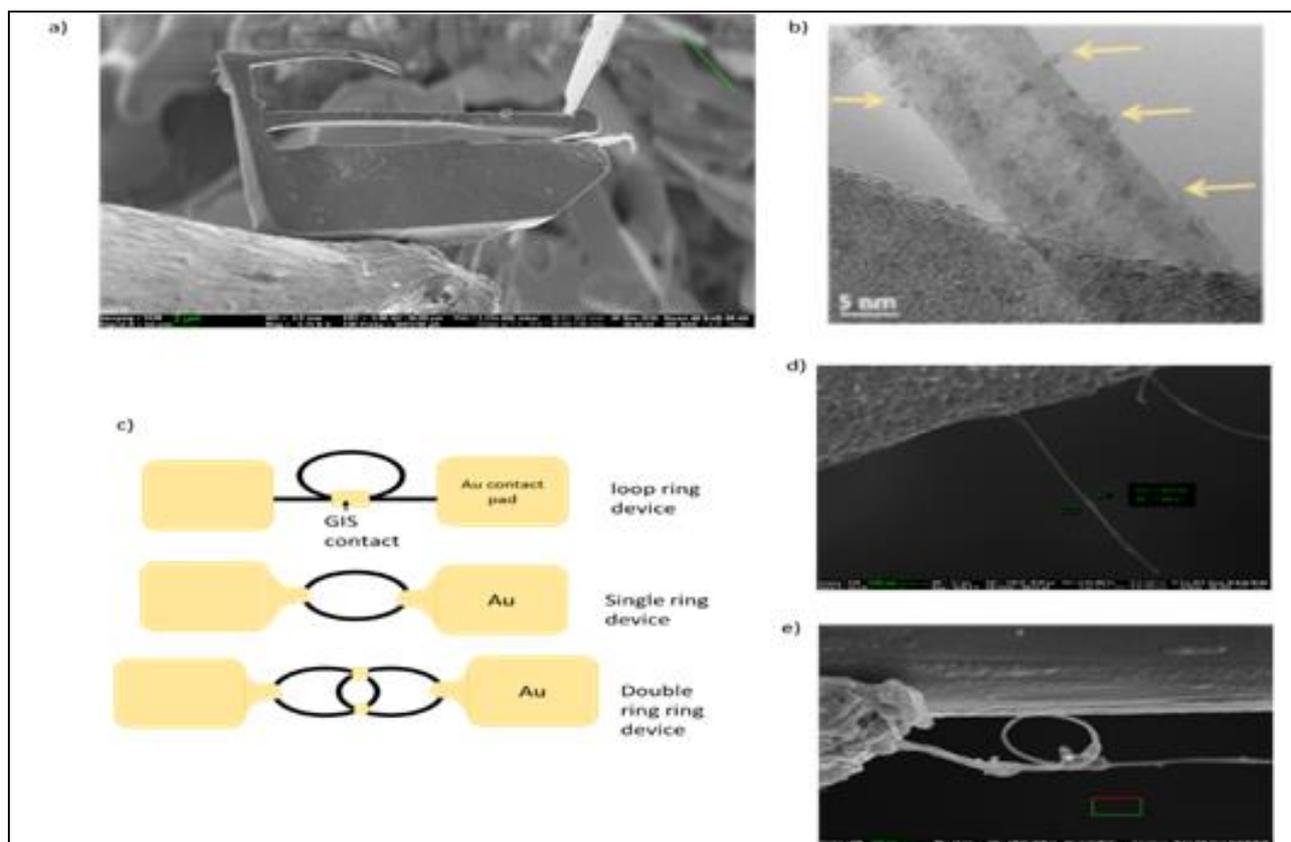


Рис. 3. а) Нано-захват, изготовленный из сплава металла с памятью. б) HR-TEM микрофотография функционализированных нанотрубок. в) схема, показывающая желаемые устройства, которые мы хотели бы изготовить, используя нанотрубки и технику нано манипуляций. д) СЭМ-микрофотография материала перед наноманипуляцией, обычно это пучки функционализированных нанотрубок. е) Кольцевая структура, созданная путем манипуляций с использованием нано-захвата. Контакты сделаны в технике впрыска газа.

Этот метод позволяет разрабатывать устройства, которые не могут быть изготовлены с использованием какого-либо другого метода, приводящего к уникальным структурам, которые будут важны для будущего применения в спинтронике и когерентной калоритронике.

### **Заключение**

Создание нано-устройств с использованием нано сборки снизу вверх позволяет исследовать квантовые корреляции в новых структурах устройства. Новые квантово-спиновые структуры на основе функционализированных УНТ также могут быть легко включены в мезоскопические устройства и потенциально могут привести к новым функциям спинтроники и калоритроники. Таким образом, эти результаты затрагивает большое количество тем - от основ квантового переноса в низкоразмерных структурах до новых технологий изготовления устройств. Эта работа помогает создать технику наносборки, используя нанопинцет в качестве ценного ресурса для разработки элементов устройств, которые могут представлять значительный интерес для перспективных технологий квантовой информатики.

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

### **Литература**

1. Kouwenhoven, L., Glazman, L. Revival of the Kondo effect. *Physics world*. 2001. Vol. 14(1), P. 33.
2. Ncube, S., Coleman, C., Strydom, A., Flahaut, E., De Sousa, A., Bhattacharyya, S. Kondo effect and enhanced magnetic properties in gadolinium functionalized carbon nanotube supramolecular complex. *Scientific reports*. 2018. Vol. 8(1). P. 8057.
3. Ncube, S., Coleman, C., De Sousa, A. S., Nie, C., Lonchambon, P., Flahaut, E., Bhattacharyya, S. Observation of strong Kondo like features and co-tunnelling in

superparamagnetic GdCl<sub>3</sub> filled 1D nanomagnets. *Journal of Applied Physics*. 2018. Vol. 123(21). P. 213901.

4. Lega, P., Koledov, V., Orlov, A., Kuchin, D., Frolov, A., Shavrov, V., Khovaylo, V. Composite Materials Based on Shape-Memory Ti<sub>2</sub>NiCu Alloy for Frontier Micro-and Nanomechanical Applications. *Advanced Engineering Materials*. 2017. Vol. 19(8). P. 1700154.

5. von Gratowski, S., Koledov, V., Shavrov, V., Petrenko, S., Irzhak, A., Shelyakov, A., Jede, R. Advanced System for Nanofabrication and Nanomanipulation Based on Shape Memory Alloy. In *Frontiers in Materials Processing, Applications, Research and Technology* (pp. 135-154). 2018. Springer, Singapore.

**Для цитирования:**

Фонградовски С.В., Коледов В.В., Орлов А.П., Несолонов А.В., Смолович А.М., Лега П.В., Шавров В.Г., Фам В.Ч., Иржак А.В., Бхатчаррия С., Моссе И.С., де Соуса А.С., Нкубе С., Колеман К. Применение метода механической наносборки «снизу вверх» для создания nanoструктур на основе функционализированных углеродных нанотрубок для спинтроники и калоритроники. *Журнал радиоэлектроники [электронный журнал]*. 2020. № 1. Режим доступа: <http://jre.cplire.ru/jre/jan20/4/text.pdf>. DOI 10.30898/1684-1719.2020.1.4