ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ РФ

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ «НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. Н.И. ЛОБАЧЕВСКОГО»

Физический факультет

Кафедра физики полупроводников и оптоэлектроники

ИЗУЧЕНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ АМОРФНОГО КРЕМНИЯ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

(лабораторная работа по курсу «Физика аморфных и нанокристаллических полупроводников»)

Учебно-методические материалы подготовлены в рамках

инновационной образовательной программы ННГУ: Образовательно-научный центр «Новые многофункциональные материалы и нанотехнологии» Национального проекта «Образование»

УДК 539.213.2:537.311.33/621.382

Изучение колебательных свойств аморфного кремния методом ИКспектроскопии: Лабораторная работа по курсу «Физика аморфных и нанокристаллических полупроводников» / Сост. А.В. Ершов, А.И. Машин, И.А. Карабанова. – Н. Новгород: ННГУ, 2007. – 24 с.

Настоящее описание предназначено для студентов старших курсов физического факультета ННГУ, обучающихся по специальности 210601 – «Нанотехнология в электронике».

Рис. 19. Табл. 3.

Составители: канд. физ.-мат. наук, доцент А.В. Ершов

докт. физ.-мат наук, профессор А.И. Машин

ведущий электроник И.А. Карабанова

Рецензент: канд. физ.-мат. наук, зам. зав. лабораторией физики и тех-

нологии тонких пленок НИФТИ ННГУ Ю.И. Чигиринский

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 2007

ВВЕДЕНИЕ

Большой интерес в настоящее время представляет изучение колебательных свойств атомов примесей в аморфном кремнии, таких как H, O, N, C и других. Интерес к колебательным спектрам ИК-поглощения, ИК-отражения и комбинационного рассеяния (КР) заключается в возможности получать качественную информацию о химическом составе, а также о строении, конфигурации и конформации, т.е. позволяет изучать фундаментальные характеристики ближнего порядка (БП). Особая актуальность этих исследований связана с разработкой и совершенствованием технологии получения а-Si:Н и его применением в современной оптоэлектронике.

Пленки аморфного кремния и его сплавов обычно содержат ~ 1 ат. % посторонних примесей О, N, C, что обычно связано как с натеканием в вакуумную систему воздуха, так и с адсорбцией примесных атомов и молекул на стенках вакуумной системы до начала технологического процесса. Основная причина пристального внимания к контролю данных примесей заключается в их сильном влиянии (даже в небольшом количестве) на электрофизические свойства аморфного кремния. Кроме того, существенные изменения электрофизических свойств *a*-Si и *a*-Si:Н могут происходить в зависимости от способа, условий приготовления и дальнейшей обработки. Это связано с изменением особенностей локальной структуры как ближнего, так и среднего порядка, что проявляется и в вариации колебательных спектров. Таким образом, колебательная спектроскопия является одним из методов исследования структуры материала; ее использование может помочь исследователю правильно связать физические свойства с особенностями структуры и состава аморфного полупроводника.

ОСНОВЫ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

При взаимодействии молекул с электромагнитным излучением реализуются разнообразные возможности возбуждения их внутренней энергии. В первую очередь это — энергетические переходы, при которых изменяются величина или направление электрического дипольного момента рассматриваемой молекулы. Сюда относятся электронное возбуждение — предмет исследования электронной спектроскопии, а также вращение и колебания — предмет изучения колебательной спектроскопии, к которой относятся ИК- и КР-спектроскопия. Таким образом, ИК- спектроскопия основана на исследовании колебательных и вращательных переходов в молекулах.

Как известно из квантовой механики [1], атомы и молекулы не могут иметь произвольную энергию, а должны находиться в дискретных энергетических состояниях. Следовательно, переходы между энергетическими состояниями ведут к поглощению или излучению определенных и характерных порций энергии (квантов), которые наблюдаются либо как эмиссионные линии от возбужденных молекул, либо как полосы поглощения в ИК-, видимой и УФ-областях. Именно на этой концепции основаны методы колебательной спектроскопии.

Спектры вращательных и колебательных переходов

Энергетическое состояние молекулы определяется тремя факторами:

- 1) вращением молекулы;
- 2) колебательными движениями атомов молекулы относительно друг друга;
- 3) изменениями электронной структуры молекулы.

Расстояния между вращательными уровнями энергии очень малы. Они имеют порядок 10^{-3} эВ, и переходы между этими состояниями соответствуют излучению с длиной волны от 0.1 мм до 1 см. Схема термов и энергетические переходы приведены на рис. 1.

Энергетическое расстояние между колебательными уровнями примерно на два порядка больше и равно ~ 0.1 эВ, а переходы между этими уровнями приводят к генерации излучения с длиной волны от 1 мкм до 0.1 мм. Гипотетические чисто колебательные переходы также приведены на рис. 1. Разность энергии между уровнями валентных электронов составляет несколько электрон-вольт, что соответствует длинам волн видимой и УФ частей спектра.

При электрических дипольных взаимодействиях в чистом виде могут возбуждаться лишь вращательные движения, тогда как колебательные переходы всегда сопровождаются вращением и электронными переходами — вращательно-колебательными и электронно-колебательными переходами (рис. 1). При нормальных температурах тепловая энергия молекул имеет величину порядка 0.026 эВ, т. е. порядка kT, так что они находятся в своих наинизших энергетических электронных и колебательных состояниях, и лишь вращательное движение возбуждается в большей степени.

Вращательные спектры. Вращающиеся молекулы, находящиеся в газовой или паровой фазе, принимают только определенные значения энергии, поэтому они поглощают излучение только тех частот, которые соответствуют переходам между вращательными энергетическими уровнями.

Вращательная энергия молекулы зависит от ее симметрии и моментов инерции рассматриваемой молекулы, а также, согласно квантовой механике, от вращательного квантового числа J, т. е. может принимать лишь определенные дискретные значения. Простейшими молекулами, имеющими вращательными спектр, являются двухатомные (рис. 2) и линейные многоатомные, у которых два главных момента инерции равны, а третий равен нулю.

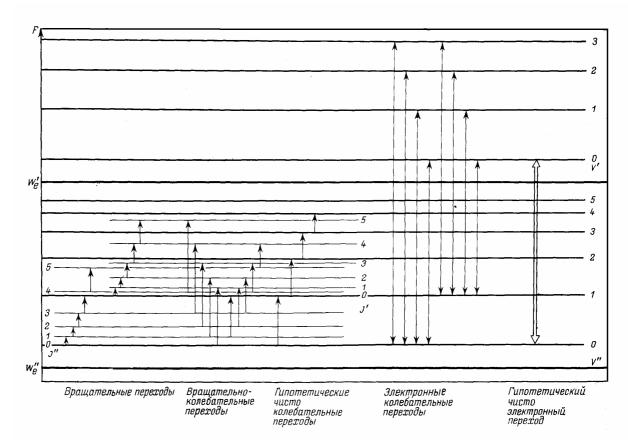


Рис. 1. Схема термов и энергетических переходов в молекуле: $W_e^{'}, W_e^{"}$ - электронные состояния; $J^{'}, J^{"}$ - вращательные состояния.

