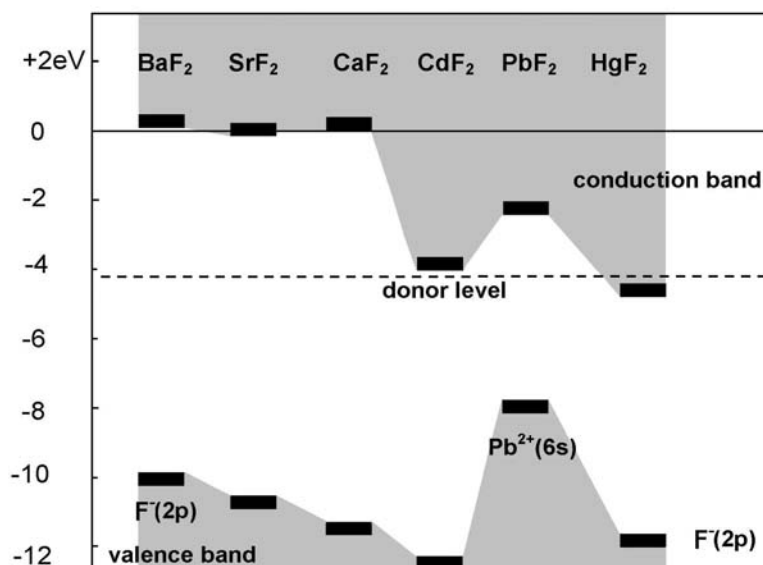


А.С. Щеулин, А.И. Рыскин

# ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КРИСТАЛЛОВ ФТОРИДА КАДМИЯ

Учебное пособие



Санкт-Петербург

2009

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ**

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ, МЕХАНИКИ И ОПТИКИ**



**ПОБЕДИТЕЛЬ КОНКУРСА ИННОВАЦИОННЫХ ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ПРОГРАММ ВУЗОВ**

**«Образование»**

**А.С. Щеулин, А.И. Рыскин**

# **ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КРИСТАЛЛОВ ФТОРИДА КАДМИЯ**

Учебное пособие



**Санкт-Петербург**

**2009**

УДК 535.317.1

**Щеулин А.С., Рыскин А.И. ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КРИСТАЛЛОВ ФТОРИДА КАДМИЯ. Учебное пособие, – СПб: СПбГУ ИТМО, 2009. – 29 с.**

В пособии представлены материалы к лабораторному практикуму, сопровождающему курсы лекций по физике твердого тела, оптическому материаловедению и голографии. Содержащиеся в этих материалах лабораторные работы посвящены оптическим и электрическим свойствам полупроводниковых кристаллов фторида кадмия с бистабильными примесными центрами галлия и индия. Благодаря своим фотохромным свойствам, кристаллы  $\text{CdF}_2:\text{In}$  и  $\text{CdF}_2:\text{Ga}$  представляют значительный интерес как среды голографии в реальном масштабе времени. Описания работ сопровождаются кратким изложением необходимого для их выполнения теоретического материала. Учебное пособие предназначено для студентов технических вузов, обучающихся по физическим, оптическим и информационным специальностям.



В 2007 году СПбГУ ИТМО стал победителем конкурса инновационных образовательных программ вузов России на 2007–2008 годы. Реализация инновационной образовательной программы «Инновационная система подготовки специалистов нового поколения в области информационных и оптических технологий» позволит выйти на качественно новый уровень подготовки выпускников и удовлетворить возрастающий спрос на специалистов в информационной, оптической и других высокотехнологичных отраслях экономики.

© Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, 2009

© Щеулин А.С., Рыскин А.И., 2009

## ВВЕДЕНИЕ

Данный цикл лабораторных работ посвящен оптическим и электрическим свойствам кристаллов фторида кадмия. Это кристаллы, имеющие структуру флюорита (рис. 1), которую можно представить как последовательность анионных ( $F^-$ ) кубов, половина центральных позиций которых занята катионами ( $Cd^{2+}$ ), а вторая половина пуста (междоузлия). Кристаллы фторида кадмия являются широкозонными диэлектриками, их ширина запрещенной зоны составляет 7,6 эВ. Кристаллы прозрачны в широкой области спектра от вакуумного ультрафиолета (короче 200 нм) до далекой инфракрасной области спектра (примерно 10 мкм). Однако при легировании этих кристаллов донорными примесями – элементами 3-го столбца периодической системы элементов (например, редкоземельными элементами или иттрием) и последующего отжига легированных кристаллов в восстановительной атмосфере паров металла они переходят в полупроводниковое состояние.

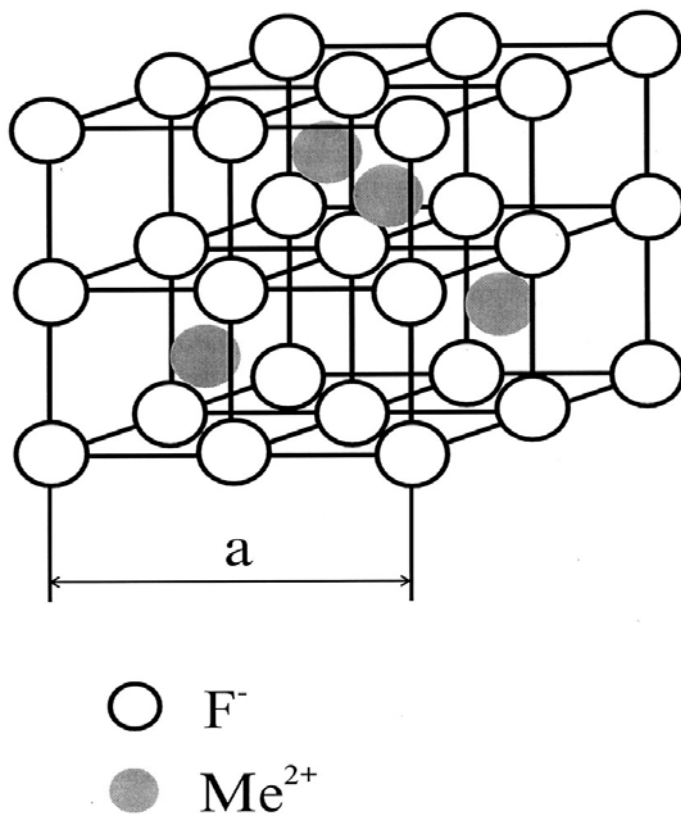


Рис. 1. Структура флюорита.

В процессе роста легированных кристаллов двухзарядные катионы (кадмий) замещаются трехзарядными донорными примесями. При этом возникающий избыточный (+1) заряд компенсируется междоузельными ионами  $F^-$ , внедряющимися в междоузлия – пустоты катионной подрешетки. Образование этих ионов происходит в процессе выращивания легиро-

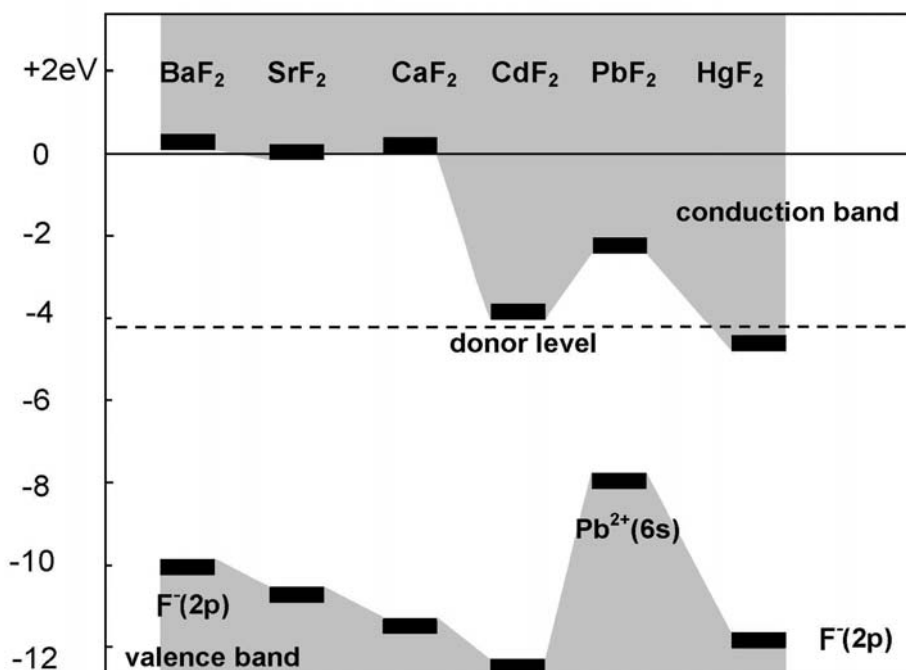
ванных (т.е. содержащих примеси) кристаллов. Таким образом, поддерживается зарядовая нейтральность кристаллов. В результате последующего отжига легированного кристалла, производимого при температуре примерно вдвое меньшей температуры его плавления ( $\sim 950^\circ\text{C}$ ), на поверхности кристалла протекают химические реакции, следствием которых является диффузия в его объем двух потоков – анионных вакансий и электронов. Имея противоположные заряды, они не нарушают зарядовую нейтральность кристалла. Анионные вакансии рекомбинируют с междоузельными ионами  $\text{F}^-$ , иными словами, эти ионы замещают диффундирующую вакансию (пустоты) в анионной подрешетке. Электроны локализируются в зоне проводимости или на водородоподобных орбиталях, центрированных на донорах. Эти орбитали расположены в энергетической близости к зоне проводимости; они отстоят от нее примерно на 0,1 эВ и находятся с ней в термическом равновесии.

