

ВНУТРЕННЯЯ АВТОЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ*)**А. Чайнов****СОДЕРЖАНИЕ**

Введение	169
1. Теория внутренней автоэлектронной эмиссии (ВАЭ)	170
1.1. Эмиссия из электродов	171
1.2. Междуполосные переходы	172
1.3. Автоионизация	175
1.4. Заключение	175
2. Внутренняя автоэлектронная эмиссия как причина пробоя диэлектриков	176
3. Автоионизация локальных уровней	178
4. Автоэлектронная эмиссия из электродов	180
5. Внутренняя автоэлектронная эмиссия в процессах электролюминесценции	183
6. Туннельные переходы между локальными центрами	185
7. Внутренняя автоэлектронная эмиссия в выпрямителях с точечным кон- тактом	185
8. Автоэлектронная эмиссия в $p-n$ -переходах	187
Цитированная литература	194

ВВЕДЕНИЕ

Основные теоретические взгляды на явление внутренней автоэлектронной эмиссии (ВАЭ) сложились, по-видимому, в течение последних двадцати пяти лет. Весьма вероятно, что в определенных условиях действительно происходит процесс ВАЭ, однако до сих пор нет удовлетворительного экспериментального подтверждения теории в противоположность явлению внешней автоэлектронной эмиссии. В настоящей работе кратко рассматриваются различные теоретические подходы к проблеме, а основное внимание уделяется подробному обзору экспериментальных фактов, доказывающих существование процессов ВАЭ.

На рис. 1 схематически изображены основные предполагаемые процессы ВАЭ в полупроводниках и диэлектриках. Туннельные переходы изображены на этой схеме горизонтальными стрелками, так как полная энергия при таком переходе должна сохраняться (предполагается, что взаимодействие с фононами отсутствует). Следующие электронные переходы могут иметь место:

- 1) Из валентной зоны в зону проводимости (эффект Зинера).
- 2) С локальных энергетических уровней примесных центров или дефектов в зону проводимости. Обычно этот процесс называется автоионизацией.
- 3) Из катода в зону проводимости (инжекция электронов). Этот процесс можно рассматривать как одну из форм внешней автоэлектронной эмиссии из металла, но не в вакуум, а в диэлектрик; вероятно, он играет важную роль в некоторых явлениях в твердом теле.

*) A. G. Chynoweth, Internal Field Emission, Progress in Semiconductors 4, 95 (1960). Перевод В. А. Горькова и А. Г. Ждана.

4) Из валентной зоны кристалла в анод. По аналогии с процессом 3) его можно назвать инжекцией дырок.

5) Между локальными энергетическими уровнями примесных центров.

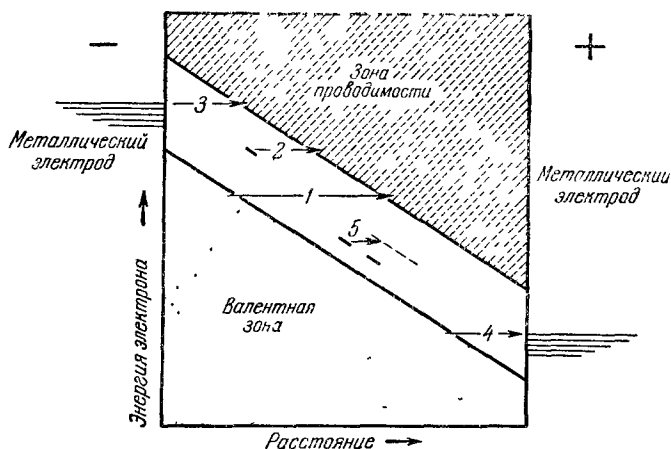


Рис. 1 Переходы в процессах ВАЭ.

Перечисленные процессы были предложены для объяснения широкого круга явлений, в который входят, например, пробой диэлектриков, аномальные свойства контактов металл—полупроводник и металл—диэлектрик, ионизация примесей, электролюминесценция и пробой p — n -переходов.

