TAIO- & MIKPOCICIEMIAA

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЙ ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ И ПРИКЛАДНОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Журнал выпускается при научно-методическом руководстве Отделения нанотехнологий и информационных технологий Российской академии наук

Журнал включен в перечень научных и научно-технических изданий ВАК России, в систему Российского индекса научного цитирования и с 2009 г. реферируется в базе данных INSPEC

Главный редактор

Мальцев П. П., д.т.н, проф.

Зам. гл. редактора

Лучинин В. В., д.т.н, проф. Шур М., д.ф.-м.н., проф. (США)

Редакционный совет:

Аристов В. В., д.ф.-м.н., проф., чл.-кор. РАН Асеев А. Л., д.ф.-м.н., проф., акад. РАН Гапонов С. В., д.ф.-м.н., проф., акад. РАН Каляев И. А., д.т.н., проф., чл.-кор. РАН Квардаков В. В., д.ф.-м.н., проф., чл.-кор. РАН Климов Д. М., д.т.н., проф., акад. РАН Ковальчук М. В., д.ф.-м.н., проф., чл.-кор. РАН Нарайкин О. С., д.т.н., проф., чл.-кор. РАН Рыжий В. И., д.ф.-м.н., проф., чл.-кор. РАН (Япония) Сауров А. Н., д.т.н., проф., чл.-кор. РАН

Сигов А. С., д.ф.-м.н., проф., акад. РАН Чаплыгин Ю. А., д.т.н., проф., чл.-кор. РАН Шевченко В. Я., д.х.н., проф., акад. РАН

Редакционная коллегия:

Абрамов И. И., д.ф.-м.н., проф. (Беларусь) Агеев О. А., д.т.н., проф. Андреев А., к.ф.-м.н., (Великобритания) Андриевский Р. А., д.х.н., проф. Антонов Б. И. Астахов М. В., д.х.н., проф. Быков В. А., д.т.н., проф. Горнев Е. С., д.т.н., проф. Градецкий В. Г., д.т.н., проф. Кальнов В. А., к.т.н. Карякин А. А., д.х.н., проф. Колобов Ю. Р., д.т.н., проф. Кузин А. Ю., д.т.н., проф. Панич А. Е., д.т.н., проф. Петросянц К. О., д.т.н., проф. Петрунин В. Ф., д.ф.-м.н., проф. Пожела К., д.ф.-м.н. (Литва) Путилов А. В., д.т.н., проф. Телец В. А., д.т.н., проф. Тимошенков С. П., д.т.н., проф. Тодуа П. А., д.т.н., проф. Шубарев В. А., д.т.н., проф. Отв. секретарь Лысенко А. В. Релакция:

Григорин-Рябова Е. В. Чугунова А. В.

Учредитель: Издательство "Новые технологии"

СОДЕРЖАНИЕ _____

Издается с 1999 г.

НАНОТЕХНОЛОГИИ И ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ

МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МНСТ

ЭЛЕМЕНТЫ МНСТ

ПРИМЕНЕНИЕ МНСТ

Аннотации на русском и английском языках с 1999 г. по настоящее время находятся в свободном доступе на сайте журнала (http://microsystems.ru; http://novtex.ru/nmst/) и научной электронной библиотеки (http://elibrary.ru). Электронные версии полнотекстовых статей расположены на сайте журнала: с 1999 по 2012 г. в разделе "АРХИВ".

ПОДПИСКА:

по каталогу Роспечати (индекс 79493); по каталогу "Пресса России" (индекс 27849) в редакции журнала (тел./факс: (499) 269-55-10) Адрес для переписки: 107076 Москва, Стромынский пер., д. 4 e-mail: nmst@novtex.ru

© Издательство "Новые технологии", "Нано- и микросистемная техника", 2015

INTERDISCIPLINARY, SCIENTIFIC, TECHNIQUE AND PRODUCTION JOURNAL

Journal of NANOand MICROSYSTEM TECHNIQUE NANO- I MIKROSISTEMNAYA TEHNIKA

ISSN 1813-8586

Maltsev P. P., Dr. Sci. (Tech.), Prof. – EDITOR IN CHIEF Luchinin V. V., Dr. Sci. (Tech.), Prof. DEPUTY OF EDITOR IN CHIEF Shur M. S., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof. (USA) –

DEPUTY OF EDITOR IN CHIEF

Editorial council:

Aristov V. V., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Cor.-Mem. RAS Aseev A. L., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Acad. RAS Chaplygin Ju. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof., Cor.-Mem. RAS Gaponov S. V., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Cor.-Mem. RAS Kaljaev I. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof., Cor.-Mem. RAS Klimov D. M., Dr. Sci. (Tech.), Prof., Acad. RAS Kovalchuk M. V., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Cor.-Mem. RAS Kvardakov V. V., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Cor.-Mem. RAS Narajkin O. S., Dr. Sci. (Tech.), Prof., Cor.-Mem. RAS Nikitov S. A., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Cor.-Mem. RAS Ryzhii V. I. (Japan), Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Cor.-Mem. RAS Saurov A. N., Dr. Sci. (Tech.), Prof., Cor.-Mem. RAS Shevchenko V. Ya., Dr. Sci. (Chem.), Prof., Acad. RAS Sigov A. S., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Acad. RAS **Editorial board:**

Abramov I. I. (Belorussia), Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof. Ageev O. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Andreev A. (UK), Cand. Sci. (Phys.-Math.), Prof. Andrievskii R. A., Dr. Sci. (Chem.), Prof. Antonov B. I. Astahov M. V., Dr. Sci. (Chem.), Prof. Bykov V. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Gornev E. S., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Gradetskiy V. G., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Kalnov V. A., Cand. Sci. (Tech.) Karjakin A. A., Dr. Sci. (Chem.), Prof. Kolobov Ju. R., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Kuzin A. U., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Panich A. E., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Petrosjants C. O., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Petrunin V. F., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof. Pozhela K.(Lithuania), Dr. Sci. (Phys.-Math.) Putilov A. V., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Shubarev V. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Telets V. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Timoshenkov S. P., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Todua P. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof.

Executive secretary:

Lysenko A. V.

Editorial staff:

Chugunova A. V. Grigorin-Ryabova E. V.

Address:

4, Stromynsky Lane, Moscow, 107076, Russia. Tel/Fax: +7(499)269-55-10. Web: www.microsistems.ru/eng; e-mail: nmst@novtex.ru The Journal is included in the list of the Higher Attestation Commission of the Russian Federation, in the Russian system of science citation index and INSPEC data base

Published since November 1999

CONTENTS

Nº 1

(174)

2015

NANOTECHNOLOGY AND SCANNING PROBE MICROSCOPY

Bulyarsky S. V., Basayev A. S. The Effect of the Oxidation Catalyst on the Speed of Growth of the Carbon Nanotubes . . . 3

SCIENCE OF MATERIALS AND TECHNOLOGICAL BASICS OF MNST

Parfenov N. M. Analytical Studies of the Modern Methods ofMicroprofiling of the Silicon Wafers and Wafers with SOIHeterostructures8

MICRO- AND NANOSYSTEM TECHNIQUE ELEMENTS

APPLICATION OF MNST

— НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 1, 2015 —

Фланотехнологии и зондовая микроскопия Папотесноооду AND Scanning Probe Microscopy

УДК 554.7235, 620.3

С. В. Булярский¹, д-р физ.-мат. наук, проф., зав. лаб., e-mail: bulyar2954@mail.ru, А. С. Басаев², канд. физ.-мат. наук, зам. директора ¹ ГОУ ВПО Ульяновский государственный университет, ² НПК "Технологический центр МИЭТ", г. Москва

ВЛИЯНИЕ ОКИСЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА НА СКОРОСТЬ РОСТА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Поступила в редакцию 15.08.2014

Показано, что скорость роста углеродных нанотрубок увеличивается при окислении поверхности катализатора. Выведена формула для скорости роста нанотрубок. Эта формула выявляет факторы, которые определяют данную скорость. Среди них эффективный коэффициент поверхностного натяжения кластера катализатора. Эта величина уменьшается при окислении, что приводит к увеличению скорости роста.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, скорость роста, окисление катализатора

Введение

Углеродные нанотрубки (УНТ) являются перспективными для использования во многих важных технических приложениях [1]. На их основе созданы холодные катоды, которые позволяют разрабатывать миниатюрные электронные лампы, источники рентгеновского излучения [2], усилители в СВЧ диапазоне [3], дисплеи [4]. Для реализации данных приложений необходимы нанотрубки с определенными параметрами, в том числе длиной, диаметром и плотностью расположения на подложке. Условия роста УНТ с такими параметрами интенсивно изучаются. Как указывается в работах [5, 6], кристаллическая структура УНТ, спиральность, диаметр и темпы роста зависят от типа катализатора.

Важной задачей является снижение температуры выращивания УНТ, с тем чтобы приблизить условия роста УНТ к условиям протекания технологических процессов при планарной технологии. Снижения температуры роста можно добиться путем применения катализаторов, имеющих малое поверхностное натяжение, например добавлением Ni [7]. Кроме того, изучаются биметалические (Со—Fe) и триметаллические (Ni—Co—Fe) катализаторы, нанесенные на различные подложки. В качестве подложки используют оксиды, которые также обладают низкой поверхностной энергией [8, 9]. Добавка железа и/или кобальта к никелю может понизить температуру окисления сплава, в результате чего формирование слоя активатора распада металлоорганического соединения более предпочтительно из сплава FeNiCo₂₀, чем из чистого никеля. В случае тонких слоев окисление пленки может протекать полностью при более низких температурах в результате наличия свободной энергии, обусловленной поверхностью [10]. Ведутся работы по нанесению монометаллических пленок катализаторов на SiO₂ [11, 12], который также уменьшает поверхностную энергию [13].

Одним из направлений снижения температуры и улучшения условий роста является влияние на поверхность катализатора окисляющей атмосферы [11]. Присутствие аммиака в составе газа-носителя увеличивает размер частиц и ускоряет рост УНТ. Такое же влияние оказывает закись меди, созданная на поверхности медного катализатора [14]. Имеется патент [15], в котором предлагается ускорять рост УНТ путем отжира бразцов в кислородной среде в диапазоне температур 200...400 °С до проведения синтеза нанотрубок.

В данной работе исследовалось влияние окисления катализатора на скорость роста углеродных нанотрубок, а также анализировались возможные механизмы этого влияния.

Экспериментальные результаты

Массивы УНТ выращивали на кремниевой подложке, на поверхность которой осаждался буфер-



Рис. 1. Массивы углеродных нанотрубок, выращенные с использованием никелевого катализатора: a — без окисления; b с предварительным окислением поверхности катализатора Fig. 1. CNT arrays grown using a nickel catalyst: a — without oxidation; b — with preliminary oxidation of the catalyst surface

ный слой Al толщиной 10 нм, а затем слой Ni толщиной 8 нм. Для осуществления синтеза образцы помещали в нагретую до 700 °C зону реактора. Синтез осуществлялся в потоке газа-носителя Ar (с расходом 100 см³/мин) и дополнительного газообразного катализатора (0,1 см³/мин), в качестве которого использовали 0,1 %-ный раствор ферроцена в этаноле. Длительность синтеза массивов УНТ составляла 25 мин. РЭМ-изображения полученных образцов представлены на рис. 1, *а*. При таком режиме роста наблюдаются отдельные УНТ на поверхности образца, длина которых не превышает 2 мкм.

Данный эксперимент был проведен повторно при тех же условиях, однако перед синтезом массива УНТ проводили окисление пленки никеля при температуре 300 °С на воздухе в течение 20 мин. Типичное РЭМ-изображение полученных образцов представлено на рис. 1, *b*. Высота полученного массива выросла в 10 раз и составила 20 мкм. Таким образом, отжиг образцов в кислородсодержащей среде перед синтезом улучшает условия роста. Это связано с тем, что окисление уменьшает коэффициент поверхностного натяжения подложки, на которой происходит рост, что улучшает насыщение катализатора углеродом.

Обсуждение полученных результатов

Проанализируем, какие факторы влияют на скорость роста углеродной нанотрубки. В общем случае скорость роста определяется количеством углерода $N_{\rm C}$, выделяемого непосредственно на зародыше, из которого происходит рост трубки. Эту часть стадии роста удобно представить схемой: 3Fe + C \Leftrightarrow Fe₃C $\stackrel{\rm C}{\Rightarrow}$ УНТ + 3Fe.

Вторая часть этой схемы позволяет записать скорость накопления углерода на конце трубки, которую можно преобразовать в увеличение длины и которая определяет скорость роста:

$$v_{CNT} = \frac{dN_{\rm C}}{dt} = k_{\rm C} N_{\rm Fe_{3}C} N_{\rm 0C} - e_{\rm C}^T N_{\rm 0C}, \qquad (1)$$

где $N_{\rm C}$ — увеличение концентрация частиц углерода на конце трубки, обеспечивающее ее рост; $k_{\rm C}$ — коэффициент захвата частиц углерода, образовавшихся после распада карбида; $N_{{\rm Fe}_3{\rm C}}$ — концентрация молекул карбида; $N_{0{\rm C}}$ — концентрация состояний на конце УНТ, участвующих в росте, т. е. способных захватить частицы углерода; $e_{\rm C}^T$ — скорость термической эмиссии частиц углерода обратно в расплав.

Для того чтобы определить скорость роста в соответствии с уравнением (1), необходимо вычислить концентрацию молекул карбида железа. Карбид железа образуется из свободных частиц углерода и атомов катализатора. Кинетическое уравнение, описывающее этот процесс, имеет вид

$$\frac{dN_{\text{Fe}_3\text{C}}}{dt} = -e_{\text{Fe}_3\text{C}}^T N_{\text{Fe}_3\text{C}} + k_{\text{Fe}_3\text{C}} N_{\text{Fe}}n_c, \qquad (2)$$

где $N_{\rm Fe}$ — концентрация железа в расплаве; n_c — концентрация свободных частиц углерода; $e_{{\rm Fe}_3{\rm C}}^T$ — скорость распада, которая определяется формулой

$$e_{\text{Fe}_{3}\text{C}}^{T} = k_{\text{Fe}_{3}\text{C}} N_{\text{Fe}} \exp\left(-\frac{h_{\text{Fe}_{3}\text{C}}}{kT}\right); k_{\text{Fe}_{3}\text{C}} - \kappa o \Rightarrow \phi \phi u$$
-
циент захвата частиц углерода атомами железа с
образованием карбида [1].

Для вычисления воспользуемся уравнением непрерывности для частиц углерода. Так как рост идет с участием катализатора, то обязательной стадией присоединения углерода к УНТ является образование карбида. Рост без катализатора наблюдается только при высокотемпературном синтезе, при температурах порядка 3000 °С. Это позволяет предположить, что свободный углерод присоединяется к УНТ, только преодолев достаточно высокий отталкивающий барьер. Поэтому рост УНТ без участия катализатора при низкотемпературном синтезе, по-видимому, невозможен.

Будем считать, что углерод, который диффундирует к месту роста, соединяется там с железом, образуя карбид, также предположим, что процесс является одномерным, тогда уравнение непрерывности примет следующий вид:

$$\frac{\partial n_{\rm C}}{\partial t} = D_{\rm C} \frac{d^2 n_{\rm C}}{dr^2} - k_{\rm Fe_3C} N_{\rm Fe} n_{\rm C}.$$
 (3)

 $D_{\rm C}$ — коэффициент диффузии углерода в кластере катализатора [1]. В стационарном случае уравнение упрощается:

$$D_{\rm C} \frac{d^2 n_{\rm C}}{dr^2} - k_{\rm Fe_{3}C} N_{\rm Fe} n_{\rm C} = 0.$$
 (4)

На границе концентрация углерода задается равновесной растворимостью $n_{\rm C}(0) = N_{\rm C}^{\rm Fe}$, которую будем использовать в качестве граничного условия при решении уравнения (4). Решение этого уравнения, с учетом того что среднее расстояние диффузии примерно равно радиусу кластера r_k , имеет следующий вид:

$$n_{\rm C} = n_{\rm C}(0) \exp\left(-\frac{r_k}{L_{\rm C}}\right)$$
, где $L_{\rm C} = \sqrt{\frac{D_{\rm C}}{k_{\rm Fe_3C}N_{\rm Fe}}}$. (5)

Решая уравнение (4) с учетом (5) и начальным условием равенства концентрации карбидов нулю, получаем

$$v_{CNT} = k_{\rm C} N_{\rm Fe_{3}C} N_{0\rm C} = 4\pi r_k D_{\rm C} N_{0\rm C} n_{\rm C}(0) \times$$
$$\times \exp\left(-\frac{r_k}{L_{\rm C}}\right) \exp\left(\frac{h_{\rm Fe-C}}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(-e_{\rm Fe_{3}C}^T t\right)\right]. \quad (6)$$

Формула (6) хорошо согласуется с экспериментальными данными. Радиус кластера катализатора r_k определяется эффективным коэффициентом поверхностного натяжения, который связан с поверхностным натяжением вещества кластера и подложки [1]. Изменение этих параметров позволяет управлять скоростью роста.

Заключение

Полученное выражение справедливо не только для взаимодействия с кислородом. Оно объясняет результаты любых действий, направленных на изменение поверхностной энергии катализатора перед началом или в процессе роста УНТ: введение никеля в катализатор [7], которое уменьшает поверхностное натяжение кластера железа и ускоряет рост; использование оксидных подложек [8, 9, 12], которые снижают эффективное поверхностное натяжение кластера катализатора [1]; введение в газовую смесь аммиака [11]; окисление медного катализатора [14], приводящее к аналогичному эффекту.

Таким образом, поверхностная энергия кластера катализатора, значение которой определяется составом вещества катализатора, подложкой, на которую он нанесен, технологической обработкой поверхности катализатора, влияет на рост углеродных нанотрубок. Управляя коэффициентом поверхностного натяжения катализатора, можно в некоторых пределах управлять скоростью роста нанотрубок.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках Государственной поддержки научных исследований.

Список литературы

1. Булярский С. В. Углеродные нанотрубки: технология, управление свойствами, применение. Ульяновск: Стрежень, 2011. 484 с.

2. **Zhang J., Yang G., Cheng Y.** et al. Electron injection from nanostructured carbon electrodes // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. P. 184104–184113.

3. Ronkin S. V., Subramoney S. Applied Physic of Carbon Nanotubes. Springer, 2002.

4. **Castellano J. A.** Handbook of display technology. San Duego: Academic Press, 1992. 395 p.

5. Lee C. J., Park J., Yu J. A. Catalyst effect on carbon nanotubes synthesized by thermal chemical vapor deposition // Chemical Physics Letters. 2002. V. 360. P. 250–255.

6. Andrews R., Jacques D., Qlan D. L., Rantell T. Multiwall carbon nanotubes: Synthesis and application // Accounts of Chemical Research. 2002. V. 35. P. 1008–1017.

7. Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S. Physical Properties of Carbon Nanotubes. L.: Imperial College Press, 1998. 342 p.

8. **Zhou K., Huang J.-Q., Zhang Q., Wei F.** Multi-Directional Growth of Aligned Carbon Nanotubes Over Catalyst Film Prepared by Atomic Layer Deposition // Nanoscale Res. Lett. 2010. N. 5. P. 1555–1560.

9. Asokan V., Velauthapillai D. Effect of substrate and catalyst on the transformation of carbon black into nanotubes // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2013. V. 24. P. 3231–3239.

10. Горелик С. С., Дашевский М. И. Материаловедение полупроводников и диэлектриков. М.: Металлургия, 1988. 568 с.

11. **Terrado E., Tacchini I., Benito A. M.** et al. Simulations on the mechanism of CNT bundle growth upon smooth and nanos-tructured Ni as well as $-Al_2O_3$ catalysts // Carbon. 2009. V. 47. P. 1989–1993.

12. Lee S., Chang Y., Lee L. Performance of Ni/MgAl₂O₄ Catalyst Obtained by a Metal-Chitosan Complex Method in Methane Decomposition Reaction with Production of Carbon Nanotubes // Carbon Mater. 2008. V. 23. P. 302-309.

13. Булярский С. В. Нуклеация кластеров катализаторов при росте углеродных нанотрубок // ЖТФ. 2011. Т. 81. С. 64-70.

14. Vanhaecke E., Huang F., Yu Y., Rønning M., Holmen A., Chen D. Catalytic Consequence of the Interface Between Iron Catalysts and Foils in Synthesis of Aligned Nanocarbons on Foils // Top Catal (2011) 54: 986–997.

15. Liu L., Fan S.-S. Carbon nanotube array and method for making same // US pat. 2004/0109815A1, 2004 Jun. 10. P. 5–28.

The Effect of the Oxidation Catalyst on the Speed of Growth of the Carbon Nanotubes

It was shown that the growth rate of the carbon nanotubes increases with an oxidation of the catalyst surface. A formula for the growth rate of the nanotubes was developed. This formula identifies the factors, which determine this velocity. Among them is the effective value of the surface tension of the cluster catalyst. This value is reduced as a result of oxidation, which leads to an increase of the growth rate.

Keywords: carbon nanotube, growth rate, oxidation catalyst

Introduction

Carbon nanotubes (CNT) are promising for many technological applications [1]. They gave a basis to a cold cathode, which allows development of miniaturized electronic lamps, X-ray sources [2], amplifiers of the microwave range [3], displays [4]. CNT with certain parameters are required to implement these applications, including the length, diameter and density of the location on the substrate. Terms of CNT growth with these parameters are being intensively studied. As indicated in [5, 6], the structure of CNT, its chirality, diameter and growth rates depend on the type of catalyst.

An important goal — reducing the growth temperature of CNT in order to approximate the conditions of their growth to the conditions of the technology processes of the planar technology. Decrease of the growth temperature can be achieved with the use of catalysts having low surface tension, for example, by adding Ni [7]. Bimetallic (Co-Fe) and trimetallic (Ni-Co-Fe) catalysts on different substrates are studied, as which the oxides are used, also having a low surface energy [8, 9]. Addition of iron and/or cobalt to nickel may reduce the temperature of the alloy oxidation. As a result, formation of the layer of disintegration activator of organometallic compound is more preferably of the alloy FeNiCo₂₀, than of the pure nickel. In the case of thin layers, the oxidation of a film can proceed completely at the lower temperatures due to the presence of the free energy caused by the surface [10]. The work is underway on applying of monometallic films of catalysts on SiO_2 [11, 12], which also reduce the surface energy [13].

One of the ways to reduce the temperature and to improve the growth conditions is the impact of the oxidizing atmosphere on the catalyst surface [11]. The presence of ammonia in the gas carrier increases particle size and accelerates the growth of CNT. Creation on a surface of the copper catalyst of copper oxide also affects on this process [14]. There is a patent [15], which proposes to accelerate the growth of the samples by annealing in oxygen from 200 to 400 °C until CNT synthesis.

In the present study, the affection of catalyst oxidation on the rate of CNT growth was investigated and the possible mechanisms of this affection were also analyzed.

Results of the experiments

CNT arrays were grown on the silicon substrate, on which surface the Al buffer layer with the thickness

of 10 nm thick was deposited, followed by Ni layer with the thickness of 8 nm. The samples were placed for the synthesis into the zone of the reactor heated to 700 °C. The synthesis was carried out in a stream of Ar (100 cm³/min) and additional gaseous catalyst (0,1 cm³/min), as which a 0,1 % solution of ferrocene in ethanol was used. The duration of the CNT arrays synthesis was 25 min. SEM images of the samples are given in fig. 1. The individual CNTs on the surface of the sample are observed at this mode of growth, the length of which does not exceed 2 mm.

This experiment was conducted again under the same conditions, however, before the synthesis of CNT array, the oxidation of the nickel film was performed at 300 °C in air for 20 minutes. SEM image of the obtained samples are presented in fig. lb. The height of the array has grown in 10 times and was 20 microns. Thus, the annealing of the samples in an oxygen environment prior to synthesis improves the growth conditions. This is caused by the fact that the oxidation reduces the surface tension coefficient of the substrate, on which the growth takes place, which improves the saturation of the catalyst by the carbon.

Discussion of the results

Let's analyze the factors affecting on the growth rate of CNTs. In general, it is determined by the amount of carbon $N_{\rm C}$ released to the embryo, from which the growth occurs. This step is convenient to represent by the scheme: $3\text{Fe} + \text{C} \Leftrightarrow \text{Fe}_3\text{C} \stackrel{\text{C}}{\Rightarrow} \text{CNT} + 3\text{Fe}$.

The second part of the scheme allows us to write the rate of carbon accumulation at the end of the tube, which can be converted into the increase in length, which determines the speed of the growth.

$$v_{CNT} = \frac{dN_{\rm C}}{dt} = k_{\rm C} N_{\rm Fe_{3}C} N_{\rm 0C} - e_{\rm C}^T N_{\rm 0C}, \qquad (1)$$

where $N_{\rm C}$ — an increase in the concentration of carbon at the end of the tube, ensuring its growth; $k_{\rm C}$ — coefficient of carbon capture after the dissolution of carbide; $N_{{\rm Fe}_{3}{\rm C}}$ — concentration of carbide; $N_{0{\rm C}}$ — concentration of the states at the end of the CNT, which are able to capture carbon particles; $e_{\rm C}^{T}$ — speed of the thermal emission of carbon back into the melt.

To determine the growth rate in accordance with the equation (1) it is necessary to calculate concentration of

iron carbide, which is formed of the carbon free particles and the atoms of the catalyst. The kinetic equation describing the process has the form:

$$\frac{dN_{\rm Fe_3C}}{dt} = -e_{\rm Fe_3C}^T N_{\rm Fe_3C} + k_{\rm Fe_3C} N_{\rm Fe} n_c, \qquad (2)$$

where N_{Fe} — concentration of the iron in the melt; n_c concentration of free carbon particles; $e_{\text{Fe}_3\text{C}}^T$ — disintegration rate given by the formula $e_{\text{Fe}_3\text{C}}^T = k_{\text{Fe}_3\text{C}} N_{\text{Fe}} \times$

× exp $\left(-\frac{h_{\text{Fe}_3\text{C}}}{kT}\right)$; $k_{\text{Fe}_3\text{C}}$ – coefficient of capture of car-

bon particles by the iron forming the carbide [1].

To calculate it we will use the equation of continuity for the carbon particles. As the growth proceeds with the catalyst, carbide formation is a obligatory stage of accession of a carbon to the CNT. The growth without catalyst is observed only at high-temperature synthesis with order of about 3000 °C. This suggests that the free carbon attaches to the CNT, only breaking the relatively high repulsive barrier. Therefore, the growth of CNT without catalyst at low temperature synthesis is, apparently, impossible.

We assume that the carbon, which diffuses to the place of growth, connects here with the iron to form carbides. Also assume, that the process is one-dimensional, and then the continuity equation becomes:

$$\frac{\partial n_{\rm C}}{\partial t} = D_{\rm C} \frac{d^2 n_{\rm C}}{dr^2} - k_{\rm Fe_3C} N_{\rm Fe} n_{\rm C}, \qquad (3)$$

wherein $D_{\rm C}$ — the coefficient of carbon diffusion in the catalyst cluster [1].

In the stationary case, the equation simplifies to:

$$D_{\rm C} \frac{d^2 n_{\rm C}}{dr^2} - k_{\rm Fe_3C} N_{\rm Fe} n_{\rm C} = 0.$$
 (4)

The concentration of the carbon on the border is given equilibrium solubility $n_{\rm C}(0) = N_{\rm C}^{\rm Fe}$, which we will be used as a boundary condition in the solution of equation (4). This solution, taking into the account that the average diffusion distance is approximately equal to the radius of the cluster (r_k) has the form:

$$n_{\rm C} = n_{\rm C}(0) \exp\left(-\frac{r_k}{L_{\rm C}}\right)$$
, where: $L_{\rm C} = \sqrt{\frac{D_{\rm C}}{k_{\rm Fe_3C}N_{\rm Fe}}}$. (5)

Solving the equation (4) taking into the account (5) and the initial condition of equality of the concentration of carbides to a zero, we obtain:

$$v_{CNT} = k_{\rm C} N_{\rm Fe_{3}C} N_{0\rm C} = 4\pi r_k D_{\rm C} N_{0\rm C} n_{\rm C}(0) \times \\ \times \exp\left(-\frac{r_k}{L_{\rm C}}\right) \exp\left(\frac{h_{\rm Fe-C}}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(-e_{\rm Fe_{3}C}^{T}t\right)\right].$$
(6)

Equation (6) is in good agreement with experiment. The radius of the cluster of the catalyst r_k is determined by the effective coefficient of surface tension, which is related to the surface tension of the substance of the cluster and the substrate [1]. Changing of these parameters allows you to control the speed of the growth.

Conclusion

The expression is true not only for interaction with oxygen. It explains any action to alter the surface energy of the catalyst before the start or during the growth of the CNT: the introduction of nickel in the catalyst [7], which reduces the surface tension of a cluster of iron and accelerating the growth; use of oxide substrates [8, 9, 12], reducing the effectiveness of the surface tension of the catalyst cluster [1]; introducing of ammonia into a gas mixture [11]; oxidation of the copper catalyst [14], causing the similar effect.

Thus, the surface energy of the cluster of the catalyst which value is determined by its composition and by the substrate on which the catalyst is applied, by treating of its surface affect on the growth of CNT. Controlling the surface tension of the catalyst, we may within the certain limits control the rate of growth of nanotubes.

The work was done in the framework of the governmental contracts for scientific research with the support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation.

References

1. Bulyarskiy S. V. Uglerodnye nanotrubki: technologia, upravlenie svoyctvami, primenenie. Ulyanovsk: Streshen, 2011. 484 p.

2. Zhang J., Yang G., Cheng Y. et al. Electron injection from nanostructured carbon electrodes. *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 86. P. 184104–184113.

3. Ronkin S. V., Subramoney S. Applied Physic of Carbon Nanotubes. Springer. 2002.

 Castellano J. A. Handbook of display technology. San Duego: Academic Press, 1992. 395 p.
 Lee C. J., Park J., Yu J. A. Catalyst effect on carbon na-

5. Lee C. J., Park J., Yu J. A. Catalyst effect on carbon nanotubes synthesized by thermal chemical vapor deposition. *Chemical Physics Letters*. 2002. V. 360. P. 250–255.

6. Andrews R., Jaques D., Qian D. L., Rantell T. Multiwall carbon nanotubes: Synthesis and application. *Accounts of Chemical Research*. 2002. V. 35. P. 1008–1017.

 Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S. Physical Properties of Carbon Nanotubes. L.: Imperial College Press, 1998. 342 p.
 Zhou K., Huang J.-Q., Zhang Q., Wei F. Multi-Directional Growth of Aligned Carbon Nanotubes Over Catalyst Film

Prepared by Atomic Layer Deposition. Nanoscale Res. Let. 2010.
N. 5. P. 1555–1560.
9. Asokan V., Velauthapillai D. Effect of substrate and cat-

J. Mater Sci: Mater. Electron. 2013. N. 24. P. 3231–3239.

10. Gorelic S. S., Dashevskiy M. I. Materialovedenie poluprovodnikov i dielectricov. Moscov: Metallurgiya, 1988. 568 p.

11. **Terrado E., Tacchini I., Benito A. M.** et al. Simulations on the mechanism of CNT bundle growth upon smooth and nanostructured Ni as well as _-Al₂O₃ catalysts. *Carbon.* 2009. V. 47. P. 1989–1993.

12. Lee S., Chang Y., Lee L. Performance of $Ni/MgAl_2O_4$ Catalyst Obtained by a Metal- Chitosan Complex Method in Methane Decomposition Reaction with Production of Carbon Nanombes. *Carbon Mater.* 2008. V. 23. P. 302–309.

13. Bulyarskiy S. V. Nucleation clusters catalysts for the growth of carbon nanotubes. *Technical Physics*. 2011. V. 81. P. 64–70.

14. Vanhaecke E., Huang F., Yu Y., Rønning M., Holmen A., Chen D. Catalytic Consequence 6f the Interface Between Iron Catalysts and Foils in Synthesis of Aligned Nanocarbons on Foils. *Top. Catal.* 2011. V. 54. P. 986–997.

15. Liu L., Fan S.-S. Carbon nanotube array and method for making same. *US pat. 2004/0109815A1*, 2004 Jun. 10. P. 5–28.

Материаловедческие и технологические основы MHCT Science of materials and technological basics of MNST

УДК 621.3.049.79

Н. М. Парфенов, канд., техн., наук, доц., e-mail: pnm334@mai.ru, Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет)

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СОВРЕМЕННЫХ СПОСОБОВ МИКРОПРОФИЛИРОВАНИЯ КРЕМНИЕВЫХ ПЛАСТИН И ПЛАСТИН С КНИ-ГЕТЕРОСТРУКТУРОЙ

Поступила в редакцию 20.08.2014

Дан аналитический обзор современных способов микропрофилирования кремниевых пластин и пластин с КНИ-гетероструктурой. Приведены основные методы жидкостного и плазменного химического травления монокристаллического кремния кристаллографической ориентации (100). Показано, что для глубинного микропрофилирования чувствительных элементов датчиков давления наряду с жидкостным широко используется плазменное химическое травление.

Ключевые слова: способы микропрофилирования кремния, КНИ-гетероструктуры, контроль толщины мембраны

Введение

Проведен анализ современных и перспективных способов прецизионного микропрофилирования кремниевых пластин. Определена классификация основных жидкостных и плазменных способов травления кремния. Для формирования чувствительных элементов датчика давления на базе кремний-на-изоляторе (КНИ) с гетероструктурой применение жидкостного химического травления (ЖХТ) оказалось недостаточно. Поэтому наряду с жидкостным способом травления широкое применение получил метод сухого плазменного анизотропного травления. По сравнению с ЖХТ плазменное травление имеет более высокую разрешающую способность. Однако развитие нанотехнологии способствовало ужесточению требований к плазменной технологии (селективности, однородности травления, управления шириной линий) проведению дополнительных исследований.