Таким образом, в результате процедуры отжига в восстановительной атмосфере диэлектрический (после выращивания) кристалл становится полупроводником. Он приобретает заметную проводимость, а в его спектре поглощения появляется интенсивная полоса, охватывающая значительную часть инфракрасной (ИК) области спектра. Максимум этой полосы расположен в области 7 мкм, а ее коротковолновое крыло простирается в видимую область спектра, благодаря чему кристалл получает голубоватую окраску. Процедура отжига ионных или ионно-ковалентных кристаллов в восстановительной атмосфере, называется «аддитивным окрашиванием».

Заметим, что в процессе аддитивного окрашивания количество введенных в кристалл анионных вакансий может быть меньше, нежели количество имеющихся в нем междоузельных ионов  $\text{F}^-$ . Это означает, что концентрация введенных в кристалл электронов меньше концентрации содержащихся в нем донорных примесей. Таким образом, в преимущественно ионном кристалле фторида кадмия междоузельные ионы фтора выполняют функцию акцепторов в традиционных полупроводниках (акцепторы генерируют в валентную зону дырки; рекомбинация дырок с электронами уменьшает концентрацию последних по сравнению с концентрацией содержащихся в кристалле доноров).

Структуру флюорита, помимо кадмия, имеют фториды ряда металлов – кальция, стронция, бария (щелочноземельные элементы), а также свинца и ртути. Однако изо всего этого семейства в полупроводниковое состояние может быть переведен только фторид кадмия. Эта его особенность обусловлено высоким сродством к электрону. Дно зоны проводимости этого кристалла на шкале абсолютной энергии расположено существенно ниже, чем у перечисленных выше фторидов (за исключением фторида ртути, но это соединение не было получено в виде монокристалла, см. рис. 2). Дно зоны проводимости фторида кадмия оказывается в энергетической близости к  $s$ -уровням донорных центров и легко коллективизируется с ними, образуя центрированные на примесях водородоподобные орбитали. Фторид кадмия – это единственный преимущественно ионный кри-

сталл, обладающий фундаментальным свойством примесного полупроводника – наличием водородоподобных уровней, свойства которых слабо зависят от химической природы конкретных донорных примесей.



**Рис. 2.** Энергетические зоны фторидных кристаллов со структурой флюорита. По оси ординат отложена энергия относительно уровня вакуума (электрон вне кристалла).

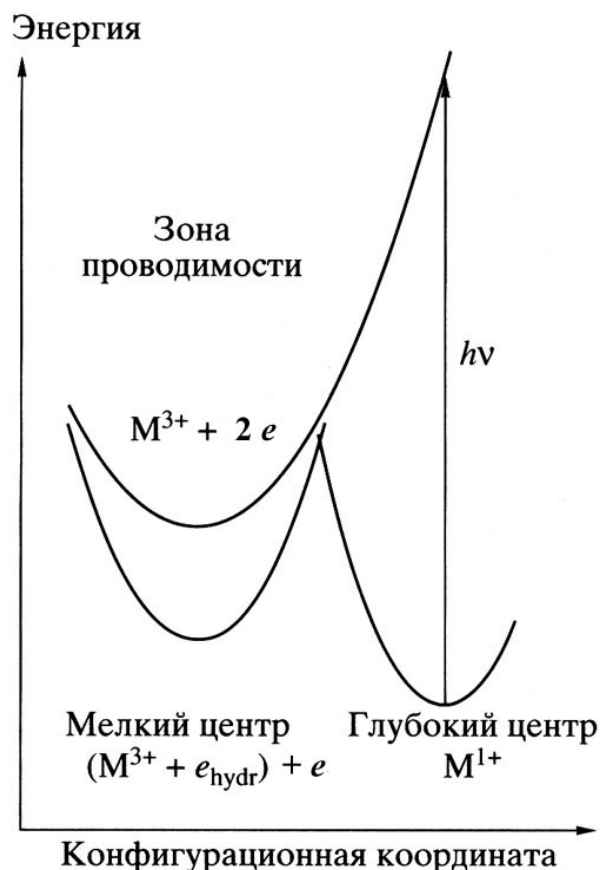
В отличие от фторида кадмия, при аддитивном окрашивании других фторидов со структурой флюорита, легированных редкоземельными ионами (например, щелочноземельных фторидов), вводимые при этой процедуре электроны локализируются не на водородоподобных орбиталях, а на внутренних оболочках этих ионов. В результате этого процесса редкоземельные ионы во фторидах кальция, стронция и бария переходят из трех- в двухвалентное состояние. Во фторида кадмия в процессе аддитивного окрашивания редкоземельный ион остается в трехвалентном состоянии, а электрон локализуется на водородоподобной орбитали, центрированной на этом ионе. Аналогичный процесс имеет место для кристаллов фторида кадмия, легированных иттрием.

Отметим еще одно существенное различие между фторидом кадмия и щелочноземельными фторидами. Для последних аддитивное окрашивание нелегированных («чистых») кристаллов приводит к образованию «собственных» центров окраски, представляющих ту или иную комбинацию анионных вакансий с электронами (см. Введение в [1]). При аддитивном окрашивании нелегированных кристаллов фторида кадмия собственные центры окраски не образуются. Центры окраски образуются только в легированных донорными примесями кристаллах. Это так называемые «примесные» центры окраски.

Упомянутая выше ИК-полоса поглощения в кристаллах  $\text{CdF}_2$  обусловлена переходом электрона с донорного уровня в зону проводимости.

Две из донорных примесей – галлий и индий – в результате аддитивного окрашивания образуют так называемые «бистабильные центры». Для этих центров водородоподобное донорное состояние является возбужденным состоянием. Оно отделено от основного состояния потенциальным барьером, поэтому оно имеет метастабильный характер. В основном состоянии центра на нем локализовано 2 электрона. Основное и метастабильное возбужденное состояния центра называют «глубоким» и «мелким» соответственно их положению относительно дна зоны проводимости. Выступающие в качестве бистабильных примесей элементы имеют электронные конфигурации  $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^1$  (Ga) и  $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^1$  (In); квадратной скобкой обозначена электронная конфигурация соответствующего инертного элемента. При росте кристалла указанные примеси, как и другие элементы 3-го столбца, теряют три электрона и находятся в валентном состоянии  $Me^{3+}$  ( $Me = \text{Ga}, \text{In}$ ). В результате аддитивного окрашивания они образуют два типа центров (или состояний бистабильного центра). В глубоком центре на  $ns$ -оболочке ( $n = 4$  (Ga) или 5 (In)) локализовано 2 электрона, т.е. она полностью заполнена. Глубокому центру соответствует одновалентное состояние примеси ( $Me^{1+}$ ). В мелком центре единственный (сверх замкнутой оболочки инертного элемента) электрон, как и для других донорных примесей, расположен на водородоподобной орбите ( $Me^{3+} + e_{\text{hydr}}$ );  $e_{\text{hydr}}$  – электрон на этой орбите. Заметим, что двухвалентное состояние рассматриваемых примесей соответствовало бы наличию на  $s$ -оболочке одного электрона, а это – химически неустойчивая электронная конфигурация. Поэтому она не реализуется ни в химических соединениях этих ионов, ни в том случае, когда они являются примесями в кристалле.

Электронная конфигурация типичного представителя чисто донорных примесей, имеющих только мелкое донорное состояние, иттрия, имеет вид  $[\text{Kr}]4d^15s^2$ , при этом  $4d$ -оболочка энергетически более выгодна (расположена ниже на энергетической шкале), нежели  $5s$ -оболочка. Вследствие этого удаление одного электрона из этой конфигурации, т.е. образование иона  $Y^{1+}$ , невозможно, поскольку оно было бы связано с удалением одного электрона из  $s$ -оболочки, т.е. с образованием неустойчивой  $5s^1$ -конфигурации. Поэтому иттрий, равно как и редкоземельные ионы, образует во фториде кадмия только трехвалентное состояние, возникающее при удалении как  $4d$ -, так и  $5s$ -электронов. Как упомянуто выше, при введении в процессе аддитивного окрашивания в легированный иттрием кристалл фторида кадмия электронов они локализуются на водородоподобной орбитали около единственно возможного – трехвалентного иона  $Y^{3+}$ .