Для таких молекул вращательная энергия описывается выражением:

$$E(J) = J(J+1)Bhc, (1)$$

где $B = \frac{h^2}{8\pi^2 I}$ — постоянная вращения; I - момент инерции. В случае двухатомной молекулы, изображенной на рис. 2, момент инерции $I = m_A m_B r_{AB}^2 / (m_A + m_B)$.

Уравнение (1) показывает, что чем больше момент инерции молекулы, тем теснее располагаются вращательные линии. На рис. 3 изображен вращательный спектр двухатомной молекулы. Типичная диаграмма вращательных уровней (термов) изображена на рис. 1.

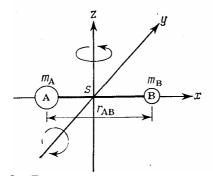


Рис. 2. Вращательные движения двухатомной молекулы AB: S – центр тяжести молекулы.

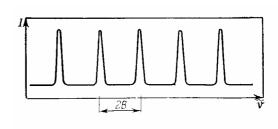


Рис. 3. Вращательный спектр: B — вращательная константа, по оси ординат отложена интенсивность, по оси абсцисс волновое число.

При взаимодействии с излучением происходят переходы между этими вращательными уровнями, причем действует правило отбора: $\Delta J = \pm 1$. Таким образом, для волнового числа вращательного перехода получим:

$$\overline{\nu}_R = 2B(J+1), \text{ где } J = 0, 1, 2,...$$
 (2)

Тогда из вращательного спектра можно непосредственно определить вращательную константу (рис. 3), момент инерции и расстояние между атомами.

Отметим, что для сложных многоатомных молекул выражение для вращательной энергии существенно усложняется, а для некоторых молекул общих формул для анализа не существует.

Колебательные спектры. Частота системы осцилляторов, согласно классической механике, определяется массами колеблющихся частиц и силами взаимодействия между ними:

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}} \quad , \tag{3}$$

где f – силовая постоянная; μ – масса системы.

В квантовой механике для модели гармонического осциллятора получено следующее выражение для дискретных энергетических состояний:

$$E(n) = h \nu \left(n + \frac{1}{2} \right) = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}} \left(n + \frac{1}{2} \right) , \qquad (4)$$

где n=0,1,2,...— колебательное квантовое число; правило отбора: $\Delta n=\pm 1$. Выражение (4) приближенно выполняется и для молекулярных систем. В случае двухатомной молекулы выражения (3) и (4) сохраняют свой вид, но в этом случае μ — приведенная масса системы $\mu = m_A m_B/(m_A + m_B)$.

Для многоатомных молекул эти выражения становятся гораздо более сложными, т. к. в каждое колебание обычно вовлекается много атомов, а тем самым и много силовых постоянных. Другое усложнение возникает (даже в случае двухатомных молекул) из-за того, что молекулярные колебания в действительности не являются гармоническими. Это происходит уже по той простой причине, что в случае молекул не выполняется важное для гармонических осцилляторов условие: колебательная энергия не может принимать любые значения, она ограничена энергией диссоциации D. Это означает, что потенциальная энергия будет несимметричной функцией относительно положения равновесия колеблющихся масс, т. е. может не подчиняться простому выражению типа $E = kx^2/2$ для гармонического осциллятора (рис. 4 a). Кривая потенциальной энергии ангармонического осциллятора может быть приближенно выражена функцией Морзе:

$$E = D(1 - \exp[-k(r - r_0)])^2$$
 (5)

и может быть представлена кривой, изображенной на рис. 4 б.

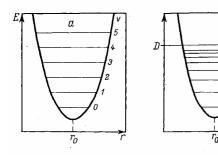


Рис. 4. Кривые потенциальной энергии гармонического (a) и ангармонического (δ) осциллятора: D — энергия диссоциации; r_o — равновесное расстояние между атомами. Также изображены дискретные энергетические уровни.

Тогда для энергии дискретного колебательного уровня получим:

$$E(n) = h v \left(n + \frac{1}{2} \right) - \frac{h^2 v^2}{4D} \left(n + \frac{1}{2} \right)^2.$$
 (6)

Таким образом, ангармоничность нарушает:

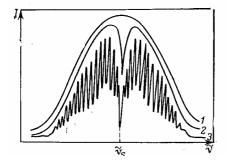
б

- 1) строгость правила отбора, так что наряду с основными колебаниями ($\Delta n = \pm 1$) становятся возможными и обертоны ($\Delta n = \pm 2, \pm 3, \ldots$);
- 2) расстояние между энергетическими уровнями: по сравнению с равноотстоящими друг от друга энергетическими уровнями гармонического осциллятора (рис. 4 a) уровни располагаются плотнее с увеличением n (рис. 4 δ).

Так как колебательные переходы всегда сопровождаются вращательным возбуждением, обычно наблюдают *вращательно-колебательные спектры* (рис. 3). Правило отбора для переходов между вращательными уровнями различных колебательных термов, наряду с $\Delta J = \pm 1$, допускает также $\Delta J = 0, \pm 2, \pm 3,...$ Это наложение проявляется в форме хорошо выраженной тонкой структуры лишь у простейших молекул в газообразном состоянии (кривая 3 рис. 5,). В жидкостях же каждая молекула ограничена «клеткой» из других молекул, так что они непрерывно сталкиваются друг с другом и уже не могут совершать квантованного вращательного движения. В результате тонкая вращательная структура колебательной полосы исчезает, и контур полосы поглощения становится несколько похожим на вероятностную функцию (кривая I рис. 5). Величина смещения полос поглощения при переходе от газа к жидкости весьма непостоянна. Она может достигать 100 см^{-1} , но обычно меньше 25 см^{-1} .

В кристаллическом состоянии силовые поля, действующие на отдельные молекулы, периодичны, что приводит к дальнейшим изменениям в спектре. Полосы поглощения обычно становятся более узкими, часто расщепляются, могут появляться новые. Это происходит из-за того, что каждая элементарная ячейка играет роль колеблющегося элемента, но она обычно содержит больше одной молекулы. Поэтому существует возможность движений в фазе и не в фазе, которые могут иметь различающиеся частоты. Может также происходить либрация (ограниченное вращение) отдельных молекул и колебания решетки с низкой частотой. Эти энергетические состояния перекрываются с колебательными и проявляются в спектрах поглощения. К тому же сильные локальные силовые поля могут как изменять частоту колебатель-

ной полосы, так и снимать запрет с обычно неактивных в ИК-области нормальных колебаний.



- Рис.5. Вид вращательно-колебательной полосы для веществ:
- 1 в конденсированной фазе (твердых, жидких, в растворе); 2 многоатомных газов или газов с малым значением вращательной константы; 3 двухатомных газов при малых давлениях.

Молекула обладает n возможными собственными (не зависящими от других колебаний), или нормальными колебаниями, и в зависимости от ее симметрии для числа N атомов получим:

- n = (3N 5) колебательных степеней свободы для линейной молекулы;
- n = (3N 6) колебательных степеней свободы для нелинейной молекулы.