1. ТЕОРИЯ ВНУТРЕННЕЙ АВТОЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ

Зинер¹ первый предположил, что причиной пробоя диэлектриков могут быть междוזонные переходы электронов в электрическом поле. Посредством прямого расчета он вычислил вероятность туннельного перехода электрона из валентной зоны сквозь запрещенную зону в зону проводимости. Позже, используя новые достижения квантовой теории кристаллической решетки, Хаустон² вычислил вероятность перехода более строгим образом. Метод Хаустона был использован Францем с сотрудниками, которые провели всестороннее теоретическое исследование процессов ВАЭ в различных явлениях. При написании этого раздела использовались, в основном, обзоры Франца^{3, 4} по теории ВАЭ, к которым мы и отсылаем интересующихся математическими методами квантовомеханического расчета вероятностей перехода. Очень подробное и ясное изложение теорий Зинера и Хаустона дано в книге Шпенке⁵.

Вероятность прохождения электрона с энергией ϵ_0 сквозь потенциальный барьер высотой $\epsilon_0 + \Delta\epsilon$ можно вычислить только квантовомеханически. Можно провести некоторую аналогию с прохождением электромагнитной волны через поглощающую пленку: волна, падающая на пленку, полностью отражается, когда толщина пленки велика по сравнению с длиной световой волны; однако при несоблюдении этого условия некоторая часть света пройдет через пленку. Внутри пленки амплитуда прошедшей волны экспоненциально затухает. При квантовомеханическом описании электрона длина волны, соответствующая тепловому электрону, обычно несколько больше 10^{-3} см *); поскольку рассматриваемые потенциальные

*) По-видимому, здесь имеется недоразумение. Элементарная оценка показывает, что при 300°K тепловому электрону соответствует длина волны 10^{-6} см (если подставлять в качестве эффективной массы массу свободного электрона). (Прим. перев.)

барьеры обычно гораздо тоньше, квантовомеханический подход к задаче оправдан. Накладывая на логарифмическую производную волновой функции электрона обычные условия непрерывности, находят затухание амплитуды волновой функции внутри барьера, а следовательно, и коэффициент прозрачности.

Высота потенциального барьера, сквозь который должен пройти электрон, равна разности энергий в его начальном и конечном состояниях в отсутствие электрического поля. Простейший остроугольный барьер изображен на рис. 2 сплошной линией; наклон линейной части барьера дается величиной напряженности электрического поля E . Однако вторичные явления, такие, как силы изображения, могут сгладить барьер. Основная задача теории ВАЭ состоит в вычислении коэффициента прозрачности f для истинного барьера. Умножая f на число электронов (с соответствующей энергией), падающих на единицу поверхности барьера в единицу времени, получим выражение для плотности тока эмиссии.

1.1. Э м и с с и я и з э л е к т р о д о в. По-видимому, наиболее прост для рассмотрения процесс автоэлектронной эмиссии из катода в зону проводимости кристалла. В этом случае энергия активации $\Delta\epsilon = \Delta\epsilon_c$ (рис. 2) равна разности работ выхода в вакуум металла и кристалла (при отсутствии поверхностных состояний и дипольных слоев на поверхности диэлектрика). Эта задача аналогична задаче о внешней автоэлектронной эмиссии из металла, рассмотренной Фаулером и Нордгеймом⁶. Решая стационарное уравнение Шрёдингера⁷, легко получить выражение коэффициента прозрачности для остроугольного барьера

$$\left\{ \nabla^2 + \frac{2m}{\hbar^2} [\epsilon_c - \epsilon(x)] \right\} \psi = 0. \quad (1)$$

Здесь $\epsilon(x) = 0$ при $x < 0$ и $\epsilon(x) = \Delta\epsilon_c - qEx$ при $x > 0$. Однако этот вид потенциала сильно отличается от истинного, так как в нем не учтено взаимодействие электрона с его зеркальным изображением в металле⁸. Эта энергия взаимодействия равна $q^2/16\pi kx$, где q — заряд электрона, а k — диэлектрическая проницаемость кристалла. Таким образом, полное выражение для потенциальной энергии приобретает вид

$$\epsilon(x) = \Delta\epsilon_c - qEx - \frac{q^2}{16\pi kx}. \quad (2)$$

При $x = 0$ это выражение обращается в $-\infty$, однако данное обстоятельство не создает каких-либо непреодолимых трудностей; отсюда лишь следует, что электрон с энергией ϵ_0 падает на барьер, очевидно, не в точках $x = 0$, а в точке x_1 . Кроме того, из выражения (2) вытекает, что ширина барьера равна $x_2 - x_1$, а не x_2 (см. рис. 2).