Современные технологии микропрофилирования кремниевых пластин

Микропрофилирование с помощью современных технологий проводили как на кремниевых пластинах, так и на образцах КНИ-структур, полученных путем прямого термокомпрессионного сращивания двух кремниевых пластин через слой диэлектрика. В качестве исходного материала пластин использовали монокристаллический кремний кристаллографической ориентации (100), промежуточный слой был выполнен из слоя стекловидного диэлектрика. С помощью двухстороннего анизотропного травления были сформированы элементы тензорезистивного преобразователя: монолитная тензорамка на приборной пластине и мембрана на опорной кремниевой пластине.

Для формирования датчиков механических величин и МЭМС-устройств в технологии объемной микромеханики было использовано глубокое анизотропное травление. Технология глубинного объемного травления позволяет формировать 3D-структуры в объеме кремниевой пластины. Глубина протрава при этом может составлять 300...400 мкм.

Применяемая технология травления объемной микромеханики имела существенное преимущество перед поверхностной микромеханикой. Основным недостатком поверхностной микромеханики является проблема механических напряжений, которые могут возникать в результате формирования на поверхности кремниевой пластины различных слоев с применением контактной литографии [1].



Рис. 1. Классификация основных способов жидкостного анизотропного травления кремния

Fig. 1. Classification of the methods of liquid anisotropic etching of silicon

Важными требованиями к процессу травления микромеханической части датчика являются: гладкость поверхности или равномерная шероховатость, равнотолщинность элементов (по длине, площади), воспроизводимость форм и размеров элементов, отсутствие механических остаточных напряжений и дефектов, возможность контроля процесса и его окончания. В результате локального травления образуется объемная фигура, конфигурация которой определяется ориентацией пластины кремния, формой маски, типом анизотропного травителя, концентрацией компонентов травителя, его температурой и временем травления [7].

Процесс анизотропного химического травления (АХТ) представляет собой поэтапное удаление атомных слоев с поверхности кремния. Удаление может быть осуществлено в результате химического взаимодействия жидкого или газообразного травителя с поверхностью кремниевой пластины. При травлении на поверхности кристалла образуются микроступеньки, которые в процессе травления перемещаются. В разных кристаллографиче-

Влияние кристаллографической ориентации на относительное число связей и относительную скорость травления кремния

Affection of the crystallographic orientation on the relative number of bonds and the etching rate of silicon

| Кристаллографи- | Относительное | Относительная |
|-------------------|-----------------|---------------------|
| ческая ориентация | число связей | скорость травления |
| Crystallographic | Relative number | <i>Relative</i> |
| orientation | of bonds | <i>etching rate</i> |
| (111) | 0,58 | 0,62 |
| (110) | 0,71 | 0,89 |
| (100) | 1,00 | 1,00 |

ских направлениях скорость травления различна (см. таблицу). Это объясняется различной плотностью упаковки атомов в разных плоскостях и различным характером связи поверхностных атомов между собой и атомами, расположенными в объеме кристалла [2]. Кроме того, на процесс травления оказывали влияние толщина слоя, температура и время обработки. Известно, что чем толще удаляемая защитная пленка, тем больше уход размеров вследствие подтравов под маску, тем больший допуск необходим на уход при конструировании.

В таблице приведены сравнительные данные кристаллографической ориентации, относительное число связей и относительная скорость травления.

Жидкостное анизотропное химическое травление кремния

В работе [1] приведена классификация основных способов жидкостного анизотропного травления кремния (рис. 1). Жидкостное химическое травление является пока основным способом травления кремния. Процесс травления состоит из двух этапов: окисление кремния и последующее травление диоксида кремния. Перетрав или недотрав поверхности кремния нежелателен, поскольку связан не столько с уходом размеров, сколько с тем, что затрудняет процесс травления при проведении следующих операций.

В работе [11] показано, что скорость травления кремния зависит от толщины защитного слоя поверхности, а также от химического состава, концентрации и температуры травителя. Скорость большинства технологических процессов травления ограничивается скоростью химической реакции и температурой в период травления. Практически процесс травления в случае применения раствора КОН осуществлялся при температуре 80...85 °С. Это позволяло избежать испарения травителя и температурных градиентов раствора. Возникшие в процессе технологического изготовления структур (шлифовка, химико-механическая полировка приборной пластины) небольшие дефекты, такие как механические напряжения, примесные уровни, также оказывают влияние на скорость травления [11].

К анизотропным травителям относятся растворы щелочные — КОН, NaOH, LiOH, этиледиамин, пирокатехин [4, 5]. Метод анизотропного химического травления в щелочном растворе КОН получил широкое применение благодаря простоте и воспроизводимости технологии, относительно низкой токсичности. К недостаткам этого вида травителя следует отнести невысокую скорость травления. Однако скорость травления кремния ориентации (100) может быть увеличена при травлении в установке с микроволновым источником на частотах 2,45 и 2,54 ГГц. При этом скорость травления увеличивалась в 6 раз по сравнению с традиционным травлением в КОН [17]. С увеличением концентрации КОН шероховатость поверхности кремния постепенно уменьшалась. Однако при длительном травлении и очень высокой концентрации щелочного раствора поверхность становилась более шероховатой. Это, видимо, связано с появлением пузырьков Н₂, которые препятствуют поступлению к поверхности кремния следующей порции травителя. В результате удаления пузырьков водорода с поверхности кремния путем перемешивания раствора шероховатость уменьшалась на порядок. Селективность травителя КОН к кремнию и диоксиду кремния не очень высокая, поскольку диоксид кремния по сравнению с кремнием травился слишком быстро (скорость 1,4...3 нм/мин). Поэтому для глубокого и длительного травления кремния в качестве защитной маски целесообразно использовать пленки Si₃N₄ [7].

Наряду с известными технологическими процессами травления в растворе КОН применялся также раствор гидрооксид тетраметиламониума (ТМАН) [1]. Результаты исследования показали, что режим травления в ТМАН зависит от исходного состояния поверхности кремния. По сравнению с исходным состоянием и после непрерывного травления в ТМАН с увеличением смачиваемости поверхности кремния наблюдалось увеличение шероховатости. При низкой концентрации ТМАН и высокой температуре травления на поверхности кремния образуются пирамидальные выступы или холмики, граничащие с плоскостью (111), в направлении которой скорость травления низкая. Возникшая при изготовлении мембран шероховатость является критическим параметром, поскольку на ее поверхности не должны формироваться пирамиды и холмики. В целях ограничения таких структурных формирований на кремниевых мембранах в раствор ТМАН стали добавлять персульфат аммония, снижающий концентрацию ТМАН [13, 15, 16].

Исследование процессов химического травления Si ориентации (110) в растворах КОН или ТМАН проводилось на глубины (500 мкм и более) [1]. При этом наблюдались деградации травления, обусловленные ростом кристаллов из-за выпадения в осадок кислородосодержащих соединений и увеличением неровностей на поверхностях (111) и (110), которые удалось уменьшить с увеличением температуры до 1300 °С.

В многослойной кремниевой структуре при травлении различных слоев основное внимание уделялось выбору такого вида травителя, который обеспечивал бы одинаковую скорость травления всех сформированных слоев.

При несоблюдении этого условия на поверхности кремния наблюдалось образование "елочного" профиля. В целях получения поверхности с гладкими наклонными стенками слоев травления целесообразно использовать сочетание пленки на поверхности кремния Si_3N_4/SiO_2 [3]. Кроме того, как показали проведенные исследования, путем изменения вязкости раствора травителя, добавления глицерина и других вязких спиртов получается более высокая и равномерная скорость травления [11].

При микропрофилировании кремниевых пластин и пластин с КНИ-гетероструктурой наряду с АХТ широко использовалось изотропное травление. На немаскированных участках поверхности кремния при изотропном травлении происходило травление неупорядоченно по всем направлениям и с одинаковой скоростью. При применении изотропного травления преимущественно использовали маски из слоев SiO₂ или Si₃N₄. Пленки фоторезиста использовали реже, поскольку травитель HF (HNO₃) быстро проникал через защитную маску. Для компенсации подтрава под маску размер окна на фотошаблоне составлял 0,2 мкм, а ширина элемента 0,05...0,1 мкм.

В условиях возрастающей интеграции микросхем и увеличения функций на одном чипе тензопреобразователя и в МЭМС-устройствах важным этапом в технологии производства является очистка поверхности кремния от органических (в основном углеводороды) загрязнений, примесей металлов, механических частиц, которые поступают из откачных устройств, устройств загрузки-выгрузки пластин [14]. Органические загрязнения присутствуют в остатках фоторезиста, различных видах жиров, смазок и масел. В последнее время в процессе технологических операций по очистке поверхности большое внимание уделялось контролю за состоянием поверхности кремния. Для очистки поверхности кремния перед проведением ЖХТ в целях удаления защитной пленки диоксида кремния использовалась [1] плавиковая кислота (HF). Этот вид очистки приводил к адсорбции водорода на поверхности кремния и являлся пассивирующим от окисления на воздухе, а также стабилизирующим и гидрофобным [1].

Для получения заданной толщины мембраны разработано несколько методов травления кремния с использованием "стоп"-слоев. Известно несколько методов контроля толщины и обеспечения ее воспроизводимости: контроль травления по времени, оптический способ, применение самотормозящих способов травления [7].

Контроль травления кремния по времени неэффективен, поскольку неизвестны скорость травления, погрешность измерения и разброс толщин исходных пластин [14].

Периодический контроль травления с помощью механического или оптического измерения толщин и размера упругих элементов позволял получать хорошие результаты при измерении небольших партий образцов. Для травления большого объема партий образцов вследствие большой трудоемкости данный метод контроля применялся редко [7].

В качестве защитных слоев и тормозящих покрытий в процессе травления кремния широко использовали пленки SiO_2 , Si_3N_4 и SiC в сочетании со слоями кремния. Пленки должны были удовлетворять следующим требованиям: низкая скорость травления, минимальная пористость, хорошая адгезия и минимальные механические напряжения на границе раздела защитной пленки и поверхности кремния. Данный метод эффективен для травления профилированных структур [8]. Однако из перечисленных методов контроля толщины более предпочтительным является электрохимическое анизотропное травление [11].

Электрохимическое анизотропное травление

При формировании структур КНИ-метод электрохимического травления позволял добиться проведения локального процесса травления со строго контролируемой скоростью. Кроме того, в процессе обработки поверхности с помощью данного метода значительно легче обеспечить заданный уровень селективности. Технологический процесс электрохимического травления осуществлялся следующим образом. К подложке, помещенной в защитную от электролита ячейку, прикладывался положительный потенциал (анод). В качестве защитной маски поверхности кремния применялся нитрид кремния толщиной до 0,3 мкм, примене-

ние диоксида кремния в качестве защитной маски нецелесообразно [8]. В качестве катода использовалась платиновая пластина, емкость заполнялась раствором щелочи КОН, нагретой до температуры 70...80 °С. Вследствие поляризации электролита, после подачи напряжения на электроды ток в ячейке поднимался сначала до пикового значения, а затем снижался до стационарного. Окончание травления сопровождалось стабилизацией тока. Электрохимический метод травления применялся преимущественно в лабораторных условиях при проведении научных и экспериментальных исследований. В промышленности применение этого метода может привести к существенному усложнению и удорожанию технологического оборудования [7].

Плазменное химическое травление

В работе [1] была проведена классификация основных способов плазменного химического травления (ПХТ) кремния, которая приведена на рис. 2. При сухом плазменном травлении важное значение имеют такие динамические параметры, как мощность разряда, состав газа, давление и температура подложки. Плазменное травление обладает высокой анизотропностью и происходит при достаточно низкой температуре. В процессах ПХТ основными химически активными частицами плазмы являются радикалы, вследствие чего отсутствует направленность движения частиц по отношению к обрабатываемому сопутствующей ионной бомбардировкой материалу. Это объясняется тем, что бомбардировке подвергалось только дно структуры травления, находящееся на пути движения ионов, а боковые стенки структуры не подвергались травлению. В этом случае наблюдалось значительное превышение скорости вертикального травления над скоростью бокового [14].

Плазменное травление может осуществляться разными способами: ионным травлением или методами реактивного травления. Ионное травление включает ионно-лучевое и ионно-реактивное травления. При ионно-лучевом травлении используются ионы инертных газов, а при реактивном источником газов служат газы галогенов.

Ионно-лучевое травление является универсальным, поскольку может быть использовано для травления практически любых материалов и имеет высокую разрешающую способность, позволяющую получать размеры менее 10 нм. Ионно-лучевое травление определяется только физическими процессами и осуществляется пучками инертных газов за счет физического распыления материалов.

Технология, основанная на методах глубинного ионно-реактивного травления, была исследована в



Рис. 2. Классификация основных способов плазменного травления кремния Fig. 2. Classification of the methods of plasma etching of silicon

работе [1]. Ионно-реактивное травление объединяет реактивное травление с использованием химически активных частиц и распыление ионами. Под действием реактивного ионного травления материал подложки селективно удаляется в вертикальном направлении как с помощью химической реакции, так и при проведении физической бомбардировки ионами и радикалами, полученными в плазме. При реактивном травлении удаление материала происходит только направленным движением потока ионов. При этом виде травления наблюдается меньшее подтравливание края профиля под маской. В реакторе для ионно-реактивного травления энергия ионов может быть достаточной для реализации анизотропного ионно-стимулированного травления. Показано, что анизотропное травление обладает более высоким разрешением. В качестве маски использовались металлическое покрытие из пленки алюминия, а для тонких микромеханических структур фоторезист. При травлении были получены: аспектное отношение более 50, глубина травления — сотни микрометров, скорость травления несколько мкм/мин.

В работе [12] было проведено исследование качества защиты влияния оксидных и фоторезистивных масок при глубинном травлении. Исследования проводились на установке, оснащенной реактором трансформаторно-связанной плазмы. К достоинствам метода следует отнести высокую плотность плазмы $(5 \cdot 10 \text{ см}^{-3})$ при относительно низкой энергии ионов (40...50 зB) и низком рабочем давлении (до 1 Па). В качестве рабочих газов использовалась смесь SF₆ + CCL₄. Оказалось, что из-за низкой устойчивости к плазме фоторезистив-

ная маска не способна обеспечить необходимую глубину травления. Более устойчивым оказался диоксид кремния. Однако вследствие накопления положительного заряда маска выполняла роль фокусирующей электростатической линзы, что приводило к искажению траектории движения ионного потока и, следовательно, к подтраву боковых стенок структуры на границе раздела SiO₂ и Si. При проведении в будущем исследований предполагается в качестве масок использовать тонкие металлические пленки [12].

Ионно-лучевое травление представляет процесс более умеренного травления, в котором использовался пучок ионов с малыми энергиями. Возможность добавления различных химических реагентов в область ионного пучка позволила получить избирательное химическое травление [9].

Способность ионного пучка взаимодействовать с веществами в газообразном состоянии позволила проводить ионно-стимулированное травление.

Прецизионное травление фокусированным или остросфокусированным пучком диметром до 5 нм при напряжении ускорения 30 кВ и относительно малой глубине проникновения ионов в твердое тело (25 нм) способствовало сохранению свойств обрабатываемого материала. Установлено, что при ионно-лучевом травлении основным параметром является ток ионного пучка.

Технологические операции с применением остросфокусированного ионного пучка позволили сформировать 3D-области с минимальными геометрическими размерами, максимальным аспектным отношением и высоким латеральным пространством. Однако, несмотря на очевидные преимущества, данная технология пока не получила

широкого распространения из-за уникальности дорогостоящего оборудования и сложности технологического процесса. Поэтому чаще применялись альтернативные методы травления [5, 9].

Травление в плазме высокой плотности

В современных реакторах высокой плотности плазмы область пространственного заряда поддерживается ускоряющим внешним напряжением радиочастот. Для плазмы высокой плотности характерно травление с высокой анизотропией и минимальным разрушением поверхности, подвергающейся травлению. В качестве рабочего газа использовалась шестифтористая сера SF₆, а также смесь состава SF₆ + O₂. При проведении технологического процесса травления осуществлялось регулирование расстояния между электродами, мощности разряда, расхода и рабочего давления газа, температуры подложки. При изменении давления газа SF₆ в камере от 15 до 100 Па скорость травления медленно уменьшалась [1, 5].

В условиях высокой плотности плазмы обычно для травления кремния интенсивно использовались хлор и газы на основе фтора [18, 19]. Процессы травления, основанные на фторсодержащих газах, имеют такие преимущества, как высокие скорости травления, селективность и аспектное отношение. Скорость травления в плазме прямо пропорциональна концентрации атомов фтора при других равных условиях и увеличивалась с ростом потоков ионов и разности потенциала. Однако атомы фтора, вступая самопроизвольно в реакцию с кремнием, способствовали подтраву кремния под маской. При травлении кремния на основе фтора может возникнуть шероховатость боковых стенок. В процессе многократного травления и пассивации возникали неравномерности морфологии поверхности боковых стенок в форме гребешковых структур. Опыт показал, что при наличии большого числа изделий целесообразно использовать фтор. Применение F позволяло формировать глубокие канавки с высоким аспектным отношением и высокой селективностью к маске [1, 10].

Для проведения глубинного травления кремния использовали установки таких фирм, как Alcatel, Applied Vaterials Surface Technology Systems [6, 18, 19]. Эти установки позволяли проводить независимое от плазмы регулирование физических и химических процессов травления и управлять анизотропией травления, сохраняя при этом наклон боковых стенок близким к вертикальному. Для формирования вертикальных стенок с гладкой поверхностью на основе хлора разработаны управляемые процессы травления. При создании микроструктур МЭМС-устройств эти технологические процессы обеспечивали высокое аспектное отношение. Вертикальный профиль может быть получен при травлении хлором без пассивации полимерами без интенсивного охлаждения кремниевых пластин. Недостатками процесса являются низкая скорость травления и низкая селективность к маске. Для структур с высоким аспектным отношением, вертикальным профилем и малым объемом партий целесообразно использовать хлор [3, 10].

В работе [6] была выявлена зависимость шероховатости от времени травления, материала маски и площади травления на пластине. В результате использования в качестве маски никеля при травлении была получена гладкая поверхность. Несмотря на большую площадь травления и большую продолжительность травления шероховатость уменьшалась. Наиболее эффективные результаты по уменьшению подтрава под маску были достигнуты по технологии фирмы Bosch, объединяющей в одном цикле процессы травления и пассивации. Возможность переключения с режима травления на режим пассивации позволяла уменьшить подтрав кремния под маску. Преимущества процесса: высокая скорость травления 2,7 мкм/мин на глубину до 300 мкм с углом наклона стенок 87,4°, селективность к маскирующему покрытию >240:1, аспектное отношение около 30. Толщина мембраны в этом случае контролировалась в пределах от 2 до 33 мкм [4, 10, 22, 23].

Выводы

Были рассмотрены современные основные способы жидкостных и сухих плазменных способов микропрофилирования кремниевых пластин и пластин с КНИ-гетероструктурой. Важнейшим способом формирования объемных микромеханических структур является ЖХТ, которое продолжает совершенствоваться. Однако механизм травления непонятен до сих пор. Появляющиеся после травления формы в структурах кремния не могут быть удовлетворительно объяснены на основе известных моделей.

Анализ методов ПХТ показал, что предпочтительным является метод травления в плазме высокой плотности. При использовании метода глубинного травления были получены образцы с высоким аспектным отношением, высокой селективностью к маске и минимальным разрушением поверхности, подвергшейся травлению.

Список литературы

1. Соколов Л. В. Современные технологии формирования прецизионных микромеханических структур интегральных кремниевых сенсоров, высокоинтегрированных сенсорных и МЭМС-систем // Зарубежная электронная техника. 2002. № 2. С. 40–77. 2. Ваганов В. И. Интегральные тензопреобразователи. М.: Энергоатомиздат, 1983. С. 64—75.

3. Соколов Л. В., Архипов С. В., Школьников В. М. Исследование механизма глубинного анизотропного химического травления при формировании объемных микромеханических структур в кремнии (100) // Микроэлектроника. 2003. Т. 32, № 3. С. 194—202.

4. Соколов Л. В., Парфенов Н. М. Технологические особенности формирования трехмерных МЭМС // Нано- и микросистемная техника. 2011. № 11. С. 19—26.

5. Scroder H. and Obermeier E. A new model for Si (100) convex corner undercuting in anisotropic KOH etching // Journal of Micromechanics and Microengineering. 2000. V. 10, N. 2. P. 163–170.

6. **Tian W. C., Weigold J. W., Pang S. W.** Comparison of Cl₂ and F based dry etching for high aspect ratio Si microstructures etched with an inductively coupled plasma source // Journal of Vacuum Science Technology. 2000. V. 18, N. 4. P. 1890–1896.

7. Козин С. А., Чистякова Т. Г., Зеленцов Ю. Ф. Размерное травление кремния при изготовлении интегральных чувствительных элементов преобразователей механических величин // Приборы и системы управления. 1990. № 10. С. 42—43.

8. **Иващенко Е. И., Цветков Ю. Б.** Исследование процесса электрохимического анизотропного травления кремния // Изв. вузов. Электроника. 2000. № 1. С. 59—61.

9. **Лучинин В. В., Савенко А. Ю.** Технология локального прецизионного травления фокусированным ионным пуч-ком // Вакуумная техника и технология. 2008. Т. 16, № 3. С. 191—195.

10. Lee Y. D., Chang H. Y., Chang C. S. Si etching rate calculation for low pressure high density plasma source using Cl_2 gas // Vacuum Science Technology. 2000. V. 18, N. 5. P. 224–229.

11. Полтавцев Ю. Г., Князев А. С. Технология обработки поверхностей в микроэлектронике. Киев: Техніка. 1990. 200 с.

12. Сичинский Э. В. Особенности глубокого травления кремния через диэлектрическую маску в реакторе транс-форматорно-связанной плазмы // Изв. вузов. Электроника. 2003. № 1. С. 93—94.

13. **Paranjape M., Pandy A., Brida S., Zen M.** Dual-doped TMAN Silicon etchaf for microelectromechanical structures and systems applications // Journal of Vacuum Science Technology. 2000. V. 18, N. 3. P. 738–742.

14. Травление полупроводников (сборник статей): Пер. с англ. С. Н. Горина. М.: Мир, 1965. 150 с.

15. **Conway E. M. and Cunnane V. J.** Effect of chemical pretreatments on the etcing process of p(100) Si in tetramethyl ammonium hydroxide // Journal of Micromechanics and Microengineering. 2001. V. 11, N. 3. P. 245–256.

16. Sossna E., Gegen A., Rangelov I. W. Mechanical, geometrical and electrical characterization of silicon membranes for open stencil masks // Journal of Vacuum Science Tchnology. B. 2001. V. 18, N. 6. P. 2265–2270.

17. **Dziuban J., Gorecka-Drzada A.** Mold-tipe Field-emission array fabrication by the use of fast silicon etching // Journal of Vacuum Science Technology. 2001. V. 19, N. 3. P. 897–899.

18. **Dachend Zhang, Li Zhihong, Li Ting, Wu Guoying.** A novel isolation technology in bulk micromachining using deep reactive ion etching and poiysicon refill // Journal of Micromechanics and Microengineering. 2001. V. 11, N. 1. P. 13–19.

19. Ayon A. A., Bayt R. L., Breuer K. S. Deep reactive ion etching: a promining technology for micro- and nanosattellites // Smart materials and structures. 2001. V. 10, N. 6. P. 1135–1144.

20. Blauw M. A., Zijlstra T., Bakker R. A., Drift E. Kinetics and crystal orientation dependence in high aspect ratio silicon dry etching // Journal of Vacuurn Science Technology. A. 2000. V. 18, N. 6. P. 3453–3461.

21. Danksher W. J., Clemens S. B., Resnik D. J. Modeling and developmentof a deep silicon etch process for 200 mm electron progection litography mask fabrication // Journal of Vacuum Science Technology. 2001. V. 19, N. 6. P. 2921–2925.

22. **Blauw M. A., Zijistra T., Drift E.** Balancing the etching and passivation in timemultiplexed deep dry etching of silicon // Journal of Vacuum Science Technology. B. 2001. V. 19, N. 6. P. 2930–2934.

23. Weston D. F., Smecal T., Khine D. B. Fabrikation of microfluidie devices in silicon and plastic using plasina etching // Journal of Vacuum Science Technology. B. 2001. V. 19, N. 6. P. 2846–2851.

N. M. Parfenov, Associate Professor, e-mail: pnm336@mai.ru, Moscow Aviation Institute (National Research University)

Analytical Studies of the Modern Methods of Microprofiling of the Silicon Wafers and Wafers with SOI Heterostructures

A review of the modern methods of microprofiling of the silicon plates and plates with SOI heterostructures was presented, as well as the basic methods of liquid and plasma chemical etching of the monocrystal silicon of a crystallographic orientation (100). It was demonstrated that for a deep microprofiling of the sensitive elements of pressure sensors plasma chemical etching is widely used alongside with liquid etching.

Keywords: methods of microprofiling, SOI heterostructures, membrane thickness control

Introduction

The ways of precision micro-profiling of silicon wafers were analyzed. The classification of the main fluid and plasma technologies for etching of silicon were defined. Use of wet chemical etching (WCE) is promising to form the pressure-sensitive sensor elements based on silicon-on-insulator (SOI) with a heterostructure. Along with it, the dry plasma anisotropic etching is widely applied. The plasma etching has higher resolution compared with WCE. However, the development of nanotechnology facilitated toughen requirements for plasma technology (selectivity, uniformity of etching, linewidth control) and widened conduction of research.

Modern technologies of silicon wafers micro-profiling

Micro-profiling with the use of modern technology was performed on silicon wafers and on samples of SOI-structures obtained by direct thermocompression merging of two silicon wafers through the dielectric layer. The single crystal silicon with the crystallographic orientation (100) was used as a raw material of wafers, an intermediate layer was made of the vitreous dielectric layer. The elements of the tensoresistive transducer were formed by double sided anisotropic etching: the monolithic tensoframe on the instrumental plate and the membrane on the supporting silicon wafer.

Deep anisotropic etching was used to form the sensors of mechanical values and MEMS devices in bulk micromechanics. It allows to form 3D-structures in the bulk silicon wafer. The etching depth may be in the range of $300...400 \ \mu m$.

The applied technology had a significant advantage over the surface micromechanics, the main disadvantage of which is the problem of the mechanical stresses arising at application of the contact lithography as a result of formation of the different layers on the surface of a silicon wafer [1].

The important requirements to etching of the micromechanical part of the sensor are: surface smoothness or uniform roughness, uniformity of the elements (by the length, area), reproducibility of shapes and sizes of the elements, absence of the mechanical residual stresses and defects, the ability to control the process. The solid shape is formed as a result of local etching, whose configuration is determined by: orientation of the silicon wafer, shape of the mask, the type of anisotropic etchant, concentration of its components, temperature of the etchant and the etching time [7].

The anisotropic chemical etching (ACT) is a gradual removal of the atomic layers from the surface of silicon, which can be accomplished by chemical interaction of the etchant with the wafer's surface. The micro-jaggies are formed on the crystal surface during etching, which can move. The etching rate varies in different crystallographic directions (see table). The different packing density of atoms in different planes and the different nature of the relation of the surface atoms between each other and the atoms in the volume of crystal [2] cause this. Furthermore, the etching was influenced by: layer thickness, temperature, and processing time. It is known that the thicker the removable protective film, the larger the change of the sizes, which is caused by the subetching under the mask, and the greater tolerance required in the designing.

Liquid chemical anisotropic etching of silicon

The classification of the main ways of LCE is shown in [1] (fig. 1), which are still the key ways of silicon etching. The etching consists of two stages: oxidation of the silicon and subsequent etching of its dioxide. The subetching or underetching of the silicon surface is undesirable, since it is connected not so much with the changing of the sizes, but also with the fact that it makes difficult etching at the following operations.

In [11] is shown, that the etching rate of silicon dependents on the thickness of the protective layer of the surface, chemical composition, concentration and temperature of the etchant. The speed of the most of the etching processes is limited by the rate of chemical reaction and the temperature during etching. Practically, the etching process in the case of the KOH solution was implemented at 80...850 °C. This helps to avoid the evaporation of the etchant and temperature gradients of the solution. Small defects incurred in the structures manufacturing process (grinding, CMP of the instrumental plate), such as mechanical stress, impurity levels also affected on the etching rate [11]. The anisotropic etchants include the alkali solutions KOH, NaOH, LiOH, etilediamin, pyrocatechin [4, 5]. The anisotropic chemical etching in an alkaline KOH solution is widely used due to the simplicity and reproducibility of the technique, a relatively low toxicity. The disadvantages of this etchant should include the low etching rate. However, the etching rate of the silicon with the orientation (100) can be increased by etching in the microwave source with frequencies of 2,45 and 2,54 GHz. At this, the etching rate was increased by 6 times, in comparison with the conventional KOH etching [17]. With increasing of KOH concentration, the roughness of the silicon surface gradually decreases. However, at prolonged etching and very high concentrations of alkali solution the surface became rougher. This is probably caused by the appearance of H_2 bubbles, which prevent entry of the next portion of silicon etchant of the surface. As a result of removal of the hydrogen bubbles from the silicon surface by stirring of the solution, the roughness was reduced by an order. KOH etchant selectivity to silicon and silicon dioxide is not very high because silicon dioxide in comparison with the silicon was etched too quickly (the rate of 1,4 to 3 nm/min). Therefore, the Si₃N₄ films are advisable to use for deep and prolonged etching of silicon as a protective mask [7].

Along with the known processes of etching in KOH solution, the hydroxide tetrametilamonium solution of was used as (TMAN) [1]. The studies have shown, that etching in TMAN depends on the silicon surface. The growth of the roughness was observed with increased wettability of the silicon surface in comparison with the basical and after continuous etching in TMAH. At low concentration and high temperature TMAN etching on a silicon surface formed pyramidal protrusions or mounds bordering the plane (111), in which direction the etching rate is low. The roughness occurred in the manufacture of the membrane is critical, since the formed pyramids and the mounds must not be formed on its surface. In order to limit such groups on the silicon membranes, the ammonium persulfate was added into TMAH solution, which reduces the concentration of TMAH [13, 15, 16].

Investigation of chemical etching of Si with the orientation (110) in KOH solution or TMAH was held at a depth of 500 μ m or more [1]. At this, degradation of etching was observed caused by growth of the crystals due to the precipitation of oxygen-containing compounds and increase of the unevenness on the surfaces (111) and (110), which were able to reduce by increase of the temperature to 1300 °C.

In the multi-layer silicon structure, the work at etching was focused on the choice of etchant, which provide the same etching rate foe all the formed layers. Formation of "herringbone" profile on the silicon surface was observed in case of failure to comply with these conditions. In order to obtain a surface with the smooth inclined walls of the etching layers with the same velocities, it is appropriate to use a combination of a film on the silicon surface Si_3N_4/SiO_2 [3]. In addition, as the studies have shown, the higher and more uniform etching rate was obtained by change in the viscosity of the solution of the etchant by addition of glycerol and other viscous alcohols [11].

The isotropic etching was widely used along with ACE at micro-profiling of the silicon wafers and wafers with SOI heterostructures. The etching occurred randomly in all directions and with the same speed on the unmasked areas of the surface of silicon. The masks of SiO₂ or Si₃N₄ layers were mainly used in its application. The photoresist films were used less often because the HF etchant (HNO₃) rapidly penetrated through the protective mask. To compensate the subetching of the mask, the size of the element on the photomask was 0,2 microns and the width was 0,05...0,1 µm.

In the case of growing integration of circuits and increasing of functions on a single chip of piezoconverter and in MEMS-devices, an important step in the production technology is cleaning of the surface of silicon from organic (mainly – hydrocarbons) contaminations, metal impurities, mechanical particles that come out of pumping devices and plates' loading-unloading devices [14]. The organic contaminants present in the residues of the photoresist, various fats, lubricants and oils. A lot of attention was paid to monitoring of the state of the silicon surface in operations for cleaning of the surface. The hydrofluoric acid (HA) was used [1] to clean its surface prior to LCE in order to remove the protective film of silicon dioxide. This type of treatment led to adsorption of the hydrogen on the silicon surface and was passivating from oxidation in air, as well as stabilizing and hydrophobic [1].

Several methods of silicon etching using "stop"-layers were developed for a given thickness of the membrane. The known methods to control the thickness and to ensure its reproducibility: etching by time, an optical method, self-stopping etching methods [7].

The control of silicon etching by time is not effective, since the etching rate, the measurement error and variation of thicknesses of source plates are unknown [14]. The periodic monitoring of etching with the use of a mechanical or optical measurement of thickness and size of the elastic element allows to obtain good results when measuring small batches of the samples. For etching of the large quantities, this control method was less used due to high labor intensity [7].

The films of SiO_2 , Si_3N_4 and SiC in combination with the layers of silicon were commonly used as the protective layers and the inhibiting coatings at etching of silicon. The films had to meet the following requirements: a low etching rate, the minimal porosity, good adhesion and minimal mechanical stresses at the interface between the protective film from the silicon surface. The method is effective for etching of the shaped structures [8]. However, the electrochemical anisotropic etching is more preferably of these methods of the thickness control [11].