В зависимости от того, изменяются ли при возбужденных колебаниях расстояния между атомами или валентные углы, их относят или к валентным или к деформационным колебаниям, часто в колебательной спектроскопии используются другие наглядные термины, например, маятниковое колебание молекулы CH_2 , крутильное – CCl_3 или веерное – CF_2 [2].

Поскольку вращательные и колебательные спектры зависят от массы частиц, длины и силы связи между ними, они являются характеристическими для определенных групп атомов.

РЕГИСТРАЦИЯ СПЕКТРОВ

Вращательные и колебательные спектры регистрируют, как правило, в форме спектров поглощения. Схема устройства применяемого для регистрации спектров поглощения показана на рис. 6.



Рис. 6. Схема устройства для измерения спектров поглощения.

Измерение светового потока, пропускаемого эталоном и прошедшего через пробу, можно осуществлять раздельно как во времени, так и в пространстве. В однолучевых приборах излучение пропускают последовательно через кювету с исследуемым образцом и эталон, тогда как в двухлучевых приборах, благодаря разделению луча, поглощение измеряют одновременно в обеих кюветах. Двухлучевые приборы обычно снабжаются регистрирующим приспособлением, осуществляющим автоматическое сканирование по

всей определенной спектральной области. В настоящее время в ИКспектроскопии используются преимущественно двухлучевые регистрирующие приборы; источники излучения, монохроматоры и принимающие устройства для ИК-диапазона перечислены на рис. 7.

Более подробную информацию по ИК спектроскопии можно получить в [2, 3], а по спектроскопии комбинационного рассеяния — в [3, 4].

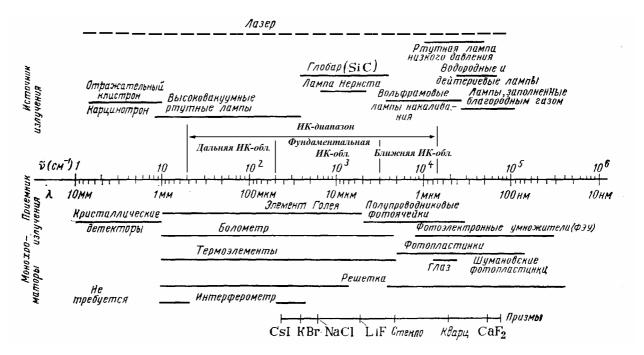


Рис. 7. Области применения источников, приемников излучения и монохроматоров.

Законы поглощения

Закон Бугера связывает поглощение образца с его толщиной. Согласно ему, каждый слой равной толщины поглощает постоянную часть энергии излучения, проходящего через него. Этот закон точен для однородного образца и математически записывается как:

$$-\frac{dI}{db} = a_t I, \qquad (8)$$

где I — интенсивность или энергия излучения; b — единица толщины; множитель a_t — константа пропорциональности, связанная с поглощательной способностью образца. В интегральной форме это соотношение имеет вид:

$$\ln \frac{I_0}{I} = a_t b \,, \tag{9}$$

где I_0 и I – интенсивность падающего и прошедшего излучения.

3акон Бера связывает поглощение веществом монохроматического света и концентрацию частиц гомогенной среды. Согласно закону Бера поглощение света частицами вещества пропорционально их концентрации c:

$$-\frac{dI}{dc} = a_c I , \qquad (10)$$

(11)

или
$$\ln \frac{I_0}{I} = a_c c$$
 .

Закон Бугера-Бера (Бугера-Ламберта-Бера) является комбинацией выше приведенных соотношений:

$$-\lg \frac{I}{I_0} = \lg \frac{I_0}{I} = abcc' = A.$$
 (12)

Для удобства концентрацию представляют в виде произведения двух коэффициентов: c — доли исследуемой составной части в образце и c' - концентрации образца в аналитическом растворе. Величина $\lg(I_0/I)$ обычно называется оптической плотностью A, а константа a — коэффициентом поглощения. Коэффициент пропускания определяют как отношение I_0/I [отн. ед.] или как $100\ I_0/I$ [%]. Уравнение (12) является основным в количественной спектрофотометрии.

Свойства чистого аморфного кремния

Здесь и далее под «чистым» понимается кремний, в котором концентрация примесей менее предела обнаружения их методами ИК- и КР-спектроскопии.

Для понимания природы дополнительных колебательных состояний, вводимых атомами примеси, следует знать колебательные состояния чистой исходной аморфной системы.

ИК- и КР-спектры качественно очень похожи и отражают общую форму распределения однофононной плотности колебательных состояний. Оба представляют континуум, простирающийся вплоть до $500 \, \text{сm}^{-1}$, и имеют особенности в одних и тех же трех спектральных областях: TO (поперечной оптической) полосе – $400 \, - \, 500 \, \text{сm}^{-1}$, LO-LA (продольной оптической и продольной акустической) полосе – $210\text{-}400 \, \text{сm}^{-1}$ и TA (поперечной акустической) полосе с центром на $200 \, \text{сm}^{-1}$.

Для примера на рис. 8 приведены КР- и ИК-спектры аморфного кремния, измеренные Смитом [5] и Шеном [6].

В КР-спектре можно выделить 3 области: а) относительно острую доминирующую линию с центром на $\sim 480~{\rm cm}^{\text{-1}}$; б) широкое плечо с центром на $300~{\rm cm}^{\text{-1}}$ с намеком на структуру вблизи $350~{\rm cm}^{\text{-1}}$; в) НЧ-пик с центром около $200~{\rm cm}^{\text{-1}}$.

ИК-спектр имеет шесть особенностей: 1) ВЧ-пик на 465 см^{-1} ; 2) плечо около 390 см^{-1} ; 3) хорошо определяемый пик с центром на 300 см^{-1} ; 4) провал, аналогичный наблюдаемому в спектре КР около 210 см^{-1} ; 5) НЧ-пик на 180 см^{-1} ; 6) плечо на 130 см^{-1} .

Относительная интенсивность этих полос в ИК- и КР-спектрах может изменяться за счет изменения условий нанесения и/или отжига.

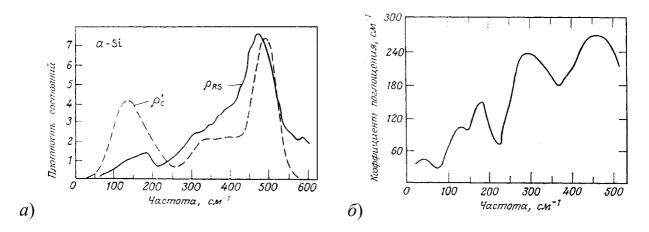


Рис. 8. Спектр комбинационного рассеяния (a) и спектр ИК-поглощения (δ) пленок a-Si. На КР-спектрах для сравнения приведена уширенная однофононная плотность состояний для a-Si (штриховая линия) [5, δ].