До сих пор излагаемый метод не отличался от метода, используемого при вычислении внешней автоэмиссии в вакуум, однако при вычислении эмиссии в диэлектрик необходимо учесть зависимость импульса от энергии в запрещенной зоне. Франц⁹ показал, что в запрещенной зоне зависимость

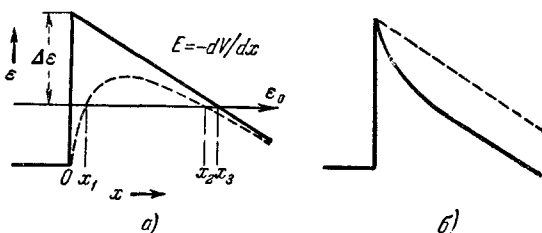


Рис. 2. а) Сплошной линией показана форма потенциального барьера при наличии внешнего поля E без учета сил изображения. Пунктирной линией показана форма барьера с учетом сил изображения. б) Изменение формы потенциального барьера вследствие наличия на поверхности дипольных слоев.

волнового вектора $\mathbf{k}$ от кинетической энергии T (которая отрицательна в запрещенной зоне) имеет вид

$$\hbar^2 \mathbf{k}^2 = 2m^* T \left(1 + \frac{T}{\varepsilon_G} \right), \quad (3)$$

где ε_G — ширина запрещенной зоны, а m^* — эффективная масса электрона. Далее, затухание амплитуды волновой функции в области барьера в основном определяется величиной

$$\exp \left(-2 \int_{x_1}^{x_2} \text{Im}(\mathbf{k}) dx \right). \quad)$$

Это выражение справедливо для гладкого барьера (т. е. при наличии сил изображения), или, говоря более строго, можно показать, что затухание амплитуды волновой функции действительно определяется величиной (4), если последняя значительно меньше единицы⁹. Франц, используя (2), (3) и (4), решил уравнение Шрёдингера и показал, что полученное решение аналогично выражению для автоэмиссии в вакуум, исключая случай, когда силы изображения велики и $\varepsilon_G \gg \Delta \varepsilon_c$. Вычисленная таким образом плотность эмиссионного тока равна

$$j = \frac{q^3 E^2}{8\pi \hbar \Delta \varepsilon_c} \xi \exp \left[-\frac{4 \sqrt{(2m^*)} \Delta \varepsilon_c^{3/2}}{3 \hbar q} \frac{1}{E} \zeta \right]. \quad (5)$$

Здесь ξ и ζ — поправочные множители порядка единицы, а предэкспоненциальный множитель возникает при усреднении по фермиевскому распределению электронов в металле. Франц⁹ показал также способ решения аналогичной задачи для случая ВАЭ из валентной зоны в анод с учетом силы изображения и кулоновского взаимодействия электрона с дыркой, остающейся в валентной зоне.

Многие авторы рассматривали различные факторы, которые приводят к отклонению от идеализированной модели ВАЭ и, следовательно, от теории Фаулера—Нордгейма. Самые последние работы принадлежат Льюису^{10, 12}. При эмиссии в диэлектрик могут действовать одновременно следующие факторы: 1) Образование области пространственного заряда в диэлектрике в непосредственной близости от электрода. 2) Эффект «пята», обусловленный изменением работы выхода по поверхности. 3) Отклонения от закона сил изображения на атомных расстояниях. По-видимому, реальный потенциал описывается некоторой комбинацией выражений 1) и 2). Отклонения от закона сил изображения можно в определенной степени учесть в аналитическом выражении для потенциала, однако вряд ли эта поправка имеет большое значение для обычно рассматриваемых барьеров, толщина которых превышает 100 Å. Однако она может оказаться существенной при особых конфигурациях поля, например в случае точечного заряда.

1.2. Междзонаные переходы. При рассмотрении переходов зона—зона предполагается, что в области кристалла протяженностью x действует однородное электрическое поле напряженности E . Тогда все валентные электроны в пределах этой области одновременно подвергаются воздействию поля и имеют поэтому одинаковую вероятность туннельного перехода сквозь барьер высотой ε_G и шириной x_3 , где $x_3 \simeq \varepsilon_G / qE$. Таким образом, если число элементарных ячеек, подверженных действию поля, n , то плотность тока равна $j = n z q v f$; здесь z — количество электронов в одной элементарной ячейке, v — частота ударов электрона о барьер, f — коэффициент прозрачности. Так как $n = z/a^3$, где a — постоянная решетки, то из соотношения $\hbar \simeq p a = p \hbar^{-1}$ (p — квазимпульс электрона)

следует, что $v \sim qEa/h$. Отсюда приближенное выражение для плотности тока имеет вид¹³

$$j = \frac{zq^2}{a^2h} Vf, \quad (6)$$

где V — падение напряжения на расстоянии x .