Electrochemical anisotropic etching

In forming of the SOI structures, the electrochemical etching can achieve local etching with a strictly controlled rate. At the surface treatment by this method, it is significantly easier to achieve a desired selectivity. The electrochemical etching is carried out as the follows. A positive potential (anode) is applied to the substrate placed in the cell protected from the electrolyte. The silicon nitride with the thickness of 0,3 microns was used as the protective mask of the silicon surface, the use of silicone dioxide as a protective mask is inappropriate [8]. The platinum plate was used as the cathode, the capacity was filled with an alkali solution of KOH, heated to 70...80 °C. Because of the polarization of the electrolyte after voltage applying to the electrodes, the current in the cell was raised again to a peak, and then decreased to a landline. The end of etching was accompanied by the current stabilization. The electrochemical etching method was used mainly in laboratories for scientific and experimental research. In industry, its use can lead to significant growth in complexity and cost of equipment [7].

Plasma chemical etching

In [1], a classification of the main methods of plasma chemical etching (PCE) of silicon is given (fig. 2). At the dry plasma etching, such dynamic parameters are important: the discharge power, gas composition, pressure and substrate temperature. PCE has high anisotropy and occurs at a sufficiently low temperature. At the dry plasma etching, the radicals are the chemically active particles of the plasma, thereby the direction of the particles to the treated material is absent, which is concomitant to the ion bombardment. This is caused by the fact, that only the bottom of the etched structures was subjected to bombardment, which lays on the path of motion of the ions, and the sidewalls of the structure were not subjected to etching. In this case, there was a significant excess of the vertical etching speed over the side etching speed [14].

The plasma etching can be performed in different ways: by ion or reactive etching. Ion etching includes ion-beam and ion-reactive etching. At ion-beam etching, the ions of inert gases are used, while the halogens are the source of reactive gases at the reactive etching. Ion-beam etching is versatile, since it can be used for etching of an any materials and has a high resolving power, enabling to obtain a sizes less than 10 nm. Ionbeam etching is determined only by the physical processes and carries out by the bundles of inert gases due to the physical sputtering of the materials.

The technology of deep reactive ion etching was studied in [1]. It combines reactive etching with the use of the chemically active particles and ion sputtering. Under the influence of the reactive ion etching, the substrate material is selectively removed in the vertical direction as by the chemical reaction, or by the physical bombardment by the ions and radicals produced in the plasma. At the reactive etching, the removal of material is occurred only by directed motion of the ion flux. This type of etching gives less subetching of the edges of the profile under the mask. The energy of ions in the reactor for reactive ion etching may be sufficient to implement the anisotropic ion-stimulated etching. It is shown, that the anisotropic etching has higher resolution. The metal coating of the aluminum film was used as a mask, and the thin micromechanical structures were used as a photoresist. As the etching result were prepared: the aspect ratio greater than 50, the depth of etching – hundreds of micrometers, its velocity – a few micrometers/min.

In [12], the influence of the quality of protection of oxide and photoresist masks during deep etching was investigated. The studies were carried out on the installation with the reactor of transformer-coupled plasma. The advantages of the method include a high density of plasma $(5 \cdot 10 \text{ cm}^3)$ at a relatively low energy of ions (40...50 eV) and low working pressure (up to 1 Pa). The mixture $SF_6 + CCL_4$ was used as a working gas. It was found, that the photoresist mask is not capable to provide the desired depth of etching due to the low resistance to plasma. The silicone dioxide proved more resistant. However, due to the accumulation of positive charge, the mask served as an electrostatic focusing lens, resulting in distortion of the trajectory of motion of the ion flux and subetching of the sidewalls of the structure at the interface between SiO₂ and Si. In future studies, it is provided to use thin metal foils as the masks.

Ion-beam etching is more moderate when using the ion beam with low energies. Ability to add different chemicals to the ion beam afforded to obtain selective chemical etching [9]. The ability of the ion beam to interact with the substances in the gaseous state allowed to conduct ionstimulated etching. Precision etching by focused or fine-focused beam with the diameter of 5 nm at acceleration voltage of 30 kV, and a relatively low penetration depth of the ions into the solid of 25 nm helped to preserve the properties of the processed material. It was found, that the ion beam current is the main parameter at ion-beam etching.

The operations using finely focused ion beam allowed to form a 3D areas with minimal geometric dimensions, the maximal aspect ratio and high lateral space. However, despite of the obvious advantages, this technology does not widespread yet due of the uniqueness and complexity of the equipment. So, the alternative methods of etching were often used [5, 9].

Etching in high density plasma

In today's high-density plasma reactors, the accelerating external voltage of the radiofrequencies supports the region of space charge. The etching with high anisotropy and minimal disruption of the etched surface is typical for such a plasma. The hexafluoride sulfur SF₆, and the mixture SF₆ + O₂ were used as the working gases. The adjusting of the distance between the electrodes, discharge power, flow rate and pressure of the gas, the temperature of the substrate was performed during the etching. When the pressure of the SF₆ gas in the chamber was changed from 15 to 100 Pa, the etching rate was slowly decreased [1, 5].

In the conditions of high density plasma, the chlorine and fluorine-based gases were commonly used for etching of silicon [18, 19]. The processes based on fluorine gases have a high etching rate, selectivity, and aspect ratio. The etching rate is directly proportional to the concentration of fluorine atoms with other equal conditions, and increases with the increase of the ion fluxes and potential difference. However, the fluorine atoms, spontaneously entering into the reaction with silicon, contributed to its subetching under the mask. The roughness of the sidewalls may occur at fluorinebased etching of silicon. The irregularities of the surface morphology of the sidewalls in the form of a comb structures occurred at multiple etching and passivation. Experience has shown that the presence of large quantities of articles, it is expedient to use fluoride. Its application allows to form deep grooves with a high aspect ratio and selectivity to the mask [1, 10].

The installation of companies Alcatel, Applied Vaterials Surface Technology Systems [6, 18, 19] were used for deep of etching of silicon. They allowed to make plasma-independent regulation of the physical and chemical processes of etching and to control the anisotropy of etching, keeping the slope of the sidewalls close to the vertical. The chlorine-based controlled processes were designed to form the vertical walls with a smooth surface. These processes provided a high aspect ratio at creation of microstructures for MEMS-devices. The vertical profile can be obtained by chlorine etching without passivation by polymers and without intensive cooling of wafers. The disadvantages of the process: low etching rate and selectivity to the mask. The chlorine is preffered to be used for the structures with a high aspect ratio, vertical profile and small batch sizes [3, 10].

In [6], the dependence of the roughness from the etching time, material of the mask and etching area on the wafer was revealed. The smooth surface was obtained during etching in case of use of the nickel. The roughness decreased despite the large area and duration of etching. The most effective results on reduction of the subetching under the mask were achieved by technology of Bosch company, uniting the etching and the passivation in the one cycle. The ability to switch from etching mode to passivation mode allowed to reduce subetching of silicon under the mask. The advantages: high etch rate of 2,7 μ m/min on a depth of 300 μ m with an angle of inclination of the walls of 87,4°, the selectivity to the masking cover > 240:1, the aspect ratio — about 30. The thickness of the membrane was controlled in the range of 2 to 33 µm [4, 10, 22, 23].

Conclusions

The main methods of liquid and dry plasma techniques of microprofiling of the silicon wafers and wafers with SOI heterostructures were reviewed. The most important method of forming of the bulk micromechanical structures became the liquid chemical etching, which continues to be improved.

However, the mechanism of etching is not clear so far. The forms appearing after the etching of silicon structures cannot be satisfactorily explained on the basis of the known models.

The PCE analysis showed that etching in the highdensity plasma is preferable. The samples with high aspect ratio, selectivity to the mask and minimal disruption of the surface subjected to etching were obtained when using the deep etching.

References

1. **Sokolov L. V.** Sovremennie technologii formirovania prezizionnich mikromechanicheskich struktur integralnich kremnievich sensorov, visokointegrirovannich sensornich — i MEMS — sistem. *Zarubezhnia elektronnia technika*. 2002. N. 2. P. 40–77.

2. Vaganov V. I. Integralnie tenzopreobrazovateli. M.: Energoatomizdat. 1983, P. 64-75.

3. Sokolov L. V., Archipov S. N., Chkolnikov V. M. Issledovanie mechanizma glubinnogo anizotropnogo chimicheskogo travlenia pri formirovanii obymnich mikromechanicheskich struktur v kremnii (100). *Mikroelektronika*. 2003. V. 32, N. 3. P. 194–202. 4. Sokolov L. V., Parfenov N. M. Technologichskie osobennosti formirovania trechmernich MEMS. *Nano- i mikrosistemnya technika*. 2011. N. 11. P. 19–26.

5. Scroder H. and Obermeier E. A new model for Si (100) convex corner undercuting in anisotropic KOH etching. *Journal of Micromechanics and Microengineering*. 2000. V. 10, N. 2. P. 163–170.

6. Tian W. C., Weigold J. W., Pang S. W. Comparison of Cl₂ and F based dry etching for high aspect ratio Si microstructures etched with an inductively coupled plasma source. *Journal of Vacuum Science Technology*. 2000. V. 18, N. 4. P. 1890–1896.

7. Kozin S. A., Chistyakova T. G., Zelenzov Y. F. Razmernoe travlenie kremnia pri izgotovlenii integralnich chuvstvitelnich elementov preobrazovateley mechanicheskich velichin. *Pribori i sistemi upravlenia.* 1990. N. 10. P. 42–43.

8. **Ivachenko E. I., Zvetkov Y. B.** Issledovanie prozessa elektrochimicheskogo anizotropnogo travlenia. *Izvestia vuzov. Elektronika*. 2000. N. 1. P. 59–61.

9. Luchinin V. V., Savenko A. Y. Technologia lokalnogo prezizionnogo travlenia fokusirovannim ionnim puchkom. *Vaku-umnya technika i technologia*. 2008. V. 16, N. 3. P. 191–195.

10. Lee Y. D., Chang H. Y., Chang C. S. Si etching rate calculation for low pressure high density plasma source using Cl_2 gas. *Vacuum Science Technology*. 2000. V. 18, N. 5. P. 224–229.

11. **Poltavzev Y. G., Knyazev A. S.** *Technologia obrabotki poverchnostei v mikroelektronike*. Kiev: Technika. 1990. 200 p.

12. Sichinski E. V. Osobennosti glubokogo travlenia kremnia cherez dielektricheskuy masku v reaktore transformatorno-svyazannoy plazmi. *Izvestia vuzov. Elektronika*. 2003. N. 1. P. 93–94.

13. **Paranjape M., Pandy A., Brida S., Zen M.** Dual-doped TMAN Silicon etchaf for microelectromechanical structures and systems applications. *Journal of Vacuum Science Technology.* 2000. V. 18, N. 3. P. 738–742.

14. **Travlenie** poluprovodnikov (sbornik statiy): Per. s angl. S. N. Gorina. M.: Mir, 1965. 150 p.

15. Conway E. M. and Curmane V. J. Effect of chemical pretreatments on the etcmg process of p(100) Si in tetramethyl ammonium hydroxide. *Journal of Micromechanics and Microengineering.* 2001. V. 11, N. 3. P. 245–256.

16. Sossna E., Gegen A., Rangelov I. W. Mechanical, geometrical and electrical characterization of silicon membranes for open stencil masks. *Journal of Vacuum Science Tchmology. B.* 2001. V. 18, N. 6. P. 2265–2270.

17. **Dziuban J., Gorecka-Drzada A.** Mold-tipe Field-emission array fabrication by the use of fast silicon etching. *Journal of Vacuum Science Technology*. 2001. V. 19, N. 3. P. 897–899.

18. Dachend Zhang, Li Zhihong, Li Ting, Wu Guoying. A novel isolation technology in bulk micromachining using deep reactive ion etching and polysicon refill. *Journal of Micromechanics and Microengineering*. 2001. V. 11, N. 1. P. 13–19.

19. Ayon A. A., Bayt R. L., Breuer K. S. Deep reactive ion etching: a promining technology for micro- and nanosattellites. *Smart materials and structures*. 2001. V. 10, N. 6. P. 1135–1144.

20. Blauw M. A., Zijlstra T., Bakker R. A., Drift E. Kinetics and crystal orientation dependence in high aspect ratio silicon dry etching. *Journal of Vacuum Science Technology*. A. 2000. V. 18, N. 6. P. 3453–3461.

21. Danksher W. J., Clemens S. B., Resnik D. J. Modeling and developmentof a deep silicon etch process for 200 mm electron progection litography mask fabrication. *Journal of Vacuum Science Technology*. 2001. V. 19, N. 6. P. 2921–2925.

22. Blauw M. A., Zijlstra T., Drift E. Balancing the etching and passivation in timemultiplexed deep dry etching of silicon. Journal of Vacuum Science Technology. B. 2001. V. 19, N. 6. P. 2930–2934.

23. Weston D. F., Smecal T., Khine D. B. Fabrikation of microfluidie devices in silicon and plastic using plasina etching. *Journal of Vacuum Science Technology.* B. 2001. V. 19, N. 6. P. 2846–2851.

Д. А. Абдуллаев, аспирант, e-mail: abdullaev@mirea.ru, **Е. Н. Зубкова**, студент, **К. А. Воротилов**, д-р техн. наук, проф., e-mail: vorotilov@mirea.ru, Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и автоматики

РЕАКТИВНО-ИОННОЕ ТРАВЛЕНИЕ ПЛЕНОК ЦИРКОНАТА-ТИТАНАТА СВИНЦА (ОБЗОР)

Поступила в редакцию 14.09.2014

Рассмотрены вопросы реактивно-ионного травления пленок цирконата-титаната свинца (ЦТС) в процессах создания интегрированных сегнетоэлектрических устройств, в том числе пьезоэлектрических МЭМС-устройств.

Ключевые слова: активные диэлектрики, сегнетоэлектрики, микроэлектроника, цирконат-титанат свинца, реактивно-ионное травление

Введение

Благодаря нелинейным физическим свойствам сегнетоэлектрические материалы получили широкое распространение в электронике [1, 2]. Переключение вектора спонтанной поляризации внешним электрическим полем используется для создания энергонезависимых высокоскоростных сегнетоэлектрических запоминающих устройств (СЗУ). Высокая диэлектрическая проницаемость сегнетоэлектриков позволяет рассматривать их в качестве кандидата для решения проблемы диэлектрических материалов с высокой диэлектрической проницаемостью (high-k dielectrics), прежде всего при создании конденсаторных элементов запоминающих устройств с произвольной выборкой и интегральных схем (ИС) сверхвысокочастотного диапазона, а также подзатворных диэлектриков транзисторных элементов ИС. Пиро- и пьезоэлектрическая активность сегнетоэлектриков используется в конструкциях микроэлектромеханических систем (МЭМС), в том числе неохлаждаемых матричных приемников ИК-излучения. Нелинейные оптические свойства сегнетоэлектриков вызывают интерес разработчиков электрооптических устройств обработки и записи информации.

Одним из наиболее востребованных сегнетоэлектрических материалов является цирконат-титаната свинца, обладающий высокими электрофизическими параметрами [1]. Пленки ЦТС могут быть сформированы золь-гель-методом или методом химического осаждения из газовой фазы.

Интеграция пленок ЦТС в кремниевую технологию остается на настоящий момент одной из важнейших задач полупроводниковой индустрии. Решение данной задачи во многом зависит от успешного решения проблем анизотропного, высокоселективного травления при создания структур субмикрометрового размера [3]. В данном обзоре рассмотрены основные методы травления пленок ЦТС.

Травление пленок ЦТС

Существуют два основных метода травления пленок ЦТС — жидкостное и сухое, или вакуумное, травление. Жидкостное травление — экономичный метод, имеющий высокую селективность, применение его оправдано при относительно больших размерах элементов, однако изотропность травления, неравномерность, низкая воспроизводимость сильно снижают его эффективность. С точки зрения кинетики протекающих реакций структуру перовскита можно рассматривать как смесь простых оксидов, скорость травления которых оказывается различной. В этой связи процесс травления осуществляется в несколько этапов с использованием смесей реактивов. Следует учитывать также возможную деградацию сегнетоэлектрических параметров при диффузии водорода вглубь пленки [4].

В микроэлектронном производстве вакуумное травление повсеместно заменило жидкостное вследствие высокой анизотропности травления и возможности обеспечить необходимые минимальные топологические размеры [5]. Для травления пленок ЦТС в различных работах использовали следующие газы и их смеси: Cl₂, BCl₃, HBr, CF₄, СНF₃, C₂F₆, C₄F₈, SF₆, Ar, O₂ [3-4, 6-13]. Одной из наиболее часто применяемых при сухом травлении является галогеновая, фторная или хлорная плазма. При использовании плазмы на основе фтора достигается высокая селективность травления по отношению к металлическим маскам, однако на поверхности образца возможно образование полимерной пленки. При использовании плазмы на основе хлора образец остается чистым, но селективность травления резко снижается [6]. В случае применения неметаллических масок предпочтительней использовать плазму на основе фтоpa [6].

Скорость вакуумного травления в первую очередь зависит от летучести продуктов реакции. Так, при вакуумном травлении в хлорной плазме наблюдается более высокая скорость удаления вещества, чем во фторной. Это объясняется более высокой летучестью продуктов реакции ЦТС в хлорной плазме (PbCl₂, PbCl₄, ZrCl₄, TiCl₄) (табл. 1) [7]. Так, при травлении в плазме Cl₂/Ar достигнута скорость травления 350 нм/мин, а в плазме SF₆/Ar — 190 нм/мин [7].

В большинстве работ по вакуумному травлению пленок ЦТС использовали установки реактивноионного травления с генератором индуктивно связанной плазмы (ИСП, *анг.* ICP). Использование данного источника плазмы обусловлено получением плазмы высокой плотности, стабильности, а также возможностью достижения высокой скорости и равномерности травления материалов. Некоторые примеры достигнутых максимальных скоростей травления пленок ЦТС в установках реактивно-ионного травления с различными параметрами приведены в табл. 2.

Скорость вакуумного травления любого материала сильно зависит от мощности генератора, давления в реакционной камере, травящей смеси газов и добавок к ней.

В установках реактивно-ионного травления обычно используют два типа генератора: высоко-

частотный и ИСП генератор. Увеличение мощности ИСП генератора повышает степень ионизации газа, плотность плазмы и концентрацию химически активных частиц. При увеличении мощности высокочастотного генератора возрастает средняя энергия частиц, значительный вклад в процесс удаления материала начинает вносить физическое распыление образца, а не химическая реакция [14]. С увеличением мощности высокочастотного генератора средняя скорость вакуумного травления пленок ЦТС повышается [3, 7, 13].

Повышение мощности, помимо увеличения степени ионизации, приводит к увеличению плотности свободных радикалов в плазме. В результате снижения давления, частоты электрического поля и увеличения мощности может быть достигнута более высокая степень анизотропности травления [15].

Влияние изменения мощности генераторов на скорость сухого травления пленок ЦТС в газовых смесях Cl_2/Ar , BCl_3/Ar , SF_6/Ar и CF_4/Ar исследовано в работе [7]. Показано, что повышение мощности высокочастотного генератора, как правило, приводит к увеличению скорости травления для всех травящих смесей. Это связано с возрастанием концентрации и средней энергии химически ак-

Таблица 1 (Table 1)

Температура кипения продуктов реакции травления ЦТС в хлорной и фторной плазмах [7] The boiling point of the reaction products at LZT etching in chlorine and fluorine plasma [7]

| Продукт реакции Reaction product | Температура кипения, °C Boiling point, °C | Продукт реакции Reaction product | Температура кипения, °C Boiling point, °C | Продукт реакции Reaction product | Температура кипения, °C Boiling point, °C |
|-------------------------------------|---|--|---|--|---|
| PbCl ₂ | 951 | ZrCl ₂ | 1292 | TiCl ₂ | 1500 |
| PbCl ₄ | 50 | ZrCl ₄ | 331 | TiCl ₄ | 136,5 |
| PbF ₄ | 1293 | ZrF ₄ | 931 | TiF ₄ | 1400 |

Таблица 2 (Table 2)

Скорости вакуумного травления пленок ЦТС в установках реактивно-ионного травления с различными параметрами процесса [6, 7, 9, 10] Speeds of the vacuum etching of LZT films in the installations of reactive ion etching with different parameters of the process [6, 7, 9, 10]

| Травящая смесь | Расход, см ³ /мин | Давление, мТорр | Мощность ИСП генератора, Вт | Мощность высокочастотного генератора, Вт | Скорость травления, нм/мин |
|---|---------------------------------|-----------------|--------------------------------|--|-------------------------------|
| Etching mixture | Flow rate, cm ³ /min | Pressure, mTorr | ICP generator power, W | Power of high- frequency generator, W | Etching rate, nm/min |
| SF ₆ | 2 | 15 | 400 | _ | 20 |
| CHF ₃ /Ar:70/30 | 30 | 15 | 150 | _ | 2,5 |
| CHF ₃ | 30 | 10 | 150 | _ | 5 |
| Cl ₂ /Ar:70/30 | 15 | 2 | 900 | 250 | 350 |
| BCl ₃ /Ar: 70/30 | 15 | 2 | 750 | 250 | 160 |
| SF ₆ /Ar: 70/30 | 15 | 2 | 750 | 400 | 190 |
| CF ₄ /Ar: 70/30 | 15 | 2 | 750 | 400 | 170 |
| $(CF_4 + Cl_2)/Ar:70/30$ | 20 | 15 | 700 | — | 145 |
| $(CF_4 + Cl_2)/O_2:90/10$ | 20 | 15 | 700 | — | 110 |
| Cl ₂ /Ar:40/60 | — | 5 | 600 | — | 120 |
| C ₂ F ₆ /Ar:20/80 | — | 5 | 600 | — | 100 |
| $(Cl_2 + C_2F_6)/Ar:40/60$ | — | 5 | 600 | — | 135 |
| HBr/Ar:40/60 | — | 5 | 600 | — | 95 |
| | | | | | 1 |

20 ·

тивных частиц. Однако при изменении мощности ИСП генератора наблюдается иная закономерность. При травлении ЦТС в хлорной плазме с повышением мощности высокочастотного генератора средняя скорость травления увеличивается, а при травлении во фторной плазме сначала наблюдается рост скорости травления, а затем происходит ее спад. Данный эффект может быть связан с чрезмерным увеличением концентрации химически активных частиц, которые начинают взаимодействовать друг с другом, снижая вероятность протекания химической реакции с образцом.

Зачастую для стабильного горения плазмы и увеличения составляющей ионной бомбардировки при травлении в реакционную смесь газов добавляют примесные, чаще всего инертные газы, например аргон (Ar) или, в отдельных случаях, кислород (O_2) , что приводит к существенному изменению скорости, анизотропности и селективности травления [5]. При увеличении концентрации инертных газов возрастает вклад ионного воздействия на образец. Под действием ионной бомбардировки происходят диссоциация адсорбированных молекул рабочих газов, увеличивается скорость десорбции продуктов травления, происходит физическое распыление нелетучих и малолетучих продуктов травления, образуются новые активные центры взаимодействия на поверхности, что приводит к увеличению анизотропности и снижению селективности травления [15].

Влияние концентрации примесных газов в реакционной смеси на скорость травления исследовано в работах [7, 9, 10]. Добавка примесных газов (Ar, O_2) может как увеличить среднюю скорость травления материала, так и уменьшить ее. Это связано с долей вклада физического распыления в общем процессе вакуумного травления. Так, например, при увеличении концентрации Ar в реакцион-

Таблица 3 (*Table 3*) Доля примесных газов в травящей смеси [7, 9, 10] при максимальной скорости травления ЦТС

The maximum etching rate of LZT films with different proportion of impurity gases in the etching mixture [7, 9, 10]

| Травящая смесь газов <i>The etching gas</i> <i>mixture</i> | Примесь Admixture | Доля примеси, % Fraction of impurities,% |
|--|--|---|
| $\begin{array}{c} Cl_2 \\ BCl_3 \\ HBr \\ SF_6 \\ CF_4 \\ C_2F_6 \\ Cl_2/C_2F_6 \\ Cl_2/CF_4 \\ Cl_2/CF_4 \end{array}$ | Ar Ar Ar Ar Ar Ar Ar Ar O ₂ | 40 40 35 15 20 40 30 10 |



Рис. 1. РЭМ-изображение пленки ЦТС после травления с нижним и верхним платиновыми электродами [4] Fig. 1. SEM image of the LZT film after etching with lower and upper platinum electrode [4]

ной смеси газов сначала происходит рост скорости травления, связанный с передачей части энергии иона аргона образцу при взаимодействии с поверхностью и увеличением вследствие этого вероятности протекания химической реакции с химически активными частицами [9]. При дальнейшем увеличении концентрации примесного газа наблюдается спад скорости травления, связанный с преобладанием физического распыления материала над химическим удалением. Размер добавки примесного газа для каждой смеси и параметров сухого травления подбирают экспериментально в зависимости от желаемой скорости и селективности травления. В табл. 3 приведены значения доли примесных газов, при которых наблюдается максимальная скорость травления пленок ЦТС.

Одним из важнейших этапов формирования микроструктуры является травление материала через маску. При формировании микро- и наноразмерных структур важнейшим параметром сухого травления является показатель селективности травления материала образца к материалу маски.

При низкой селективности возможны ситуации, в которых маска уже будет удалена, а структура еще не будет сформирована. Для травления структур на пленках ЦТС можно использовать фоторезист, но чаще всего используют металлические маски, в том числе никелевые (Ni) и платиновые (Pt), которые впоследствии могут быть использованы в качестве верхнего электрода (рис. 1) [4, 6, 7, 9, 10, 13].

Селективность травления пленки ЦТС к фоторезисту и платине в различных смесях газов была исследована в работах [4, 7, 9]. При выборе материала маски в первую очередь необходимо ориентироваться на используемую травящую смесь



Рис. 2. ЦТС структуры, полученные методом РИТ [10, 13, 17, 18] *Fig. 2. LZT of a structure, obtained by the reactive-ion etching [10, 13, 17, 18]*

газов. Так, при использовании фторной плазмы лучше применять металлические маски, а при использовании хлорной плазмы — органические (фоторезист) [6].

Выбор примесного газа оказывает существенное влияние на селективность травления. В работе [9] авторы исследовали влияние добавок Ar и O₂ и их концентрации на селективность травления ЦТС к платиновой маске в плазме смеси газов Cl₂/CF₄. Установлено, что добавка О2, в отличие от Ar, положительно влияет на селективность травления, что связано с увеличением концентрации радикалов хлора и фтора, при этом максимальное значение селективности наблюдается при доле О2 10...20 % [9]. Подобный эффект, но в меньшей степени, наблюдается и при добавке Ar к реакционной смеси, при этом максимум селективности достигается при доле 10 % [9]. В работе [7] изучено влияние мощности ИСП генератора на селективность травления ЦТС к Pt в плазме газов Cl₂/Ar и BCl₃/Ar. По результатам экспериментов авторы пришли к выводу, что скорость травления Pt, в отличие от ЦТС, незначительно зависит от мощности ИСП генератора, поэтому при высоких мощностях (750...1000 Вт) наблюдается наибольшее значение селективности. Максимум селективности (~4,5) достигается в плазме Cl₂/Ar при мощности ИСП генератора 900 Вт, а для плазмы BCl₃/Ar при мощности 750 Вт селективность равна ~2,2 [7]. При травлении во фторной плазме максимально достигнутое значение селективности ЦТС к Pt равно ~2, что связано с высокой летучестью продуктов реакции PtF_x (температура кипения PtF₆ составляет 69,1 °C) [7].

Для формирования МЭМС структур необходимо применять высокоаспектное травление, при котором грани структуры имеют близкий к вертикальному профиль. Высокоаспектное травление возможно реализовать только в установках вакуумного травления с источниками плазмы высокой плотности, например в установках реактивноионного травления с ИСП источником [6, 13, 16].

Высокоаспектное травление пленок ЦТС было изучено в работе [16]. Результатом работы стало достижение аспектного соотношения 5:1 при ско-

рости травления ЦТС 320...420 нм/мин. Травление проводили в плазме SF₆/Ar с расходом газов 5/50 см³/мин, при мощности ИСП генератора 2000 Вт и мощности высокочастотного генератора 475 Вт. В данной работе была использована жесткая маска из никеля толщиной до 5 мкм. При использовании данной газовой смеси удаление вещества происходит, в первую очередь, за счет физического распыления ионами Ar, при этом SF_6 обеспечивает вертикальный профиль травления за счет образования защитного полимерного слоя на гранях, препятствующего их растравливанию [16]. Помимо этого, высокие значения мощностей генераторов обеспечивают преимущественно вертикальное травление с высоким показателем анизотропности процесса [15].

Примеры ЦТС структур, полученных путем РИТ, приведены на рис. 2.

На рис. 2 приведены изображения вытравленных в пленке ЦТС пьедесталов с размерами 1×1 мкм (рис. 2, *a*), а также со сложным профилем (рис. 2, *b*). На рис. 2, *c*, представлено изображение линейных структур, полученных методом РИТ в плазме Cl₂/Ar. Изображение кантилевера на основе пленки ЦТС показано на рис. 2, *d*. Данные примеры демонстрируют возможность создания МЭМС на основе пленок ЦТС.

Заключение

Использование установок реактивно-ионного травления с генератором индуктивно связанной плазмы обеспечивает высокую скорость и равномерность травления пленок ЦТС.

Повышение мощности ИСП генератора увеличивает степень ионизации газа, повышает плотность плазмы и концентрацию химически активных частиц, в то время как при увеличении мощности высокочастотного генератора возрастает средняя энергия частиц и значительный вклад начинает вносить физическое распыление образца. С повышением мощности высокочастотного генератора средняя скорость вакуумного травления и степень анизотропности травления пленок ЦТС увеличиваются.

При повышении концентрации инертных газов возрастает вклад ионного воздействия на образец, что приводит к увеличению анизотропности и снижению селективности травления.

При использовании фторной плазмы целесообразно применять металлические маски, а при использовании хлорной — фоторезист.

В настоящее время показана возможность реактивно-ионного травления в SF_6/Ar смеси структур с аспектным соотношением 5:1 при скорости травления ЦТС до ~400 нм/мин. Высокая анизотроп-

ность травления достигается за счет образования защитного полимерного слоя на боковых стенках вскрываемого окна.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России.

Список литературы

1. Воротилов К. А., Мухортов В. М., Сигов А. С. Интегрированные сегнетоэлектрические устройства / Под ред. А. С. Сигова. М.: Энергоатомиздат, 2011. 175 с.

2. Воротилов К. А., Сигов А. С. Сегнетоэлектрические запоминающие устройства // Физика твердого тела. 2012. Т. 54, вып. 5. С. 843—848.

3. Eugene Z. Surface analysis of reactive ion etched PZT thin films in SF_6 plasma // U. S. army research laboratory, 2007. 10 p.

4. Lu J., Zhang Y., Ikehara T., Itoh T., Maeda R., Mihara T. Inductively coupled plasma reactive ion etching of lead zircconate titanate thin films for MEMS application // IEEJ Transactions on Sensors and Micromachines. 2009. V. 129, N. 4. P. 105–109.

5. **Киреев В. Ю., Данилин Б. С., Кузнецов В. И.** Плазмохимическое и ионно-химическое травление микроструктур. М.: Радио и связь, 1983. 120 с.

6. **Sivapurapu A.** Piezoelectrically-transduced silicon micromechanical resonators // A Thesis Submitted to the Faculty of Drexel University. 2005. 122 p.

7. Park J. C., Hwang S., Kim J.-M., Kim J. K., Yun Y.-H., Shim K. B. Comparison of chlorine- and fluorine-based inductively coupled plasmas for the dry etching of PZT films // Journal of Ceramic Processing Research. 2009. V. 10, N. 5. P. 700–704.

Lee J. K., Chung I. Characterization of dry etching damaged layer in Pt/Pb(Zr_{0,53}Ti_{0,47})O₃/Pt ferroelectric capacitor // Applied Physics Letters. 1999. V. 75, N. 3. P. 334.
 Kang M.-G., Kim K.-T., Kim D.-P., Kim C.-I. Reduction

9. Kang M.-G., Kim K.-T., Kim D.-P., Kim C.-I. Reduction of dry etching damage to PZT films etched with a Cl-based plasma and the recovery behavior // Journal of the Korean Physical Society. 2002. V. 41, N. 4. P. 445–450.

Society. 2002. V. 41, N. 4. P. 445–450. 10. **Chung C. W., Byun Y. H., Kim H. I.** Inductively coupled plasma etching of Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ thin films in Cl₂/C₂F₆ and HBr plasmas // Korean Journal of Chemistry Engineering. 2002.V. 19, N. 3. P. 524–529.

11. Kokaze Y., Kimura I., Jimbo T., Endo M., Ueda M., Suu K. Development of deposition and etching technologies for piezoelectric elements for ferroelectric MEMS // Ulvac Technical Journal (English). 2007. N. 66E. P. 13–20.

12. Agnus J., Ivan I. A., Queste S. Dry etching of single crystal PMN-PT piezoelectric material // Proc. of 24th Conference on Micro Electro Mechanical Systems, MEMS, 11, 2011. 4 p.

13. **Shen Z.** Synthesis, fabrication and characterization of self-exciting, self-sensing PZT/SiO₂ piezoelectric micro-cantilever sensors// A Thesis Submitted to the Faculty of Drexel University, 2006. 246 p.

14. Абдуллаев Д. А., Кельм Е. А., Зайцев А. А. Селективное плазмохимическое травление нитрида кремния относительно оксида кремния // Нано- и микросистемная техника. 2014. № 2. С. 17—19.

15. Гальперин В. А., Данилкин Е. В., Молчанов А. Процессы плазменного травления в микро- и нанотехнологиях. М.: Бином, 2014. 283 с.