Для интерпретации колебательных спектров используют ряд различных моделей. Их можно разделить на четыре общие категории [7]: 1) модели, основанные на сравнении между колебательными спектрами кристаллических и аморфных тел одного и того же состава; 2) расчеты, основанные на больших кластерах, содержащих $\sim 10^2$ атомов; 3) расчеты, основанные на меньших кластерах, но ограниченных надлежащим образом; 4) расчеты, основанные на локальных молекулярных кластерах, которые, предположительно, в смысле колебаний не связаны с другими кластерами в теле.

Такие модельные расчеты помогают весьма точно качественно и количественно вычислять спектры, и устанавливать соответствие особенности спектров и структуры. Так установлены доминирующие спектральные особенности в TO и TA диапазонах, определяющиеся в основном локальной координацией атомов Si, т. е. тетраэдрической симметрией конфигурации локальных связей. Точные значения частот пиков ИК- и КР-спектров чувствительны как к искажениям угла между связями, так и к топологии сетки. Структура в области (200-400 см⁻¹), наоборот, полностью определяется замкнутыми кольцами связанных атомов. Шестичленными кольцами обусловлены две особенности (LA и LO), тогда как в случае пятичленных колец эти две особенности тонкой структуры ослабевают и размываются в один широкий пик. Кроме того, колебания, ответственные за эти спектральные резонансы, делокализованы на протяжении многих ближних колец атомов и их интенсивность зависит от числа колец, проходящих через данный атом. Вариации как в топологии колец, так и в углах между связями в узлах, занятых атомами Si, дают вклад в расширение и сдвиг *TA* и *TO* пиков.

Колебательные свойства атомов примесей в аморфном кремнии

Качественно колебательные моды примесей в сплавах a-Si близки по поведению к кристаллическим аналогам [8]. Введение атомов примеси в матрицу a-Si вызывает определенные типы колебаний, при которых атомные смещения локализуются на примеси и ее ближайших соседях. Различие меж-

ду атомом примеси в матрице a-Si и в кристаллическом кремнии (c-Si) состоит в том, каким образом примесный атом связан с ближайшими соседями, а не в качественном изменении локальных мод. В c-Si атомы примеси находятся либо в позиции замещения, либо в междоузлии. Попадая в матрицу a-Si, конфигурация связей примесного атома определяется его валентностью.

Можно выделить следующие факторы, определяющие колебательные свойства атома примеси в исходном *a*-Si: а) локальная координация и симметрия узла, занятого примесным атомом (определяются валентностью последнего); б) отношение атомных масс примеси и кремния; в) различие в силах связи БП в узле с примесным атомом и без него – в исходной сетке.

Все эти факторы определяют вид колебаний атома примеси, в частности их число, сохраняющих характер локальных, не перекрывающихся со спектром исходной матрицы мод, а также число резонансных колебаний, перекрывающихся с частотами колебаний матрицы.

Колебательная спектроскопия сплавов a-Si_{1-x}H_x

Тонкие пленки a-Si:H могут быть получены различными методами, например – ионным распылением в водородсодержащей атмосфере или разложением SiH₄ в тлеющем разряде. Такие пленки содержат от 8 до 50 ат. % связанного водорода. В этом интервале концентраций Н материал можно рассматривать как бинарный сплав Si-H или a-Si_{1-x}H_x. Такой бинарный сплав может быть охарактеризован как система 4-1 [7]. Поскольку однокоординированные атомы водорода насыщают оборванные связи кремния, локальную атомную структуру удобно характеризовать множеством атомов Н в положениях Si и возникающей при этом топологией сетки. Как для ИК-поглощения, так и для комбинационного рассеяния можно идентифицировать четыре качественно различных типа локальных атомных конфигураций. схематически показаны положения, которые могут занимать атомы водорода или атомы других одновалентных примесей (D, F, Cl) в a-Si. Конфигурации a, δ, ϵ на рис. 9 относятся к изолированным связям, которые могут присоединить один, два или три одновалентных атома с образованием моногидрида (SiH), дигидрида (SiH_2) или тригидрида (SiH_3) , соответственно.

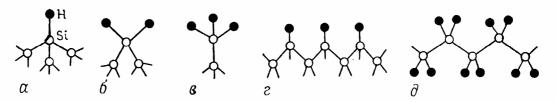


Рис. 9. Геометрия локальной связи для одновалентных атомов. Конфигурации a-e — изолированные связи; e — связи на внутренней поверхности (цис-структура); d — связи в полимерной конфигурации (случайная структура).

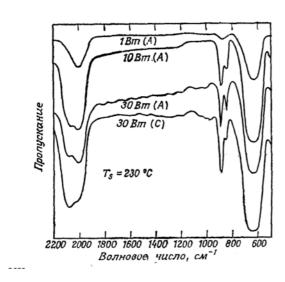
На рис. 9 г показана одна из возможных конфигураций связи на поверхности: одновалентные атомы насыщают оборванные связи поверхности.

На рис. 9 ∂ структура, возникающая при полимеризации групп Si X_2 , если X - водород, то такую структуру называют полисиланом и обозначают (SiH₂) $_n$.

В табл. 1 приведены возможные смещения одновалентного атома, симметрия колебаний и активность в ИК- и КР-спектрах для трех геометрий связи рис. 9 a-e.

Для примера на рис. 10 приведен ИК-спектр пропускания пленок a-Si, изготовленных разложением SiH₄ в тлеющем разряде [9]. Через A и C обозначены кривые для пленок, сформированных на подложках, установленных на аноде и катоде, соответственно. Поглощение вблизи $2000-2100 \, \text{cm}^{-1}$ имеет валентный характер. Поглощение вблизи $600 \, \text{cm}^{-1}$ обусловлено движениями изгиба и качания около осей x и y. Поглощение между $800 \, \text{u} \, 900 \, \text{cm}^{-1}$ также обусловлено движениями изгиба и качания около оси x, но только для групп, где к атому Si присоединено более одного атома H, как в SiH₂ и $(\text{SiH}_2)_n$.

В табл. 2 показаны частоты для некоторых типов колебаний структурных групп SiH, SiH₂, а на рис. 11 — схематическое представление данных по ИК-поглощению a-Si:H. Полосы поглощения объединены в группы, которые были поставлены в соответствие различным конфигурациям локальной связи. Согласно современной интерпретации, спектр ε соответствует полисилановым цепям, а не группе SiH₃ [10, 11].



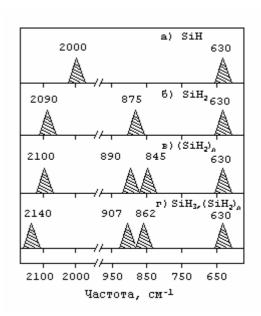


Рис. 10. ИК-спектр пропускания пленок *а*-Si:H [9].

Рис. 11. Схематическое представление данных по ИК-поглощению для *a*-Si:H [9-11].