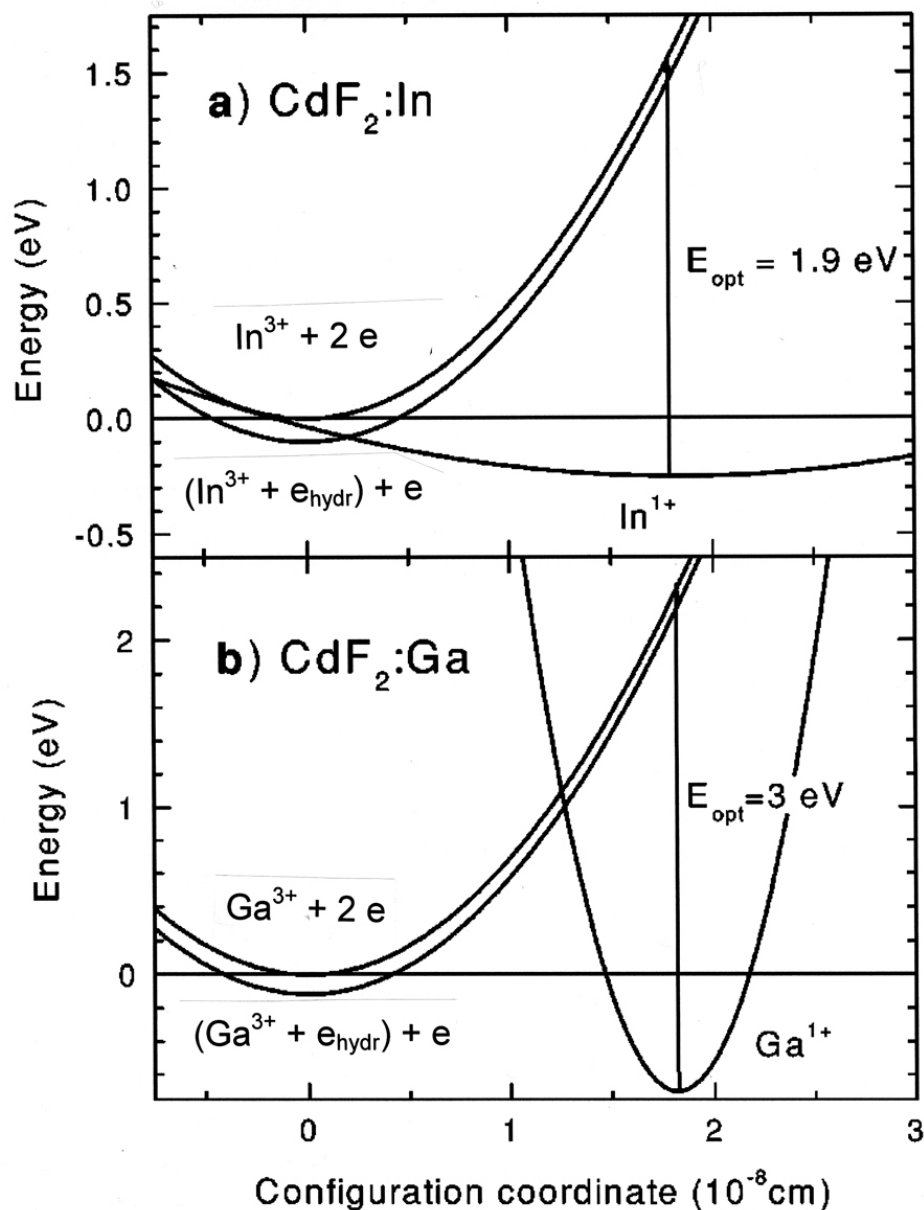


**Рис. 3.** Обобщенная (т.е. не учитывающая конкретные значения параметров) диаграмма конфигурационных координат бистабильного центра в кристаллах фторида кадмия.

Поясним образование потенциального барьера между состояниями центра. Расположение ближайших к примеси ионов решетки (и самой примеси) обычно описывают некой обобщенной (так называемой «конфигурационной») координатой, которая для данного электронного состояния центра имеет определенное (равновесное) значение. Изменение положения этих ионов (деформация решетки) при нагревании или охлаждении кристалла приводит к изменению конфигурационной координаты. При этом изменяется та часть потенциальной энергии примесного центра, которая связана с термическим движением указанных ионов. Зависимость потенциальной энергии от смещения конфигурационной координаты относительно равновесного значения этой координаты в линейном приближении описывается параболической кривой. Поскольку в основном и возбужденном состоянии примесного центра индия или галлия имеется различное число валентных электронов (соответственно два и один), равновесные значения конфигурационных кривых (зависимостей потенциальной энергии от конфигурационной координаты) для этих состояний оказываются сдвинутыми друг относительно друга (рис. 3). Этот сдвиг и приводит к образованию потенциального барьера, не позволяющего электрону, находящемуся в мелком состоянии спонтанно перейти в глубокое состояние. Та-



ким образом, мелкое состояние центра имеет метастабильный характер; будучи возбужденным, оно при низкой температуре может существовать достаточно долгое время. Наличие такого состояния, наряду с основным состоянием, позволяет называть галлиевые и индиевые центры в кристаллах фторида кадмия бистабильными. Для галлия барьер существенно больше, нежели для индия (рис. 4).

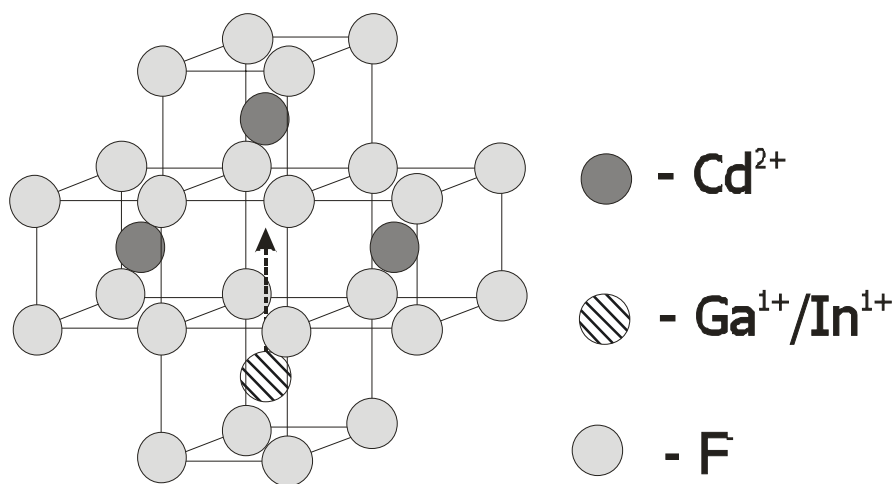


**Рис. 4.** Диаграмма конфигурационных координат бистабильных центров In и Ga в кристалле  $\text{CdF}_2$ . Конфигурационной координатой для этих центров является смещение примесного иона вдоль оси четвертого порядка кристаллической решетки (см. рис. 5).  $E_{\text{opt}}$  – энергия оптической ионизации глубокого центра.

Наличие бистабильных центров, имеющих глубокое и мелкое состояние, разделенные потенциальным барьером, обуславливает специфические свойства содержащего их полупроводника. При достаточно низкой температуре все центры находятся в основном (глубоком) состоянии, и проводимость кристалла мала, он находится в полуизолирующем состоя-

нии. Фотовозбуждение в полосе поглощения глубоких центров переводит их в мелкое донорное состояние, находящееся в термическом равновесии с зоной проводимости, т.е. кристалл становится полупроводником. Благодаря наличию потенциального барьера, мелкое состояние распадается (превращается в глубокое) сравнительно медленно, и индуцированная светом проводимость (фотопроводимость) сохраняется длительное время (так называемая «долговременная фотопроводимость»). Механизм взаимных превращений глубоких и мелких центров подробно рассмотрен далее.

Заметим, что для бистабильных примесей во фториде кадмия теоретический анализ позволяет установить микроскопический характер конфигурационной координаты – ей соответствует смещение примеси вдоль оси четвертого порядка кристаллической решетки при захвате на нее второго электрона, т.е. при образовании глубокого центра (рис.5).