В качестве грубой аппроксимации для f можно принять выражение для коэффициента прозрачности при автоэлектронной эмиссии. Однако Зинер¹ несколько улучшил это выражение, добавив в потенциал «периодический» член $\varepsilon(x)$, учитывающий влияние кристаллической решетки. Решив стационарное уравнение Шрёдингера, полагая, что $qEa \ll \varepsilon_G$, Зинер получил следующее выражение для прозрачности барьера:

$$f = \exp \left(-\frac{\pi^2 m a}{q h^2} \frac{\varepsilon_G^2}{E} \right), \quad (7)$$

где m — масса свободного электрона. Хотя приближение Зинера дает правильную и весьма наглядную картину процесса эмиссии, его все-таки следует модифицировать, чтобы учесть влияние кристаллической решетки на движение электрона в запрещенной зоне, как, например, это было сделано в случае инжекции электронов. Далее, зинеровское приближение основано на модели свободных электронов, которая лучше всего описывает случай широких разрешенных и узких запрещенных зон. Соответствующие вычисления были выполнены Францем, который нашел^{3, 4}

$$f = \exp \left[-\frac{\pi^2 V(2m^*)}{2qh} \frac{\varepsilon_G^{3/2}}{E} \right]. \quad (8)$$

Это выражение переходит в формулу Зинера, если использовать соответствующее выражение для m^* :

$$m^* = \frac{2m^2 a^2 \varepsilon_G}{h^2}.$$

Этот вывод для коэффициента прозрачности кажется противоречащим условию применимости выражения (4). Однако последнему можно удовлетворить, слегка скруглив вершину барьера; при этом не следует ожидать очень заметного изменения величины f . При более строгом выводе выражения для f следует использовать квантовомеханические методы, развитые для описания поведения электронов в кристаллической решетке. В частности, надо решать уравнение Шрёдингера с временным членом

$$\left\{ \nabla^2 - \frac{2m}{h^2} [\varepsilon(x) - qEx] \right\} \psi = \frac{2m}{i\hbar} \frac{\partial \psi}{\partial t},$$

используя волновые функции Блоха. Хаустон² показал, что волновые функции вида

$$\psi(x, t) = u_K(x) \exp \left(iKx - \frac{i}{h} \int \varepsilon_K d\tau \right)$$

удовлетворяют волновому уравнению с точностью до членов $\sim E \text{ grad } u_K$. Последние играют существенную роль только в сильных полях или вблизи края зоны. Здесь

$$K = k + \frac{qEt}{h},$$

а u_K — периодическая функция с периодом решетки. Хорошо известно, что при ускорении носителей внутри энергетической зоны K является интегралом движения¹⁴, однако согласно Хаустону это справедливо и при

наличии переходов зона—зона. По существу, тем же методом, но, по-видимому, независимо от Хаустона поведение электронов при наличии переходов зона — зона исследовали Заутер и Вейс¹⁵.

Хаустон² получил точное решение волнового уравнения, представив ψ в виде суперпозиции волновых функций приведенного типа, с соответствующими весовыми множителями $a_n(t)$; индекс n обозначает n -ю энергетическую зону. Подстановка выражения для ψ в волновое уравнение приводит к системе дифференциальных уравнений первого порядка, описывающих зависимость величин $a_n(t)$ от времени. Отсюда получается отнесенная к единице времени вероятность нахождения электрона в n -й энергетической зоне. Значение этой вероятности оказывается большим, если ширина запрещенной зоны мала или электрическое поле достаточно велико. Хаустону не удалось получить в общем случае явное выражение для вероятности перехода. В приближении почти свободных электронов коэффициент прозрачности по существу имеет такой же вид, как и у Зинера.

Ванье¹⁶ подверг анализу строгость теории междузонных переходов и, в частности, пришел к выводу, что развитый Хаустоном метод является точным, хотя ранее он и сомневался в его корректности^{17, 18}. Ванье показал также, что волновые функции, полученные в предположении сохранения энергии в процессе перехода, приводят к такому же значению для вероятности перехода, как и волновые функции Хаустона, полученные в предположении постоянного ускорения. Другими словами, в этом специальном случае вероятность перехода между состояниями, разделенными энергетически, но совпадающими пространственно, такая же, как и между состояниями с равными энергиями, но пространственно разделенными.