В *a*-Si и сплавах на его основе часто обнаруживаются заметные количества случайно попавшего в них кислорода, азота и углерода. Считается, что источником кислорода служат молекулы воды, которые адсорбируются на стенках и внутренних частях камеры или вносятся в систему с рабочим газом или – в экстремальных случаях – попадают в систему в результате натекания. То же относится к азоту и углероду, последний также может загрязнять пленки при использовании вакуумных систем с паромасляной откачкой.

Таблица 1 Возможные смещения одновалентного атома для трех геометрий связи, симметрия колебаний и их активность в ИК- и КР-спектрах [9]

			1	
Структурная группа (ло- кальная сим- метрия)	Колебания	Возможные смещения одновалентного атома	Симметрия	Актив- ность
SiH (C _{3v})	Растяжение связи (валентные колебания).		A_1	ИК, КР (П)
	Изгиб-качание (во- круг оси у или х)	×	Е	ИК, КР(Д)
SiH ₂ (C _{2v})	Симметричное растяжение		A_1	ИК, КР(П)
	Несимметричное (валентные колебания)	X	B_1	ИК, КР(Д)
	"Ножницы"	$\stackrel{\circ}{\searrow}$	A_1	ИК, КР(П)
	Качание вокруг оси у	, A. J.	B ₁	ИК, КР(Д)
	Качание вокруг оси х	×	B_2	ИК, КР(Д)
	Вращение		A_2	КР(Д)
SiH ₃ (C _{3v})	Симметричное растяжение (валентные колебания)		\mathbf{A}_1	ИК, КР(П)
	Вырожденное растяжение (валентные колебания)		Е	ИК, КР(Д)
	Симметричная де- формация	₩	A_1	ИК, КР(П)
	Вырожденная деформация	*	E	ИК, КР(Д)
	Качания вокруг у и х		Е	ИК, КР(Д)
	Вращение	,	A_2	Не активно

Пояснения: в спектроскопической литературе колебания, симметричные по отношению к оси симметрии, относят к типу А. Нижний индекс или штрих вверху указывает на подтип внутри этого типа. Асимметричные колебания относят к типу В, дважды вырожденные – к

типу E, трижды – к типу F. Отдельные колебания нумеруются, начиная с самой высокочастотной полосы полносимметричного типа колебания в порядке убывания частоты, затем переходят к следующему наиболее симметричному типу колебаний и опять проводят нумерацию в порядке убывания частот. Подробности по этому вопросу смотрите в [2].

Таблица 2 Частоты некоторых типов колебаний структурных групп SiH и SiH $_2$

Структурная группа	Структурная группа Колебания		
SiH	Растяжение связи (валентные колебания).	2000	
	Изгиб-качание (вокруг оси у или х)	630	
	Симметричное растяжение	2090	
	Несимметричное (валентные колебания)		
SiH_2	"Ножницы"	875	
	Качание вокруг оси <i>у</i>	Слабая активность при 845 см ⁻¹	
	Качание вокруг оси х	630	

Колебательная спектроскопия кислорода в сплавах *a-*Si

Кислород — типичный двухвалентный атом примеси. Предположим, что локальная связь атомов О в аморфном кремнии аналогична его связи в аморфной фазе SiO_2 . Это означает, что атом кислорода занимает мостиковое положение, в котором имеет двух соседей Si (рис. 12). Предполагается, что угол между связями в сплавах a-Si:H:O равен 150° . Локальная симметрия положения атома кислорода такова, что он обладает тремя независимыми степенями свободы.

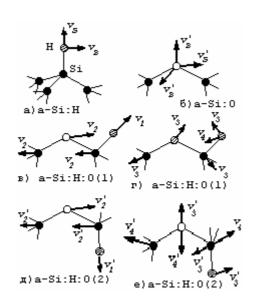


Рис. 12. Локальная геометрия и атомные смещения при локализованных колебаниях: а) — изолированной SiH-группы; б) — изолированной Si-O-Si-группы; в)-е) — две конфигурации, в которых атомы Н и О связаны с одним атомом Si. Частоты колебаний приведены в табл. 3.

Геометрия связей и независимые движения атома кислорода показаны на рис. 12 б. Эти движения лучше всего описывать по отношению к оси симметрии второго порядка, которая является биссектрисой угла между связями Si-O-Si. Имеют место два движения в плоскости: одно вдоль направления

Таблица 3

биссектрисы, называемое симметричным валентным движением, или движением изгиба, а второе — движение под прямым углом к оси второго порядка в направлении, параллельном линии, соединяющей два атома Si-acum-mempuчное валентное движение, или просто валентное движение. Третий вид движения происходит в направлении, перпендикулярном плоскости связи Si-O-Si. Оно обозначается как качание. Изгибные и валентные движения атома O сопровождаются смещениями двух атомов Si в параллельных направлениях, но с противоположной фазой. Конфигурация связей атома кислорода характеризуется симметрией C_{3v} .

В сплавах a-Si:O валентные колебания происходят с частотой 940 см⁻¹, изгибные колебания — с частотой 660 см⁻¹, а третий вид колебаний — колебания качания — с частотой 500 см⁻¹ [12].

Исследования тройных сплавов системы a-Si:H:O также обнаруживают колебания на частоте 500 см^{-1} . Причем данное поглощение увеличивается с ростом концентрации кислорода. Это свидетельствует о том, что имеют место либо движения атома O типа обсуждавшегося выше, либо существенные смещения двух связанных с кислородом атомов Si. Возможно одновременное колебание обоих типов.

В *a*-Si:H:O существуют также конфигурации, когда атомы H и O связаны с одним и тем же атомом Si. Ha puc. 12 a)-e) показаны: локальная геометрия и атомные смещения при локализованных колебаниях для упомянутых конфигураций. Стоит отметить, что связь SiH на puc. 12 лежит в плоскости триады Si-O-Si.

Спектр ИК-поглощения сплавов *a*-Si:H:O показан на рис. 13, а частоты различных колебаний локальных мод приведены в табл. 3. Видно, что спектр ИК-поглощения не является просто суммой спектров групп Si-O и Si-H [13]. На это указывают следующие три факта: а) частота валентных колебаний SiH смещается с 2000 см⁻¹ в сплавах *a*-Si:H с моногибридной связью к 2090 см⁻¹ в тройной системе; б) аналогичный сдвиг (с 940 на 980 см⁻¹) испытывает асимметричная валентная мода О в *a*-Si:O сплавах; появляется новое колебание на частоте 780 см⁻¹. В любом случае внедрение в *a*-Si:H более 0.5 ат. % кислорода легко обнаруживается по широкой полосе поглощения с центром около 980 см⁻¹ [12].