16. **Subasinghe S. S., Goyal A., Tadigadapa S. A.** High aspect ratio plasma etching of bulk lead zirconate titanate // Microma-chining and Microfabrication Process Technology XI. 2006. 9 p.

17. Qifa Zhou, Dawei Wu, Changgeng Liu, Benpeng Zhu, Djuth F., Shung K. K. Micro-machined high-frequency (80 MHz) PZT thick film linear arrays // IEEE Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control. 2010. V. 57, N. 10. P. 2213–2220.

18. http://www.oxford-instruments.com/products/etchingdeposition-and-growth/processes/etching-processes/dielectrics/ pzt-etch D. A. Abdullaev, Postgraduate Student, e-mail: abdullaev@mirea.ru, E. N. Zubkova, Student,
K. A. Vorotilov, Professor
Moscow State Technical University of Radioengineering, Electronics and Automation

Reactive-Ion Etching of Lead Zirconate-Titanate Films

The topic of this work is reactive-ion etching (RIE) of the lead zirconate-titanate (PZT) films for integrated ferroelectric devices, including piezoelectric MEMS.

Keywords: active dielectrics, ferroelectrics, microelectronics, lead zirconate-titanate (PZT), reactive-ion etching (RIE)

Introduction

The ferroelectric materials are widely distributed in electronics due to its nonlinear physical properties [1, 2]. Switching of the spontaneous polarization vector by the external electric field is used to create high-speed nonvolatile ferroelectric memory devices (FMD). High dielectric capacity allows to consider them as a candidate to solve the problem of dielectric materials primarily in creation of the elements of memory devices with random access and integrated circuits (IC) of the microwave range, the gate dielectrics of the IC's transistor elements. Pyroelectric and piezoelectric activity of ferroelectrics is used in microelectromechanical systems (MEMS), including uncooled matrix IR receivers. Nonlinear optical properties of ferroelectrics are of interest of the developers of electrooptical devices for data processing and recording.

One of the most popular ferroelectric material is lead zirconate-titanate possessing high electrophysical parameters [1]. Films of lead zirconate-titanate (LZT) can be formed by a sol-gel method or by a chemical vapor deposition. Integration of lead zirconate-titanate films into the silicon technology remains one of the most important tasks of the semiconductor industry. Solution of this problem largely depends on the successful solution of problems of an anisotropic, highly selective etching at creation of the structures of submicron size [3]. This review covers the basic techniques of lead zirconate-titanate films etching.

Etching of lead zirconate-titanate films

There are two main methods for etching of LZT films are liquid and dry etching or vacuum etching. Wet etching is cost effective, possess high selectivity. Its use is justified at the relatively large size of elements, but the isotropy of etching, unevenness, low reproducibility greatly reduce its efficiency. From the standpoint of kinetic of the reactions, the structure of perovskite can be regarded as a mixture of ordinary oxides, the etching rate of which can be different. In this regard, the etching is performed in several stages using mixtures of reagents. The possible degradation of the ferroelectric parameters at hydrogen diffusion in depth of the film should also be taken into the account [4].

In microelectronic manufacture, the vacuum etching replaced liquid etching due to the high anisotropism of etching and ability to provide the necessary minimal topological dimensions [5]. The following gases and their mixtures were used for etching of LZT films: Cl₂, BCl₃, HBr, CF₄, CHF₃, C₂F₆, C₄F₈, SF₆, Ar, O₂ [3–4, 6–13]. One of the mixtures most frequently used in the dry etching is halogen, fluorine or chlorous plasma. When using a fluorine-based plasma, a high etch selectivity is achieved with respect to the metal mask, but a polymeric film can be formed on the sample's surface. When using a chlorine-based plasma, a sample remains clean, but the selectivity of the etching sharply reduces [6]. A fluorine-based plasma is preferable to use in the case of use of the non-metallic masks [6].

Speed of vacuum etching depends on the volatility of reaction products. Thus, the higher material removal rate is observed at the vacuum etching in the chlorine plasma, than in the fluorine plasma. This is caused by the higher volatility of LZT reaction products (PbCl₂, PbCl₄, ZrCl₄, TiCl₄) (table 1) [7]. Since during etching in plasma Cl₂/Ar, the reached etching rate was 350 nm/min, and in the plasma SF₆/Ar the reached etching rate was 190 nm/min [7].

The installation of reactive-ion etching with inductively coupled plasma generator (ICP) was used in most of the works on vacuum etching of LZT films. Use of this source is caused by obtaining of the plasma with high density, stability, and ability to achieve high speed and uniformity of the material etching. Some examples of the maximum rates of etching of LZT films in installations of reactive-ion etching with different parameters are shown in table 2.

The speed of vacuum etching of any material depends on the power of the generator, pressure in the reaction chamber, etching gas mixture and additives thereto. The installations of reactive-ion etching typically use two generators: a high frequency generator and ICP generator. Increase of the power of the ICP generator increases the gas ionization, density of the plasma and concentration of the chemically active particles. Increase of the power of the high frequency generator increases the average energy of the particles, the physical sputtering of the sample begins to make a significant contribution into removal of the material, but not a chemical reaction [14]. Increase of the power of the high frequency generator increases the average speed of vacuum etching of LZT films [3, 7, 13].

Increase of power, in addition to increase of the degree of ionization also increases the density of free radicals in the plasma. The higher degree of anisotropic etching can be achieved as a result of pressure reduction, reduction of the rates of the electric field and increase of power [15].

Affection of changes in the generators' power on dry etching rate of LZT films in mixtures of Cl₂/Ar, BCl₃/Ar, SF₆/Ar and CF₄/Ar was studied in [7]. It has been shown that an increase of the power of the highfrequency generator, generally leads to an increase of the etching rate of all etching mixtures. This is caused by increase in the concentrations and average energy of the chemically active particles. However, the different pattern is observed, when changing the power of ICP generator. The average etching rate increases at etching of the LZT films in chlorine plasma with increasing power of high-frequency generator. At the etching in fluorine plasma, the increase in etching rate is firstly observed, and then the decrease in etching rate occurs. This effect may be caused by excessive increase in the concentration of chemically active particles, which begin to interact with each other, reducing the possibility of chemical reaction with the sample.

Often, argon (Ar) or, in some cases, oxygen (O_2) are added in the gas mixture for stable plasma combustion and increasing of the ion bombardment component. It leads to a substantial change in the rate and selectivity of the anisotropic etching [5]. When the concentration of inert gases increases, the contribution of the ion impact on the sample also increases. Under the effect of ion bombardment, the dissociation of the adsorbed gas molecules occurs, the rate of desorption of the etching products increases, physical sputtering of low-volatile and non-volatile etching products occurs, formation of new active sites of interaction on the surface occurs, which leads to an increase and decrease of the anisotropic selectivity [15].

Influence of concentration of the impurity gases on the etching rate was studied in [7, 9, 10]. Addition of Ar and O_2 gases can both increases the average etching rate of the material and reduces it. This is caused by the contribution of the physical sputtering into the overall vacuum etching. Thus, when the concentration of Ar in the reaction gas mixture increases, first the etching rate increase occurs associated with the transmission of the part of the energy of the argon's ion to the sample at the interaction with the surface and increased probability of chemical reaction with chemically active particles [9]. At further increase in the concentration of the impurity gas, the decrease of the etching rate is observed associated with a predominance of physical sputtering of material on chemical removal. The size of the additive of the impurity gas for each mixture and the parameters of the dry etching are selected experimentally depending on the desired etching rate and selectivity. Table 3 shows the values of the proportion of impurity gases in which the maximum etching rate of LZT films is observed.

One of the most important stages of formation of the microstructure of the material is etching through the mask. The ratio of the selectivity of dry etching of the sample material to the material of the mask is the most important parameter in formation of the micro- and nanoscale structures. At the low selectivity, the situations may occur in which the mask is already removed, but the structure is not yet formed. The photoresist can be used for etching of the patterns on LZT films. Again, the metal mask is usually used, including nickel and platinum, which can then be used as an upper electrode (fig. 1) [4, 6, 7, 9, 10, 13].

The selectivity of etching of the LZT film to the photoresist and platinum in various gas mixtures was studied in [4, 7, 9]. When choosing a mask material, firstly you must take into the account the used etching gas mixture. In such a way, the metal masks are better to use for fluorine plasma, and the organic mask (photoresist) are better to use for chlorine plasma [6].

The choice of the impurity gas has significant influence on the selectivity of the etching. In [9], the authors have investigated the effect of Ar and O2 and their concentration on the selectivity of etching of the LZT films to the platinum mask in plasma mixture of Cl_2/CF_4 . Addition of O_2 , unlike to Ar, positively affects on the selectivity of the etching, that is associated with increasing of concentrations of chlorine and fluorine radicals. The maximum selectivity is observed in the O₂ share of 10–20 % [9]. A similar effect, but in a less degree is observed with the addition of Ar to the reaction mixture. The maximum selectivity was achieved with a share of 10 % [9]. The affection of ICP power generator on the etching selectivity of LZT to Pt in the plasma of the gases Cl_2/Ar and BCl_3/Ar was studied in [7]. The authors concluded, that the Pt rate of etching, unlike to LZT films, slightly depends on the power of the ICP generator, therefore at the high power (750–1000 W) the highest selectivity value is observed. The maximum selectivity rate (about 4,5) is achieved in the plasma Cl_2/Ar at the power of the ICP generator of 900 watts and for the plasma BCl₃/Ar at the power of the ICP generator of 750 W the selectivity is about 2,2 [7]. At etching in the fluorine plasma, the highest achieved selectivity of LZT to Pt was about 2, which is caused by the high volatility of PtFx reaction products (boiling point of PtF_6 is 69,1 °C) [7].

To form the MEMS structures, it is necessary to use the high aspect etching, in which the structure's edges have a profile close to the vertical. The high aspect etching can be realized only in conditions of the vacu-

um etching with the high-density plasma sources, e. g., in installations of reactive ion etching with ICP source [6, 13, 16]. High aspect etching of LZT films was studied in [16]. The achievement of the ratio 5:1 at the LZT etching rate of 320-420 nm/min became the result. The etching was performed in the plasma SF_6/Ar with the gas flow rate of 5/50 cm³/min, ICP generator power of 2000 W and high-frequency generator power of 475 watts. A rigid mask of nickel with the thickness of 5 microns was used in this paper. At the use of this gas mixture, the removal of the substance occurs, primarily, by physical sputtering of Ar ions. Thus, SF₆ provides the vertical etching profile due to formation of the antietching protective polymer layer on the edges [16]. In addition, the high values of power of the generators provide predominantly vertical etching with high anisotropy rate [15].

The examples of obtained LZT structures by reactive-ion etching are shown in fig. 2. Fig. 2, *a* shows an image of the pedestals etched in the LZT film with the size of 1×1 mm and with a complex profile (fig. 2, *b*). Fig. 2, *c*, shows the image of the linear structures obtained by reactive-ion etching in the Cl₂/Ar plasma. The image of the cantilever on the base of LZT film is shown in fig. 2, *d*. These examples demonstrate the possibility of creating of the MEMS based on the LZT films.

Conclusion

Use of the reactive ion etching with the generator of inductively coupled plasma provides high speed and uniformity of etching of LZT films.

Increase of power of the ICP generator increases the degree of ionization of gas, increases the plasma density and concentration of the chemically active particles, whereas increase of power of the high frequency generator increases the average particle energy and the physical sputtering of the sample begins to make a significant contribution to a process. Increase of power of the high frequency generator increases the average speed of the vacuum etching and degree of anisotropy of LZT films etching.

Increase of the concentration of inert gases increases the contribution of the ion impact on the sample, resulting in an increase in anisotropy and reduction in the selectivity of etching.

At the use of the fluorine plasma it is appropriate to apply the metal masks, and at the use of chlorine plasma it is appropriate to apply the photoresist.

The possibility of reactive ion etching of structures with an aspect ratio of 5:1 at the LZT etching rate of about 400 nm/min in the mixture of SF₆/Ar is shown. The high anisotropy of the etching is achieved by formation of a protective polymer layer on the sidewalls of the revealed window.

The work was performed in the framework of the state assignment of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation.

References

1. Vorotilov K. A., Mukhortov V. M., Sigov A. S. Integrated ferroelectric devices // Ed. by A. S. Sigov. M.: Energoatomizdat, 2011. 175 p.

2. Vorotilov K. A., Sigov A. S. Ferroelectric memory. *Physics of the Solid State*. 2012. V. 54, N. 5. P. 894–899.

3. Eugene Z. Surface analysis of reactive ion etched PZT thin films in SF_6 plasma // U. S. army research laboratory, 2007. – 10 p.

4. Lu J., Zhang Y., Ikehara T., Itoh T., Maeda R., Mihara T. Inductively coupled plasma reactive ion etching of lead zircconate titanate thin films for MEMS application. *IEEJ Transactions on Sensors and Micromachines*. 2009. V. 129, N. 4. P. 105–109.

5. Kireev V. U., Danilin B. S., Kuznecov V. I. Plazmohimicheskoe i ionno-himicheskoe travlenie microstructur. M.: Radio i svyaz, 1983. 120 p.

6. **Sivapurapu A.** Piezoelectrically-transduced silicon micromechanical resonators. *A Thesis Submitted to the Faculty of Drexel University*, 2005. 122 p.

7. Park J. C., Hwang S., Kim J.-M., Kim J. K., Yun Y. H., Shim K. B. Comparison of chlorine- and fluorine-based inductively coupled plasmas for the dry etching of PZT films. *Journal* of Ceramic Processing Research. 2009. V. 10, N. 5. P. 700–704.

8. Lee J. K., Chung I. Characterization of dry etching damaged layer in Pt/Pb($Zr_{0.53}Ti_{0.47}$)O₃/Pt ferroelectric capacitor. *Applied Physics Letters*. 1999. V. 75, N. 3. P. 334.

9. Kang M.-G., Kim K.-T., Kim D.-P., Kim C.-I. Reduction of dry etching damage to PZT films etched with a Cl-based plasma and the recovery behavior // Journal of the Korean Physical Society, 2002, Vol. 41, $N \ge 4$. P. 445–450.

10. **Cbung C. W., Byun Y. H., Kim H. I.** Inductively coupled plasma etching of $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ thin films in Cl_2/C_2F_6 and HBr plasmas // Korean Journal of Chemistry Engineering, 2002. Vol. 19, N. 3. P. 524–529.

11. Kokaze Y., Kimura L, Jimbo T., Endo M., Ueda M., Suu K. Development of deposition and etching technologies for piezoelectric elements for ferroelectric MEMS. *Ulvac Technical Journal*. 2007. N. 66E. P. 13–20.

12. **Agnus J., Ivan I. A., Queste S.** Dry etching of single crystal PMN-PT piezoelectric material. *Proc. of 24th Conference on Micro Electro Mechanical Systems*, MEMS'11. 2011. 4 p.

13. Shen Z. Synthesis, fabrication and characterization of self-exciting, self-sensing PZT/SiO₂ piezoelectric micro-cantilever sensors. A Thesis Submitted to the Faculty of Drexel University. 2006. 246 p.

14. Abdullaev D. A., Kelm E. A., Zaitsev A. A. Selective plasmochemical etching of silicon nitride to silicon oxide. *Journal of nano and microsystem technique*. 2014. N. 2. P. 17–19.

15. Galperin V. A., Danilkin E. V., Molchanov A. Processy plazmenogo travleniya v micro- i nanotehnologiyah. M.: Binom, 2014. 283 p.

16. Subasinghe S. S., Goyal A., Tadigadapa S. A. High aspect ratio plasma etching of bulk lead zirconate titanate. *Micromachining and Microfabrication Process Technology XI*, 2006. 9 p.

17. Qifa Zhou, Dawei Wu, Changgeng Liu, Benpeng Zhu, Djuth F., Shung K. K. Micro- machined high-frequency (80 MHz) PZT thick film linear arrays. *IEEE Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control.* 2010. V. 57, N. 10. P. 2213–2220.

18. http://www.oxford-instruments.com/products/etchingdeposition-and-growth/processes/etching-processes/dielectrics/ pzt-etch

УДК 621.315.592

А. П. Сеничкин, канд. техн. наук, зам. директора, **А. С. Бугаев**, зам. зав. лаб., **А. Э. Ячменев**, науч. сотр., e-mail: alex.uhf@yandex.ru Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт сверхвысокочастотной полупроводниковой электроники Российской академии наук, г. Москва

ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РНЕМТ НАНОГЕТЕРОСТРУКТУР С ПРОФИЛЕМ ЛЕГИРОВАНИЯ В ВИДЕ НАНОНИТЕЙ ИЗ АТОМОВ ОЛОВА

Поступила в редакцию 09.10.2014

Описаны изготовленные образцы наногетерострутур типа РНЕМТ, дельта-легированные оловом с профилем легирования в виде нанонитей из атомов олова. На спектрах фотолюминесценции образцов при T = 77 К показаны особенности, возникающие при выборе неоптимальной температуры заращивания δ -слоя, а также проведено сравнение с классической РНЕМТ-структурой, легированной кремнием. Измерены ВАХ структур при температуре 77 К. Предложено объяснение поведения электронного транспорта в сильных полях при пониженной температуре.

Ключевые слова: нанонити, квазиодномерные структуры, фотолюминесценция, анизотропия, вольт-амперная характеристика

Введение

Большинство встречающихся в литературе работ, посвященных изготовлению структур с нанонитями и приборов на их основе, используют либо непланарную технологию с дополнительными операциями, позволяющую получать разупорядоченную систему нанонитей на поверхности подложки [1—4], либо сложную методику получения одномерных систем на специально подготовленных подложках с поверхностью, образованной плоскостями с большими индексами Миллера [5].

В данной работе разработаны и изготовлены наногетероструктуры типа РНЕМТ с высокой подвижностью электронного газа, содержащие квазиодномерные каналы из атомов олова. Преимуществом их является то, что в данных структурах, благодаря относительно простому способу изготовления, одномерные каналы реализуются в едином процессе МЛЭ вместе с остальными эпитаксиальными слоями. К тому же планарная топология структуры позволяет без доработок и изменений запустить ее в существующий отработанный технологический цикл изготовления приборов на подложках GaAs. Проведенное в настоящей работе исследование свойств этих структур с помощью снятия спектров фотолюминесценции и измерения вольт-амперных характеристик при температуре 77 К предшествует изготовлению приборов на основе потенциально перспективного для использования в качестве новой элементной базы для микроэлектроники материала — эпитаксиальной наногетероструктуры типа РНЕМТ с профилем легирования в виде квазиодномерных каналов из атомов олова.

Экспериментальные образцы

Сложность в изготовлении такого рода наноструктур заключается в необходимости тщательно выбирать и контролировать технологические параметры эпитаксиального роста, такие как: температура подложки (может быть различной для каждого технологического слоя); время роста, легирования и/или прерывания и связанные с ним скорости роста; соотношение потоков As/Ga; температура эффузионной ячейки с легирующей примесью. Таким образом, выбор оптимальной программы роста предваряется проведением серии тестовых и калибровочных экспериментов по определению оптимальных температур, толщин, концентрации и времен прерывания роста. Конструкция наногетероструктуры, определенная по результатам предварительных экспериментов и принятая в качестве базовой для дальнейшей оптимизации параметров, показана на рис. 1.

Все образцы выращены методом МЛЭ на установке Riber 32P. Были использованы подложки GaAs диаметром 50,8 мм (2 дюйма) с разориентацией на 0,3° относительно точной ориентации (100). Гладкость поверхности перед высаживанием атомов олова контролировали в реальном времени по интенсивности зеркального рефлекса дифракционной картины от быстрых электронов на отражение. Расчетная скорость роста $V_{\text{GaAs}} = 0,52$ мкм/ч, отношение $P_{\text{As}}/P_{\text{Ga}} \approx 15$ было постоянным для всех экспериментальных серий. Всего проведено че-





Fig. 1. Design of a nanoheterostructure

тыре итерационные серии ростовых процессов, направленных на улучшение электрофизических свойств получаемых наногетероструктур. Отличия в составе эпитаксиальных структур и технологических параметрах сведены в таблицу.

Стандартной считаем температуру подложки, использующуюся для слоев AlGaAs PHEMT-структур, легированных кремнием. Обычно она составляет не менее 580 °С [6]. Под пониженной температурой заращивания подразумевается такая температура подложки, которая обеспечивает минимальную сегрегацию и диффузию в растущие слои атомов олова. Показано, что оптимальной температурой подложки для легирования оловом является $T \approx 500$ °C, при которой атомы олова преимущественно высаживаются вдоль краев террас, что можно наблюдать по расщеплению центрального дифракционного рефлекса, свидетельствующему об образовании дополнительной плоскости дифракции из упорядоченных вдоль краев террас атомов олова [7].

Результаты и обсуждение

Оптические свойства выращенных структур исследовали методом спектроскопии фотолюминесценции при температуре 77 К. Для возбуждения использовался He—Ne лазер с длиной волны 632,8 нм, с выходной мощностью $P \approx 50$ мBт. Регистрация осуществлялась с помощью охлаждаемого ФЭУ-62. Для сканирования применялся монохроматор МДР-23У. Рабочий диапазон ФЭУ 1,2...1,9 эВ позволяет получить информацию о рекомбинации носителей только в квантовой яме In_{0.2}Ga_{0.8}As.

Измеренные спектры фотолюминесценции для изучаемых образцов приведены на рис. 2. Для удобства все кривые приведены в одном масштабе, при этом интенсивность образца № 278 следует умножать на два. На спектре образца № 260 присутствует один слабый пик рекомбинации 1*e*-1*h*, соответствующий разности энергий первых подзон размерного квантования электронов 1*e* и дырок 1*h*, с пологим плечом, не переходящим в видимый пик рекомбинации со второго уровня 2*e*-1*h*, что может говорить о недостаточном уровне легирования.

| Параметр Sample | № 260 | № 261 | № 275 | № 278 |
|--|--|----------------------------------|-------------------------------|--|
| Тип легирующей примеси и концентрация, см ^{-2} The dopant and its concentration, cm ^{-2} | Sn, $N = 1,48 \times 10^{13}$ | Si, $N = 1,48 \times 10^{13}$ | $Sn, N = 1,48 \times 10^{13}$ | $N = 2,96 \times 10^{13}$ |
| Температура заращивания (слои \mathbb{N} 12—14 на рис.1) Overgrowth temperature (layers N. 12-14 in fig. 1) | Оптимальная (пониженная) Optimal (lowered) | Стандартная Standard | Стандартная Standard | Оптимальная (пониженная) Optimal (lowered) |



Рис. 2. Измеренные спектры фотолюминесценции образцов при T = 77 K Fig. 2. The measured photoluminescence spectra of the samples at 77 K

Образец № 261 показывает типичную для классических РНЕМТ-структур, легированных кремнием, картину с двумя пиками от рекомбинации с двух уровней размерного квантования в яме с энергиями 1,26 и 1,34 эВ. Отдельно стоит отметить спектр образца № 275. Он смещен в более высокоэнергетическую область по сравнению с $In_{0.2}Ga_{0.8}As$, его максимум расположен на уровне 1,35 эВ. Поскольку конструкция и состав этой структуры не отличаются от образца № 260, энергетическая диаграмма также должна быть идентичной, чего не наблюдается. Можно сделать вывод, что повышенная температура заращивания оловосодержащих структур, которая применялась в образце № 275, приводит с сегрегации атомов олова в растущие слои из δ-слоя и распределению их по толщине барьерного Al_{0.2}Ga_{0.8}As и контактного n^+ -GaAs слоев. Это, в свою очередь, приводит к обеднению квантовой ямы и возникновению излучательных центров рекомбинации с энергией <1,5 эВ в запрещенной зоне полупроводниковых соединений, закрывающих б-слой. Наибольшую интенсивность имеет спектр образца № 278 с полушириной пика 0,07 эВ и выраженным максимумом от второго уровня квантования 2*e*-1*h*, что свидетельствует о хорошем качестве наногетероструктуры и оптимальном уровне легирования.

Поскольку основным критерием наличия упорядоченных квантовых образований является анизотропия проводимости, которую можно оценить по кривым вольт-амперных характеристик, были проведены измерения ВАХ образца № 260 при комнатной и пониженной температуре. Для получения контактов на подложке с наноструктурой вытравливали мезаизоляцию, оставляя контактные площадки с топологией для проведения измерений в ортогональных направлениях. На площадки наносили контакт из индия, обеспечивающий электрическое соединение игольчатых зондов станции с проводящими слоями. Так как стандартное оборудование, используемое нами, рассчитано на работу только при комнатной температуре, также была изготовлена зондовая станция с креплением образца в специальной ванне, позволяющая снимать ВАХ при T = 77 К. Зондовая станция была подключена к измерителю характеристик полупроводниковых приборов Tektronix 370A Curve Tracer. Измеренные кривые ВАХ представлены на рис. 3.

Хорошо видно, что при комнатной температуре в РНЕМТ-структуре коэффициент анизотропии, определяемый как I_{\parallel}/I_{\perp} , остался близок к двум в сравнении со структурами, в которых нанонити были встроены в кристалл GaAs. Это говорит о со-хранении упорядочения атомов олова в виде квазиодномерных каналов вдоль краев террас вицинальной поверхности.

При температуре 77 К поведение плотности тока принципиально меняется: появляется область с отрицательным дифференциальным сопротивлением (ОДС), обусловленная, по всей видимости, захватом носителей в сильно локализованные состояния под действием тянущего поля и исключением их из участия в процессе электропроводности. Полностью исчезает анизотропия проводимости в ортогональных направлениях, что мы связываем с изменением механизма электропроводности с дрейфовой на прыжковую. Туннелирование между локализованными состояниями в сильных по-



Рис. 3. Кривые ВАХ для образца № 260 при 300 К и 77 К в направлениях параллельно (||) и перпендикулярно (⊥) краям террас вицинальной поверхности (нанонитям)

Fig. 3. CVC for a sample #260 at 300 K and 77 K in the directions parallel (\parallel) and perpendicular (\perp) to the edges of the terraces of the vicinal surface (nanowires)

лях происходит равномерно вдоль краев террас вицинальной поверхности и перпендикулярно им за счет неполной изоляции квазиодномерных каналов проводимости из атомов олова друг от друга и наличию центров проводимости между ними.

Заключение

На вольт-амперных характеристиках образцов РНЕМТ-наногетероструктур, изготовленных методом МЛЭ с профилем легирования в виде нанонитей из атомов олова при комнатной температуре, обнаружена анизотропия проводимости, свидетельствующая об образовании квазиодномерных каналов проводимости в квантовой яме. При T = 77 K анизотропия исчезает, что может быть связано с изменением типа проводимости на прыжковую. Измерены спектры фотолюминесценции исследуемых образцов при T = 77 К. Показаны эффекты, возникающие при неоптимальном выборе условий заращивания высаженных атомов олова: пик фотолюминесценции оказывается смещен в высокоэнергетическую область на 0,06 эВ, что может быть обусловлено сегрегацией атомов олова вследствие повышенной температуры заращивания и распределением их в растущих слоях с образованием уровней излучательной рекомбинации в запрещенной зоне. Также представлен спектр, соответствующий высококачественной РНЕМТ-структуре, но имеющей при этом профиль дельта-легирования в виде нанонитей из атомов олова, что еще раз подтверждает возможность перехода к изготовлению тестовых транзисторов на базе таких структур.

Таким образом, по результатам проведенных измерений можно утверждать, что при подборе соответствующих условий роста метод МЛЭ позволяет получать наногетероструктуры типа PHEMT, имеющие профиль легирования в виде нанонитей и обладающие при этом высокой степенью кристаллического совершенства, что подтверждается фотолюминесцентными исследованиями.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФАНО России в рамках Государственного задания по программе фундаментальных научных исследоданий ОНИТ РАН № 5 "Фундаментальные проблемы физики и технологии эпитаксиальных наноструктур и приборов на их основе" по проекту "Разработка технологии создания на вицинальных подложках арсенида галлия методом молекулярно-пучковой эпитаксии системы проводящих нанонитей, встроенных в кристалл арсенида галлия".

Список литературы

1. Dayeh S., Aplin D., Zhou X., Yu P., Yu E. High Electron Mobility InAs Nanowire Field-Effect Transistors // Small. 2007. V. 3, N. 2. P. 326–332.

2. Nilsson H. A., Deng M. T., Caroff P., Thelander C., Samuelson L., Wernersson L.-E. InSb Nanowire Field-Effect Transistors and Quantum-Dot Devices // IEEE Journal of selected topics in quantum electronics. 2011. V. 17, N. 4. P. 907–914.

3. Thelander C., Froberg L., Rehnstedt C., Samuelson L., Wernersson L.-E. Vertical Enhancement-Mode InAs Nanowire Field-Effect Transistor With 50-nm Wrap Gate // IEEE Electron device letters. 2008. V. 29, N. 3. P. 206–208.

4. Bryllert T., Wernersson L.-E., Lowgren T., Samuelson L. Vertical wrap-gated nanowire transistors // Nanotechnology. 2006. V. 17. P. 227–230.

5. Notzel R., Ploog K. Quantum wires and quantum dots on high-index substrates // Physica E. 8. 2000. P. 117–124.

6. Галиев Г. Б., Васильевский И. С., Климов Е. А., Мокеров В. Г. и др. Влияние температуры роста спейсерного слоя на электрофизические и структурные свойства РНЕМТструктур // Журнал технической физики. 2007. Т. 77, № 4. С. 50—55.

7. Сеничкин А. П., Бугаев А. С., Ячменев А. Э. Изучение декорирования оловом краев террас вицинальной поверхности арсенида галлия методом дифракции быстрых электронов "на отражение" // XIV Национальная конференция по росту кристаллов. Тезисы докладов. Москва, 6—10 декабря 2010 г. Т. 2. С. 110.

A. P. Senichkin, Ph. D., Deputy Director, A. S. Bugayev, Deputy Head of Laboratory,

A. E. Yachmenev, Researcher, email: alex.uhf@vandex.ru

Federal State Budgetary Scientific Institution Institute of Ultrahigh Frequency Semiconductor Electronics, RAS, Moscow

Optical and Electrophysical Properties of PHEMT Nanoheterostructures with Doping Profile in the Form of Sn Nanowires

Samples of PHEMT nanoheterostructures with delta-doping profile in the form of Sn nanowires were produced. Photoluminescence specters of the test samples were analyzed at 77 K. Singularities were shown on PL specters of the test samples at 77 K, which appeared, when not the optimal growth temperature was used after delta-doping, and their properties were compared with a conventional Si-doped PHEMT. The volt-ampere characteristics of the test samples were measured at 77 K. An explanation was offered for the electron transport behavior in strong electric fields at low temperatures.

Keywords: nanowires, quasionedimensional structures, photoluminescence, anisotropy, volt-ampere characteristic

Introduction

Most of the works devoted to manufacture of structures with the nanowires and devices based on them use or not planar technology, which allows to produce a disordered system of nanowires on the substrate surface [1-4], or a complicated procedure for obtaining of one-dimensional systems on special substrates with a surface formed with by the planes with large Miller indices [5].

The nanoheterostructures of PHEMT type with high mobility of electron gas, containing a quasi-onedimensional channels of tin atoms were developed in the course of the works. The advantage of such structures - due to a relatively simple manufacturing method, one-dimensional channels are implemented in a single MLE process with the rest of the epitaxial layers. Planar topology allows to run the full cycle of technological devices on GaAs substrates without modifications and changes in the existing structure. Studied properties of these structures using the measurement of the photoluminescence spectra and the measurement of current-voltage characteristics (CVC) at 77 K precedes fabrication of devices based on epitaxial nanoheterostructure of PHEMT type with a doping profile in the form of quasi one-dimensional channels of tin atoms a potentially promising material for use as a new element base in the microelectronics.

Experimental samples

The difficulty in manufacture of such structures is caused by the need in scrutinous control of the settings of epitaxial growth, such as temperature of the substrate (it may be different for each technological layer); time of growth, doping or interruption and the growth rates related to it; As/Ga flow ratio; temperature of the effusion cell with a dopant. Selection of optimal growth pattern is preceded by a series of test and calibration experiments for determination of the optimal temperatures, thicknesses, densities and growth interruption time. Construction of the nanoheterostructure determined by the results of experiments and adopted as the basis for further optimization of the parameters is given in the figure (fig. 1).

The samples were grown by MLE on installation Riber 32P. The GaAs substrates with a diameter of 2 inches and disorientation of $0,3^{\circ}$ as to the exact orientation (100) were used. The smoothness of the surface before planting of the tin was monitored in real time by the intensity of the specular reflection of the diffraction pattern from high-energy electrons on the reflection. The estimated growth rate $V_{\text{GaAs}} = 0.52 \,\mu\text{m/h}$, $P_{\rm As}/P_{\rm Ga}$ ratio ~15 (consistently for all series). A total of 4 series of iterative growth processes were made, directed to improvement of the electrophysical properties of nanoheterostructures. Differences in the composition of the epitaxial structures and their parameters are summarized in the table.

The temperature of the substrate used for the AlGaAs layers of PHEMT structures doped by silicon is taken as a standard. Usually it is not less than 580 °C [6]. The temperature of the substrate, ensuring minimum segregation and diffusion in the growing layers of tin atoms, is implied as the lowered overgrowth temperature. It is shown that the optimum temperature for doping by tin is Ts ~ 500 °C, at which the tin atoms predominantly planted along the edges of the terraces, which can be observed by the splitting of the central diffraction reflex, indicating about formation of the additional diffraction plane of tin atoms ordered along the edges of the terraces [7].