После значительного математического усовершенствования метода Хаустона Франц³ вывел общее выражение для вероятности перехода, содержащее тот же самый экспоненциальный член, к которому приводит простейшая теория. Предэкспоненциальный множитель имеет сложный вид, но сравнительно слабо зависит от E и ε_G .

Разность фаз между членами разложения волновой функции в ряд мала лишь только около края зоны Бриллюэна. Поэтому следует ожидать, что эмиссия будет велика только для соответствующих точек. Полная вероятность перехода из некоторой зоны Бриллюэна в трехмерном случае была рассмотрена Гомулиусом и Францем¹⁹. Эту величину можно получить, интегрируя выражение для вероятности перехода по всей поверхности зоны Бриллюэна. Для точного вычисления необходимо знать зависимость ε_G и m^* от кристаллографического направления; однако вследствие очень резкой зависимости f от E будут существенны переходы только из тех областей поверхности зоны Бриллюэна, которые лежат в окрестности минимумов величины $(\varepsilon_G^2 m^*)^{1/2}$. Выполнив таким образом интегрирование по поверхности зоны Бриллюэна, Гомулиус и Франц^{20, 21} смогли оценить величины критических полей в направлениях [100], [110] и [111] для кремния и германия. В этих веществах разность между значениями критических полей, соответствующих различным направлениям, не превышает $\pm 15\%$.

Фойер²² решал волновое уравнение иным методом и получил весьма сложное выражение для вероятности перехода, экспоненциальный член которого имеет вид

$$\exp \left\{ -\frac{\varepsilon_G}{qEa} \ln \left[\frac{2\varepsilon_G}{\theta} - \left(1 - \frac{\theta^2}{\varepsilon_G^2} \right)^{1/2} \right] \right\},$$

где θ означает, по-существу, среднюю ширину зоны разрешенных энергий. Однако в его выводе предполагается, что разрешенные зоны энергии узки по сравнению с запрещенной зоной (приближение сильной связи). Таким

образом, формулы Фойера и Зинера описывают два предельных случая $\varepsilon_G/\theta \gg 1$ и $\varepsilon_G/\theta \ll 1$ соответственно. Согласно формуле Фойера туннельные переходы начинают играть существенную роль при несколько меньших полях.

Шокли¹³ получил выражение для вероятности перехода точно такое же, как и Франц, но в работе не излагается вывод этого выражения.

1.3. Автоионизация. Франц привел также простой, но более строгий расчет вероятности туннельного перехода электрона, локализованного на примесном уровне в запрещенной зоне, в зону проводимости^{3,4,23}. Этот случай аналогичен эмиссии из катода, но в отсутствие сил изобращения. Вычисляя выражение (4), получаем вероятность перехода

$$f = \exp \left[-\frac{4\pi}{3\hbar q} \frac{\varepsilon_I^{3/2}}{E} \right],$$

где ε_I — разность энергий между примесным уровнем и дном зоны проводимости, причем предполагается, что $\varepsilon_I \ll \varepsilon_G$. Вероятность эмиссии, отнесенная к единице времени, получается, если умножить f на

$$\frac{1}{2} qE (2m^*\varepsilon_I)^{-1/2}.$$

В более строгом рассмотрении примеси аппроксимируются сферической потенциальной ямой. В этой модели для электрона внутри ямы получаются стационарные состояния. Энергия ионизации определяется из условия непрерывности волновой функции и ее производной в предположении, что $\varepsilon_I \ll \varepsilon_G$. Экспоненциальный член в выражении для f получается точно таким же, как и выше.

Сравнивая эмиссию из валентной зоны с эмиссией с примесного уровня, следует отметить, что последняя при данном поле и ε_I несколько меньше, чем из валентной зоны при том же поле и ширине запрещенной зоны, равной ε_I .

Франц³ сделал важное усовершенствование теории ВАЭ, рассмотрев эффект кулоновского взаимодействия между освобожденным электроном и положительно заряженным местом, остающимся после его ухода. Этот эффект играет важную роль при переходах зона—зона и в случае инжекции дырок; его следует также учитывать в процессе автоионизации, если ионизованный примесный центр заряжен. Эта поправка приводит к изменению предэкспоненциального множителя в выражении для f , хотя сам экспоненциальный член сохраняет свой прежний вид.