Частоты локальных мод в сплавах *a*-Si:H:O [13]

Vanauran wagaayyy	Рассчитанные частоты колебаний, см-1		
Характер колебаний	Цис	Транс	
Несвязанные моды			
SiH валентные	2090	2090	
Si-O-Si валентные	980	980	
SiH изгиб вне плоскости	630	630	
Связанные моды SiH, Si-O-Si «изгиб»	750	650	

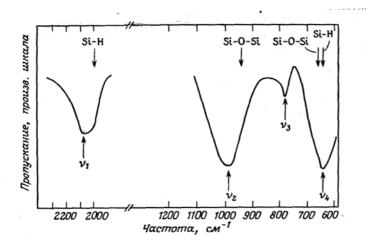


Рис. 13. ИК-поглощение сплава a-Si:H:O [14]. Стрелки вверху указывают частоты колебаний для a-Si:H и a-Si:O с концентрациями H и O, как в тройном сплаве: 10-15 ат. % H и 5 ат. % O. Особенности v_1 , v_2 , v_3 имеются только в спектрах сплава и обусловлены конфигурациями, где атомы H и O связаны с одним и тем же атомом Si.

Колебательная спектроскопия азота в сплавах *a-*Si

Для атомов с трехвалентной координацией существует два возможных типа конфигураций: а) планарная конфигурация, в которой атом примеси находится в центре равностороннего треугольника, образованного тремя его Sicoceдями, б) пирамидальная конфигурация, когда атом примеси располагается в вершине пирамиды, а три соседних атома Si образуют основание. Обычно предполагается, что атомы азота занимают планарные положения.

Как показано на рис. 14 *а*, в планарной конфигурации возможны два независимых типа движения атома N. Это двукратно вырожденные колебания в плоскости и невырожденные колебания, выходящие из плоскости. Колебания в плоскости активны в ИК-спектре и проявляются как колебания с частотой около 790 см⁻¹ [15]. Другое колебание, выходящее из плоскости, имеет более низкую частоту, которая лежит в пределах спектра исходного *а*-Si и является резонансной модой. Возможно, по этой причине она до сих пор не наблюдалась. Полное описание колебательных свойств атома азота требует рассмотрения атомных смещений соседних атомов Si.

На рис. 15 показаны характерные колебания атома N и трех соседних атомов Si. Эта группа атомов была названа скелетной группой Si₃N, а ее колебательные свойства обсуждались в связи с рассмотрением молекулы $N_3(SiH_3)_3$. Этот молекулярный кластер обладает симметрией D_{3h} . Колебания группы Si₃N расщепляются на невырожденные моды с симметрией $A_2^{'}$ и $A_2^{''}$ и двукратно вырожденные моды с симметрией $E^{'}$.

На рис. 15 показаны четыре типа колебания. В двух из них происходят такие же смещения атома N, как на рис. 14 a. Мода E' представляет собой асимметричное валентное колебание, при котором смещение атома азота противоположно по фазе смещению трех соседних атомов Si (рис. 15 a). Эта мода активна в KP- и ИК-поглощении (790 см⁻¹) и деполяризована. Мода, в которой атом N смещается из плоскости, имеет симметрию $A_2^{"}$ (рис. 15 a). Частота этого колебания a0 см⁻¹. Мода активна в ИК-поглощении, но еще не наблюдалась ни у аморфной фазы, ни у молекул, содержащих скелетную группу Si₃N. В двух других колебаниях участвуют только атомы Si. Од-

но из них — мода «дыхания», эти колебания происходят в плоскости, обладая симметрией A_2' (рис. 15 a). Мода «дыхания» активна в КР и поляризована. Она имеет частоту около 500 см⁻¹ [14]. И наконец, четвертая мода представляет собой моду изгиба в плоскости и обладает симметрией E' (рис. 15 e). Предполагается, что она активна в ИК-поглощении, однако это еще не наблюдалось. Оценочно частота этой моды 200 см⁻¹.

Вследствие наличия связи трех атомов Si с исходной сеткой возможны также жесткие трансляции и вращения группы Si_3N . Они упоминаются для полноты, но еще не наблюдались и не обсуждались где-либо.

Теперь обсудим спектры ИК-поглощения сплавов a-Si:H:N [16]. Эти спектры качественно подобны спектрам a-Si:H:O и указывают на то, что атомы H и N связаны с одним и тем же атомом кремния. Это показано на рис. 17. Характер изменений трех полос поглощения говорит о том, что связь аналогична связи в пленках a-Si:H:O, который заключается в следующем.

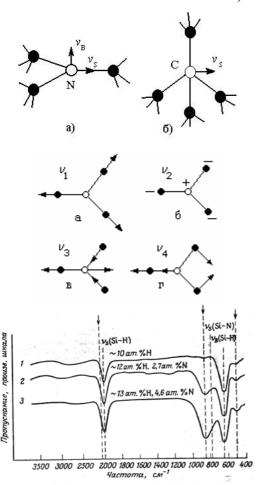


Рис. 14. Конфигурация локальных связей и атомные смещения для изолированных атомов N в a-Si (a); C (или Ge) в a-Si. (δ).

Рис. 15. Схема колебаний атомов Si_3N -группы. Мода «дыхания» (a); мода колебаний, выходящих из плоскости (δ); асимметричная валентная мода (ϵ); мода изгиба в плоскости (ϵ).

Рис. 16. Спектры ИК-поглощения сплавов a-Si:H:N [14]. Стрелками отмечены частоты полос в спектрах сплавов a-Si:H и a-Si:N.

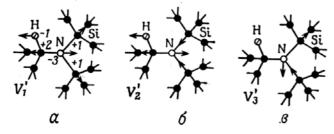


Рис. 17. Локальные колебания типа «дыхания» (a) и асимметричные валентные колебания в тех конфигурациях a-Si:H:N –сплавов, где атомы H и N связаны с одним и тем же атомом Si (δ , ϵ).

Во-первых, частота валентных колебаний SiH смещается от 2000 к 2060 см $^{-1}$. Во-вторых, аналогичное смещение (от 790 к 840 см $^{-1}$) испытывает частота асимметричных валентных колебаний связи SiN. В-третьих, возникает мода «дыхания» атомов Si на 495 см $^{-1}$, индуцированная беспорядком. На рис. 17 показаны атомные смещения [16] для этих двух колебательных мод в тройных сплавах (рис. 17 δ , δ , δ , δ - соответственно).

Колебательная спектроскопия углерода и германия в сплавах а-Si

На рис. 14 δ представлена локальная геометрия для четырехкоординированных атомов примеси, таких как углерод или германий. Если мы рассмотрим пятиатомный кластер, состоящий из атома C (Ge) и четырех соседних атомов Si, то локальная симметрия окружения атома сплава будет тетраэдрической T_d .

Атом углерода участвует только в одном типе колебаний — трехкратно вырожденной моде с симметрией F_2 . Частота этих колебаний в сплавах a-Si:C составляет 700 см⁻¹ [15]. Имеются три других типа колебаний, при которых происходит смещение четырех атомов Si в кластере. Ни одно из них еще не наблюдалось.

В спектрах сплавов a-Si:H:C [17] кроме особенностей, обусловленных валентными колебаниями атомов водорода, существуют другие полосы поглощения, соответствующие связям, имеющимся в сплаве. Например, имеются валентные колебания связи Si-C на частотах около 700 см⁻¹. Кроме того, в их спектрах имеется большое число других полос поглощения между 600 и 1500 см⁻¹, которые обусловлены различными колебаниями типа изгиба и качания групп CH₂ и CH₃ вокруг осей x и y.