Results and discussion

The optical pr6perties of these structures were investigated by photoluminescence spectroscopy at 77 K. He-Ne laser with a wavelength of 632,8 nm with output power *P* of ~50 mW was used for the excitation. The registration was carried out by using of a cooled FEU-62. Monochromator MDR-23U was used for scanning. The FEU operating range of 1,2–1,9 eV provides information on carrier recombination in the quantum well only $In_{0.2}Ga_{0.8}As$.

The photoluminescence spectra of the studied samples are shown in fig. 2. For convenience, all curves are shown at the same scale, at that the intensity of the sample N 278 to be multiplied by two. The spectrum of the sample N 260 has one weak recombination peak of 1e-1h with a flat shoulder, not passing in the visible peak of recombination from the second level of 2e-1hof size quantization, which may indicate a lack of doping. The sample N 261 shows a picture of two recombination peaks with two size-quantization levels in the pit with energies of 1,26 eV and 1,34 eV, which are typical to the classical PHEMT structures, doped with silicon. We should specially note the spectrum of the sample N 275. It is biased into a high energy region compared to In_{0.2}Ga_{0.8}As, its peak is located at 1,35 eV. Since the structure and composition of the structure are not different from the sample N 260, the energy diagram must also be identical, that is not observed. It can be concluded that the increased overgrowth temperature of tin-containing structures that was used in the sample N 275 leads to segregation of tin atoms into the growing

layers from δ -layer and their distribution across the thickness of the Al_{0,2}Ga_{0,8}As barrier layer and the n^+ -GaAs contact layer. This leads to impoverishment of the quantum well and appearance of the radiative recombination centers with the energy of <1,5 eV in the bandgap of semiconductor compounds, which cover δ -layer. The highest intensity of the spectrum of the sample has N 278 with the peak's half-width of 0,07 eV and a pronounced maximum of the second quantization level of 2*e*-1*h*, indicating the good quality of the heterostructure and the optimum level of doping.

Since the anisotropy of conductivity is the main criterion of the existence of the ordered quantum structures, which can be estimated by the curves of currentvoltage characteristics (CVC), their measurement were conducted for the sample N 260 at the room and low temperatures. The mesa isolation was etched on the substrate with a nanostructure for contacts manufacturing, leaving the pads with the topology for measurements in orthogonal directions. The indium contact was deposited on the contact pads, which provided electrical connection of needle probes of the station with the conductive layers. As the standard equipment is designed to operate only at room temperature, the probe station was made with the sample mounted in a special bath, allowing to measure CVC at 77 K. This station was connected to the characteristics meter of semiconductor devices Tektronix 370A Curve Tracer. The measured CVC curves are shown in fig. 3.

It is clearly seen, that at room temperature the anisotropy factor of PHEMT structure, defined as I_{\parallel}/I_{\perp} is close to two in comparison with the structures, in which the nanowires are embedded into the GaAs crystal. This suggests preservation of the ordering of the tin in the form of quasi-one-dimensional channels along the edges of the terraces of the vicinal surface.

At 77 K, the behavior of the current's density changes radically: a region of negative differential resistance (NDR) occurs due, apparently, to the capture of carriers in a strongly localized states under the influence of the applied field and excluding them from participation in the electrical conductivity. The anisotropy of conductivity disappears in orthogonal directions that can be associated with a change in the mechanism of the electrical conductivity (from drift on hopping). The tunneling between the localized states in the strong fields occurs uniformly along the edges of the terraces of the vicinal surface and perpendicular to them due to incomplete insulation of the quasi-one-dimensional conduction channels of tin atoms from each other, and presence of conduction centers between them.

Conclusions

The anisotropy of conductivity is detected on CVCs of the PHEMT samples of the nanoheterostructures manufactured by MLE with doping profile in the form of nanowires of tin atoms at room temperature. It indicates formation of the quasi-one-dimensional conduction channels in the quantum well. At 77 K, the anisotropy disappears, which may be associated with a change in conductivity type to the hopping. The photoluminescence spectra of the test samples at 77 K were measured. The effects shown, caused by the non-optimal choice of overgrowth conditions of planted tin atoms: the photoluminescence peak is shifted to the highenergy region on 0,06 eV, which may be caused by the segregation of tin atoms due to high temperature overgrowth and distribution of them in growing layers with formation of a radiative recombination levels in the band gap. The spectrum was shown corresponding to the high-quality PHEMT structure having a delta-doping profile in the form of nanowires of tin atoms, which confirms the possibility of transition to the manufacture of test transistors based on such structures.

Thus, the results of the measurements show that at selection of the growth conditions MLE allow to produce PHEMT heterostructure having a doping profile in the form of nanowires and having a high degree of crystalline perfection, as evidenced by the photoluminescence studies.

References

1. Dayeh S., Aplin D., Zhou X., Yu P., Yu E. High Electron Mobility InAs Nanowire Field-Effect Transistors. *Small.* 2007. V. 3, N. 2. P. 326–332.

2. Nilsson H. A., Deng M. T., Caroff P., Thelander C., Samuelson L., Wernersson L.-E. InSb Nanowire Field-Effect Transistors and Quantum-Dot Devices // *IEEE Journal of* selected topics in quantum electronics. 2011. V. 17, N. 4. P. 907-914.

3. Thelander C., Froberg L., Rehnstedt C., Samuelson L., Wernersson L.-E. Vertical Enhancement-Mode InAs Nanowire Field-Effect Transistor With 50-nm Wrap Gate. *IEEE Electron device letters*. 2008. V. 29, N. 3. P. 206–208.

4. **Bryllert T., Wernersson L., Lowgren T., Samuelson L.-E.** Vertical wrap-gated nanowire transistors. *Nanotechnology*. 2006. V. 17. P. 227–230.

5. Notzel R., Ploog K. Quantum wires and quantum dots on high-index substrates // Physica E. V. 8. 2000. P. 117–124.

6. Galiev G. B., Vasil'evskij I. S., Klimov E. A., Mokerov V. G. i dr. *Zhurnal tehnicheskoj fiziki*. 2007. V. 77. N. 4. P. 50-55.

7. Senichkin A. P., Bugaev A. S., Jachmenev A. Je. Izuchenie dekorirovanija olovom kraev terras vicinal'noj poverhnosti arsenida gallija metodom difrakcii bystryh jelektronov "na otrazhenie". *XIV Nacional'naja konferencija po rostu kristallov. Abstracts of Papers.* Abstracts of Papers. Moscow, 6–10 december 2010. V. 2. P. 110.

Элементы MHCT *M*icro-AND NANOSYSTEM TECHNIQUE ELEMENTS

УДК 681.518.5, 621.318.51

В. А. Нестеров, инженер-исследователь, e-mail: rks1010@rambler.ru,

В. А. Коваленко, инженер-исследователь, А. В. Однокольцев, инженер-исследователь,

А. А. Жуков, д-р техн. наук, нач. отделения, О. Н. Шишкин, нач. сектора,

Российские космические системы, г. Москва

АВТОМАТИЗИРОВАННЫЙ СТЕНД ДЛЯ РЕСУРСНЫХ ИСПЫТАНИЙ МИКРОЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИХ ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛЕЙ

Поступила в редакцию 01.07.2014

Предложен автоматизированный стенд для определения работоспособности и надежности микромеханических устройств с электростатической активацией. Стенд состоит из ЭВМ, блока формирования управляющего напряжения срабатывания микропереключателя и разработанного программного обеспечения. Стенд позволяет изменять уровень управляющего напряжения в диапазоне от +40 B до +160 B, что соответствует тенденции по снижению напряжений управления МЭМС. Разработанный стенд экспериментально опробован при проведении ресурсных испытаний радиочастотных микропереключателей (РМП). РМП представляет собой микроустройство, выполненное по технологии поверхностной микрообработки и служащее для коммутации слаботочных ВЧ цепей. Изложены принципы работы РМП и автоматизированного стенда, показаны преимущества по сравнению с существующими решениями.

Ключевые слова: МЭМС, электростатическая активация, микропереключатель, ресурсные испытания, автоматизированный стенд, DC/DC преобразователь

Радиочастотный микропереключатель (РМП) представляет собой микромеханическое устройство, сформированное на кремниевом кристалле по технологии поверхностной микрообработки, и состоит из двух СВЧ линий (вход и выход СВЧ сигнала), подвижного исполнительного электрода, коммутирующего СВЧ линии, и неподвижного управляющего электрода (рис. 1) [1]. РМП относится к классу последовательных электростатических переключателей [2]. При возникновении на контактах подвижного и управляющего неподвижного электродах разности потенциалов больше порогового напряжения срабатывания РМП подвижный исполнительный элемент конструкции притягивается к неподвижному электроду и замыкает СВЧ линию. Полоса пропускания разработанного РМП составляет не менее 10 ГГц.

Исполнительный подвижный электрод представляет собой жесткую прямоугольную пластину, закрепленную над поверхностью подложки на четырех упругих подвесах, выполненных в форме меандра. Проводящие структуры РМП сформированы методами термовакуумного и гальванического осаждения металлов, фотолитографии, жидкостного и плазмохимического травления.

Подвижный электрод РМП является наиболее критичным элементом конструкции из-за своей



Рис. 1. Структурная схема радиочастотного микропереключателя [1] *Fig. 1. Block diagram of the radio-frequency microswitch [1]*



Рис. 2. Принципиальная электрическая схема формирования управляющего напряжения *Fig. 2. Schematic diagram of the control voltage formation*

механической сложности и подверженности к износу. Так как число срабатываний РМП может исчисляться десятками и сотнями тысяч, для экспериментального определения максимального числа срабатываний исполнительного подвижного электрода разработан автоматизированный стенд.

Автоматизация ресурсных испытаний возможна за счет использования современных вычислительных устройств. В работе [3] для испытаний МЭМС переключателя предлагается использовать ЭВМ и САПР LabVIEW вместе с платами расширения от National Instruments для выдачи управляющих воздействий и контроля срабатывания переключателя, но такое решение не является удовлетворительным из-за высокой стоимости использованных плат расширения и САПР.

Разработан автоматизированный стенд, включающий в себя ЭВМ с разработанным программным обеспечением, схему формирования управляющего напряжения и зондовую станцию, на которой устанавливается РМП. ЭВМ формирует сигнал управления, который поступает через LPT-порт и разрешает работу схемы формирования высокого напряжения, поступающего на управляющий контакт РМП через иглы зондовой станции. При срабатывании РМП в коммутируемой цепи формируется сигнал, который поступает через LPT-порт обратно на ЭВМ для контроля срабатывания. На рис. 2 показана электрическая принципиальная схема формирования управляющего напряжения РМП, позволяющая получать из напряжения питания +5 В управляющее напряжение от +40 В до +160 В.

При поступлении разрешающего сигнала управления с LPT-порта (*Ctrl*) микроконтроллер PIC10F200 генерирует периодический сигнал частотой 20 кГц и коэффициентом заполнения 20 %. Этот сигнал поступает на затвор транзистора *VT1* схемы умножения напряжения. В зависимости от того, закрыт или открыт транзистор, схема находится в состоянии накопления энергии в индуктивности *L1* или отдачи энергии из конденсатора *C1* в нагрузку [4]. Представленная схема является повышающим DC/DC преобразователем [5], а ее выходное напряжение в общем случае рассчитывается по формуле

$$V_{O} = \frac{T}{T - t_{on}} V_{in} = \frac{1}{1 - k} V_{in},$$
 (1)

где T — период изменения сигнала на затворе транзистора VT1; t_{on} — время импульса, в течение которого транзистор открыт; V_{in} — входное напряжение, подаваемое на индуктивность; k — коэффициент заполнения t_{on}/T . Второй транзистор *VT2* в схеме использован для ускорения разряда конденсатора после снятия разрешающего сигнала в целях уменьшения времени размыкания ключа.

Для защиты LPT-порта компьютера от высокого напряжения линия связи с ЭВМ [6] гальванически развязана с помощью оптоэлектронных пар *U1* и *U2*.

Время нарастания выходного напряжения до уровня 160 В составляет 0,2 мс. При поступлении высокого уровня напряжения от схемы умножителя на управляющий контакт РМП ключ замыкает вывод катода диода оптрона *U2* на общий контакт. Таким образом, на LPT-порту формируется сигнал срабатывания РМП.

Алгоритм работы экспериментального стенда следующий.

1. ЭВМ формирует управляющий сигнал на LPT-порт.

2. Схема формирования напряжения выдает заданный уровень напряжения сигнала на управляющем контакте РМП.

3. Срабатывание РМП формирует контрольный сигнал, который поступает на LPT-порт ЭВМ.

4. ЭВМ регистрирует контрольный сигнал и формирует новый управляющий сигнал.

Число срабатываний РМП суммируется и выдается на дисплей ЭВМ. Когда контрольный сигнал перестает поступать, испытание останавливается и формируется отчет о числе срабатываний РМП и времени каждого срабатывания. Для реализации данного алгоритма разработана программа для ЭВМ, обеспечивающая выдачу сигналов управления заданной частоты, опрос порта LPT, подсчет числа срабатываний, формирование отчета. Для обмена данными ЭВМ с РМП используется две сигнальные линии LPT-порта.

Выводы

Автоматизированный стенд разработан и экспериментально опробован при проведении ресурсных испытаний РМП. Предложенная схема построения автоматизированного стенда для проведения испытаний не требует использования дорогостоящего оборудования или САПР, что является преимуществом перед известными решениями.

Стенд можно использовать для определения работоспособности и надежности коммутирующих устройств микросистемной техники с резистивным (металл — металл) контактом различного назначения, таких как микропереключатели, микрофазовращатели, частотно-избирательные поверхности или другие типы МЭМС, требующие повышенного напряжения управляющих сигналов в диапазоне от +40 В до +160 В. Система может быть дополнена измерительными приборами для снятия электрических характеристик испытываемых МЭМС.

Список литературы

1. **Ai-Qun L.** RF MEMS Switches and Integrated Switching Circuits. Singapore: Springer Science + Business Media, LLC 2010. P. 30.

2. Варадан В., Виной К., Джозе К. ВЧ МЭМС и их применение. Мир электроники. М.: Техносфера, 2004. 191 с.

3. Карабанов С. Б., Карабанов А. С., Суворов Д. В., Крутилин А. А. Стенд для измерения электрических характеристик MEMS-коммутатора // Магнитоуправляемые контакты (герконы) и изделия на их основе. Сб. тр. Третьей международной научно-практической конф. Рязань: ОАО "РЗМКП", 2011. С. 36.

4. **Basso C.** Switch-Mode Power Supplies Spice Simulations and Practical Designs. New York City: The McGraw-Hill Companies, 2008. P. 42.

5. Fang L. L., Hong Y. Advanced DC/DC converters. Boca Raton: CRC Press LLC, 2004. P. 47.

6. Огик П. Использование LPT-порта ПК для ввода/вывода информации. М.: НТ Пресс, 2006. С. 60.

V. A. Nesterov, Research Engineer 3d cat., e-mail: rks1010@rambler.ru,

V. A. Kovalenko, Research Engineer 2d cat., A. V. Odnokoltsev, Research Engineer 3d cat.,

A. A. Zhukov, D. Sc, Head of Department, O. N. Shishkin, Head of Sector,

Russian Space Systems Co., Moscow

Apparatus for Automatic Endurance Testing of Microelectromechanical Switches

The proposed apparatus is intended for assessing the performance and reliability of MEMS devices with electrostatic activation. The apparatus consists of a computer, a control voltage generating unit tripping the microswitch and specially developed software. The apparatus allows you to change the level of the control voltage within the range from 40 V up to 160 V, which corresponds to the tendency to reduce MEMS control voltage. The apparatus was experimentally tested for the endurance test of RF microswitches (RFM). RFM is a microdevice made by surface micromachining technology and it serves for switching of the low-voltage high-frequency circuits. The article outlines the principles of RFM and automated apparatus, demonstrating its advantages over the existing solutions.

Keywords: MEMS, electrostatic actuator, MEMS relay switch, endurance testing, automatic testing, DC/DC converter

Radiofrequency microswitch (RMS) is a micromechanical device formed on a silicon chip by surface micromachining technology. RMS consists of two lines (input and output of microwave signal), mobile executive electrode, which switch the microwave lines and fixed control electrode (fig. 1) [1]. RMP belongs to successive electrostatic switches [2]. At a potential difference greater than the threshold voltage on the contacts of the movable and control fixed electrodes, the movable element attracts to the fixed electrode and closes the microwave line. The bandwidth of the developed RMS is not less than 10 GHz.

The executive movable electrode represents a rigid rectangular plate fixed over the surface of the substrate on four elastic suspensions, made in the form of meander.

RMS conductive structures are formed by thermal vacuum and galvanic deposition of metals, by photoli-thography, liquid and plasma etching.

The movable electrode is the most critical element in the RMS design due to its mechanical complexity and susceptibility to a wear. Since the number of operations can amount tens or hundreds of thousands, the automated stand was developed for experimental determination of its maximum number.

The automation is possible due to the modern computing devices. In [3], a computer and CAD LabVIEW along with the extension boards from National Instruments for giving of the control actions and control of operation of the switch are proposed to use for testing of MEMS switch. However, this solution is not satisfactory because of the high cost of the expansion cards and CAD.

The automated stand with installed RMS have been developed, including a computer with the developed software, a scheme for generating a control voltage and a probe station. The computer generates a control signal that passes through the LPT-port and enables the high voltage generation circuit, which goes to the RMS control contact through the needles of probe station. When the RMS triggers, in a switching circuit a signal forms and passes through the LPT-port back to the computer to control the operation.

Fig. 2 shows a schematic diagram of formation of the RMS control voltage, which allows to receive the control voltage from +40 V to +160 V from the supply voltage of +5 V. When the enable control signal is received from LPT-port (Ctrl), the microcontroller PIC10F200 generates a periodic signal with the frequency of 20 kHz and a duty cycle of 20 %, which goes to the gate of the transistor *VT1* of the voltage multiplication circuit. Depending on whether the transistor closed or opened, the circuit is in state of accumulation of energy in the inductor *L1* or it returns it from the capacitor *C1* in to a

load [4]. This scheme represents DC/DC up-converter [5], and its output voltage is calculated by the formula:

$$V_{O} = \frac{T}{T - t_{on}} V_{in} = \frac{1}{1 - k} V_{in},$$
 (1)

where T — the time of change of the signal on gate of the transistor VT1; t_{on} — pulse time, during which transistor is opened; V_{in} — input voltage to the inductor; k — filling factor t_{on}/T . The second transistor VT2 is used to accelerate the discharge of the capacitors after removing of the enabling signal in aim to reduce the opening time of the key.

To protect the LPT-port of computer from the high voltage, the connection line with a computer [6] is gal-vanically isolated via optoelectronic pairs *U1* and *U2*.

The output voltages build-up time up to 160 V is 0,2 ms. When a high voltage level comes from the multiplier circuit to the RMS control contact, the key closes the output of the cathode of the diode of the optocoupler U2 to the common contact. Thus, the signal of RMS triggering is formed on LPT-port is formed.

The algorithms of work of the experimental stand:

1. The computer generates a control signal to the LPT-port;

2. The voltage generating circuit outputs a predetermined voltage level of the signal at the RMS control contact;

3. Triggering of the RMS generates a control signal applied to the LPT-port computer;

4. The computer detects this signal and generates a new control signal.

A number of RMS operations is summed and outputted to me display. When the control signal ceases to be transferred, the test stops and a report is formed on the number of RMS triggerings and the time of each triggering. To implement this algorithm, a program was developed that provides issuing of control signals of given frequency, scanning of the LPT port, counting of the triggering number, formation of the report. To exchange data with a computer, RMS uses two signal lines of LPT-port.

Conclusions

The automated stand was developed and experimentally tested on RMS life tests. The proposed scheme of the automated stand does not require expensive equipment or CAD, which is an advantage over the known solutions.

The stand can be used to determine the efficiency and reliability of switching devices with resistive microsystem technology (metal-to-metal) contact of various purposes, such are: microswitches, micro phase inverters, frequency selective surfaces, and other types of MEMS that require high voltage control signals in the range of 40 to +160 V. The system can be supplemented by measuring devices for removal of the electrical characteristics of the examined MEMS.

References

1. Ai-Qun Liu. *RF MEMS Switches and Integrated Switching Circuits*. Singapore: Springer Science + Business Media, LLC 2010. P. 30.

2. Varadan V., Vinoy K., Dzhoze K. *RF MEMS I ih primenenie*. Mir elektroniki. M.: Tehnosfera, 2004. 191 p.

3. Karabanov S. B., Karabanov A. S., Suvorov D. V., Krutilin A. A. Stend dlya izmereniya elektricheskih harakteristik MEMS-kommutatora. *Magnitoupravlyaemie kontakti (gerkoni) i izdeliya na ih osnove*. Sb. tu. Tretei mezhdunarodnoi nauchnoprakticheskoi konf. Ryazan: JSC "RZMKP", 2011. P. 36.

4. Basso C. Switch-Mode Power Supplies Spice Simulations and Practical Designs. New York City: The McGraw-Hill Companies, 2008. P. 42.

5. Fang L. L., Hong Y. Advanced DC/DC converters. Boca Raton: CRC Press LLC, 2004. P. 47.

6. **Ogik P.** Ispolzovanie LPT-porta PK dlya vvoda/vivoda informacii. M.: NT Press, 2006. P. 60.

УДК 681.586'326:539.2

В. А. Бардин, аспирант, В. А. Васильев, д-р техн. наук, проф., зав. каф., П. С. Чернов, канд. техн. наук, доц. каф., ФГБОУ ВПО "Пензенский государственный университет", e-mail: opto@bk.ru

ПРИНЦИПЫ ПОСТРОЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ПЬЕЗОАКТЮАТОРОВ ДЛЯ НАНО- И МИКРОПОЗИЦИОНИРОВАНИЯ

Поступила в редакцию 15.07.2014

Проведено исследование современного состояния разработок актюаторов для нано- и микропозиционирования. Рассмотрены принципы построения пьезоактюаторов и пьезодвигателей для нано- и микроперемещений. Приведены оригинальные конструкции пьезодвигателей. Выделены основные проблемы повышения точности позиционирования и намечены пути их решения.

Ключевые слова: исполнительный механизм, актюатор, пьезоактюатор, принципы построения, нано- и микроперемещение, нано- и микропозиционирование

Развитие систем управления идет по пути широкого применения в них нано- и микросистемной техники с использованием нано- и микротехнологий. Исполнительные устройства в таких системах играют чрезвычайно важную роль. Используемые в них современные исполнительные механизмы актюаторы для нано- и микропозиционирования, построенные на различных принципах действия, относят к изделиям нано- и микросистемной техники. Потребность в таких изделиях стремительно возрастает [1, 2].

Исполнительные механизмы (актюаторы, от англ. *actuator*) воздействуют на процесс в соответствии с получаемой командной информацией, входят вместе с регулирующим органом и другими блоками в состав исполнительных устройств в соответствии с ГОСТ 14691—69.

Ведущими зарубежными производителями актюаторов для нано- и микропозиционирования являются Physik Instrumente (PI, Германия), New Scale Technologies (NST, США), Cedrat Technologies (Франция), Omega Piezo Technologies Inc. (США), Piezo Systems Inc. (США), Piezo Kinetics, Inc. (США), Morgan Technical Ceramics (MTC ElectroCeramics, United Kindom), Noliac Group (Дания), Piezomechanik *GmbH* (Германия), *Piezosystem jena* (Германия), *TRS Technologies, Inc.* (США), *CeramTec* (Германия), *Johnson Matthey Catalysts* (Германия), *Kinetic Ceramics, Inc.* (США), *AEI* (США), *Ferroperm Piezoceramics A/S* (Дания), *APC International, Ltd* (США), *EPCOS — A Member of TDK-EPC Corporation* (Япония), *NEC TOKIN Corporation* (Япония), в России — ОАО "НИИ "Элпа".

Анализ разработок производителей показывает, что перспективным направлением создания актюаторов для нано- и микропозиционирования является направление, основанное на использовании пьезоэлектрического эффекта [3].

Согласно данным, опубликованным *iRAP Inc.*, стойкий и продолжительный рост испытывает мировой рынок пьезоактюаторов. В 2013 г. объем рынка составил \$11,1 млрд, и прогнозируется, что он достигнет \$16 млрд к 2018 г. Области применения прецизионных пьезоактюаторов стремительно расширяются: нано- и микроманипуляторы, микророботы, нано- и микротехнологии, биотехнологии, космические исследования, метрология, полупроводниковая промышленность и т. д. Пьезоактюаторы, благодаря малым размерам и низкой стоимости, проникают и на рынок товаров широкого потребления: камеры, смартфоны и другие устройства (гаджеты, от англ. *gadget*).

Под пьезоактюатором понимают пьезомеханическое устройство, предназначенное для приведения в действие механизмов, систем или управления на основе пьезоэлектрического эффекта [4, 5]. Следует заметить, что пьезоактюатором называют также пьезомеханическое устройство, которое основано на пьезомагнитном эффекте. Однако чаще всего под пьезоактюатором понимают устройство, работающее с использованием пьезоэлектрического эффекта. Существует также понятие "пьезодвигатель" (англ. *piezomotor*) — устройство, преобразующее электрическую энергию в механическую, в котором механическое перемещение осуществляется за счет пьезоэффекта. Обычно пьезодвигатель конструктивно состоит из корпуса, одного или нескольких пьезоэлементов и различных элементов, обеспечивающих его работу. Пьезоэлектрический эффект, как известно, заключается в изменении линейных размеров отдельных материалов в электрическом поле. В датчиках механических величин используют прямой пьезоэффект [6-9], тогда как в пьезоактюаторах — обратный пьезоэффект, когда при приложении электрического поля изменяются линейные размеры материала.

Пьезоэффект наблюдается в кристаллах, не имеющих центра симметрии [10], и проявляется более чем у 1500 веществ (типичным пьезоэлектриком является кварц α -SiO₂ (α -кварц). Пьезоэлектрическими свойствами обладает керамика ВаTiO₃, PbTiO₃, Pb[Zr_xTi_{1-x}]O₃, 0 $\leq x \leq$ 1, (PZT или ЦTC), KNbO₃, LiNbO₃, LiTaO₃, Na₂WO₃, ZnO, Ba₂NaNb₅O₅, Pb₂KNb₅O₁₅. В зависимости от используемого пьезоэлектрического материала актюаторы могут быть пьезокристаллическими (на базе поликристаллов) или пьезокерамическими (на базе поликристаллов пьезокерамики). На практике широкое применение нашли пьезокерамические актюаторы [4].

При проектировании пьезоактюаторов выбор пьезоматериалов осуществляют в основном по следующим параметрам: пьезомодуль в направлении рабочих деформаций: модуль Юнга: коэффициент электромеханической связи и механическая добротность. Эти параметры определяют диапазон перемещений, упругие и резонансные свойства, эффективность преобразования электрической энергии в механическую, степень затухания колебательных процессов и другие характеристики. Для создания прецизионных актюаторов нельзя не принимать во внимание недостатки пьезокерамики: нелинейность, крип (сгеер — ползучесть) — запаздывание реакции на изменение значения управляющего поля, гистерезис — зависимость деформации от направления изменения электрического поля (до 5...25 % в зависимости от материала). В целях уменьшения влияния гистерезиса на точность позиционирования необходимо выбирать пьезоматериалы с меньшим гистерезисом, а также применять различные системы компенсации, в том числе с обратной связью [5]. В каждом отдельном случае следует учитывать особенности электромеханического преобразования энергии [11].

По принципу действия пьезоактюаторы можно разделить на следующие виды: деформационного действия (шаговые), ударного действия (вибропьезоактюаторы) и силового действия (силовые актюаторы) [3]. В первом случае подвижная часть последовательно перемещается с определенным шагом вследствие изменения напряженно-деформированного состояния под действием пьезоэлементов. Во втором случае подвижная часть приводится в движение под действием ударов, передаваемых от пьезоэлемента с частотой собственных колебаний (резонансной частотой). В третьем случае силовое воздействие непосредственно (или через передаточное звено) передается на объект от пьезоэлемента, при этом осуществляются угловые или линейные перемещения в ограниченном диапазоне. В зависимости от используемых конструкций, предназначения широкое распространение получили следующие виды пьезоактюаторов: защемляемые изгибные пьезокерамические биморфы и мультимор- ϕ ы (мода d_{31}); моноблочные и пакетные (осевые мода d_{33} , поперечные — мода d_{31}); дифференциальные, изгибно-натяжные, сдвиговые, ламинарные полосковые, с интегрированным рычажным усилителем перемещения; управляемые пъезофлексерные, трубчатые.

Простейший пьезоэлемент актюатора представляет собой однослойную пластину (d₃₃) пьезоматериала. При приложении внешнего электрического поля той же поляризации и ориентации, что и направление поляризации пластины, происходит расширение пьезоматериала по толщине или вдоль оси поляризации. В случае актюатора из однослойной пластины (d_{31}) с поперечным сжатием сжатие пьезоэлемента происходит по направлениям, перпендикулярным направлению поляризации. При смене полярности направление движения меняется на противоположное. Актюаторы из двухслойных пластин (пьезоэлементов) могут работать на удлинение/сжатие. Между такими пьезоэлектрическими пластинами устанавливают прокладку (из ламината), которая добавляет механическую прочность и жесткость и вместе с тем уменьшает значение перемещения. На практике слоев материалов может быть больше двух, например, четыре электродных слоя, два пьезокерамических слоя, два слоя клея, прокладка из ламината. Типичное значение перемещения таких актюаторов — от десят-



Рис. 1. Дифференциальное включение пьезоэлементов *Fig. 1. Differential inclusion of piezoelements*

ков нанометров до десятков микрометров, а значение силы — от нескольких десятков до сотен ньютонов [1, 2].

Двухслойные пьезоэлементы актюаторов могут также работать на изгиб или скручивание, в зависимости от крепления пластины (вида заделки). Для увеличения диапазона перемещений актюаторы изготавливают в виде многослойного пакета пластин.

В *дифференциальных конструкциях* пьезоактюаторов одна часть пьезоэлементов работает на сжатие, а другая чась — на расширение, при этом пьезоэлементы механически соединены так, что их перемещения складываются по абсолютной величине. Диапазон перемещений без значительного увеличения габаритных размеров и дополнительных энергозатрат можно увеличить в 2 раза при дифференциальном включении пьезоэлементов (рис. 1). Такое включение пьезоэлементов еще позволяет минимизировать температурную погрешность, возникающую вследствие теплового расширения элементов конструкции.

Изгибно-натяжные пъезоактюаторы сочетают в себе лучшие характеристики актюаторов из многослойных и двухслойных пьезоэлементов (рис. 2). В таких актюаторах преобразуется небольшой толщинный сдвиг многослойного пьезокерамического пакета в деформацию изгиба двух металлических пластин, охватывающих элемент. Благодаря механическому усилению преобразования изгибно-натяжные актюаторы демонстрируют многократное увеличение сдвига по сравнению с многослойными, а также достигают значительно больших показателей силы и скорости реакции по сравнению с эквивалентными двухслойными изгибными актюаторами. Обычно такие устройства имеют резонансную частоту от 300 Гц до 3 кГц. В зависимости от формы их конструкции изгибнонатяжные актюаторы получили название эллипсоидные и тарелочные.

Генерировать большую блокирующую силу при значительном сдвиге способны *сдвиговые пъезоактюаторы*, которые находят применение в качестве пьезоэлектрических линейных двигателей, а также как одноосевые и двухосевые позиционирующие элементы.

Ламинарные полосковые пъезоактюаторы являются актюаторами сжатия, их активный материал представляет собой полоски пьезокерамики. Сдвиг в них происходит в направлении, перпендикулярном направлению поляризации и приложенному электрическому полю.

Трубчатые пъезоактюаторы работают на принципе сужения внутреннего сечения полого пьезокерамического цилиндра за счет покрытия электродами внутренних и внешних стенок цилиндра. Электрическое напряжение, приложенное между внешним и внутренним электродами, вызывает в них осевое и радиальное сжатие пьезокерамики.

Управляемые пьезофлексерные актюаторы сложные позиционирующие устройства на базе пьезоактюатора с интегрированным в него флексером. Флексеры — это устройства, практически не имеющие трения и стрикции, принцип работы которых основан на эластичной деформации (флексинге) твердого материала, например стали. Их применяют в тех случаях, когда требуется получить исключительно прямое перемещение по одной и более осям с нанометровым отклонением от идеальной траектории. Такие устройства часто используют совместно с рычажным усилителем перемещения, что позволяет увеличить максимальный



Рис. 2. Изгибно-натяжной пьезоактюатор эллипсоидной конструкции

Fig. 2. Ending-tension piezoactuator of anellipsoid design



Puc. 3. Конструкции шаговых пьезодвигателей: a - c тремя актюаторами; b - c тремя актюаторами и биморфными пьезоэлектрическими элементами; c - c четырьмя пьезоэлектрическими ножками (элементами) Fig. 3. Designs of step-by-step piezomotors: a - with three actuators; b - with three actuators and bimorph piezoelectric elements; c - with four piezoelectric legs (elements)

ход пьезоактюатора почти в 20 раз, в результате чего он может составлять несколько сотен микрометров.