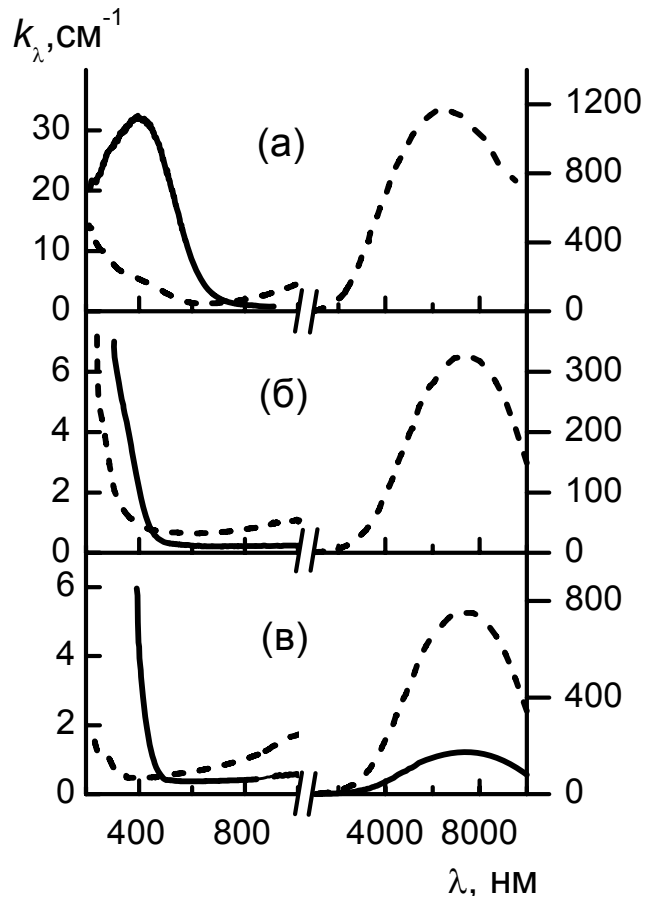


**Рис. 5.** Перестройка структуры при образовании глубокого центра бистабильной примеси в кристалле  $\text{CdF}_2$ .

В результате фотоионизации глубокого центра один из двух его электронов переходит в зону проводимости и после релаксации на ее дно захватывается «пустым» (не имеющим валентных электронов) примесным центром на водородоподобную орбиту. В результате образуется мелкий центр. Ионизованный глубокий центр, на котором остался один электрон, оказывается в неустойчивом положении, поскольку ядерные процессы протекают значительно медленнее электронных, после практически «мгновенного» перехода электрона в зону проводимости конфигурационная координата ионизованного (одноэлектронного) центра отлична от равновесного значения, соответствующего мелкому центру (см. рис. 3). Ионизованный глубокий центр спонтанно переходит в мелкое состояние; этому процессу сопутствует соответствующее изменение положение ионов центра.

Таким образом, фотоионизация одного глубокого центра приводит к образованию двух мелких центров.

С фотоионизацией глубокого и мелкого центра связаны две полосы в спектре поглощения кристаллов  $\text{CdF}_2:\text{In}$  и  $\text{CdF}_2:\text{Ga}$ , в ультрафиолетовой и видимой (УФ-ВИД полоса, глубокие центры) и ИК-полоса, характерная для

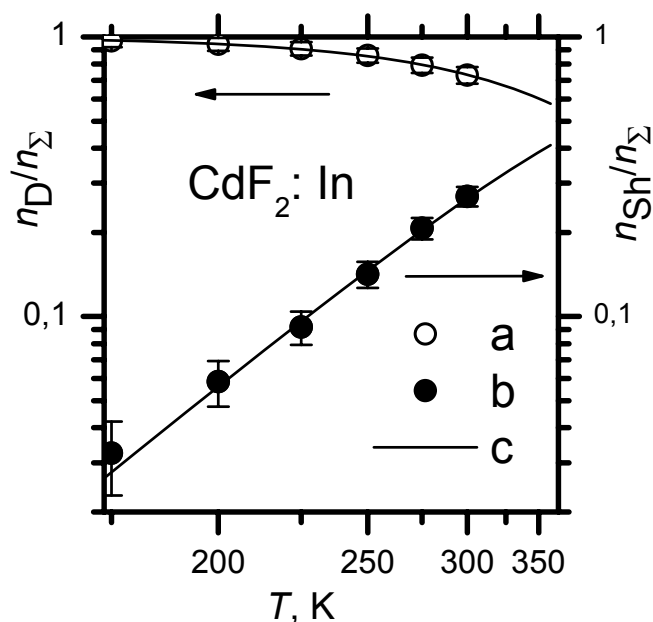


**Рис. 6.** Спектры поглощения кристаллов  $\text{CdF}_2:\text{In}$  (а),  $\text{CdF}_2:\text{Ga}$  (б) и  $\text{CdF}_2:\text{Ga},\text{Y}$  (в) при  $T = 77$  К (сплошные линии) и спектры тех же кристаллов после освещения в УФ-ВИД полосе (пунктир).

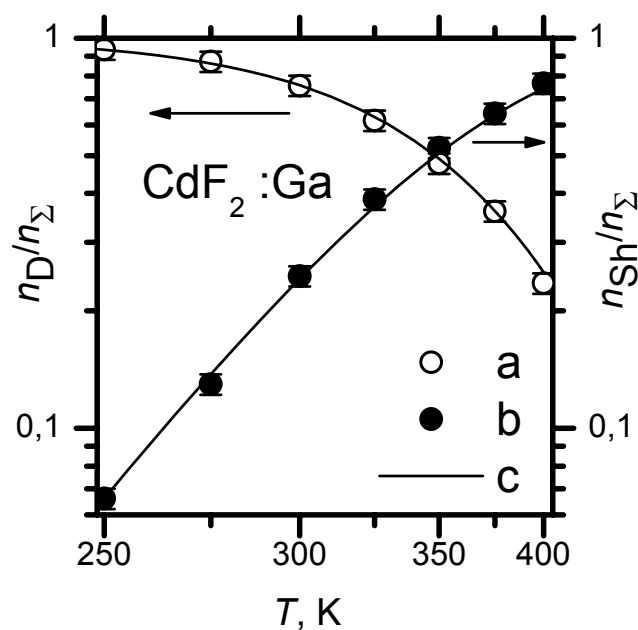
всех донорных центров (мелкие центры). Эти полосы показаны на рис. 6. При достаточно низкой температуре все примесные центры находятся в основном состоянии и в спектре поглощения представлена только УФ-ВИД полоса. При повышении температуры часть центров переходит в возбужденное (метастабильное) состояние. На рис. 7 и рис. 8 для обеих рассматриваемых примесей показана зависимость заселенности (концентрации) глубоких и мелких центров от температуры. Для обеих примесей расчет относительных заселенностей был проведен в предположении, что концентрация свободных электронов пренебрежимо мала. Действительно, как показывает статистический анализ, даже при температуре  $100^\circ\text{C}$  концентрация свободных электронов не превышает нескольких процентов от концентрации примеси для кристалла  $\text{CdF}_2:\text{In}$  и нескольких десятых процента для кристалла  $\text{CdF}_2:\text{Ga}$ . Таким образом, можно считать, что практически все электроны, введенные в кристалл при его аддитивном окрашивании распределены по уровням бистабильного центра. В соответствии с по-

казанными на рис. 7 и рис. 8 закономерностями, с повышением температуры уменьшается интенсивность УФ-ВИД полосы и увеличивается интенсивность ИК-полосы поглощения.

Освещение кристалла, находящегося при низкой температуре, в УФ-ВИД полосе приводит к ее ослаблению и к возникновению ИК-полосы. При достаточно большой экспозиции (напомним, что экспозицией называется произведение интенсивности света на время его действия) происходит полное разрушение глубоких центров. Индуцированное освещением возникновение ИК-полосы сопровождается появлением электронов в зоне проводимости, т.е. возникновением фотопроводимости.



**Рис. 7.** Температурная зависимость относительной заселенности глубоких и мелких уровней в кристалле  $\text{CdF}_2$  с бистабильными уровнями In. Светлые и темные кружки – экспериментальные данные, сплошные линии – расчетные зависимости.  $n_D$ ,  $n_{Sh}$ ,  $n_\Sigma$  – концентрация электронов на глубоких и мелких уровнях,  $n_\Sigma$  – полная концентрация электронов на уровнях бистабильного центра и в зоне проводимости (последняя концентрация весьма мала).



**Рис. 8.** Температурная зависимость относительной заселенности глубоких и мелких уровней в кристалле  $\text{CdF}_2$  с бистабильными уровнями Ga. Светлые и темные кружки – экспериментальные данные, сплошные линии – расчетные зависимости.

Следует отметить, что в кристалле  $\text{CdF}_2:\text{Ga}$  присутствует значительное нефотохромное поглощение (поглощение, не изменяющееся под действием оптического излучения). Солегирирование этих кристаллов в процессе роста другой донорной примесью, иттрием, существенно уменьшает нефотохромное поглощение. Это видно из сравнения рис. 6, б и 6, в.

Благодаря своим фотохромным свойствам, кристаллы  $\text{CdF}_2:\text{In}$  и  $\text{CdF}_2:\text{Ga}$  представляют интерес как среды голографии в реальном масштабе времени.

В лабораторной работе № 1 рассматривается процесс релаксации фотовозбужденного мелкого состояния бистабильного центра. Лабораторная работа № 2 посвящена исследованию фотопроводимости кристаллов с бистабильными примесями. В лабораторной работе № 3 рассматривается вольт-амперная характеристика полупроводникового кристалла фторида кадмия с неомическим контактом.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Щеулин А.С., Рыскин А.И. *Оптические свойства ионных кристаллов с центрами окраски*. Методические материалы к лабораторному практикуму. СПб: СПбГУ ИТМО, 2008. 35 с.