Резонансные и околорезонансные моды изолированного атома Ge в Si вычислил Марадудин [18]. Его результаты дают резонансные моды около 453 и 490 см⁻¹ и околорезонансные – вблизи 116 (слабая), 334 и 380 см⁻¹.

Моды колебаний связи Si-Ge, как правило, наблюдаются в КР-спектрах, для аморфных сплавов эта полоса имеет центр около 370 см⁻¹. В ИК-спектрах большинство мод является резонансными, т. е. приходится на интервал частот от 300 до 500 см⁻¹, и выделить их среди мод колебаний атомов матрицы сложно. Некоторыми исследователями [19] сообщается о полосах КР- и ИК-поглощения при 402, 437 и 487 см⁻¹.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

С целью практического освоения метода ИК-спектроскопии в настоящей работе студентам предлагается снять ИК-спектры поглощения образцов a-Si и a-Si:H, а также, используя полученные спектры, идентифицировать наличие в образцах тех или иных примесей.

Измерения ИК-спектров в данной работе проводятся на инфракрасном двулучевом спектрофотометре UR-20, работающем в диапазоне 2-25 мкм (5000-400 см⁻¹), или однолучевом ИК-Фурье-спектрометре Spectrum BX II, работающем в диапазоне 1.28-28.6 мкм (7800-350 см⁻¹).

Рассмотрим принцип действия спектрофотометра UR-20. Прибор работает по принципу двух лучей переменного света с оптическим выравниванием (рис. 18). От источника (глобара) лучи проходят два одинаковых пути, а именно через кювету исследования и кювету сравнения (эталона), а также через регулируемую компенсационную диафрагму на вращающееся зеркало. С помощью этого зеркала оба луча направляются попеременно (с периодом 50 мс) на входную щель монохроматора. После разложения спектра и диафрагмирования на входной щели монохроматора лучи с определенным волновым числом попадают на приемник излучения, который преобразует их в соответствующий электрический сигнал. Величина электрического напряжения является мерой интенсивности излучения. Если интенсивность излучения обоих лучей различна, то эта разница преобразуется в переменное напряжение, которое усиливается, выпрямляется в зависимости от разности фаз, а затем модулируется по фазе до рабочей частоты сервомотора и передается на обмотку регулирования сервомотора компенсационной диафрагмы, выравнивая таким образом интенсивность лучей.

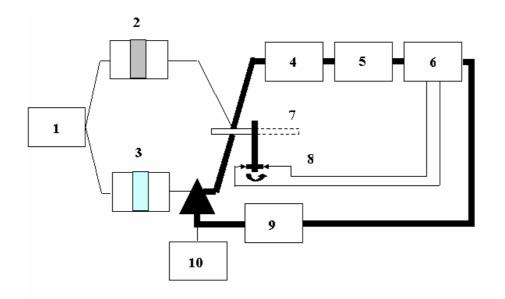


Рис. 18. Принципиальная схема ИК-спектрометра UR-20:

1 — источник излучения (силитовый стержень); 2 — исследовательская кювета; 3 — кювета сравнения; 4 — монохроматор; 5 — приемник излучения; 6 — усилитель; 7 — зеркало; 8 — выпрямитель; 9 — сервомотор; 10 — компенсационная диафрагма.

Некоторые характеристики UR-20:

- общий диапазон волновых чисел: 400-5000 см⁻¹ (25-2 мкм);
- с призмой из KBr: 400-850 см⁻¹ (25-11.75 мкм);
- с призмой из NaCl: 670-4000 см⁻¹ (14.9-2.5 мкм);
- с призмой из LiF: 1600-5000 см⁻¹ (6.25-2 мкм);
- смена призм: автоматическая;
- масштаб волновых чисел (масштаб регистрации) по выбору: 10, 20, 40, $100, 200, 400 \text{ мм}/100 \text{ см}^{-1}$;
- маркировка волнового числа: 10 и 100 см⁻¹ (с призмой KBr 5 и 50 см⁻¹);
- надпечатка волнового числа: каждые 200 см^{-1} (с призмой $\text{KBr} 100 \text{ см}^{-1}$);
- абсолютная погрешность волнового числа:

```
при 400 \text{ cm}^{-1} - \pm 4 \text{ cm}^{-1};
при 700 \text{ cm}^{-1} - \pm 1.5 \text{ cm}^{-1};
при 4000 \text{ cm}^{-1} - \pm 10 \text{ cm}^{-1};
при 5000 \text{ cm}^{-1} - \pm 14 \text{ cm}^{-1};
```

- воспроизводимость волнового числа: ~1/4 погрешности волнового числа;
- регистрация степени пропускания: линейная;
- масштаб ординаты: 100 мм на 100 %;
- погрешность показаний степени пропускания:

```
\pm 1~\% в диапазоне от 20 до 80 %;
```

- ± 1.5 % в диапазонах от 0 до 20 и от 80 до 100 %;
- воспроизводимость показаний степени пропускания: не хуже чем ± 0.5 %.

Оптическая схема спектрометра Spectrum BX II приведена на рис. 19, принцип действия которого студентам предлагается изучить самостоятельно, используя его техническое описание.

Некоторые характеристики Spectrum BX II:

- интервал длин волн 350-7800 см⁻¹ (28.6-1.28 мкм);
- диапазон скоростей сканирования до 1.5 см⋅с⁻¹;
- нижняя граница скорости сканирования $0.25 \text{ см} \cdot \text{c}^{-1}$;
- спектральное разрешение -0.85 см⁻¹;
- соотношение сигнал/шум 55000/1 (RMS) для 1-мин сканирования фона и образца в диапазоне 2250-2150 см⁻¹ и разрешении 4 см⁻¹.
- спектрофотометр оснащен программным обеспечением для:
 - эффективного управления прибором;
 - обработки спектральных данных;
 - автоматической интерпретации спектров и поиску по библиотекам;
 - для создания собственных библиотек;
 - для количественного анализа по закону Беера;
 - библиотеками оптических спектров для среднего ИК-диапазона (4000 $450~{\rm cm}^{-1}$);

- имеет оптический блок для автоматической поверки точности работы прибора;
- оборудован источником излучения с автоматической периодической сменой полярности;
- снабжен детектором DTGS, стабилизируемым по температуре.