Стрэттон⁹ рассмотрел влияние проникновения поля в полупроводник на процесс внешней автоэлектронной эмиссии; аналогичная ситуация может иметь место при ВАЭ из контактов с диэлектриком, полупроводником или в p — n -переходах. Стрэттон нашел, что этот эффект, так же как и учет кулоновского взаимодействия, изменяет лишь предэкспоненциальный множитель.

1.4. Заключение. Основной вывод для экспериментальной проверки состоит в следующем: большинство теорий ВАЭ приводит к выражению для плотности тока эмиссии в виде

$$j = AE^n \exp \left(-\frac{Be^{3/2}}{E} \right),$$

где A и B — постоянные, а n лежит обычно между 1 и 3. Реальные значения величин A , B и n зависят от конкретного рассматриваемого вида ВАЭ; кроме того, A зависит от таких вторичных эффектов, как, например, кулоновское взаимодействие. Подставляя в выражение (5) численные значения величин и полагая ξ и ζ равными единице, получаем для плотности тока

ВАЭ из катода

$$j = 1,54 \cdot 10^{-6} \left(\frac{E^2}{\epsilon_c} \right) \exp \left[-6,82 \cdot 10^7 \frac{\epsilon_c^{3/2}}{E} \right] \text{ а/см}^2.$$

Здесь ϵ выражается в эв, E — в в/см, а m^* считается равной массе свободного электрона. Таким образом, согласно теоретической оценке, при $\epsilon = 1$ эв и поле $E < 10^6$ в/см ток эмиссии мал, но при $E > 10^6$ в/см j с увеличением E возрастает очень резко. Например, при изменении E от $5 \cdot 10^6$ до $6 \cdot 10^6$ в/см плотность тока увеличивается на порядок (от ~ 1 до ~ 10 а/см²).

Пайпер и Вильямс²⁴ на основе теории Франца²³ вывели ряд полезных приближенных формул. Поле E_i , необходимое для автоионизации локального уровня за время τ , равно

$$E_i \simeq \frac{10^7 \epsilon_G^{1/2}}{8 - \lg E_i \tau_i} \epsilon_i^{3/2},$$

где E выражается в в/см, τ — в сек, ϵ_i и ϵ_G — в эв; предполагается, что постоянная решетки равна $5 \text{ \AA}$, а радиус ловушки $3 \text{ \AA}$. Соответствующее выражение для переходов зона—зона при той же постоянной решетки дается равенством

$$E_b = \frac{6 \cdot 10^6}{7 - \lg (E_b \tau_b)} \epsilon_G^2.$$

2. ВНУТРЕННЯЯ АВТОЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ КАК ПРИЧИНА ПРОБОЯ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Рассматривая вероятность туннельного перехода электронов из валентной зоны в зону проводимости, Зинер¹ хотел определить, может ли этот механизм быть ответственным за пробой твердых диэлектриков. Франц также исследовал вопрос о применимости теории Зинера к явлениям пробоя²⁵. Выше отмечалось, что формула Зинера (или других авторов) для разумных численных значений фигурирующих в ней величин дает в области слабых полей пренебрежимо малую плотность тока эмиссии. Однако вблизи критического значения поля плотность тока становится ощутимой, а выше — очень быстро растет с полем. Таким образом, пробивной ток очень резко зависит от поля и это согласуется с опытом. Однако, за исключением весьма узкой области полей, ток или фантастически велик или настолько мал, что должен маскироваться даже очень малым током проводимости образца.

Критические поля, предсказываемые теорией Зинера, по порядку величины соответствуют экспериментально наблюдаемым, но обычно несколько выше их. Кроме того, теория Зинера не в состоянии объяснить ни наблюдаемые на опыте порядки величин предпробивных токов, ни их температурную зависимость. Фактически все теории ВАЭ страдают некоторой неполнотой. Поэтому попытки объяснить различные экспериментальные эффекты с помощью манипуляций величинами, фигурирующими в теории, являются неубедительными. Классические опыты Хинцеля с со-трудниками по пробоям показали²⁶⁻²⁸, что в ионных кристаллах электрическая прочность заметно зависит от температуры, а именно в определенном интервале температур она растет с увеличением температуры, а затем выше некоторой критической температуры вновь падает. Например, в NaCl электрическая прочность увеличивается в два раза при повышении температуры от -110 до $+40^\circ \text{C}$. Чтобы объяснить это явление, в теории Зинера надо предположить невероятно большие изменения ϵ_G и m^* . Далее, добавляя к NaCl небольшое количество AgCl, можно повысить электриче-