### *Лабораторная работа № 1*

## **КИНЕТИКА РАСПАДА ФОТОИНДУЦИРОВАННОГО МЕЛКОГО СОСТОЯНИЯ БИСТАБИЛЬНОГО ПРИМЕСНОГО ЦЕНТРА В ПОЛУПРОВОДНИКОВОМ КРИСТАЛЛЕ ФТОРИДА КАДМИЯ**

**ЦЕЛЬ РАБОТЫ:** Определение закономерности распада фотоиндуцированного мелкого состояния бистабильного центра в кристалле фторида кадмия.

**ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ:** Кристаллы фторида кадмия с бистабильными центрами галлия.

### **ЗАДАЧИ, РЕШАЕМЫЕ В РАБОТЕ:**

1. Измерение кривой распада фотоиндуцированного мелкого состояния бистабильного центра в полупроводниковом кристалле фторида кадмия.
2. Сравнение экспериментальных данных с теорией и установление бимолекулярного механизма распада фотоиндуцированного мелкого состояния центра.

### **СВЕДЕНИЯ ИЗ ТЕОРИИ**

Как ясно из Введения, в кристалле фторида кадмия с бистабильными центрами галлия или индия часть центров находится в основном состоянии (напомним, что на таком центре локализовано два валентных электрона), часть в возбужденном состоянии (электрон на водородоподобном уровне), а часть центров пуста (лишена электронов). Соотношение тех и других зависит от температуры кристалла (см. рис. 7 и рис 8 Введения). Для простоты, мы будем предполагать, что в процессе аддитивного окрашивания концентрация введенных в кристалл анионных вакансий в точности равна концентрации содержащихся в нем междоузельных ионов  $F^-$ , т.е. пренебрежем этими ионами, образовавшимися при выращивании легированного кристалла для поддержания его зарядовой нейтральности. В этом случае концентрации мелких ( $n_{Sh}$ ), глубоких ( $n^{1+}$ ) и пустых ( $n^{3+}$ ) центров связаны балансовым соотношением

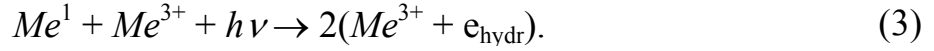
$$n_{Sh} + n^1 + n^{3+} = n \quad (n^1 = n^{3+}). \quad (1)$$

Или

$$n^1 = n^{3+} = (n - n_{Sh})/2. \quad (2)$$

В (1)  $n$  – полная концентрация бистабильной примеси.

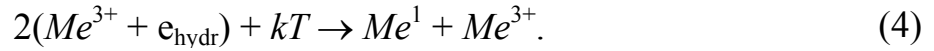
При освещении кристалла в УФ-ВИД полосе поглощения имеет место фотохимическая реакция превращения глубоких центров в мелкие (см. Введение):



В этой реакции, помимо глубокого центра, принимает участие пустой центр  $Me^{3+}$ .

Таким образом, фотовозбуждение кристалла в полосе поглощения глубоких центров приводит к образованию *неравновесной* концентрации мелких центров, которая превышает *равновесную* их концентрацию при данной температуре. После прекращения действия оптического излучения «дополнительные» мелкие центры начинают распадаться, и их концентрация стремится к равновесному значению.

Реакция термического распада мелкого центра и захвата образовавшегося при этом свободного электрона другим мелким центром, который при этом превращается в глубокий центр, происходит по бимолекулярному механизму, поскольку в этой реакции участвуют два идентичных партнера



Изменение во времени концентрации мелких центров, описывающее распад их неравновесной концентрации, описывается следующим кинетическим уравнением:

$$d n_{Sh}/dt = -c n_{Sh}^2 + b(n - n_{Sh})^2 / 4, \quad (5)$$

где  $c$  и  $b$  – кинетические коэффициенты термического распада и образования мелких центров. Решение уравнения (5) имеет вид:

$$n_{Sh}(t) = \frac{n_1 \exp\left[n\sqrt{cb}(t+t_0)\right] - n_2}{\exp\left[n\sqrt{cb}(t+t_0)\right] - 1}, \quad (6)$$

$n_1 = n/(1 + 2\sqrt{c/b})$ ,  $n_2 = n(1 - 2\sqrt{c/b})$ ,  $t_0$  – постоянная интегрирования. Корень  $n_1 = N_{Sh}(t \rightarrow \infty)$  определяет равновесную концентрацию мелких центров при данной температуре. Как ясно из рис. 5 и рис. 6 Введения, в области низких температур,  $n_{Sh} \ll n$ ; из этого следует, что в этой области  $c \gg b$ , т.е. распад фотоиндуцированных мелких центров превалирует над их образованием. Параметрами, определяющими форму кривой распада (6), являются  $n_1$ ,  $n_2$  и произведение  $n\sqrt{cb}$ .

Распад, описываемый бимолекулярной реакцией, происходит значительно медленнее, нежели распад по мономолекулярной реакции. Дело в том, что для него число распадающихся в единицу времени центров квадратично зависит от числа центров в данный момент времени, а это число уменьшается со временем. Мономолекулярный распад происходит по экс-

поненте. Для этого механизма число распадающихся в единицу времени центров не зависит от их концентрации.

Поскольку с мелкими центрами связана ИК-полоса поглощения, интегральная интенсивность этой полосы может быть использована в качестве меры их концентрации. При фиксированной температуре таковой является интенсивность полосы на фиксированной длине волны. Поскольку ширина этой полосы слабо зависит от температуры, эту интенсивность можно использовать для оценки концентрации мелких центров даже при изменении температуры кристалла.

## ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ

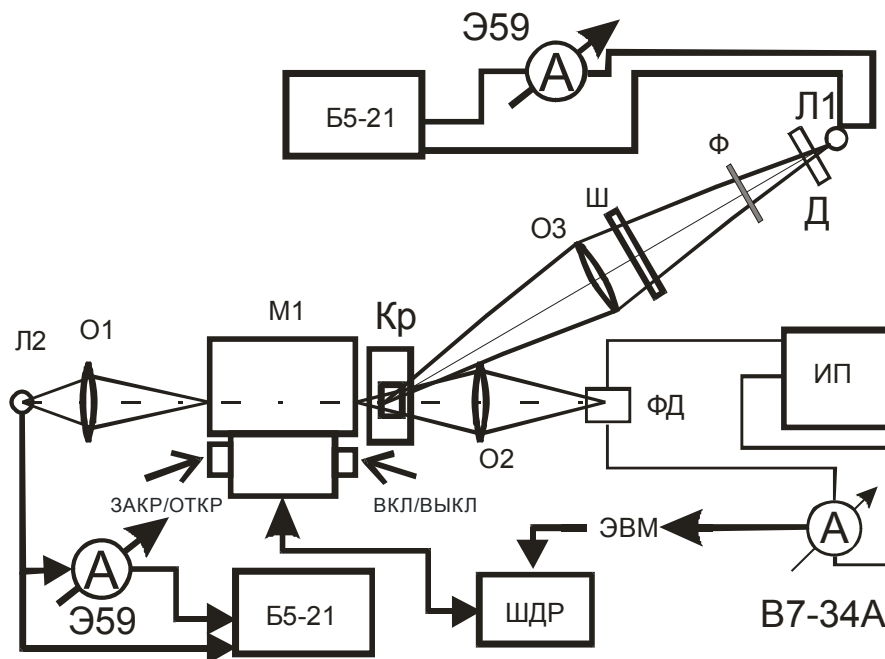


Рис. Л1.

Схема установки для измерения кривой распада фотоиндуцированного мелкого состояния показана на рис. Л1. Перевод части бистабильных центров, которые находятся при данной (комнатной) температуре в глубоком состоянии, в мелкое состояние производится при действии на кристалл возбуждающего излучения, которое попадает в полосу поглощения глубоких центров (см. рис. 6, б Введения). Таким образом, образуется неравновесная концентрация мелких центров (заметим, что при комнатной температуре часть мелких центров уже находится в этом состоянии, формируя равновесную концентрацию этих центров). Указанное выше (возбуждающее) излучение формируется лампой накаливания Л1, свет которой проходит через светофильтр Ф, выделяющий сине-зеленую часть спектра лампы. Линза О3 проектирует диафрагму Д на образец кристалла  $\text{CdF}_2:\text{Ga}$  в оправе Кр. Прерывание пучка возбуждающего света производится механической шторкой Ш.



Мерой концентрации мелких центров является коэффициент поглощения этих центров (см. рис. 6, б Введения). Величина этого коэффициента в данной работе измеряется на длине волны 1,5 мкм, выделяемой монохроматором М1 из спектра второй лампы накаливания Л2, нить которой проецируется линзой О1 на входную щель монохроматора. Зондирующий пучок света с длиной волны 1,5 мкм проходит через образец, установленный непосредственно за выходной щелью монохроматора и фокусируется линзой О2 на фотоприемник ФД, фототок которого регистрируется цифровым вольтметром В7-34А, подключенным к ЭВМ. Перед входной щелью монохроматора имеется заслонка ЗАКР/ОТКР, с помощью которой может быть перерыв зондирующий пучок.