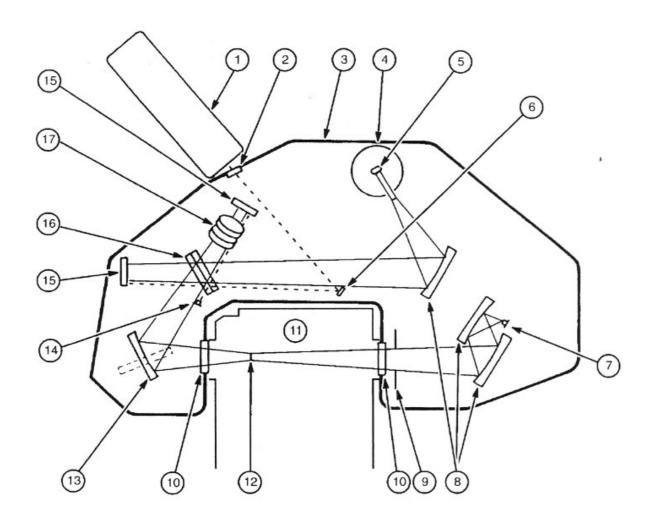


Рис. 19. Схема ИК-Фурье-спектрофотометра Spectrum BX II:

1 – Не-Ne лазер; 2 – стеклянное окно; 3 – кожух; 4 – экран; 5 – источник; 6 – регулируемое зеркало лазера; 7 – ИК-детектор; 8 – неподвижные вогнутые зеркала; 9 – оптическая диафрагма; 10 – окно; 11 – камера для образца; 12 – фокус ИК-луча; 13 - регулируемое вогнутое зеркало; 14 – детектор границы луча лазера; 15 – плоское зеркало интерферометра; 16 – светоделитель; 17 – сканирующие зеркала интерферометра (2).

— ИК-луч; ---- лазерный луч.

ПОДГОТОВКА ИССЛЕДУЕМЫХ ОБРАЗЦОВ

Для получения ИК-спектров аморфный кремний наносится на подложки в виде тонких пленок с толщиной не менее 1-2 мкм. В качестве подложек используют подложки из слабо взаимодействующих с излучением ИК-диапазона материалов, например КВг, NaCl (при использовании этих материалов следует учитывать высокую гигроскопичность этих материалов), а также тонкие подложки из нелегированного Ge или Si. Минимальный размер образца определяется размером входных окон эталонной и исследуемой кювет и составляет величину 10×30 мм. В исследовательскую кювету (держатель) вставляется изучаемый образец. В эталонную – обычно устанавливается подложка идентичная подложке с пленкой. Режим, диапазон и др. условия проведения исследования задаются преподавателем.

Задание

- 1. Изучить устройство и принцип действия ИК-спектрофотометра UR-20.
- 2. Освоить порядок работы на UR-20 при снятии спектра.
- 3. Снять ИК-спектр полученных образцов a-Si (a-Si:H) (диапазон регистрируемых волновых чисел и образец указывает преподаватель).
- 4. Используя полученные спектры и данные по колебательным модам атомов и групп атомов, идентифицировать имеющиеся в образце примеси.
- 5. Результаты отразить в отчете.

Вопросы

- 1. Физические принципы колебательной спектроскопии.
- 2. Вращательные и колебательные спектры. Влияние фазового состояния вещества на ИК-спектры. Терминология и обозначения колебательной спектроскопии. Регистрация спектров. Законы поглощения.
- 3. Области применения методов колебательной спектроскопии. ИК- и КР- спектроскопии, их особенности.
- 4. Колебательные свойства *a*-Si.
- 5. Колебательные свойства атомов примесей в аморфном кремнии: различие между атомами примесей в аморфных и кристаллических материалах; факторы, определяющие колебательные свойства атомов примесей в аморфном материале; локальные, резонансные и вырожденные моды колебаний; колебательные свойства примесей H, O, N, C и Ge в *a*-Si.

ИСПОЛЬЗУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1. А.Н. Матвеев. Атомная физика. М.: Высшая школа, 1989. 439 с.
- 2. А.Смит. Прикладная ИК спектроскопия. М.: Мир, 1982. 328 с.
- 3. К. Данцер, Э.Тан, Д.Мольх. Аналитика. Систематический обзор. М.: Химия, 1981. 280 с.
- 4. Аморфный кремний и родственные материалы. Под ред. Фрицше. М.: Мир, 1991.
- 5. Smith J.E., Brodsky M.H., Crowder B.L., Nathan M.I., Pinczuk A., Phys. Lett., 26,642(1971).
- 6. Shen S.C., Fang C.J., Cardona M., Genzel L., Phys. Rev., B22, 2913 (1980).
- 7. М. Бродски. Аморфные полупроводники. М.: Мир,1982. 419 с.
- 8. Дж. Джоунопулос, Дж. Люковски. Физика гидрогенизированного аморфного кремния/ Выпуск 2: Электронные и колебательные свойства / М.: Мир, 1988. 448 с.
- 9. Lucovsky G., Nemanich R.J., Knights J.C., Phys. Rev., B19, 2064 (1979).
- 10. Pollard W.B., Lucovsky G., J. Phys., C4, 42,353 (1981).
- 11. Knights J.C., Lucovsky G., Nemanich R.J., Phil. Mag., B37,467 (1978).
- 12. Paesler M. A., Anderson D. A., Freeman E. C., Moddel G., Paul W., Phys. Rev. Lett., 41, 1492 (1978).
- 13. Lucovsky G., Pollard W.B., Phisica, 117B/118B, 865 (1983); J.Vas.Sci.Tech., A1, 313 (1983).
- 14. Yadav A. D., Joshi M. C., Thin Solid Films, 59, 313, (1979).
- 15. Borders J.A., Picraux S. T., Beezhold W., Appl. Lett., 18, 509 (1971).
- 16. Lucovsky G., Yang J., Chao S.S., Tyler J. E., Czunatyj W., Phys. Rev., B28, 3234 (1983).
- 17. Weider H., Cardona M., Guarniere C. R., Phys. Stat. Sol. (b), 92, 99 (1979).
- 18. Maradudin A.A. Solid State Physics, vol. 18, p. 273, Academic Press, New York (1966).
- 19. Brya W.J., Solid State Communications, vol. 12, pp. 253-257 (1973).

Литература, РЕКОМЕНДУЕМАЯ СТУДЕНТАМ

- А.Н. Матвеев. Атомная физика. М.: Высшая школа, 1989.-439 с.
- Дж. Джоунопулос, Дж. Люковски. Физика гидрогенизированного аморфного кремния/ Выпуск 2: Электронные и колебательные свойства./ М.: Мир, 1988. 448 с.
- М. Бродски. Аморфные полупроводники. М.: Мир,1982. 419 с.
- А.Смит. Прикладная ИК спектроскопия. М.: Мир, 1982. 328 с.
- К. Данцер, Э.Тан, Д.Мольх. Аналитика. Систематический обзор. М.: Химия, 1981. – 280 с.
- Аморфный кремний и родственные материалы / Под ред. Фрицше. М.: Мир, 1991.

ИЗУЧЕНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ АМОРФНОГО КРЕМНИЯ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

(Лабораторная работа по курсу «Физика аморфных и нанокристаллических полупроводников»)

Составители:

Ершов Алексей Валентинович Машин Александр Иванович Карабанова Ирина Алексеевна

Компьютерная верстка И.А. Карабановой

Подписано к печати	Формат 60×84 1/16					
Печать офсетная.	Бумага оберточная.	Усл. печ. л. 1.5				
Тираж 150 экз. Заказ						
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603600, ГСП-20, Н. Новгород, пр. Гагарина, 23						
Типография ННГУ, 603000, Н. Новгород, ул. Б. Покровская, 37						