Особый интерес представляют шаговые пьезодвигатели, которые используют для манипуляции объектами с пошаговым их перемещением. Они находят широкое применение в атомно-силовой и туннельной микроскопии, поскольку позволяют с точностью до нанометров позиционировать исследуемый объект. Отличительной особенностью конструкций шаговых пьезодвигателей является наличие, помимо рабочих пьезоэлементов, фиксирующих устройств, в качестве которых также могут быть пьезоэлементы [12]. Такие пьезодвигатели могут содержать одиночные, биморфные и пакетные пьезоактюаторы. Фиксирующие устройства закрепляют подвижную часть двигателя в его рабочем цикле пошагового перемещения. Они позволяют создавать (совместно с рабочими пьезоактюаторами) и снимать напряженно-деформированные состояния в деформируемых подвижных элементах конструкции пьезодвигателя. При снятии напряженно-деформированного состояния фиксирующим устройством подвижный элемент пьезодвигателя удлиняется и перемещает объект на один шаг. Для двух- и трехкоординатного перемещения совмещают два и три пьезопривода (пьезоактюатора). Минимальный шаг перемещений пьезоприводов зависит от свойств и размеров пьезоэлементов и значения управляющего электрического напряжения. Плавность хода пьезопривода возрастает с уменьшением шага и увеличением частоты следования управляющих импульсов. Конструкции шаговых пьезодвигателей (ШПД) показаны на рис. 3.

Конструкция ШПД, показанная на рис. 3, a, содержит три актюатора, два из которых действуют как тормозящие (зажимы), а третий — как движитель [13]. Конструкция, приведенная на рис. 3, b, отличается тем, что в ней роль фиксирующих и рабочих элементов выполняют биморфные пьезоэлектрические элементы [3]. В шаговом пьезодвигателе (рис. 3, c) четыре биморфные пьезоэлектрические ножки совершают эллипсоидные движения и двигают платформу [14].

В последнее время активно развиваются резонансные ультразвуковые пьезодвигатели, которые являются современной альтернативой двигателям постоянного тока, они также известны как вибрационные двигатели. Преимуществами подобных двигателей являются нанометровое разрешение, высокая скорость и мощность при малых размерах [1, 15].

На рис. 4 показаны конструкция и схема пьезодвигателя Squiggle фирмы *NST* [15]. Основными ее элементами являются: четырехгранная металлическая муфта (из немагнитного материала) с внутренней резьбой, ходовой винт (червяк) и четыре пластины пьезокерамики.

Пластины прикреплены на гранях металлической муфты, червяк вкручен в металлическую муфту. При подаче двухфазных напряжений на противоположные пары пластин пьезокерамики возникают механические колебания, которые передаются металлической муфте. Если имеется сдвиг фаз между подаваемыми электрическими напряжениями, то на границе соприкасающихся поверхностей



Рис. 4. Конструкция и схема пьезодвигателя Fig. 4. Design and circuit of a piezomotor

муфты и червяка возникают силы сдавливания с поворотом. В результате червяк вращается и линейно перемещается относительно муфты. Меняя сдвиг фаз, можно изменять направление движения винта (червяка). Эти пьезоприводы работают в резонансном режиме на частотах 30...200 кГц в зависимости от их размеров. Минимальные габаритные размеры пьезопривода $1,55 \times 1,55 \times 6$ мм, температурный диапазон работы от минус 30 до плюс 70 °С, потребляемая мощность около 500 мВт, диапазон линейных перемещений до 5...30 мм, разрешение 0,5 мкм. Такие пьезодвигатели нашли применение для объективов фото- и видеокамер.

В России создаются перспективные производства МЭМС, НЭМС, наноструктурированных материалов. Но этот процесс идет достаточно сложно, в том числе по причине отсутствия отечественного тестового, технологического и сборочного оборудования с нанометровым разрешением, а импортное оборудование дорогое и узкоспециализированное.

Прибор для механических тестов, обеспечивающий линейное перемещение щупа и измерение объекта по одной координате с нанометровым разрешением, создан во ФГУП ФНПЦ "ПО "Старт" им. М. В. Проценко" [13, 16]. Он состоит из измерительного щупа, двигателя, который его перемещает, и блока управления. Для обеспечения перемещения щупа с нанометровым разрешением в качестве привода использован оригинальный пьезодвигатель на основе схемы рис. 3, а. Его основные характеристики: ход — 50 мм; минимальный дискрет (шаг) перемещения — порядка 1 нм; точность — 10 нм; напряжение питания — 30...+100 В; скорость перемещения максимальная — 0,5 мм/с; тяговое усилие — не менее 50 гс; габаритные размеры пьезопривода — не более 38×22×5 мм. Пьезодвигатель имеет Н-образную группу пьезоэлементов (ПЭ) — два тормозных ПЭ с наконечниками из износостойкой керамики и один ходовой ПЭ (рис. 5). Тормозные ПЭ управляются квазипрямоугольными сигналами, а ходовые — пилообразными, сформированными с помощью цифроаналогового преобразователя. Благодаря этому имеется возможность реализовать принцип дробления шага и останавливать пьезодвигатель на любом такте напряжения, формирующего ходовую пилу.





Рабочий цикл пьезодвигателя состоит из следующих операций. Первый тормозящий актюатор приводится в действие и зажимает один конец движителя (см. рис. 3, *a*). На актюатор-движитель подается напряжение, и он приводится в действие — удлиняется. Второй тормозящий актюатор после максимального шага движителя зажимает его. С первого тормозящего актюатора снимается напряжение, и он разблокирует движитель. Движитель, с которого снимается напряжение, сжимается в направлении передвижения и т. д. Использование схемы работы рис. 3, *а* и применение новых конструктивных решений позволили минимизировать габаритные размеры пьезодвигателя и, соответственно, прибора для механических тестов.

Области применения прибора для механических тестов — контроль средств измерения в производственной и измерительной технике, контроль производства, многоместные измерительные установки, датчики пути, контроль качества, измерение твердости материалов и т. п. Преимуществами этого прибора по сравнению с аналогичными являются универсальность применения, повышенная точность, относительно неограниченное значение хода, малые габаритные размеры, возможность управления от пульта или от ПЭВМ, более низкая цена.

За рубежом аналогичные устройства используют достаточно широко. Из иностранных производителей тестового оборудования можно отметить фирмы *HEIDENHAIN* (Германия), *Renishaw* (Англия), *Physik Instrumente* (Германия). *HEIDENHAIN* производит инкрементальные щупы, например *HEIDENHAIN-CERTO* (точность $\pm 0,1$ мкм), *HEIDENHAIN-METRO* (точность $\pm 0,2$ мкм) и др. *Renishaw* выпускает контактные измерительные датчики MP700 (точность $\pm 0,2$ мкм), MP10 (точность ± 1 мкм) и др.

Таким образом, преимуществами пьезодвигателей являются высокий КПД (до 90 % и более), большое усилие (не требуются редукторы), малые габаритные размеры и масса (по сравнению с электромагнитными двигателями), возможность работы при криогенных температурах и в условиях вакуума, возможность обеспечить малые угловые (единицы угловых секунд) и линейные перемещения (<1 нм) и др.

К недостаткам пьезоэлектрических актюаторов нано- и микроперемещений можно отнести наличие внутренних дестабилизирующих факторов, таких как гистерезис, ползучесть и динамические вибрации. Кроме того, пьезоактюаторы работают в условиях воздействия внешних дестабилизирующих факторов: температуры, вибрации, ускорения, ионизирующего излучения и др.

Гистерезис свойственен многим физическим и техническим элементам и системам [17-19]. Из физики известны магнитный, сегнетоэлектрический, упругий гистерезис и др. В пьезоэлектрических актюаторах гистерезис связан с нелинейностью обратного пьезоэлектрического эффекта, который лежит в основе их принципа действия. Гистерезис существующих пьезоэлектрических материалов находится в пределах 10...40 % [5]. В пьезоактюаторах гистерезис проявляется в виде нелинейной зависимости перемещения от входного сигнала как при прямом, так и при обратном ходе подвижной части актюатора. Реакция систем с гистерезисом зависит не только от текущего значения входного сигнала, но и от его значения в более ранние моменты времени, поэтому говорят, что такие системы обладают памятью.

Ползучесть (последействие) проявляется в виде медленного изменения во времени положения подвижной части пьезоактюатора после подачи входного сигнала (электрического напряжения U), без какого-либо его изменения. Так, после установления напряжения в 30 В через 30 с местоположение подвижной части пьезоактюатора может измениться на 5 %. При пошаговом перемещении за короткое время (до 10 с) между шагами (~100 нм) ползучесть проявляется относительно мало (до 1 %). Следует отметить, что ползучесть отчасти также обусловлена гистерезисом пьезоэлектрических материалов. В ряде случаев ею можно пренебречь, например, при циклических перемещениях и высоких частотах совершаемых операций. Однако при медленных пошаговых перемещениях с большим интервалом времени между шагами ползучесть будет вносить значительную погрешность, которую нельзя не учитывать.

Динамические вибрации возникают вследствие того, что пьезоактюатор и его подвижная часть представляют собой колебательную систему с распределенными параметрами, на которую действует сила и где происходят перемещения одних частей относительно других, при этом их масса различна и не сконцентрирована в одной точке. При использовании пьезоактюаторов следует учитывать то, что подвижная часть, кроме своей массы, будет иметь присоединенную массу перемещаемого объекта, которая может быть значительно больше. В этом случае динамические свойства системы позиционирования для нано- и микроперемещений на основе пьезоактюатора будут во многом определяться присоединенной массой.

Компенсировать нелинейность пьезоактюаторов можно, используя обратную связь между пьезоприводом и измерителем перемещения (встроенным или внешним), а также применяя алгоритмы, которые формируют управляющие сигналы, основанные на математических методах. Встроенные измерители значительно усложняют конструкцию пьезодвигателя и увеличивают его габаритные размеры. Внешний измеритель — это дорогостоящий, крупный прибор, что является неприемлемым для многих задач.

Для уменьшения погрешностей пьезодвигателей от воздействия внутренних и внешних дестабилизирующих факторов все шире используют встроенные микропроцессоры. В этой связи актуальны вопросы разработки математических моделей, численных методов и программ для микроконтроллеров, позволяющих компенсировать погрешности и повышать точность позиционирования на нано- и микроразмерном уровне.

Области применения прецизионных пьезоактюаторов стремительно расширяются: нано- и микроманипуляторы, микророботы, нано- и микроскопия, нано- и микротехнологии (микролитография), биотехнологии, астрономия, космические исследования, метрология, тестовое оборудование для полупроводниковой промышленности, тестирование дисковых накопительных устройств, приборы управления лазерным лучом (приводы лазерных резонаторов), топливно-распределительные системы бензиновых и дизельных двигателей, компенсаторы вибрации и т. д. Значимость решения задач повышения точностных и эксплуатационных характеристик пьезоактюаторов и пьезодвигателей для нано- и микропозиционирования в целях усиления конкурентных позиций отечественных производителей высока. В настоящее время и в перспективе создание новых пьезоактюаторов и совершенствование на их основе устройств и систем нано- и микропозиционирования будет оставаться весьма актуальной проблемой. Разработка отечественных конкурентоспособных пьезоактюаторов и пьезодвигателей позволит снизить зависимость от зарубежной элементной базы.

Список литературы

1. Бардин В. А., Васильев В. А. Двигатели для нано- и микроперемещений / В кн.: Проблемы автоматизации и управления в технических системах: сб. ст. Международной научно-технической конференции (г. Пенза, 23—25 апреля 2013 г.) // Под ред. д. т. н., проф. М. А. Щербакова. — Пенза: Изд-во ПГУ, 2013. С. 259—263.

2. Бардин В. А., Васильев В. А. Пьезоактюаторы для измерительных и управляющих систем // Информационные материалы в науке и производстве (ИТНП-2013): Материалы Всероссийской научно-технической конференции, 5—6 июня 2013 г. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2013. С. 17—20.

3. Бардин В. А., Васильев В. А. Принципы построения пьезоактюаторов для нано- и микроперемщений // В сб.: "Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросисте-

мы": Труды XVI Международной конференции. Ульяновск: УлГУ, 2013. С. 316—317.

4. Панич А. Е. Пьезокерамические актюаторы. Ростовна-Дону: РГУ, 2008. 159 с.

5. Бобцов А. А., Бойков В. И., Быстров С. В., Григорьев В. И. Исполнительные устройства и системы для микроперемещений. С.-Петербург: ИТМО, 2011. 131 с.

6. **А. с. СССР № 1454378.** Датчик пульса / Васильев В. А., Тихонов А. И., Дегтярев Д. Г., Курепов М. Е. // МКИ А 61 В 5/02. Бюл. № 4 от 30.01.1989 г.

7. Васильев В. А., Веремьёв В. А., Тихонов А. И. Исследование влияния частотных факторов и параметров на пьезоэлектрические датчики давления // Известия Томского политехнического университета. 2003. Т. 306, № 4. С. 103—108.

8. Васильев В. А., Веремьёв В. А., Тихонов А. И. Влияние частотных факторов и параметров на информативный сигнал пьезоэлектрических датчиков давления // Датчики и системы. 2003. № 8. С. 5—9.

9. Васильев В. А., Тихонов А. И. Оптимизация пьезоэлектрических датчиков механических величин // Известия высших учебных заведений. Электромеханика. 2003. № 1. С. 80—81.

10. Головнин В. А., Каплунов И. А., Малышкина О. В., Педько Б. Б., Мовчикова А. А. Физические основы, методы исследования и практическое применение пьезоматериалов. М.: Техносфера, 2013. 272 с.

11. **Афонин С. М.** Особенности электромеханического преобразования энергии пьезодвигателями наноперемещений // Приборы и системы. Управление, контроль, диагностика. М.: Научтехлитиздат, 2012. С. 23—28.

12. А. с. СССР № 1800575. Пьезоэлектрический привод / В. В. Кислов, В. И. Панов, С. И. Васильев, И. Э. Невернов, С. Д. Алекперов, А. Г. Амельченко, А. А. Есин, Е. Ф. Бала-кирев // H02N2/00, H01L41/09. Опубликовано 07.03.1993.

13. Амельченко А. Г., Бардин В. А., Васильев В. А., Немков А. Е., Чернов П. С. Прибор для механических тестов с нанометровым разрешением // Проблемы автоматизации и управления в технических системах: сб. ст. Международной научно-технической конференции (г. Пенза, 23—25 апреля 2013 г.) // Под ред. д. т. н., проф. М. А. Щербакова. Пенза: Изд-во ПГУ, 2013. С. 309—312.

14. **Roel J. E. Merry.** Performance-driven control of nano-motion systems. Eindhoven University of Technology, 2009. 277 p.

15. Henderson D. A. Novel piezo motor enables positive displacement microfluidic pump // NSTI Nanotech, 2007. P. 1–4.

16. Амельченко А. Г., Бардин В. А., Васильев В. А., Немков А. Е., Чернов П. С. Прибор прецизионного позиционирования с нанометровым разрешением // Информационные материалы в науке и производстве (ИТНП-2013): Материалы Всероссийской научно-технической конференции. 5—6 июня 2013 г. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2013. С. 3—6.

17. Красносельский М. А., Покровский А. В. Системы с гистерезисом. М.: Наука, 1983. 272 с.

18. **Кревчик В. Д., Рудин А. В., Кочкин С. В.** Определение модуля Юнга тонких пластин и стержней с помощью колебательной системы с присоединенной массой // Известия вузов. Поволжский регион. Технические науки. 2013. № 2. С. 110—119.

19. Васильев В. А., Бардин В. А. Пьезоприводы нано- и микроперемещений // Материалы науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, посвящ. 350-летию г. Пензы, в рамках Всерос. науч. школы "Волоконно-оптические, лазерные и нанотехнологии в наукоемком приборостроении" (г. Пенза, 1—3 октября 2013 г.) / под ред. проф. Т. И. Мурашкиной. Пенза: Изд-во ПГУ, 2013. С. 235—236. V. A. Bardin, Postgraduate Student, V. A. Vasilyev, Dr. Sc, Professor, Head of Chair, P. S. Chernov, Ph. Dr., Associate Professor, e-mail: opto@bk.ru, Penza State University

Principles of Construction and Prospects for Development of Piezoactuators for Nano- and Micropositioning

The modern situation with the development of actuators for nano- and micropositioning was analyzed. Principles of construction of piezoactuators and piezomotors for nano- and microdisplacements were considered. Original designs of piezomotors were presented. The basic problems of improvement of the positioning accuracy and ways to solve them were outlined.

Keywords: actuating mechanism, actuator, piezoactuator, principles of construction, nano- and microdisplacement, nano- and micropositioning

Development of the control systems envisages application of nano- and microsystem technologies in them. Actuation mechanisms in such systems play an extremely important role. The actuating mechanisms — actuators used in them for nano- and micropositioning and based on different principles belong to the products of nano- and microsystem technologies. The demand for them grows rapidly [1, 2]. Actuators influence the process in accordance with the received information, and, together with a control organ and other units, make part of the actuation mechanisms in conformity with GOST 14691—69.

The leading foreign manufacturers of actuators for nano- and micropositioning are Physik Instrument, Piezomechanik GmbH, Piezosystem Yena (CeramTec), Johnson Matthey Catalysts (Germany), New Scale Technologies (NST), Omega Piezo Technologies Inc., Piezo Systems Inc., Piezo Kinetics, Inc., TRS Technologies Inc., Kinetic Ceramics Inc., AEI, APC International Ltd. (USA), Cedrat Technologies (France), Morgan Technical Ceramics (MTC ElectroCeramics, United Kingdom), Noliac Group, Ferroperm Piezoceramics A/S (Denmark), EPCOS — A Member of TDK-EPC Corp., NEC TOKIN Corp. (Japan), and in Russia — Nil Elpa Co.

Analysis shows that a perspective direction for development of acutators for nano- and micropositioning is the direction based on the use of a piezoelectric effect [3].

According to data from iRAP Inc., the world market of piezoactuators will demonstrate a stable and prolonged growth. In 2013 the market's volume was equal to 11,1 billion dollars and by 2018 it is expected to reach 16 billion dollars. The spheres of application of the precision piezoactuators are expanding rapidly: nano- and micromanipulators, microrobots, nano- and microtechnologies, biotechnologies, space researches, metrology, semi-conductor industry, etc. Due to their small dimensions and low cost the piezoactuators also penetrate the consumer goods market: chambers, smart phones and other devices (gadgets).

A piezoactuator is understood as a piezomechanical device for actuating of mechanisms, systems or controls

on the basis of a piezoelectric effect [4, 5]. It is also a device based on a piezomagnetic effect. However, more often it is understood as a device working with the use of a piezoelectric effect. There is also a notion of a piezomotor for transformation of the electric energy into a mechanical one, when a mechanical movement is carried out due to a piezoelectric effect. Usually a piezomotor structurally consists of a case, one or several piezoelements and various elements, which ensure its operation. As is known, a piezoelectric effect consists in a change of the linear sizes of separate materials in the electric field. In the sensors of mechanical values they use a straight piezoelectric effect [6-9], and in piezoactuators - a reverse piezoelectric effect, when due to application of an electric field the linear sizes of a material change.

The piezoelectric effect is observed in the crystals, which do not have the centre of symmetry [10] and it is revealed in more than 1500 substances (a typical piezoelectric material is quartz α -SiO₂ (α -quartz). Piezoelectric properties are present in the ceramics: BaTiO₃, PbTiO₃, Pb[Zr_xTi_{1-x}]O₃ $0 \le x \le 1$ (PZT), KNbO₃, LiNbO₃, LiTaO₃, Na₂WO₃, ZnO, Ba₂NaNb₅O₅, Pb₂KNb₅O₁₅. Depending on the used material, the actuators can be piezoelectric (on the basis of monocrystals) or piezoceramic (on the basis of polycrystals). Piezoceramic actuators [4] find wide application.

Selection of materials for designing of piezoactuators is carried out with account of the following parameters: piezomodule in direction of the working deformations, Young modulus, piezoelectric coupling coefficient and mechanical Q. These parameters define the range of movements, elastic and resonant properties, efficiency of transformation of the electric energy into mechanical energy, degree of attenuation of fluctuations and other characteristics. In development of the precision actuators it is necessary to take into consideration the drawbacks of piezoceramics: nonlinearity, creep — delay of reaction to the changes of the control field, hysteresis – dependence of deformation on a change of direction of the electric field (up to 5-25 %, depending on a material). In order to reduce the influence of the hysteresis on the accuracy of positioning it is necessary to choose piezomaterials with a lower hysteresis, to apply various compensating systems, including ones with a feedback [5]. In each separate case it is necessary to take into account the specific features of the electromechanical transformation of energy [11].

By the operating principle the piezoactuators can be divided into the following kinds: of deformation action (step actuators), percussion (vibro, piezoactuators) and power actuators [3]. In the first case the mobile part is moved with a certain step owing to the change of the deflected mode under the influence of the piezoelements. In the second case the mobile part is set in motion under the influence of the shocks transferred from a piezoelement with the frequency of its own fluctuations (resonant). In the third case the power influence is transferred directly (through a transfer link) to an object from a piezoelement. At that, the angular or linear displacements are implemented within a limited range. Depending on the designs, designations, etc., the following piezoactuators became widespread: jammed bent piezoceramic bimorphs and multimorphs (mode d_{31}), monoblock and package (axial – mode d_{33} , cross-section — mode d_{31}), differential, bending-tension, shift, laminar stripline with an integrated lever amplifier of displacement, controlled piezoflexor and tubular.

The simplest piezoelement of an actuator is a singlelayer plate (d_{33}) of a material. When an external electric field of the same polarization and orientation as the direction of polarization of the plate is applied, the material expands along its thickness or along the polarization axis. In a case of an actuator from a single-layer plate (d_{31}) with a cross-section compression, a piezoelement compression occurs in the directions, perpendicular to the polarization. If the polarity is changed, the direction of movement becomes the opposite. The actuators from the two-layer piezoelements can work for lengthening/compression. A spacer from a laminate is placed between them, which improves the mechanical durability and rigidity, and at the same time, reduces the value of displacement. In practice, there can be more than two layers of materials, for example, four electrode layers, two piezoceramic layers, two layers of glue, and a spacer from a laminate. A typical value of displacement of such actuators is from tens of nanometers up to tens of microns, and of the force – from several tens up to hundreds of newtons [1, 2].

The two-layer piezoelements of actuators can also work for bending or twisting, depending on the plate fastening (kind of embedding). In order to increase the range of the displacements the actuators are made in the form of a multilayered package of plates.

In the differential designs of piezoactuators one part of the piezoelements works for compression, and another — for expansion, at that, the piezoelements are mechanically connected in such a way that their displacements are summed up by an absolute value. The range of the displacements without a substantial growth of the dimensions and additional power inputs can be doubled in case of a differential inclusion of the piezoelements (fig. 1). Such an inclusion also allows us to minimize the temperature error, resulting from a thermal expansion of the design elements.

The bending-tension piezoactuators combine the best characteristics of the actuators from the multilayered and two-layer piezoelements (fig. 2). In such actuators a small thickness shift of a multilayered piezoceramic package is transformed into a bending deformation of the two metal plates embracing an element. Due to a mechanical strengthening of transformation the bending-tension actuators demonstrate a multiple increase of shift in comparison with the multilayered actuators, and also reach a considerably greater force and higher speed of reaction in comparison with the equivalent two-layer bending actuators. Usually such devices have a resonant frequency from 300 Hz up to 3 kHz. Depending on the form of their design the bending-tension actuators are dubbed as ellipsoid or plate-like.

A greater blocking force with a considerable displacement can be generated by shift piezoactuators, which are used as piezoelectric linear motors, as oneaxis and two-axis positioning elements.

The laminar strip piezoactuators are actuators of compression, their active material is strips of piezoceramics. A shift in them occurs in the direction perpendicular to the polarization and the applied electric field.

The tubular piezoactuators work on the principle of narrowing of the internal section of a hollow piezoceramic cylinder due to the covering with electrodes of the internal and external walls of the cylinder. An electric voltage between the external and internal electrodes causes an axial and radial compression of the piezoceramics in them.

The controlled piezopiezoflexor actuators are complex positioning devices on the basis of a piezoactuator with a flexor integrated into it, a device, which practically has no friction and striction, and the principle of operation of which is based on an elastic deformation (flexing) of a solid material, for example, steel. It is applied, when it is necessary to obtain an exclusively straight displacement along one and more axes with a nanometer deviation from an ideal trajectory. Such devices are often used together with a lever amplifier of displacement, which allows us to increase almost 20 times the maximal motion of a piezoactuator and therefore to reach the level of several hundreds of microns.

Of special interest are step-by-step piezomotors used for manipulation with objects by their step-by-step displacement. They find application in the atomicforce and tunnel microscopy, because they allow us to position an investigated object with accuracy of several nanometers. A distinctive feature of the designs of the step-by-step piezomotors is availability, besides the working piezoelements, of the fixing devices, the role of which can also be played by piezoelements [12]. Such

motors can contain single, bimorph and package piezoactuators. The fixing devices fix the mobile part of the motor in its running cycle of a step-by-step displacement. They allow (together with the working piezoactuators) to create and to remove the mode of deformation in the deformable mobile elements of a piezomotor design. When the mode of deformation is removed by a fixing device, the mobile element of the piezomotor is extended and moves object by one step. For two and three coordinate displacements two and three piezodrives (piezoactuators) are combined. A minimal step of the displacement of the drives depends on the properties and dimensions of the piezoelements, value of the controlling electric voltage. Smoothness of the run of a piezodrive increases with a reduction of a step and an increase of the frequency of the operating impulses. The designs of the step-by-step piezomotors (SPM) are shown in fig. 5.

Design of SPM (fig. 5, a) contains three actuators, two of which operate as brakes (clips), and the third — as a propulsion device [13]. The design (fig. 5, b) is distinguished by the fact that the role of the fixing and working elements in it is played by bimorph piezoelectric elements [3]. In a step-by-step piezomotor (fig. 5, c) four bimorph legs make ellipse-like movements and move the platform [14].

The resonant ultrasonic piezomotors are being developed actively now. They present a modern alternative to the direct current motors, and they are also known as the vibrating motors. The advantages of such motors are a nanometer resolution, high speed and power, and small dimensions [1, 15].

Fig. 4 presents the design and the circuit of Squiggle piezomotor from NST Co. [15]. Its basic elements are tetrahedral metal sleeve (from a non-magnetic material) with an internal thread, leadscrew (wormscrew) and four plates from piezoceramics.

The plates are attached to the sides of the metal sleeve, the wormscrew is twisted into the metal sleeve. When the diphase voltages are supplied to the opposite pairs of the plates of piezoceramics, fluctuations occur, which are transferred to the sleeve. If there is a shift of phases between the submitted voltages, on the border of the surfaces of the sleeve and wormscrew appear forces of squeezing with a turn. As a result the wormscrew rotates and moves linearly in relation to the sleeve. By changing the shift of phases it is possible to change the direction of movement of the wormscrew. These drives work in the resonance mode in frequencies of 30-200 kHz depending on their sizes. The minimal dimensions of a piezodrive are $1,55 \times 1,55 \times 6$ mm, the temperature range of operation is from -30 up to 70 °C, the power consumption is about 500 mW, the range of linear displacement is up to 5–30 mm, resolution $-0.5 \,\mu\text{m}$. Such motors find application in the lenses of photo and videocameras.

Perspective productions of MEMS, NEMS, nanostructured materials are created in Russia. But the process goes on with difficulties because of absence of the domestic testing, technological and assembly equipment with a nanometer resolution, while the imported equipment is expensive and narrowly specialized.

A device for the mechanical tests, ensuring a linear displacement of a probe and object measurement by one coordinate with a nanometer resolution was created in "PO "Start" named after M. V. Protsenko" [13, 16]. It consists of a measuring probe, a motor, which drives it, and a control unit. For displacement of a probe with a nanometer resolution an original piezomotor was used on the basis of the circuit presented in fig. 3, a. Its basic characteristics: run - 50 mm; minimal step of displacement – about 1 nm; accuracy – 10 nm; supplied voltage -30...+100 V; maximal speed of displacement -0.5 mm/s; traction effort - not less than 50 gf; dimensions of the piezodrive - not more than $38 \times 22 \times 5$ mm. The piezomotor has N-shaped group of piezoelements (PE) - two brake PE with tips from wearproof ceramics and one running PE (fig. 5). The brake PE are controlled by quasirectangular signals, and the running PE - by saw-shape ones, formed by means of a digital-analogue converter. Thanks to this there is a possibility to realize a fragmentation of a step and to stop the motor at any step of the voltage forming a running saw. The running cycle of the piezomotor consists of the following operations. The first braking actuator is activated and clamps one end of the propeller (fig. 3, *a*). Voltage is supplied to the actuator and it is activated – extended. The second braking actuator clamps it after the maximum step of the propeller. The voltage is removed from the first braking actuator, and it unblocks the propeller. The propeller, from which voltage was removed, is compressed in the direction of the movement, etc. The use of the circuit (fig. 3, a) and of new design solutions allowed to minimize the dimensions of the piezomotor and, respectively, of the device for the mechanical tests.

The spheres of application of the device for mechanical tests are the measuring gauges control in technologies, manufacture control, many-placed measuring installations, path-control transducers, quality control, measurement of hardness of materials, etc. The advantages of the device in comparison with its analogues are universality of application, higher accuracy, relatively unlimited value of run, small dimensions, possibility of control from a panel or computer, lower price.

Abroad similar devices are used widely enough. Among the foreign manufacturers of the test equipment it is possible to name the following companies: HEI-DENHAIN, Physik Instrumente (Germany), Renishaw (England). HEIDENHAIN makes incremental probes, for example, HEIDENHAIN-CERTO (accuracy $\pm 0,1$ µm), HEIDENHAIN-METRO (accuracy $\pm 0,2$ µm), etc. Renishaw produces contact measuring gauges MR700 (accuracy $\pm 0,25~\mu m$), MP10 ($\pm 1~\mu m$), etc.

Thus, the advantages of the piezomotors are high efficiency (up to 90 % and over), big effort (no reducers are necessary), small dimensions and weight (in comparison with the electromagnetic motors), operation at cryogenic temperatures and in vacuum, possibility to ensure small angular displacements (units of angular seconds) and linear displacements (<1 nm), etc.

Among the drawbacks of the piezoactuators of nano- and microdisplacements it is possible to mention presence of the internal destabilizing factors: hysteresis, creepage and dynamic vibrations. Besides, they also work under the influence of the external destabilizing factors: temperature, vibrations, accelerations, ionizing radiation, etc.

Hysteresis is typical for many physical and technical elements and systems [17–19]. In the piezoelectric actuators the hysteresis is connected with nonlinearity of the reverse piezoelectric effect, which underlies their principle of operation. The hysteresis of the existing piezoelectric materials is within the limits of 10-40 % [5]. In piezoactuators the hysteresis is found in the form of a nonlinear dependence of the movement from an input signal during a direct and reverse displacement of the mobile part of the actuator. Reaction of the systems with a hysteresis depends not only on the current value of an input signal, but also on its value during earlier moments, therefore they say that such systems possess memory.

The creepage (aftereffect) is revealed in the form of a slow change of the position of the mobile part of the piezoactuator after an input signal is supplied (electric voltage U) without any of its change. So, when voltage of 30 V is fixed, in 30 seconds the location of the mobile part of the piezoactuator can change by 5 %. In case of a step-by-step displacement in a period of time up to 10 seconds between the steps (~ 100 nm) the creepage is relatively insignificant (within 1 %). It is necessary to point out that it is also partly due to the hysteresis of the piezoelectric materials. In a number of cases it can be neglected, for example, during the cyclic displacements and high frequencies of operations. However, in case of slow step-by-step displacements with big intervals between the steps, the creepage will be a cause of a considerable error, which should not be ignored.

Dynamic vibrations arise because a piezoactuator and its mobile part represent an oscillatory system with the distributed parameters, influenced by a force and certain parts move in relation to the other parts, at that, their weight varies and is not concentrated in one point. During application of the piezoactuators it is necessary to take into account the fact that the mobile part will also have the attached weight of the moved object, which can be considerably greater. In this case the dynamic properties of the system of positioning for nanoand microdisplacements will be to a great extent determined by the attached weight.

It is possible to compensate for the nonlinearity of the piezoactuators by using a feedback between a piezodrive and a movement measuring instrument (builtin or external) and by applying the algorithms, which form the control signals based on the mathematical methods. The built-in measuring instruments complicate considerably the design of a piezomotor and increase its dimensions. The external measuring instrument is an expensive, large device, unacceptable for solving of many tasks.

In order to reduce the errors of the piezomotors determined by the influence of the destabilizing factors the built-in microprocessors are more and more widely used. In this connection very important are the mathematical models, numerical methods and programs for the microcontrollers, allowing to compensate for the errors and to raise the accuracy of positioning at nanoand micro-levels.

The spheres of application of the precision piezoactuators are extending rapidly: nano- and micromanipulators, microrobots, nano- and microscopy, nanoand microtechnologies (microlithography), biotechnologies, astronomy, space researches, metrology, test equipment for the semi-conductor industry, testing of the disc storage devices, laser beam control devices (drives of the laser resonators), fuel-distributive systems of engines, vibration compensators, etc. The importance of the solutions of tasks of increasing the accuracy and operational characteristics of the piezoactuators and piezomotors for nano- and micropositioning in order to strengthen the competitive positions of the domestic manufacturers is high. In the long term the development of new piezoactuators and improvement on their basis of the devices and systems of nano- and micropositioning will remain a very topical problem. Development of the domestic competitive piezoactuators and piezomotors will allow us to lower the dependence on the foreign element base.

References

1. **Bardin V. A., Vasil'ev V. A.** Dvigateli dlya nano- i mikroperemeshcheniy / V kn.: *Problemy avtomatizatsii i upravleniya v tekhnicheskikh sistemakh: sb. st. Mezhdunarodnoy nauchnotekhnicheskoy konferentsii* (Penza, 23–25 aprelya 2013 g.) // Pod red. M. A. Shcherbakova. Penza: Izd-vo PGU, 2013. — P. 259–263.