В работе непосредственно измеряется изменение поглощения, обусловленное уменьшением неравновесной концентрации мелких центров после прекращения действия возбуждающего света (прерывания экспонирования кристалла светом лампы накаливания). Это изменение сравнивается с теоретической зависимостью (6).

## **ПОРЯДОК РАБОТЫ**

### **Подготовка к выполнению работы**

1. Включить блоки питания Б5-21 ламп накаливания.
2. Включить блок питания фотоприемника ИП.
3. Включить цифровой вольтметр В7-34А.
4. Включить ЭВМ.
5. Дать время для вхождения указанных приборов в нормальный режим работы (15 мин).

### **Выполнение работы**

1. Запустить программу управления установкой и регистрации данных на ЭВМ («Измерение»).
2. Произвести измерение интенсивности зондирующего пучка света (сигнала лампы накаливания Л2) посредством регистрации этого сигнала на ЭВМ по команде «Дискретный отсчет ЦВ» в отсутствие кристалла.
3. Убедиться, что сигнал, регистрируемый ЭВМ, идентичен показанию цифрового вольтметра.
4. Перекрыть зондирующий пучок заслонкой ЗАКР/ОТКР и убедиться, что показание цифрового вольтметра равно нулю. Затем убрать заслонку (открыть зондирующий пучок).
5. Установить образец в оправе за выходной щелью монохроматора.
6. Установить в окне «Время экспозиции» значение 5 сек.
7. Установить в окне «Длительность измерения» значение 60 сек.
8. По команде «Снятие кинетической кривой» происходит автоматический запуск экспозиции (освещение образца светом лампы Л1), закрытие шторки Ш и измерение зависимости интенсивности прошедшего через образец света от времени. Полученная таблица дан-

ных «время–интенсивность» регистрируется в файл KINETICSXX.dat. где XX – порядковый номер файла.

9. Закрывать программу «Измерение» и открыть программу «Обработка».
10. В окне «Имя файла» ввести имя файла из пункта 8, после чего произвести обработку кинетической кривой (файл KINETICSXX.dat) по команде «Вычисление». Значения полученных параметров индицируются в текстовом окне.
11. Используя программу Excel построить на одном графике в координатах «время–интенсивность» экспериментальную кинетическую кривую (по данным файла KINETICSXX.dat из пункта 8) и расчетную (по формуле (6) и найденным в пункте 10 параметрам). Найти и построить разность этих кривых. По кривой разности оценить качество аппроксимации экспериментальных данных расчетом.

### **КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ**

1. Что такое бистабильный примесный центр?
2. Почему двухвалентное состояние галлия и индия невозможно?
3. Почему редкоземельные ионы во фториде кадмия не могут образовывать бистабильные центры?
4. Что такое бимолекулярная реакция и чем она отличается от мономолекулярной реакции?

### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Казанский С.А., Рыскин А.И. *Бистабильные примесные центры в сверхширокозонном полупроводнике – фториде кадмия*. СПб: СПбГУ ИТМО, 2008. 106 с.

## *Лабораторная работа № 2*

# **СПЕКТРАЛЬНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ФОТОПРОВОДИМОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КРИСТАЛЛОВ ФТОРИДА КАДМИЯ С БИСТАБИЛЬНЫМИ ПРИМЕСНЫМИ ЦЕНТРАМИ**

**ЦЕЛЬ РАБОТЫ:** Установление корреляции между фотопроводимостью и спектром поглощения полупроводникового кристалла с бистабильными примесными центрами.

**ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ:** Кристаллы фторида кадмия с бистабильными центрами индия.

### **ЗАДАЧИ, РЕШАЕМЫЕ В РАБОТЕ:**

1. Определение спектра возбуждения фотопроводимости в полупроводниковых кристаллах фторида кадмия, легированных индием.
2. Сравнение спектра возбуждения фотопроводимости в кристалле фторида кадмия с бистабильной примесью индия со спектром поглощения кристалла.

### **СВЕДЕНИЯ ИЗ ТЕОРИИ**

Во Введении рассмотрена энергетическая структура и заселенность состояний бистабильного примесного центра в полупроводниковых кристаллах фторида кадмия. Мелкое состояние центра, расположено на расстоянии примерно 0,1 эВ ниже дна зоны проводимости и находится в термическом равновесии с ней. Повышение температуры приводит к увеличению заселенности мелкого состояния (см. рис. 7 и рис. 8 Введения) и зоны проводимости. Как показывает расчет, для обеих бистабильных примесей во фториде кадмия заселенность электронами зоны проводимости достаточно мала. Поэтому можно предполагать, что все электроны, введенные в кристалл при его аддитивном окрашивании, располагаются на уровнях глубоких и мелких центров бистабильной примеси. При достаточно низкой температуре электроны локализованы на уровнях глубокого центра, и проводимость кристалла мала, он находится в полуизолирующем состоянии. Однако освещение кристалла в УФ-ВИД полосе приводит к фотоиндуцированному заселению мелкого состояния (см. уравнение (3) в разделе «Сведения из теории» предыдущей лабораторной работы). Поскольку это состояние, будучи отделено от основного (глубокого) состояния потенциальным барьером является метастабильным (см. рис. 3, рис. 4 Введения), его распад происходит не мгновенно, и указанное освещение приводит к возникновению определенной концентрации мелких центров и к возникновению электронов в зоне проводимости.

При комнатной температуре мелкое состояние частично заселено (см. рис. 7, рис. 8 Введения), однако освещение в полосе поглощения глубоких центров увеличивает их концентрацию, т.е. увеличивает проводимость.

Индукцированная светом проводимость кристалла называется фотопроводимостью.

Как ясно из изложенного выше, возбужденная светом проводимость (фотопроводимость) существует некоторое время после выключения света. При достаточно низкой температуре это время может быть весьма большим. Например, при температуре жидкого гелия (4,2 К) эта проводимость сохраняется практически неограниченное время. Такого рода проводимость получила название «догвременная фотопроводимость».

## ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ

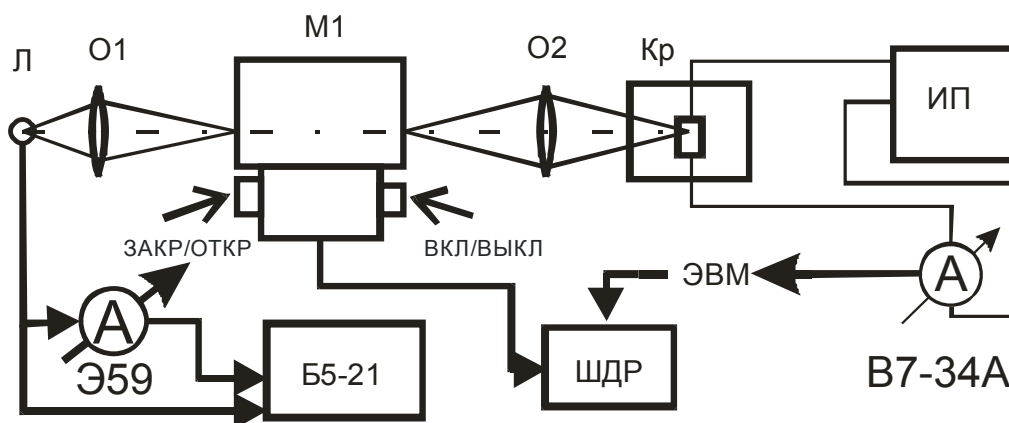


Рис. Л2.

Схема установки для определения спектра возбуждения фотопроводимости приведена на рис. Л2. Линза О1 проецирует излучение лампы накаливания Л на входную щель монохроматора М1. Монохроматическое излучение, выходящее из его выходной щели, проецируется линзой О2 на образец кристалла  $\text{CdF}_2:\text{In}$  в оправе Кр. Для измерения проводимости кристалла к нему прикладывается калиброванное напряжение от источника питания ИП. Протекающий через него ток измеряется с помощью цифрового регистрирующего прибора В7-34А. Сигнал фотопроводимости определяется изменением тока при освещении кристалла. Изменение длины волны падающего на кристалл излучения позволяет зарегистрировать спектральную зависимость фотопроводимости. Сканирование длины волны излучения и измерение протекающего через кристалл тока производится с помощью ЭВМ.

## ПОРЯДОК РАБОТЫ

### Подготовка к выполнению работы

1. Включить блок питания Б5-21 лампы накаливания.
2. Включить блок питания фотопремника ИП.
3. Включить цифровой прибор В7-34А.
4. Включить ЭВМ.

5. Дать время для вхождения указанных приборов в нормальный режим работы (15 мин).