2. Bardin V. A., Vasil'ev V. A. Pezoaktyuatory dlya izmeritelnykh i upravlyayushchikh sistem. *Informatsionnye materialy v nauke i proizvodstve (ITNP-2013)*: Materialy Vserossiyskoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii. 5–6 iyunya 2013. Samar. gos. tekhn. un-t. Samara, 2013. P. 17–20.

3. Bardin V. A., Vasil'ev V. A. Printsipy postroeniya pezoaktyuatorov dlya nano- i mikroperemshcheniy. V sb.: "Opto-, nanoelektronika, nanotekhnologii i mikrosistemy": Trudy XVI mezhdunarodnoy konferentsii. Ulyanovsk: UIGU, 2013. – P. 316–317.

4. Panich A. Ye. *Pezokeramicheskie aktyuatory*. Rostov-na-Donu: RGU, 2008. 159 p. 5. Bobtsov A. A., Boykov V. I., Bystrov S. V., Grigor'ev V. I. *Ispolnitelnye ustroystva i sistemy dlya mikroperemeshcheniy.* S.-Peterburg: ITMO, 2011. 131 p.

6. A. s. SSSR \mathbb{N} 1454378. Datchik pulsa / Vasil'ev V. A., Tikhonov A. I., Degtyarev D. G., Kurepov M. Ye. MKI A 61 V 5/02. Byul. N. 4 ot 30.01.1989.

7. Vasil'ev V. A., Verem'ev V. A., Tikhonov A. I. Issledovanie vliyaniya chastotnykh faktorov i parametrov na pezoelektricheskie datchiki davleniya. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta*. Tomsk, 2003. T. 306, N. 4. P. 103–108.

8. **Vasil'ev V. A., Verem'ev V. A., Tikhonov A. I.** Vliyanie chastotnykh faktorov i parametrov na informativnyy signal pezoelektricheskikh datchikov davleniya. *Datchiki i sistemy.* 2003. N. 8. P. 5–9.

9. Vasil'ev V. A., Tikhonov A. I. Optimizatsiya pezoelektricheskikh datchikov mekhanicheskikh velichin. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Elektromekhanika*. Novocherkassk, 2003. N. 1. P. 80–81.

10. Golovnin V. A., Kaplunov I. A., Malyshkina O. V., Pedko B. B., Movchikova A. A. Fizicheskie osnovy, metody issledovaniya i prakticheskoe primenenie pezomaterialov. M.: Tekhnosfera, 2013. 272 p.

11. Afonin S. M. Osobennosti elektromekhanicheskogo preobrazovaniya energii pezodvigatelyami nanoperemeshcheniy. *Pribory i sistemy. Upravlenie, kontrol, diagnostika.* M.: Nauchtekhlitizdat, 2012. P. 23–28.

12. A. s. SSSR № 1800575. Pezoelektricheskiy privod / V. V. Kislov, V. I. Panov, S. I. Vasilev, I. E. Nevernov, S. D. Alekperov, A. G. Amel'chenko, A. A. Yesin, Ye. F. Balakirev // H02N2/00, H01L41/09. Opublikovano 07.03.1993.

13. Amel'chenko A. G., Bardin V. A., Vasil'ev V. A., Nemkov A. Ye., Chernov P. S. Pribor dlya mekhanicheskikh testov s nanometrovym razresheniem. *Problemy avtomatizatsii i upravleniya v tekhnicheskikh sistemakh: sb. st. Mezhdunarodnoy nauchnotekhnicheskoy konferentsii* (g. Penza, 23–25 aprelya 2013 g.). Ed. M. A. Shcherbakov. Penza: Izd-vo PGU, 2013. – P. 309– 312.

14. Merry R. J. E. Performance-driven control of nano-motion systems. Eindhoven University of Technology, 2009. 277 p.

15. Henderson D. A. Novel piezo motor enables positive displacement microfluidic pump. *New Scale Technologies, Victor, NY // NSTI Nanotech,* 2007. P. 1–4.

16. Amelchenko A. G., Bardin V. A., Vasil'ev V. A., Nemkov A. Ye., Chernov P. S. Pribor pretsizionnogo pozitsionirovaniya s nanometrovym razresheniern. *Informatsionnye materialyv nauke i proizvodstve (ITNP-2013):* Materialy Vserossiyskoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii. 5–6 iyunya 2013 g. Samar. gos. tekhn. un-t. Samara, 2013. – P. 3–6.

17. Krasnosel'skiy M. A., Pokrovskiy A. V. Sistemy s gisterezisom. M.: Nauka, 1983. 272 p.

18. **Krevchik V. D., Rudin A. V., Kochkin S. V.** Opredelenie modulya Yunga tonkikh plastin i sterzhney s pomoshchyu kolebatelnoy sistemy s prisoedinennoy massoy. *Izvestiya vuzov. Povolzhskiy region. Tekhnicheskie nauki.* 2013. N. 2. P. 110–119.

19. Vasil'ev V. A., Bardin V. A. Pezoprivody nano- i mikroperemeshcheniy. V sb. materialov Nauch.-tekhn. konf. studentov, aspirantov i molodykh uchenykh, poswashch. 350-letiyu g. Penzy, v ramkakh vseros. nauch. shkoly "Volokonno-opticheskie, lazernye i nanotekhnologii v naukoemkom priborostroenii". (Penza, 1–3 oktyabrya 2013) / Pod red. T. I. Murashkinoy. Penza: Izd-vo PGU, 2013. P. 235–236.

УДК 621.357.6

H. И. Мухуров, д-р техн. наук, зав. лаб., e-mail: n.mukhurov@dragon.bas-net.by,

И. В. Гасенкова, д-р физ.-мат. наук, вед. науч. сотр., e-mail: gasenkova@inel.bas-net.by,

И. М. Андрухович, аспирант, мл. науч. сотр., e-mail: irini.andrukhovich@gmail.com,

Государственное научное учреждение "Институт физики имени Б. И. Степанова Национальной академии наук Беларуси"

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПРЕЦИЗИОННЫХ ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ДАТЧИКОВ КОСМИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЫ

Поступила в редакцию 18.07.2014

Проведена сравнительная оценка вариантов технологических процессов получения шаблонов-матриц из нанопористого анодного оксида алюминия с использованием метода фотолитографии для формирования топологического рисунка. Определены варианты получения матриц, обеспечивающие приемлемые точности выполнения микрометровых размеров канавок, и формирования в них методом гальванопластики прецизионных чувствительных элементов в виде никелевых сеточных структур с периферийным крепежным кольцом. Описаны особенности технологических режимов формирования анодного оксида алюминия и локального электрохимического осаждения никеля. Получены прецизионные чувствительные элементы для датчиков космической плазмы с сечением элемента сетки 10 × 15 мкм, расстоянием между элементами 1000 мкм и крепежным кольцом с внешним диаметром 42 мм.

Ключевые слова: шаблон-матрица, анодный оксид алюминия, фотолитография, электрохимическое осаждение никеля, сеточный чувствительный элемент, датчик потока плазмы

Введение

В приборах для диагностики космической плазмы на основе цилиндров Фарадея в качестве управляющих электродов используются прецизионные чувствительные элементы в виде металлического сеточного полотна микрометровых сечений с крепежным кольцом по периферии [1]. Практическая реализация приборов во многом определяется возможностью контролируемым и воспроизводимым способом формировать заданные размеры сеточного полотна для обеспечения максимальной прозрачности в сочетании с достаточной механической прочностью по требованиям к космической аппаратуре.

При изготовлении деталей сложного профиля микрометровых размеров в приборостроении, радиотехнической и электронной промышленности применяется метод гальванопластики. При этом наиболее распространено электролитическое осаждение металлов, прежде всего никеля, обладающего как высокой механической прочностью, так и возможностью последующего соединения с помощью пайки и сварки [2, 3].

Необходимость получения высокоточных конфигураций малых размеров (сечением 10 × 20 мкм) прецизионных элементов при больших внешних габаритных размерах (30...100 мкм) обусловливает специфические требования к процессу формирования деталей.

В методе гальванопластики для формирования никелевых сеточных управляющих электродов в приборах диагностики космической плазмы представляется перспективным использование шаблонов-матриц, полученных методами фотолитографии на композиционной основе алюминий — пористый анодный оксид алюминия (AOA).

В настоящей работе рассмотрен процесс создания матрицы из АОА как прецизионной формы (шаблона) для осаждения металлических слоев и формирования сеточных никелевых деталей и проведены исследования морфологии поверхностей никеля, осажденного в различных технологических условиях.

Методика эксперимента

Перед формированием анодного оксида пластины исходного алюминия (чистота не менее 99,99 %) обезжиривали в кипящем органическом растворителе (бензин, ацетон) в течение 1...2 мин в зависимости от степени загрязненности поверхности. Далее выдерживали их в сушильном шкафу при температуре 100 °С в течение 10 мин. Для повышения чистоты поверхности алюминия проводили химическую полировку в 50 об. % растворе плавиковой кислоты в течение 20 с при комнатной температуре раствора. После обработки пластины промывали дистиллированной водой с последующей сушкой при температуре 100 °С. Формировали шаблоныматрицы анодного оксида с использованием двух технологических вариантов.

По первому варианту на алюминиевой пластине создавали фоторезистивную маску, рисунок которой соответствовал необходимой конфигурации никелевого сеточного управляющего электрода: ширина витка, расстояние между витками, диаметр сеточного полотна, внешний диаметр кольцадержателя. Открытые участки алюминиевой пластины анодировали до требуемой толщины, которая составляла 40 мкм.

По второму варианту на алюминиевой пластине методом электрохимического окисления формировали слой пористого анодного оксида толщиной 40 мкм. На выращенном оксиде методом фотолитографии создавали фоторезистивную маску. Сквозным травлением через маску получали шаблонматрицу из АОА требуемой конфигурации, размещенную на алюминиевой основе.

Анодирование проводили в технологических режимах, соответствующих упорядоченному и неупорядоченному расположению пор в сформированном анодном оксиде. В качестве электролита использовали 3 %-й раствор щавелевой кислоты. Анодное окисление алюминия осуществляли в ванне анодирования с использованием источника питания постоянного тока Б5-49 (U = 0...99,9 В, I = 0...999 мА). Катодом в электрохимической ячейке служила алюминиевая пластина.

Упорядоченный оксид алюминия получали в потенциостатическом режиме при значении электрического напряжения 40 В, температуре электролита 10 °С по двухстадийной методике [4, 5]. Толщина первичного слоя пористого оксида алюминия составляла 30 мкм. Первичный слой оксида стравливали в растворе хромового ангидрида и ортофосфорной кислоты. Далее повторяли процесс при аналогичных условиях, пока толщина оксида не достигала 40 мкм.

Неупорядоченный анодный оксид, как и в работах [6, 7], формировали анодированием в гальваностатическом режиме следующим образом. Получали слой анодного оксида при плотности тока 10 мA/см^2 и температуре электролита 32...34 °C, время процесса составляло 60 с. Далее выращенный оксид удаляли жидкостным химическим травлением в растворе ортофосфорной кислоты и хромового ангидрида и проводили процесс анодирования повторно при температуре 12...15 °C и прежней плотности тока до толщины оксида 40 мкм.

Для получения фоторезистивной маски использовали фоторезист ФП-383, который наносили с помощью установки нанесения фоторезиста типа "Корунд ЦНФ" с частотой вращения центрифуги 2000 об/мин. Температура предварительной сушки фоторезиста составляла 100 °С, время сушки — 30 мин. Экспонирование осуществляли на установке с ртутной лампой высокого давления при температуре окружающей среды 20...25 °С с выдержкой 40 с. Экспонированные области фоторезиста удаляли в проявителе, в качестве которого использовали 0,8 %-й раствор КОН. Далее стабилизировали пленку фоторезиста в сушильном шкафу при температуре 140 °С в течение 30 мин. Селективное вытравливание оксида до алюминия в местах, не защищенных фоторезистом, проводили в растворе, приведенном выше.

Для осаждения слоев никеля использовали сульфатный и сульфаматный электролиты. Состав первого содержал 250 г/л сернокислого никеля, 30 г/л борной кислоты, 10 г/л хлористого натрия и 1 г/л фтористого натрия. Второй электролит включал сернокислый никель в количестве 300 г/л, сульфаминовую кислоту 55 г/л, натрий хлористый 10 г/л, борную кислоту 25 г/л [8]. Для улучшения адгезии никеля к алюминию наносили буферные слои металлов: цинка и меди — при использовании сульфатного электролита и цинка — при использовании сульфаматного электролита [9]. Цинк наносили методом химического осаждения из раствора, содержащего гидроксид натрия (400 г/л) и оксид цинка (60 г/л). Время обработки составляло 0,5...1,0 мин при температуре раствора 25 ± 2 °C. Медь осаждали электрохимическим способом из пирофосфатного электролита состава: 35 г/л CuSO₄ · 5H₂O, 130 г/л Na₄P₂O₇ · 10H₂O, 35 г/л Na₂HPO₄ · 12H₂O, 2,5 г/л $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$. Плотность тока при осаждении меди составляла 2 мА/см², температура электролита 28 ± 1 °C, время осаждения 10 мин. При использовании сульфатного электролита электрохимическое осаждение никеля проводили при плотности тока 10 мА/см², температуре электролита 25 ± 1 °C в течение 150 мин до получения толщины элементов 15 мкм. При использовании сульфаматного электролита температура электролита варьировалась от 20 до 50 °C, плотность тока 10...100 мА/см².

Результаты и обсуждение

Экспериментально обнаружено неполное соответствие размеров топологических рисунков фотолитографической маски и матрицы из оксида алюминия, полученной по первому способу. Вели-

чину несоответствия размеров определяли по тестовым образцам, которые представляли собой набор канавок длиной 13 мм и шириной 20, 50, 70, 90 и 135 мкм, сформированных методом фотолитографии на алюминии. (После анодирования тестовых образцов алюминий вытравливали.) Выращенный во всех канавках АОА имел характерную схожую форму, представленную на рис. 1, отличаясь размерами. Как видно на рис. 1, максимальное отклонение от топологического размера канавок наблюдается на уровне поверхности исходного алюминия (линия АВ), а профиль края канавки имеет клиновидную форму. Результаты измерений по данным РЭМ-изображений приведены в таблице. Из таблицы видно, что величина клина составляет 33...36 % от толщины оксида. Морфология поверхности клина существенно отличается от морфологии оксида алюминия на других поверхностях (рис. 2). Наличие трещин обусловлено, вероятно, внутренними напряжениями из-за наличия объемного роста оксида алюминия. В нашем случае отношение толщин сформированного оксида и проанодированного алюминия составляет 62...66 % (см. таблицу). Также установлена зависимость толщины выросшего оксида алюминия от топологического рисунка: в узких канавках толщина оксида значительно меньше, чем в широких (см. таблицу). Это может быть обусловлено различной локальной плотностью тока при одинаковой заданной постоянной интегральной плотности тока, а следовательно, разной скоростью роста оксида в локальных областях пластины алюминия. При этом интегральная плотность тока в соответствии с законом Фарадея остается постоянной и заданной без учета топологического рисунка.

Таким образом, описанный вариант формирования матрицы не обеспечивает воспроизводимость размеров и прямоугольную форму профиля, что необходимо для формирования прецизионных сеточных электродных структур.

| Размеры тестовых образцов АОА |
|----------------------------------|
| Dimensions of test AAO specimens |

| Заданная ширина элемента, мкм | Толщина элемента, мкм | Максимальное отклонение края от заданной ширины, мкм | Отношение максимального отклонения края к толщине | Отношение толщин оксида и алюминия |
|---|---------------------------------|---|---|--|
| The specified width of the element, μm | Thickness of the element, μm | Maximum deviation from of edge from the desired width, μm | Ratio of the maximum deviation to the edge to the thickness | Ratio of the thicknesses of oxide and the aluminum |
| 25 | 45 | 16 | 0,36 | 0,64 |
| 50 | 54 | 18 | 0,33 | 0,65 |
| 69 | 60 | 20,5 | 0,34 | 0,62 |
| 91 | 64 | 22,5 | 0,35 | 0,66 |
| 135 | 69 | 25 | 0,36 | 0,65 |
| | | | | |

На рис. 2 приведены изображения матрицы из упорядоченного оксида алюминия, полученной по второму варианту. Видно, что размер пор составляет 45 нм, расстояние между порами — 100 нм. В пределах областей размером порядка 1,5 мкм поры расположены упорядоченно. Такая морфология оксида согласуется с данными, приведенными в работах [5, 10]. Для неупорядоченного оксида алюминия, как и в [11, 12], наблюдается нерегулярное расположение пор и различие в величинах размеров пор: максимальное значение соответствует 90 нм, минимальное — 40 нм. При этом РЭМ-изображения не выявляют существенных различий топологического рисунка матриц, сформированного фотолитографией, несмотря на различную морфологию оксида. Полученные матрицы из упорядоченного и неупорядоченного оксида обеспечивают воспроизведение требуемой топологии рисунка и прямоугольность края. Неровность края в плоскости поверхности составляет порядка 0,5 мкм и обусловлена точностью выполнения элементов при использованном фоторезисте.

В матрице оксида алюминия, полученного по второму варианту, наблюдается более точное воспроизведение топологического рисунка. Прямоугольный край и незначительное несоответствие размеров рисунка обусловлено морфологическими особенностями строения АОА. Согласно приведенным выше данным оксиды имеют пористое строение, а поры располагаются перпендикулярно обеим поверхностям подложки. При жидкостном травлении травитель проникает в поры, и процесс происходит в объеме анодного оксида по всей его толщине. Как результат — меньший разброс в размерах элементов по сравнению с первым вариантом формирования матрицы оксида алюминия. Клин травления составил порядка 3...5 % толщины оксида.



Рис. 1. Типичный внешний вид (торец) анодного оксида алюминия, выращенного в канавке шириной 135 мкм (*a*); изображение участка поверхности клина (*b*)

Fig. 1. The typical view (face) of anodic aluminum oxide grown in a groove width the width of 135 microns (a); the image of the area of the surface of the wedge (b)



Рис. 2. РЭМ-изображение фрагмента матрицы из упорядоченного AOA (a) и поверхности боковой стенки канавки (b); морфология упорядоченного (c) и неупорядоченного (d) анодного оксида алюминия

Fig. 2. SEM image of a fragment of the matrix of the ordered array of AAO (a) and the sidewall surface of the groove (b); the morphology of the ordered (c) and disordered (d) anodic aluminum oxide



Puc. 3. РЭМ-изображения поверхности никеля, осажденного из сульфаматного (a) и сульфатного электролитов (b) Fig. 3. SEM images of the surface of the nickel precipitated from the sulphamate (a) and sulphate electrolytes (b)





Fig. 4. The surface morphology of the nickel film (a) obtained at a current density less than 10 mA/cm²; enlarged area of the image (b)

РЭМ-изображения морфологии поверхностей никеля, осажденного из электролитов указанного состава в шаблоны-матрицы оксида алюминия, представлены на рис. 3. На снимках видно, что осажденные слои никеля имеют доменноподобную структуру. Заметны различия в размерах зерен. Для никеля, осажденного из сульфатного электролита в указанном режиме, размер кристаллитов составляет 1...4 мкм. Для никеля, осажденного из второго электролита, размер кристаллитов составляет 2...5 мкм при плотности тока 10 мА/см² и существенно возрастает при увеличении плотности тока до 100 мА/см². Увеличение температуры электролита от 20 до 50 °C также приводит к росту размеров зерен от 1,5 до 5 мкм при толщине пленки порядка 15 мкм, соответственно. При увеличении толщины осажденного никеля наблюдается сра-

стание отдельных кристаллитов и увеличение их размеров от 1...2,5 до 12...20 мкм в зависимости от плотности тока.

В отличие от наших данных в работах [13—15], где используется электролит с содержанием сульфаминовокислого никеля, такая зависимость не наблюдается, поверхность зерен более округлая, кристаллографическая огранка не выражена. Морфология поверхности заметно изменяется в случае осаждения никеля при значениях тока меньше 10 мА/см². На поверхности наблюдаются сфероподобные образования размером 25...40 мкм, состоящие из более мелких частиц, расположенные вдоль направлений, обусловленных рельефом поверхности исходной алюминиевой пластины (рис. 4), остальная поверхность состоит из кристаллитов размером 2...5 мкм.





Fig. 5. The photograph of the produced nickel mesh sensing element

Сравнение полученных результатов исследования позволило сделать вывод, что для формирования прецизионных сеточных никелевых структур лучше использовать шаблон — алюмооксидную матрицу, полученную методом травления с последующим осаждением никелевых слоев в следующих режимах. При использовании сульфатного электролита: плотность тока — 10 мА/см², температура электролита — 25 ± 1 °C. При использовании сульфаматного электролита: температура электролита — 35...40 °C, плотность тока — 40 мA/см^2 . На рис. 5 представлена фотография одного из вариантов чувствительного элемента в виде никелевой сеточной структуры с внешним крепежным кольцом. Внешний диаметр элемента 42 мм, диаметр сеточного полотна 37 мм, сечение элемента сетки составляет 10 × 15 мкм, расстояние между элементами 1000 мкм.

Заключение

Проведено сравнение различных вариантов технологических режимов формирования сложных по конфигурации металлических прецизионных деталей с использованием шаблонов-матриц из анодного оксида алюминия, изготовленных с помощью фотолитографии. Предложены оптимальные технологические режимы, обеспечивающие приемлемые точности выполнения микрометровых размеров канавок в матрице из анодного оксида алюминия. Описан процесс фотолитографии и получения шаблона-матрицы для формирования в них прецизионных чувствительных элементов. Приведен конкретный режим электрохимического осаждения никеля в канавках шаблона-матрицы и создания никелевых сеточных структур с периферийным крепежным кольцом. Внешние размеры деталей могут варьироваться от 30 до 100 мм при общей толщине от 10 до 20 мкм, при этом микрометровые размеры сеточной структуры (сечение 10 × 20 мкм, расстояние между ячейками 1000 мкм) сочетаются с миллиметровыми размерами ширины внешнего крепежного кольца (5...8 мм).

Список литературы

1. Застенкер Г. Н., Зеленый Л. М., Назаров В. Н. и др. Загадки солнечного ветра // Российский космос. 2011. № 10 (70). С. 27—31.

2. Королев Г. В., Королева Г. В. Влияние технологических параметров процесса осаждения на конструкцию установки гальванопластики // Новые промышленные технологии. 2007. № 5. С. 50–52.

3. **Кудрявцева О. В.** Техническая гальванопластика. Санкт-Петербург: Политехника, 2010. 148 с.

4. **Masuda H., Fukuda K.** Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina // Science. 1995. V. 268, N. 5216. P. 1466–1468.

5. Zaraska L., Stepniowski W. J., Ciepiela E., Sulka G. D. The effect of anodizing temperature on structural features and hexagonal arrangement of nanopores in alumina synthesized by two-step anodizing in oxalic acid // Thin Solid Films. 2013. V. 534. P. 155–161.

6. Гасенкова И. В., Мазуренко Н. И., Остапенко Е. В. Химический состав и морфология поверхности анодного оксида алюминия по данным электронной микроскопии и термогравиметрии // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2011. № 10. С. 96–101.

7. Гасенкова И. В., Остапенко Е. В. Влияние отжига на фазовый состав и морфологию Al₂O₃, полученного в сложном электролите // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2013. № 6. С. 39—44.

8. Электролит никелирования / И. М. Шатохин: Пат. RU 2172797, МПК7 С 25 D 3/12.

9. **Tatsuko Takei.** A consideration of the electrodeposition of metals // Surface Technology. 1979. V. 8. P. 543–552.

10. Schlesinger M., Paunovi M. Modern Electroplating. New Jersey: John Wiley & Sons Inc, 2010. 736 p.

11. Jessensky O., Müller F., Gösele U. Self-organized formation of hexagonal pore structures in anodic alumina // J. Electrochem. Soc. 1998. V. 145, N. 11. P. 3735–3740.

12. Bocchetta P., Sunseri C, Chiavarotti G., Di Quarto F. Microporous alumina membranes electrochemically grown // Electrochimica Acta. 2003. V. 48. P. 3175–3184.

13. **Zhao H., Liu L., Zhu J., Tang Y., Hu W.** Microstructure and corrosion behavior of electrodeposited nickel prepared from a sulphamate bath // Materials Letters. 2007. V. 61. P. 1605–1608.

14. Rasmussen A. A., Møller P., Somers M. A. J. Microstructure and thermal stability of nickel layers electrodeposited from an additive-free sulphamate-based electrolyte // Surface & Coatings Technology. 2006. V. 200. P. 6037–6046.

15. Savall C., Godon A., Creus J., Feaugas X. Influence of deposition parameters on microstructure and contamination of electrodeposited nickel coatings from additive-free sulphamate bath // Surface & Coatings Technology. 2012. V. 206. P. 4394—402.

N. I. Mukhurov, Head of Laboratory, I. V. Gasenkova, Leading Researcher,
I. M. Andrukhovich, Junior Researcher,
State Scientific Institution Institute of Physics named after B. I. Stepanov,
National Academy of Sciences of Belarus

Specific Features of Formation of Precision Sensitive Elements for the Space Plasma Sensors

A comparative assessment was done of the possible processes for obtaining of the templates matrices of nanoporous anodic aluminum oxide using the photolithography method for a topological pattern. Versions for obtaining of the matrices were defined, which ensure an acceptable accuracy of the micron-sized grooves and, with application of the galvanoplastics method, formation in them of the precision sensing elements in the form of nickel grid structures with a peripheral retaining ring. The specific technological modes for formation of the anodic aluminum oxide and local electrochemical deposition of nickel were described. The precision-sensitive elements for the space plasma sensors were obtained with a section grid element of $10 \times 15 \ \mu m^2$, the distance between the grid elements of 1000 microns and a fixing ring with an outer diameter of 42 mm.

Keywords: template matrix, anodic aluminum oxide, photolithography, electrochemical deposition of nickel, grid sensitive element, plasma flow sensor

Introduction

The precision sensing elements in the form of a metal net sheet of micron section with mounting ring on the periphery is used in devices for diagnostics of space plasma on the basis of Faraday cups as control electrodes [1]. According to the requirements to the space hardware, the practical implementation of such devices is largely determined by a controlled and reproducible formation of the predetermined dimensions of such sheet to ensure the maximum transparency in combination with the sufficient mechanical strength.

The electroplating is used in manufacture of the parts of complex profile of micron size. The most common electrolytic deposition of metals, especially of nickel, which has a high mechanical strength, and possibility of the subsequent joining by soldering or welding [2, 3].

The need to produce high-precision configurations of small sizes (with the section of 10×20 mm) of precision components for large external dimensions (30...100 µm) governs the specific requirements to the formation of the details.

Use of the templates-matrices based on a composite aluminum — porous anodic aluminum oxide (AAO) produced photolithographically is promising in electroforming to form a nickel grid control electrodes in the diagnostic devices of space plasma.

In this paper, we show creation of AAO matrix as the precision mold (template) for deposition of the metal layers and formation of the nickel mesh details. The surface morphology of nickel deposited under different conditions is also studied.

Experimental technique

The raw aluminum plates before formation of the anodic oxide (purity not less than 99,99 %) were degreased depending on the degree of contamination of the surface in the fluidized organic solvent (benzene, acetone) for 1...2 min. Next, they were kept in an oven

at 100 °C for 10 min. To increase the purity of the aluminum surface, the chemical polishing was performed in the 50 vol. % of hydrofluoric acid solution for 20 s at room temperature of the solution. After treatment, the plates were washed with distilled water with the subsequent drying at 100 °C. The templates-matrixes of anodic oxide were formed using two technology routes.

According to the first route, the photoresist mask was created on the aluminum plate, which pattern corresponds to the configuration of nickel grid control electrode: the width of a coil, the distance between them, the diameter of the grid sheet, the external diameter of the ring-holder. The opened areas of the plate were anodized until the desired thickness ($40 \mu m$).

According to the second route, the layer of the porous anodic oxide with the thickness of 40 μ m was formed by the electrochemical oxidizing on the aluminum plate. The photoconductive mask was created by photolithography on the oxide. A pattern-matrix from the AAO of required configuration on the aluminum base was obtained by the cross-etching through a mask.

The anodizing was performed in modes corresponding to the ordered and disordered arrangement of pores in the anodic oxide. The 3 % oxalic acid was used as the electrolyte. The anodic oxidation of aluminum was performed in a bath using a DC power source B5-49 (U = 0...99,9 V, I = 0...999 mA). The aluminum plate served as the cathode in the electrochemical cell.

The ordered aluminum oxide was prepared in a potentiostatic mode at the voltage value of 40 V, the electrolyte temperature 10 °C by a two-step procedure described in [5, 6]. The thickness of the primary layer of the porous aluminum oxide was 30 μ m. This layer was pitted in a solution of chromic anhydride and phosphoric acid. The process was repeated until an oxide thickness was reached of 40 μ m.

The unordered anodic oxide as in [6, 7] was formed by anodizing in galvanostatic mode as the follows. The anodic oxide layer was prepared at a current density of 10 mA/cm² and a temperature of the electrolyte 32...34 °C, the duration of the process was 60 s. Next, the grown oxide was removed by wet chemical etching in the solution of orthophosphoric acid and chromic anhydride. The anodization was again performed at 12...15 °C and the same current density until the oxide thickness of 40 μ m.

The photoresist FP-383 was used to produce the photoresist mask, which was applied by the installation "Korund CNF" with the rotational speed of the centrifuge of 2000 RPM. The pre-drying temperature of the photoresist was 100 °C, the drying time — 30 min. The exposure was carried out on the facility with high pressure mercury lamp at ambient temperature of 20...25 °C with the delaying for 40 s. The exposed areas were removed in the developer, as which the 0,8 % solution of KOH was used. Next, the photoresist film was stabilized in a drying oven at a temperature of 140 °C for 30 min. The selective etching of oxide to aluminum in areas not protected with photoresist was carried out in the solution, described above.

Sulfate and sulfamate electrolytes were used for deposition of the nickel. The composition of the first one contains of 250 g/l of nickel sulfate, 30 g/l of boric acid, 10 g/l of sodium chloride and 1 g/l of sodium fluoride. The second electrolyte comprised of nickel sulfate in an amount of 300 g/l, sulfamic acid of 55 g/l, sodium chloride of 10 g/l and boric acid of 25 g/l [8]. To improve the adhesion of nickel to aluminum, the buffer layers of zinc and copper were deposited using a sulfate electrolyte and the buffer layers of zinc with the use of sulphamate electrolyte [9]. The zinc was deposited by chemical deposition from a solution containing sodium hydroxide (400 g/l) and zinc oxide (60 g/l). The processing time was 0,5...1,0 min at a solution temperature of 25 ± 2 °C. The copper was deposited electrochemically from a pyrophosphate electrolyte with the following composition: 35 g/l of CuSO₄ · 5H₂O, 130 g/l of $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$, 35 g/l of $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$, 2,5 g/l of $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$. The current density during deposition of copper was 2 mA/cm², the electrolyte temperature was 28 ± 1 °C, a deposition time was 10 min. At using of the sulfate electrolyte, the electrochemical deposition of nickel was conducted at a current density of 10 mA/cm², the electrolyte temperature of 25 \pm 1 °C for 150 min until the thickness of the elements of 15 μ m. At using of the sulphamate electrolyte, the electrolyte temperature was ranged from 20 to 50 °C, the current density was ranged from 10 to 100 mA/cm².

Results and discussion

The incomplete compliance of the sizes of topological patterns of photolithographic masks and aluminum oxide matrix obtained by the first method was found. The rate of the gap size was determined by the test patterns, which represent a set of grooves with the length of

13 mm and the width of 20 $\mu m,$ 50 $\mu m,$ 70 $\mu m,$ 90 μm and 135 µm, formed photolithographically on the aluminum. (After anodization of the test samples, the aluminum was etched). AAO grown in the grooves had a characteristic shape, differing in size (fig. 1). As can be seen, the maximum deviation from a topological size of the grooves is observed at the surface of the raw aluminum (line AB) and the profile of the groove's edge has a wedge shape. The measurement results according to the SEM are given in the table. It is seen, that the value of the wedge is 33...36 % of the oxide thickness. The surface morphology of the wedge is substantially different from the morphology of the aluminum oxide on the other surfaces (fig. 2). The presence of the cracks is probably caused by internal stresses due to presence of the coefficient of alumina volume growth. In our case, the thickness ratio of the formed oxide and anodized aluminum is 62...66 %. Also the dependence of the thickness of the aluminum oxide on the topological pattern was found: in the narrow grooves, the oxide thickness is much lower than in the wide. This may be caused by the different local current density at the same predetermined constant integrated current density and, therefore, different rate of growth of oxide in the local regions of aluminum plates. At this, the integral current density in accordance with the Faraday's law remains constant regardless to the topological pattern.

Fig. 2 shows the image of the matrix of an ordered array of aluminum oxide obtained by the second technology route. It can be seen, oxide provides that the pores' size is 45 nm, the distance between them -100 nm. Within the areas of the order of $1,5 \,\mu\text{m}$, the pores are arranged in an orderly manner. Such morphology of the oxide is consistent with the data [5, 10]. For the disordered aluminum oxide as in [11, 12], there is not regular arrangement of the pores and difference in their sizes: the maximum value corresponds to 90 nm, the minimal to 40 nm. At this, the SEM images do not reveal the significant differences between the topological patterns of the matrices formed by photolithography, despite the different morphology of oxide. The resulting matrix of the ordered and disordered oxide provide the required repeatability of topology patterns and the squareness of the edge. The ruggedness of the edges in the plane of the surface is about $0.5 \,\mu\text{m}$ and is caused by the elements' manufacture accuracy in the used photoresist.