### **Выполнение работы**

1. Установить по амперметру Э59 ток лампы накаливания 5,2 А.
2. Запустить программу «Измерение» на ЭВМ.
3. Перекрыть ручкой ЗАКР/ОТКР на корпусе монохроматора свет, падающий на образец (положение «закр.»).
4. По команде «Дискретный отсчет» произвести измерение темнового тока, протекающего через образец. По команде «Темновой ток» это значение указывается в окне «Темновой ток».
5. По имеющемуся на монохроматоре счетчику длин волн определить длину волны, установленную на монохроматоре. Записать эту величину в окно «Длина волны».
6. Перевести ручку ЗАКР/ОТКР в положение «ОТКР.», при этом убирается шторка, перекрывающая свет в монохроматоре.
7. Командой «Сканирование» запустить цикл измерения зависимости тока фотопроводимости от длины волны. Для определения спектра фотопроводимости определяемые цифровым прибором значения тока должны быть нормированы на спектр излучения лампы. Эта процедура производится ЭВМ автоматически. При этом из значений тока для каждой длины волны вычитается темновой ток образца. Эта процедура также выполняется ЭВМ. Полученные данные (спектр фотопроводимости) записываются в текстовый файл PhotocurXX.dat, где XX – порядковый номер файла.
8. Используя программу Excel построить спектр фотопроводимости образца кристалла в координатах «длина волны–значение тока» (по данным файла PhotocurXX.dat из пункта 7). Проанализировать характер наблюдаемой спектральной зависимости.

### **КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ**

1. Какие физические свойства полупроводникового кристалла определяют его фотопроводимость?
2. Чем определяется величина проводимости полупроводникового кристалла с бистабильной примесью?
3. Что такое долговременная фотопроводимость?

### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Казанский С.А., Рыскин А.И. *Бистабильные примесные центры в сверхширокозонном полупроводнике – фториде кадмия*. СПб: Изд-во СПбГУ ИТМО, 2008. 106 с.

*Лабораторная работа № 3*  
**ВОЛЬТ-АМПЕРНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА  
ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО КРИСТАЛЛА ФТОРИДА КАДМИЯ С  
БАРЬЕРОМ ШОТТКИ**

**ЦЕЛЬ РАБОТЫ:** Определение вольт-амперной характеристики полупроводникового кристалла фторида кадмия.

**ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ:** Образец кристалла фторида кадмия, легированного иттрием с одним омическим (индиевым) и другим неомическим (золотым) контактом.

**ЗАДАЧИ, РЕШАЕМЫЕ В РАБОТЕ:**

1. Установление природы перехода на границе металл-полупроводник.
2. Определение вольт-амперной характеристики полупроводника с неомическим контактом.

**СВЕДЕНИЯ ИЗ ТЕОРИИ**

Вольт-амперная характеристика представляет зависимость силы электрического тока в электрической цепи или в ее отдельном элементе от напряжения. Если сопротивление элемента не зависит от тока, то вольт-амперная характеристика представляет прямую линию, проходящую через начало координат; такой элемент называется линейным. Вольт-амперная характеристика нелинейного элемента электрической цепи имеет нелинейные участки, форма которых зависит от типа элемента. В частности, нелинейным элементом является включенный в электрическую цепь образец полупроводника, если для одного из приложенных к нему электрических контактов работы выхода для полупроводника и соответствующего металла различны. Работа выхода – это энергия, затрачиваемая на удаление электрона из твердого тела или жидкости в вакуум. Переход электрона из вакуума в конденсированную среду сопровождается выделением энергии, равной работе выхода. Следовательно, работа выхода является мерой связи электрона с конденсированной средой; чем меньше работа выхода, тем легче происходит эмиссия электронов.

Работа выхода данной системы определяется положением ее энергии Ферми. Энергия Ферми системы невзаимодействующих фермионов – это увеличение энергии основного состояния системы при добавлении одной частицы. Это эквивалентно химическому потенциалу системы в ее основном состоянии при абсолютном нуле температур. Энергия Ферми может также интерпретироваться как максимальная энергия фермиона в основном состоянии. Фермионы – частицы с полуцелым спином, например, электроны, имеющие спин  $1/2$ . Фермионы подчиняются принципу запрета Паули, согласно которому две одинаковые частицы не могут занимать одно и то же квантовое состояние. Основное состояние невзаимодействующих фермионов строится, начиная с пустой системы и постепенного до-

бавления частиц по одной, последовательно заполняя состояния в порядке возрастания энергии. Когда необходимое число частиц достигнуто, энергия Ферми равна энергии самого высокого заполненного состояния (или самого низкого незанятого состояния). Поэтому энергию Ферми называют также уровнем Ферми.

В собственном полупроводнике, который не содержит доноров и акцепторов и для которого свободные электроны, т.е. электроны в зоне проводимости, образуются вследствие их термического заброса из заполненной (валентной) зоны, уровень Ферми расположен точно посередине запрещенной зоны. В примесном полупроводнике с электронной проводимостью (полупроводник *n*-типа) уровень Ферми располагается между уровнем доноров и зоной проводимости, в проводнике с дырочной (*p*-типа) проводимостью – между уровнем акцепторов и валентной зоной.

Важной термодинамической характеристикой системы, содержащей те или иные частицы, является ее химический потенциал – энергия добавления одной частицы в систему без совершения работы. Для конденсированной среды химический потенциал и энергия Ферми при комнатной температуре (и при более низких температурах) практически совпадают.

При контакте двух объектов, образующих единую систему, их химические потенциалы выравниваются. При этом энергия системы повышается; это происходит за счет работы, которую приходится затратить для установления контакта на молекулярном уровне (например, для напыления металлического контакта).

В рассматриваемом случае контакта металл–полупроводник механизм выравнивания химических потенциалов (уровней Ферми) состоит в спонтанном перемещении электронов в среду с большим химическим потенциалом (более низким положением уровня Ферми). Например, если для полупроводника *n*-типа уровень Ферми металла ( $\Phi_M$ ) превышает уровень Ферми полупроводника ( $\Phi_P$ ), то при установлении контакта между ними электроны проводимости из приконтактной области полупроводника переходят в металл, заполняя в нем нижние (пустые) энергетические уровни. Тем самым, они понижают уровень Ферми металла, уравнивая его с уровнем Ферми полупроводника (рис. ЛЗ). Следствием перехода электронов в металл является образование в приконтактной области полупроводника так называемого «обедненного слоя» – области, в которой концентрация носителей (электронов) меньше, нежели в объеме образца. Благодаря меньшей концентрации электронов в обедненной области имеет место изгиб энергетических зон, и возникает потенциальный барьер («барьер Шоттки»). Этот барьер препятствует дальнейшему перетoku электронов из полупроводника в металл. Таким образом, в объеме образца сохраняется та же концентрация электронов проводимости, которая была в нем до нанесения контакта. Подобный контакт называется неомическим, в отличие от омического контакта, для которого характерно равенство работ выхода (энергий Ферми) металла и полупроводника. Вблизи омического контакта в полупроводнике отсутствует изгиб энергетических зон.

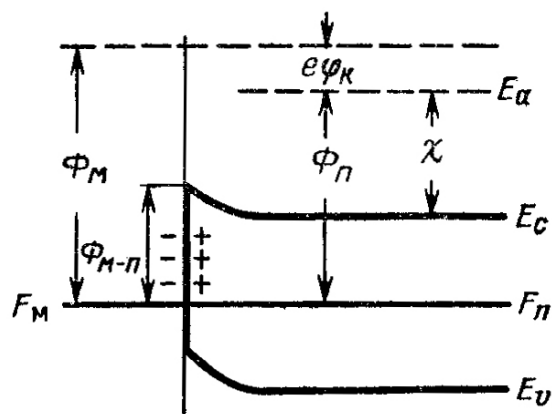


Рис. Л3. Контакт металл–полупроводник  $n$ -типа в случае  $\Phi_M > \Phi_{\Pi}$  [1].

Аналогичным образом формируется барьер Шоттки для полупроводника  $p$ -типа, для которого  $\Phi_M < \Phi_{\Pi}$ .

Полупроводник с одним омическим и другим неомическим контактом является нелинейным электрическим элементом. Для полупроводника  $n$ -типа с барьером Шоттки на одном из электрических контактов и отсутствием такового на другом приложении отрицательного напряжения внешнего источника к неомическому контакту и положительного напряжения к омическому контакту приводит к увеличению высоты барьера («запорное напряжение»). Напротив, переполюсовка напряжения понижает барьер Шоттки и обуславливает возникновение проводимости такого элемента. Эта проводимость носит нелинейный характер; на значительном участке вольт-амперной характеристики ток экспоненциально зависит от приложенного напряжения. Подобный элемент можно рассматривать как полупроводниковый диод, пропускающий ток только в одном направлении.

## ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ

Блок схема установки для измерения вольт-амперной характеристики приведена на рис. Л4. Электрический ток через образец создается с помощью источника постоянного напряжения ИП (1) и измеряется амперметром (2). Исследуемый образец установлен в электрометрической ячейке (3). Приложенное к образцу напряжение измеряется вольтметром (4), его полярность устанавливается переключателем полярности (5). Напряжение на образце регулируется с помощью делителя напряжения декадным переключателем и потенциометром (6).



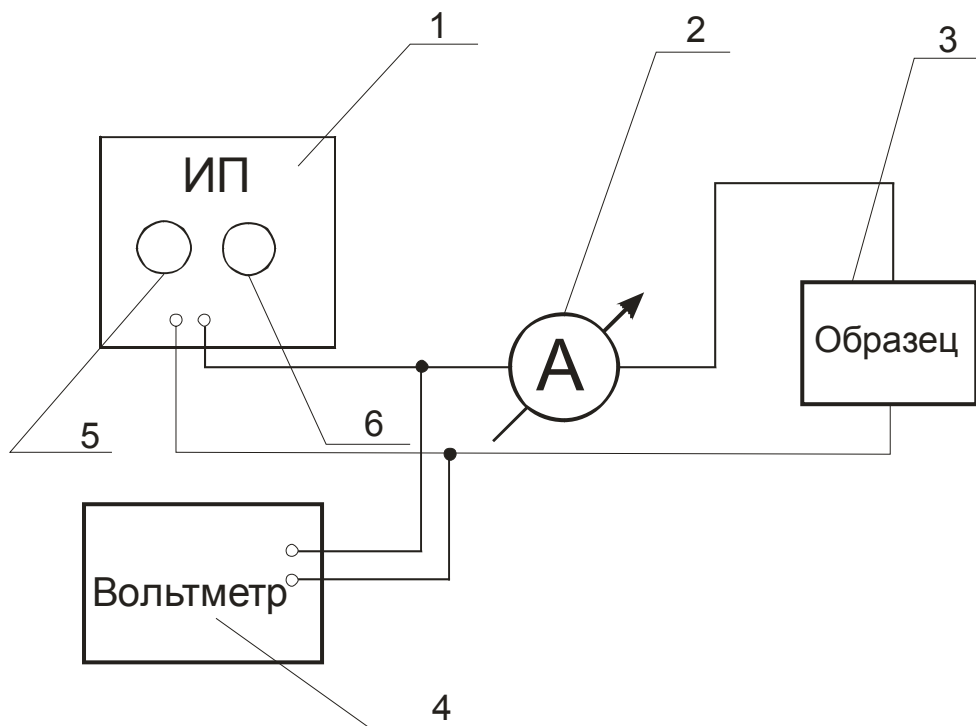


Рис. Л4.

В качестве амперметра для измерения малых токов в настоящей работе используется электрометрический вольтметр постоянного тока ВК2-16, в котором измерение тока производится по падению напряжения на измерительных резисторах, сопротивлением  $10^8$ – $10^{10}$ – $10^{12}$  Ом. Для выполнения измерений необходимо установить (проверить) переключатель выносной головки в положение  $10^8$  Ω.

## ПОРЯДОК РАБОТЫ

### Подготовка к выполнению работы

1. Проверить исходное состояние вольтметра ВК2-16: переключатель выносного измерительного блока находится в положении "ЗАМКН.", переключатель рода работы – в положении "Г", переключатель пределов – в положении 30V, переключатель "ВХОД" на передней панели основного блока – в положении "ЗАМКН".
2. Переключатель полярности блока питания находится в нижнем положении, переключатель напряжения – в положении "0".
3. Включить питание цифрового вольтметра, вольтметра ВК2-16 и блока питания схемы и дать им прогреться в течение 15 мин.
4. Вращением кольца переключателя выносного измерительного блока вольтметра ВК2-16 установить сопротивление  $10^8$  Ом, переключатель "ВХОД" установить в положение "ОТКР."

### Выполнение работы

1. В исходном режиме произвести измерение вольт-амперной характеристики образца при включении в обратном направлении. Для

этого установить напряжение питания вращением переключателя на блоке питания схемы и измерить его величину по показаниям вольтметра. По шкале вольтметра ВК2-16 определить значения тока.

2. Варьируя напряжение питания в пределах 0–4 В произвести 20–30 отсчетов напряжения и тока через исследуемый образец. Полученные данные записать в таблицу.
3. Переключатель полярности блока питания перевести в верхнее положение. Переключить полярность ВК2-16. Варьируя напряжение питания в пределах 0–1,5 В измерить вольт-амперную характеристику образца при включении в прямом направлении. Для этого, так же как в п. 2, произвести 20–30 отсчетов напряжения и тока через исследуемый образец. Полученные данные записать в таблицу.
4. Полученные данные представить на графике  $I = f(V)$ .

### **КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ**

1. Что такое «уровень Ферми»?
2. Что такое «барьер Шоттки»?
3. Почему полупроводниковый кристалл, на одном из контактов к которому образуется барьер Шоттки, является нелинейным элементом?

### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Шалимова К.В., *Физика полупроводников*. М.: Энергия, 1976. 416 с.
2. Смит Р., *Полупроводники*. М.: Мир, 1982. 588 с.



В 2007 году СПбГУ ИТМО стал победителем конкурса инновационных образовательных программ вузов России на 2007–2008 годы. Реализация инновационной образовательной программы «Инновационная система подготовки специалистов нового поколения в области информационных и оптических технологий» позволит выйти на качественно новый уровень подготовки выпускников и удовлетворить возрастающий спрос на специалистов в информационной, оптической и других высокотехнологичных отраслях экономики.

---

## КАФЕДРА ОПТОИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И МАТЕРИАЛОВ

- 1994 г.** Организована базовая кафедра СПбГУ ИТМО при Государственном оптическом институте (ГОИ) им. С.И. Вавилова – кафедра оптического материаловедения. Образование кафедры явилось логичным развитием тесных связей, которые в течение многих лет существовали между ГОИ и СПбГУ ИТМО. В частности, для преподавания в СПбГУ ИТМО широко привлекались ведущие сотрудники ГОИ, а СПбГУ ИТМО был постоянным источником, из которого ГОИ черпал новые молодые кадры. Кафедра начала подготовку специалистов по образовательному направлению «Оптотехника», специальность «Оптические технологии и материалы».
- 1999 г.** Реорганизация кафедры. На кафедре созданы три направления: оптическое материаловедение, информационная оптотехника, физическая оптика и спектроскопия. Кафедра переименована в кафедру оптического материаловедения и оптики (ОМиО).
- 2002 г.** Кафедра ОМиО вошла в состав нового факультета СПбГУ ИТМО – фотоники и оптоинформатики.
- 2003 г.** При кафедре создана учебно-исследовательская лаборатория материалов и технологий фотоники.
- 2004 г.** Кафедра явилась одним из инициаторов и организаторов создания нового образовательного направления подготовки бакалавров и магистров – «Фотоника и оптоинформатика». Кафедра начала подготовку бакалавров и магистров по направлению 200600 – «Фотоника и оптоинформатика».
- 2005 г.** Кафедра ОМиО переименована в кафедру оптоинформационных технологий и материалов (ОТиМ).

**2006 г.** Кафедра ОТиМ – лидер в России по подготовке специалистов по оптическому материаловедению в области фотоники и оптоинформатики. Кафедра ведет совместные научные исследования с зарубежными компаниями Corning, Samsung, PPG Inc.

**2007 г.** Первый выпуск бакалавров по направлению «Фотоника и оптоинформатика». Кафедра ОТиМ – участник выполнения инновационной образовательной программы в СПбГУ ИТМО «Инновационная система подготовки специалистов нового поколения в области информационных и оптических технологий», реализуемой в рамках приоритетных национальных проектов «Образование».

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|  |    |
|--|----|
| Введение.....  | 3  |
| Лабораторная работа № 1 «Кинетика распада фотоиндуцированного<br>мелкого состояния бистабильного примесного центра<br>в полупроводниковом кристалле фторида кадмия»..... | 13 |
| Лабораторная работа № 2 «Спектральная зависимость фотопроводимо-<br>сти полупроводниковых кристаллов<br>фторида кадмия с бистабильными примесными центрами».....         | 18 |
| Лабораторная работа № 3 «Вольт-амперная характеристика полупро-<br>водникового кристалла фторида кадмия<br>с барьером Шоттки».....                                       | 21 |
| Кафедра оптоинформационных технологий и материалов.....  | 26 |

Александр Сергеевич Щеулин  
Александр Иосифович Рыскин

ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КРИСТАЛЛОВ  
ФТОРИДА КАДМИЯ

Учебное пособие

В авторской редакции  
Компьютерная верстка  
Дизайн

А.Е. Ангервакс  
А.Е. Ангервакс

Санкт-Петербургский государственный университет информационных  
технологий, механики и оптики

Заведующая  
редакционно-издательским отделом  
Лицензия ИД № 00408 от 05.11.99.

Н.Ф. Гусарова

Подписано к печати  
Отпечатано на ризографе

18.11.2009  
Заказ № 2165

Тираж 100