More accurate reproduction of the topological pattern is observed in the matrix of alumina obtained by the second technology route. The square edge and a slight discrepancy of the sizes is caused by the morphological features of the AAO structure. According to the given data, the oxides have a porous structure and the pores are located perpendicularly to both surfaces of the substrate. At the wet etching, the etchant penetrates into the pores and the process takes place in the volume of the anode oxide throughout its all thickness. As a result — a less dispersion in the size of the elements as compared with the first technology route of forming of the matrix of aluminum oxide. The etching wedge was about 3...5 % of the thickness of the oxide.

SEM images of the surface morphology of nickel deposited from the electrolyte of the specified composition into the aluminum templates-matrixes are presented in fig. 3. It can be seen, that the deposited nickel layers have a domain-like structure. The differences in grain size are observed. For nickel, precipitated from the sulphate electrolyte in the given mode, the crystallite size is 1...4 µm. For nickel, precipitated from the second electrolyte, the crystallite size is $2...5 \ \mu m$ at a current density of 10 mA/cm² and it significantly increases with increase of the current density up to 100 mA/cm². Increase of the temperature of the electrolyte from 20 °C to 50 °C also increases the grain size from 1,5 to $5 \mu m$ at the film thickness of about 15 µm. When the thickness of the deposited nickel increases, the fusion of the individual crystallites is observed and the increase of their dimensions from 1...2,5 to 12...20 µm occurs depending on the current density. In contrast to our data [13–15], where the electrolyte containing sulfanic acid nickel is used, such dependence is not observed, the surface of the grains are more rounded, the crystallographic faceting is not expressed. The surface morphology significantly changes in the case of deposition of nickel at a current of less than 10 mA/cm². The sphere-like formations of 25...40 µm are observed on the surface, which composed of smaller particles located along the direction caused by the surface relief of the original aluminum plate (fig. 4). The rest of surface consists of the crystallites with the size of $2...5 \mu m$.

Comparison of the results led to the conclusion that the use of the alumina matrix template obtained by etching followed by precipitation of the nickel layers is preferred in formation of the high-precision mesh nickel structures. When using the sulfate electrolyte, the current density must be 10 mA/cm², the electrolyte temperature -25 ± 1 °C. When using the sulphamate electrolyte, the electrolyte temperature must be 35...40 °C, the current density -40 mA/cm². Fig. 5 shows a photograph of one designs of the sensor element in the form of a nickel grid structure with the outer mounting ring. The outer diameter of the element is 42 mm, the diameter of the mesh sheet is 37 mm, the section of the mesh's element is 10×15 mm, the distance between the elements is 1000 microns.

Conclusion

The various versions of technological modes of formation of the metal precision parts of complex configuration using a photolithographically fabricated templates-matrices of anodic aluminum oxide were compared. An optimum modes ensuring the acceptable accuracies of manufacture of micron sized grooves in the matrix of anodic aluminum oxide were offered. A photolithography process and obtaining of the templatematrix to form in them of the precision sensing elements were described. The specific mode of electrochemical deposition of nickel in the grooves of the pattern-matrix and creation of a nickel grid structures with peripheral mounting ring were shown. The external dimensions of parts can vary from 30 to 100 mm, with a total thickness of 10 to 20 μ m, wherein the micron dimensions of the mesh structure (the section of $10 \times 20 \ \mu$ m, the distance between the cells — $1000 \ \mu$ m) are combined with the millimetric dimensions of the width of the outer retention ring (5...8 mm).

References

1. Zastenker G. N., Zeljonyj L. M., Nazarov V. N. i dr. Zagadki solnechnogo vetra. *Rossijskij kosmos.* 2011. N. 10 (70). P. 27-31.

2. Korolev G. V., Koroleva G. V. Vlijanie tehnologicheskih parametrov processa osazhdenija na konstrukciju ustanovki gal'vanoplastiki. *Novye promyshlennye tehnologii*. 2007. N. 5. P. 30–52.

3. **Kudrjavceva O. V.** *Tehnicheskaja gal'vanoplastika*. Sankt-Peterburg: Politehnika, 2010. 148 p.

4. **Masuda H., Fukuda K.** Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina. *Science*. 1995. V. 268. N. 5216. P. 1466–1468.

5. Zaraska L., Stepniowski W. J., Ciepiela E., Sulka G. D. The effect of anodizing temperature on structural features and hexagonal arrangement of nanopores in alumina synthesized by two-step anodizing in oxalic acid. *Thin Solid Films.* 2013. V. 534. P. 155–161.

6. Gasenkova I. V., Mazurenko N. I., Ostapenko E. V. Himicheskii sostav u morphologiya poverhnosti anodnogo oksida alyuminiya po dannym electronnoi microscopii i termogravimetrii. *Poverhnost'. Rentgenovskie, synchrotronnye u neutronnye issledovaniya.* 2011. V. 5, N. 5. P. 1005–1010.

7. Gasenkova I. V., Ostapenko E. V. Vliyanie otzhiga na fasovyi sostav i morphologiyu Al_2O_3 , poluchennogo v slozhnom electrolite. *Poverhnost', Rentgenovskie, synchrotronnye i neutronnye issledovaniya.* 2013. V. 7, N. 3. P. 536–541.

8. **Jelektrolit** nikelirovanija. I. M. Shatohin: Pat. RU 2172797, MPK7 S 25 D 3/12.

9. Takei T. A consideration of the electrodeposition of metals // Surface Technology. 1979. V. 8. P. 543–552.

10. Schlesinger M., Paunovi M. Modern Electroplating. New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2010. 736 p.

11. Jessensky O., Müller F., Gösele U. Self-organized formation of hexagonal pore structures in anodic alumina. *J. Electrochem. Soc.* 1998. V. 145. N. 11. P. 3735–3740.

12. Bocchetta P., Sunseri C., Chiavarotti G., Di Quarto F. Microporous alumina membranes electrochemically grown. *Electrochem. Acta.* 2003. V. 48. P. 3175–3184.

13. Zhao H., Liu L., Zhu J., Tang Y., Hu W. Microstructure and corrosion behavior of electrodeposited nickel prepared from a sulphamate bath. *Materials Letters*. 2007. V. 61. P. 1605–1608.

14. **Rasmussen A. A., Miiller P., Somers M. A. J.** Microstructure and thermal stability of nickel layers electrodeposited from an additive-free sulphamate-based electrolyte. *Surface & Coating Technology.* 2006. V. 200. P. 6037–6046.

15. Savall C., Godon A., Creus J., Feaugas X. Influence of deposition parameters on microstructure and contamination of electrodeposited nickel coatings from additive-free sulphamate bath. *Surface & Coatings Technology*. 2012. V. 206. P. 4394–4402.

Применение HMCT *Application of* MNST

УДК 57.085

А. В. Агейкин¹, студент, **И. А. Аверин**¹, д-р техн. наук, проф., **И. А. Пронин**^{1, 2}, аспирант, e-mail: pronin_i90@mail.ru, **В. А. Темников**¹, канд. мед. наук, доц., **Д. Ц. Димитров**², д-р физ.-мат. наук, доц. ¹ ΦΓБОУ ВПО "Пензенский государственный университет" ² Софийский университет им. Св. Климента Охридского, Болгария

ВОЗМОЖНОСТИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИНФРАКРАСНОЙ ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ ПАТОЛОГИЙ БИОЛОГИЧЕСКИХ ТКАНЕЙ

Поступила в редакцию 02.11.2014

Показана возможность использования ИК Фурье-спектроскопии для идентификации и исследования органических и минеральных соединений, входящих в состав интимы сосудов человека. Установлено, что с возрастом в tunica intima происходит накопление коллагена, который изменяет механические и физиологические свойства сосудов. Также показано, что в образцах вен практически не содержится сложных эфиров холестерола. На основе полученных данных сделаны выводы о предрасполагающих факторах развития атеросклероза.

Ключевые слова: атеросклероз, аорта, ИК Фурье-спектроскопия, холестерол, коллаген

Введение

Каждая биологическая структура в процессе онтогенеза организма претерпевает ряд изменений (физиологических и патологических), выражающихся в изменении микроэлементного состава как в качественном, так и в количественном соотношениях. В сосудистом компоненте организма человека эти процессы вызывают атеросклеротическое поражение магистральных артерий и аорты, которое в настоящее время носит характер эпидемии. Смертность от атеросклероза и его осложнений (острый инфаркт миокарда, острое нарушение мозгового кровообращения, гангрена конечностей) наступает почти во всех экономически развитых странах [1].

Так, при воздействии пусковых факторов в развитии атеросклероза в магистральных артериях происходит образование атеросклеротических отложений, которые, проходя ряд стадий в процессе своего патофизиологического и патоморфологического развития, приводят к атерокальцинозу сосудистой стенки.

Каждая биологическая ткань имеет свой органический, минеральный и электролитный состав. Для определения различных химических соединений, находящихся в ней, используются гистологический, биохимический, органолептический, аналитический и другие методы. Также в медицине и биологии находят широкое применение различные физические методы исследования [2, 3]. Например, многие процессы отложения в организме приводят к появлению фрактальных объектов, способы анализа которых активно развиваются [4].

Следовательно, для определения этапных изменений, приводящих к дисбалансу химических соединений в сосудистой стенке, необходим соответствующий метод. В качестве методики была выбрана ИК Фурье-спектроскопия. Данный метод основывается на исследовании пропускания ИК излучения образцом с последующей регистрацией интерферограммы. Все исследованные материалы были закреплены на подложках CaF₂.

Эксперимент и обсуждение результатов

Подготовка биологического материала для исследования включала в себя несколько этапов:

- взятие материала размером 1×1 см;
- погружение материала в изотонический (0,9 %) раствор натрия хлорида;
- изготовление среза:



Рис. 1. Типичный ИК спектр пропускания tunica intima сосудов человека (на примере аорты) Fig. 1. Typical IR spectrum of transmission of tunica intima of human vessels (aorta)

 термическая обработка образца (глубокое замораживание в жидком азоте);

 срезание слоя материала толщиной 15 мкм с помощью микротома;

- погружение срезов в изотонический (0,9%) раствор натрия хлорида;
- фиксация полученного среза на окно CaF₂;
- сушка полученного образца для исследования в течение 10...15 мин при комнатной температуре.

После проведения всех этапов подготовки материала осуществлялась регистрация спектра с помощью ИК Фурье-спектрометра (ФСМ 1201, ООО "Инфраспек", Россия) с последующим анализом и оценкой полученных результатов.

На рис. 1 представлен типичный ИК спектр пропускания *tunica intima* сосудов человека, препарат которых был подготовлен по вышеизложенной методике.

Подробная идентификация полос поглощения приведена в таблице. Большинство интенсивных полос могут быть отнесены к функциональным группам белков, холестерола, а также сложных эфиров холестерола.

Полосы поглощения, соответствующие волновым числам 1655, 1548, 1238 см⁻¹, относятся к амидным I, II и III колебаниям. Волновое число 1655 см⁻¹ соответствует валентным С=О колебаниям ($v_{C=O}$, амид I), волновое число 1548 см⁻¹ валентным СN и деформационным NH колебаниям (v_{CN} + δ_{NH} , амид II), а волновое число 1238 см⁻¹ — валентным СNH колебаниям (v_{CNH} , амид III). Волновые числа 1453 и 1343 см⁻¹ относятся, вероятно, к деформационным симметричным и асимметричным колебаниям СH в молеку-

Полосы пропускания типичного ИК спектра tunica intima сосудов человека Pass-bands of a typical IR spectrum of tunica intima

of human vessels

| Волновое число, см ⁻¹ <i>Wave</i> | Типы колебаний <i>Types of</i> | Основные соединения <i>Main</i> |
|--|---|---|
| number, cm^{-1} | oscillations | compounds |
| | | - |
| 2960 | v _a CH ₃ | Жиры Fats |
| 2925 | v _a CH ₂ | Жиры Fats |
| 2875 | v _s CH ₃ | Жиры Fats |
| 2853 | v _a CH ₂ | Жиры Fats |
| 1745 | vC=O | Сложные эфиры холестерола Esters of cholesterol |
| 1655 | Амид I Amide I (vC=O) | Белки (коллаген, эластин) Proteins (collagen, elastin) |
| 1548 | Амид II <i>Amide II</i> (vCN + δNH) | Белки (коллаген, эластин) Proteins (collagen, elastin) |
| 1453 | δ _a CH ₃ | Жиры Fats |
| 1419 | CO_{3}^{2-} | Карбонат-ион Carbonate-ion |
| 1343 | δCH ₃ | Белки (коллаген, эластин) Proteins (collagen, elastin) |
| 1280 | ρCH_2 | Жиры Fats |
| 1238 | Амид III Amide III (vCNH) | Белки (коллаген, эластин) Proteins (collagen, elastin) |
| N | | |

Условные обозначения колебаний: v — валентные; δ — деформационные; s — симметричные; a — асимметричные; ρ — маятниковые

Conditional symbols of fluctuations: $v - valent; \delta - deformative; s - symmetric; a - asymmetric; \rho - pendular$



Puc. 2. Модели строения веществ, определяемых спектроскопией: a - модель фрагмента α-цепи молекулы коллагена; $\delta - модель мо-$ лекулы сложного эфира холестерола Fig. 2. Models of the structure of the substances determined by the method of spectroscopy: a - a fragment of α-chain of a collagen molecule; b - f(a) = 0

Fig. 2. Models of the structure of the substances determined by the method of spectroscopy: a - a fragment of α -chain of a collagen molecule; b - a molecule of cholesterol ester





Fig. 3. Typical transmission spectra of tunica intima of aortas of persons of various age groups: 1 - 40 years; 2 - 60 years; 3 - 70 years

лах белков. Таким образом, все эти группы полос поглощения (волновых чисел) относятся, по всей видимости, к коллагену и эластину, из которых, как известно, нормальная интима состоит на 50 % сухой массы. В спектре пропускания нормальной (здоровой) *tunica intima* аорты не наблюдается других значительных полос поглощения [5]. На рис. 2, *а* приведена модель фрагмента α -цепи молекулы коллагена.

В исследуемом образце интимы также имеется полоса поглощения при волновом числе 1745 см⁻¹, что специфично для сложных эфиров холестерола (например, олеата холестерола) (рис. 2, δ). Волновое число 1745 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям связи С=О ($\nu_{C=O}$). Наличие эфиров холестерола можно связать с наличием "пенистых клеток", в которых он накапливается совместно со

свободным холестерином в процессе развития атеросклеротических бляшек.

Достаточно слабая полоса поглощения при волновом числе 1418 см⁻¹ может быть связана с присутствием в интиме карбонат-иона $CO_3^{2^-}$, что может говорить о кальцификации бляшки на последней стадии ее развития.

На рис. 3 представлены ИК Фурье-спектры аорты людей различных возрастных групп.

Анализ графиков показывает, что в процессе старения в интиме аорты откладывается неэластичный материал, такой как коллаген. Причиной этого может являться увеличенная толщина интимы и, как следствие, сосудистые нарушения. Следует отметить относительно низкое содержание сложных эфиров холестерола в самой младшей из исследуемых возрастных групп (40 лет).



Рис. 4. Сравнительные типичные спектры пропускания *tunica intima* аорты и нижней полой вены человека (1) и аорты (2) *Fig. 4. Typical transmission spectra of tunica intima of aorta (2) and the lower hollow vein (1) of a person*



Рис. 5. Сравнительные типичные спектры пропускания tunica intima aoptы (1) и легочного ствола человека (2) Fig. 5. Transmission spectra of tunica intima of aorta (1) and pulmonary trunk (2) of a person

Особый интерес представляет сравнительное исследование артерий и вен человека, поскольку атеросклероз крайне редко поражает вены. На рис. 4 представлены ИК спектры пропускания *tunica intima* аорты и нижней полой вены человека. Как и в спектре аорты, полосы поглощения образца нижней полой вены можно отнести к жирам и белкам.

Отличительной особенностью интимы нижней половой вены является отсутствие сложных эфиров холестерола, наличие которых может быть предрасполагающим фактором развития атеросклероза в артериях человека [6, 7].

Также большой практический интерес представляет сравнительный анализ аорты и легочного ствола человека, поскольку последний также довольно редко бывает поражен атеросклерозом. На рис. 5 представлены ИК спектры пропускания *tunica intima* аорты и легочного ствола.

Отличительной особенностью интимы легочного ствола является более низкое содержание неэластичного материала по сравнению с аортой. Содержание сложных эфиров холестерола в данных сосудах соизмеримо.

Заключение

В статье показаны возможности и перспективы исследования атеросклеротических поражений сосудов человека методом ИК Фурье-спектроскопии. Таким образом, нормальная интима аорты содержит коллаген и эластин. С возрастом происходит накопление неэластичного материала (коллагена), который изменяет механические и физиологические свойства аорты, что может являться предрасполагающим фактором развития атеросклероза у людей старшей возрастной группы, а также может объяснить редкое поражение легочного ствола, содержание неэластичного материала в котором меньше, чем в аорте. В образцах интимы нижних полых вен человека не обнаружено сложных эфиров холестерола, в отличие от интимы артерий, что также может являться предрасполагающим фактором развития атеросклероза в артериях.

Список литературы

1. Карпов Р. С., Дудко В. А. Атеросклероз: патогенез, клиника, функциональная диагностика, лечение. Томск: STT, 1998. 672 с.

2. Мусихин С. Ф., Александрова О. А., Лучинин В. В., Максимов А. И., Мошников В. А. Полупроводниковые коллоидные наночастицы в биологии и медицине // Биотехносфера. 2012. № 5-6 (23-24). С. 40-48.

3. Мусихин С. Ф., Александрова О. А., Лучинин В. В., Максимов А. И., Матюшкин Л. Б., Мошников В. А. Сенсоры на основе металлических и полупроводниковых коллоидных наночастиц для биомедицины и экологии // Биотехносфера. 2013. № 2 (26). С. 2—16.

4. Аверин И. А., Мошников В. А., Пронин И. А. Особенности созревания и спинодального распада самоорганизующихся фрактальных систем // Нано- и микросистемная техника. 2012. № 5. С. 29–33.

5. Manoharan R., Baragac J., Rava R. et al. Biochemical analysis and mapping of atherosclerotic human artery using FT-IR microspectroscopy // Atherosclerosis. 1993. V. 103. P. 181–193.

6. Wetzel D. L., Wetzel L. H., Wetzel M. D., Lodder R. A. Imminent cardiac risk assessment via optical intravascular biochemical analysis // Analyst. 2009. N. 134 (6). Р. 1099—1106. 7. Агейкин А. В. Сравнительный анализ атеросклероти-

7. Агейкин А. В. Сравнительный анализ атеросклеротического поражения бедренной и плечевой артерий с помощью метода ИК-Фурье спектроскопии // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. 2014. № 9. С. 344—346.

A. V. Ageikin¹, Student, e-mail: keokushinkai@yandex.ru, I. A. Averin^{1, 2}, Professor,
 Head of Department of Nano- and Microelectronics I. A. Pronin^{1, 2}, Postgraduate Student,
 V. A. Temnikov¹, Associate Professor, Department of Surgery, D. Tz. Dimitrov², Associate Professor,

Department of General and Inorganic Chemistry

¹ Penza State University

² Laboratory of Nanoparticle Science and Technology, Department of General and Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry and Pharmacy, University of Sofia, Sofia 1164, Bulgaria

Prospects of Ftir for Identification of Pathologies of Biological Tissues

The work demonstrated a possibility of using FTIR for identification and study of the organic and mineral compounds, which make part of the human vascular intima. It was discovered that with the age an accumulation of collagen takes place in tunica intima, which alters the mechanical and physiological properties of the vessels. It was also demonstrated that the samples contained practically no venous cholesterol ethers. On the basis of the obtained data conclusions were made concerning the factors predisposing for atherosclerosis.

Keywords: atherosclerosis, aorta, Fourier transform infrared spectroscopy, cholesterol, collagen

Introduction

During ontogenesis each biological structure in an organism undergoes a number of physiological and pathological changes expressed in the qualitative and quantitative change of the microelement composition. In the vascular component such processes cause an atherosclerotic affect of the main arteries and aorta, which has a character of an epidemic. Death rate from an atherosclerosis and its aftereffects (acute myocardial infarction, stroke, extremity gangrene) is observed in almost in all the developed countries [1].

Thus, under the influence of the starting factors in the development of atherosclerosis, in the main arteries a formation of deposits occurs, which, passing through a number of stages in the process of a pathophysiological and pathomorphological development, leads to an atherocalcinosis of a vascular wall.

Each biological tissue has its organic, mineral and electrolytic structure. In order to determine the chemi-

cal compounds containing in it, the histologic, biochemical, organoleptic, analytical and other methods are used. Also various physical methods of research [2, 3] find their application in medicine and biology. For example, many sedimentation processes in an organism lead to occurrence of fractal objects, the methods of analysis of which are being actively developed [4].

Hence, for determination of the changes leading to a disbalance of the chemical compounds in a vascular wall, a corresponding method was necessary, and for this purpose FTIR was selected, the method based on research of transmission of IR-radiation by a sample with the subsequent registration of the interferogram. All the investigated materials were fixed on the substrates of CaF_2 .

Main part

Preparation of a biological material included several stages:

• a sample of 1×1 cm size was selected;

- the material was immersed in an isotonic (0,9 %) solution of sodium chloride;
- a cut was made:

- thermal processing of the sample (deep freezing in liquid nitrogen) was done;

- a layer was cut of the material with thickness of 15 microns by means of a microtome;

- the cut was immersed in an isotonic (0,9 %) solution of sodium chloride;
- the obtained cut was fixed on the window of CaF₂;
- the sample for research was dried during 10...15 min at a room temperature.

When the material preparation was finished, registration of a spectrum was done by means of FTIR spectrometer (FSM 1201, Infraspec Co., Russia), with the subsequent analysis of the results.

Fig. 1 presents IR-spectrum of the transmission of *tunica intima* of human vessels, the preparation of which was prepared in accordance with the above technique.

A detailed identification of the absorption bands is presented in the table. Most of the intensive bands can be classified as the functional groups of proteins, cholesterol, and also its esters.

The absorption bands corresponding to the frequencies of 1655, 1548, 1238 cm⁻¹, belong to amide I, II and III fluctuations. The frequency of 1655 cm⁻¹ corresponds to the valent C=O fluctuations ($v_{C=O}$, amide I), the frequency of 1548 cm⁻¹ — to the valent CN and deformative NH fluctuations ($v_{CN} + \delta_{NH}$, amide II), and the frequency of 1238 cm⁻¹ — to the valent CNH fluctuations (v_{CNH} , amide III). The absorption bands of 1453 and 1343 cm⁻¹ belong, possibly, to the deformative symmetric and asymmetric CH fluctuations in the protein molecules. Thus, all those groups of the absorption bands belong, most likely, to the collagen and elastin, of which 50 % of the dry weight of the normal intima consists. In the transmission spectrum of a normal (healthy) *tunica intima* of aorta the other considerable absorption bands are not observed [5]. Fig. 2, *a* presents a model of a fragment of α -chain of a collagen molecule.

The sample of intima also has the absorption bands in frequencies of 1745 cm⁻¹, which is specific for the esters of cholesterol (for example, oleate) — fig. 2, *b*. The frequency of absorption of 1745 cm⁻¹ corresponds to the valent fluctuations of the bond of C=O ($v_{C=O}$). Presence of the cholesterol esters can be connected with "the foamy cells", in which it is accumulated jointly with a free cholesterol during development of the atherosclerotic plaques.

A rather weak absorption band in the frequency of 1418 cm⁻¹ can be connected with the presence of carbonate-ion, CO_3^{2-} , which can testify to calcification of a plaque at the last stage of its development. Fig. 3 presents FTIR of an aorta of people of various age groups.

Analysis shows, that as a result of ageing a nonelastic material, such as collagen, is deposited in the aorta of intima. The reason for this could be an increased thick-

ness of intima, and, as a consequence, vascular abnormalities. It is necessary to point out a rather low content of ethers of cholesterol in the youngest of the investigated age groups (40 years).

Of special interest is research of human arteries and veins, because atherosclerosis affects veins extremely seldom. Fig. 4 presents FTIR of *tunica intima* of aorta and lower hollow vein of a person. Just like in aorta spectrum, the absorption band of the sample of the lower hollow vein can be related to fats and proteins.

A distinctive feature of intima of the lower hollow vein is absence of ethers of cholesterol, the presence of which can be a predisposing factor for development of atherosclerosis in the human arteries [6, 7].

Of big practical interest is analysis of a human aorta and pulmonary trunk (fig. 5), because the latter is also rather seldom affected by atherosclerosis.

A distinctive feature of the intima of a pulmonary trunk is a lower content of nonelastic material in comparison with an aorta. The content of ethers of cholesterol in the given vessels is commensurable.

Conclusion

Thus, feasibility and prospects of research of the atherosclerotic affects of human vessels by FTIR method was demonstrated.

A normal aorta of intima contains collagen and elastin. Aging results in accumulation of the nonelastic collagen, which changes the mechanical and physiological properties of the aorta, which can be a factor for development of atherosclerosis in the senior age group of people, and also can explain the rare affect of a pulmonary trunk, the content of non elastic material in which is less, than in an aorta. Unlike in intima of arteries, in the samples of intima of the lower hollow veins of a person no ethers of cholesterol were detected, which can also be a predisposing factor for development of atherosclerosis in arteries.

References

1. Karpov R. S., Dudko V. A. Ateroskleroz: patogenez, klinika, funkcional naya diagnostika, lechenie. Tomsk: STT, 1998. 672 p.

2. Musikhin S. F., Aleksandrova O. A., Luchinin V. V., Maksimov A. I., Moshnikov V. A. Poluprovodnikovie kolloidnie nanochastici v biologii i medicine. *Biotechnosfera*. 2012. N. 5–6 (23–24). P. 40–48.

3. Musikhin S. F., Aleksandrova O. A., Luchinin V. V., Maksimov A. I., Matushkin L. B., Moshnikov V. A. Sensori na osnove metallicheskikh i poluprovodnikovikh rolloidnikh nanochastic dlya biomedisini i ekologii. *Biotechnosfera*. 2013. N. 2 (26). P. 2–16.

4. Averin I. A., Moshnikov V. A., Pronin I. A. Osobennosti sozrevaniya i spinodal'nogo raspada samoorganizuushikhsya fraktal'nikh sistem. *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*. 2012. N. 5. P. 29–33.

5. Manoharan R., Baragac J., Rava R. et al. Biochemical analysis and mapping of atherosclerotic human artery using FT-IR microspectroscopy. *Atherosclerosis*. 1993. V. 103. P. 181–193.

 Wetzel D. L., Wetzel L. H., Wetzel M. D., Lodder R. A. Imminent cardiac risk assessment via optical intravascular biochemical analysis. *Analyst.* 2009. N. 134 (6). P. 1099–1106.
 Ageikin A. V. Sravnitel'nii analiz ateroskleroticheskokgo

7. Ageikin A. V. Sravnitel'nii analiz ateroskleroticheskokgo porajeniya bedrennoi i plechevoyi arteriyi s pomoch'u metoda IK-Fur'ie spektroskopii. *Aktual'nie problemi gumanitarnikh i estesvennikh nauk.* 2014. N. 9. P. 344–346.

Рекомендации по оформлению материалов для публикации в журнале "НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА"

МАТЕРИАЛЫ, ПРЕДСТАВЛЯЕМЫЕ В РЕДАКЦИЮ

- Статья, оформленная в соответствии с требованиями.
- Таблицы, иллюстрации и перечень подрисуночных подписей.
- Сведения об авторах (фамилия, имя, отчество, ученая степень, место работы, занимаемая должность, домашний и служебный адреса, телефоны, факс, e-mail).
- Статья на электронном носителе.
- Англоязычная информация.

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ РАЗМЕЩЕНИЯ МАТЕРИАЛА СТАТЬИ

- 1. Индекс УДК размещается в левом верхнем углу первой страницы.
- Сведения об авторах на русском языке размещаются перед названием статьи и включают инициалы и фамилию авторов с указанием их ученой степени, звания, должности и названия организации и места ее расположения (если это не следует из ее названия). Указывается также e-mail и/или почтовый адрес хотя бы одного автора или организации.
- 3. За сведениями об авторах следует название статьи.
- 4. После названия статьи отдельным абзацем дается **аннотация**, отражающая содержание статьи (что в ней рассмотрено, приведено, обосновано, предложено и т. д.).
- 5. Затем следуют ключевые слова.
- 6. Текст статьи.
- 7. Список литературы.
- 8. Англоязычная информация.

АНГЛОЯЗЫЧНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

(СОГЛАСНО ТРЕБОВАНИЯМ ЗАРУБЕЖНЫХ АНАЛИТИЧЕСКИХ БАЗ ДАННЫХ):

- инициалы и фамилии каждого автора, e-mail, полное название места работы и адрес (при совпадении места работы авторов нужно указывать его один раз для всей группы авторов);
- 🔳 название статьи;
- аннотация статьи объемом не менее 200 слов, написанная качественным английским языком, отражающая основное содержание статьи с указанием цели, задачи, результатов исследования и кратких выводов;
- 🔳 ключевые слова (10—12 слов);
- список литературы в романском алфавите (латинице), т. е. необходимо транслитерировать на латинский шрифт (см., например, http://translit.ru/) инициалы и фамилии авторов, название источника публикации и место издания, а технические сокращения (номер, том, страница и т. п.) должны быть переведены с использованием общепринятых обозначений (номер — N., том — V., страницы — Р. и т. п.).

Статья может быть отправлена по e-mail: nmst@novtex.ru с рисунками,

вставленными в текстовый файл с расширением DOC.

Дополнительные пояснения авторы могут получить в редакции журнала лично, по телефонам: (499) 269-53-97, (499) 269-55-10 либо по e-mail.

АДРЕС РЕДАКЦИИ ЖУРНАЛА

107076, Г. МОСКВА, СТРОМЫНСКИЙ ПЕР., 4, ИЗДАТЕЛЬСТВО "НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ" РЕДАКЦИЯ ЖУРНАЛА "Нано- и микросистемная техника" Тел.: (499) 269-55-10; тел./факс: (499) 269-55-10 E-mail: nmst@novtex.ru http://microsystems.ru

– НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 1, 2015 —

АРХИТЕКТУРА ДЕЛЬТА-СИГМА АЦП БЕСПРОВОДНЫХ СИСТЕМ ПЕРЕДАЧИ ИНФОРМАЦИИ

Аналого-цифровые преобразователи оказывают огромное влияние на общую обработку сигналов в приемопередатчиках. Дельта-сигма АЦП стали одним из лучших выборов для реализации аналого-цифровых интерфейсов в интегральных схемах приемопередатчиков. По сравнению с другими типами АЦП дельта-сигма охватывают наиболее широкий диапазон по разрешению и полосе пропускания и являются наиболее эффективным решением для оцифровки сигналов различных типов модуляции и природы. Область их применения включает как приложения с высоким разрешением и узкой полосой, такие как цифровое радио, сенсоры, промышленные инструменты, биомедицинские системы с низким потреблением питания, так и широкополосные беспроводные системы. Гибкость применения дельта-сигма АЦП, а также их устойчивость и простота во многих практических ситуациях позволили большему числу разработчиков выбрать данный тип АЦП основным для разрабатываемых устройств.

Многокаскадные дельта-сигма АЦП дискретного типа являются наиболее подходящими архитектурами при разработке устройств для беспроводных систем передачи информации. Многокаскадная архитектура позволяет простым способом включать и отключать каскады АЦП, подстраиваясь под нужный режим работы, при этом сохраняя стабильность и низкую восприимчивость к технологическим разбросам.

Также такие архитектуры способны работать в двух режимах одновременно (к примеру, оцифро-

вывать GSM и Bluetooth сигналы), при этом специальные схемы переконфигурации используются для настройки на режим. Обычно в роли таких устройств выступают схемы на транзисторных переключателях.

Для реализации управления переключателями требуется дополнительная логика, что, в свою очередь, усложняет интерфейсы управления и требует дополнительных ресурсов по потреблению питания и площади в микросхеме. Снизить потребляемый ток и уменьшить площадь можно за счет перехода на технологию с меньшей технологической нормой.

Дельта-сигма АЦП широко используется в разработках НПК «Технологический центр» для беспроводных устройств и мультисенсорных систем, в том числе при создании приемопередающих модулей, описанных в статье авторов Ваньков В. А., Землянников Н. С., Суханов А. В. «Современные технологии и подходы создания миниатюрных приемопередающих модулей», опубликованной в журнале «Нано- и микросистемная техника» № 6 за 2014 год (работа была выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской федерации в рамках ГК № 14.427.11.0008).

Ваньков В. А., Землянников Н. С.

НПК «Технологический центр» e-mail: N.Zemliannikov@tcen.ru

Адрес редакции журнала: 107076, Москва, Стромынский пер., 4. Телефон редакции журнала (499) 269-5510. E-mail: nmst@novtex.ru Журнал зарегистрирован в Федеральной службе по надзору за соблюдением законодательства в сфере массовых коммуникаций и охране культурного наследия. Свидетельство о регистрации ПИ № 77-18289 от 06.09.04.

Технический редактор Т. А. Шацкая. Корректор З. В. Наумова

Сдано в набор 20.11.2014. Подписано в печать 25.12.2014. Формат 60×88 1/8. Заказ МС0115. Цена договорная

Оригинал-макет ООО «Адвансед солюшнз». Отпечатано в ООО «Адвансед солюшнз». 119071, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 19, стр. 1. Сайт: www.aov.ru