скую прочность. Добавка 4,6 мол. % AgCl к NaCl повышает электрическую прочность в области низких температур в три раза, а выше критической температуры приводит к обратному эффекту. Теория Зинера не дает никакого объяснения столь большим эффектам. Во всяком случае любая теория ВАЭ должна была бы предсказывать понижение электрической прочности при введении примесей вследствие их автоионизации, например из-за локальных искажений поля. (Последнее обстоятельство может иметь важное значение, если, как предполагалось¹⁷, в этих процессах играет роль градиент поля dE/dx .) Примеси влияют на величину электрической прочности так же, как и на величину электропроводности полупроводников и металлов: введение примеси увеличивает рассеяние носителей тока. Фрëлих²⁹ развил теорию пробоя, основанную на рассмотрении движения свободных носителей тока в диэлектриках в сильных электрических полях, и объяснил экспериментальные факты. Более того, Фрëлиху удалось довольно успешно применить свою теорию для объяснения пробоя аморфных веществ и керамики. Следует, однако, отметить, что применение к таким веществам теории ВАЭ, развитой для кристаллических решеток, совершенно не оправдано. Френкель³⁰ указал, что величины электрических прочностей для аморфных веществ и соответствующих кристаллических модификаций сравнимы. Отсюда следует, что специфика движения носителей в периодическом поле кристалла в явлениях пробоя играет лишь второстепенную роль. Теория Фрëлиха объясняет также наблюдаемую на опыте зависимость величины электрической прочности от толщины образца³¹⁻³³. Это обстоятельство не учитывается ни одной из теорий ВАЭ, хотя механизм ВАЭ при строго горизонтальных переходах должен приводить к увеличению электрической прочности очень тонких пленок при уменьшении их толщины.

При прохождении стационарного пробивного тока сквозь диэлектрик обычно происходит интенсивная рекомбинация электронов и дырок либо непосредственно, либо через рекомбинационные центры. В этом случае измеряемый ток не связан непосредственно с током, вычисленным по формуле для j , так как концентрация свободных носителей в каждый данный момент зависит также от скорости процесса рекомбинации. Подобные эффекты могут слегка изменять величину критического поля и ослаблять резкую зависимость пробивного тока от поля.

Пробой может начаться, по крайней мере это возможно теоретически, вследствие автоионизации примеси. Очевидно, это приведет к более низким значениям критического поля по сравнению с их значениями для переходов зона—зона. В области стационарных пробивных токов, кроме эффектов, описанных в предыдущем параграфе, возможен еще один процесс: автоионизованные примесные уровни могут вновь заполняться в результате термической генерации из валентной зоны. Отсюда следует, очевидно, что в некоторых весьма специальных условиях скорость процесса может определяться температурой, а не величиной вероятности туннельного просачивания.

ВАЭ может приводить также к локальному разогреву и тепловому пробую; в этом случае будет наблюдаться зависимость от плотности эмиссионного тока и времени действия электрического поля. Хотя такая возможность часто предполагается, однозначно экспериментально она не доказана. Это связано с тем, что всегда очень трудно исключить обычные лавинные процессы, вызываемые случайными свободными носителями тока. Последние могут появляться в результате тепловой или оптической генерации или вследствие инжекции их из электродов.

С первого взгляда может показаться, что форма вольт-амперной характеристики ВАЭ может быть непосредственно проверена экспериментально,

Однако опыты осуществимы только в узком интервале полей, и поэтому трудно отличить ВАЭ от других явлений сильного поля: образование лавин, ударная ионизация, разогревание электронов в области пробивных полей. Кроме того, поле в диэлектриках нельзя считать однородным из-за наличия эффектов пространственного заряда, дефектов решетки и нерегулярной поверхности электродов. При таких условиях даже распределение поля не является полностью определенным.

Таким образом, хотя ВАЭ и не может рассматриваться как единственная причина пробоя диэлектриков, она, по-видимому, все-таки играет в этом процессе определенную роль. Всегда, когда поле велико или энергия активации достаточно мала, как это имеет место в области локальных неоднородностей в кристалле или около электродов, существует возможность появления процессов ВАЭ. Следовательно, ВАЭ в определенной степени может быть ответственна за предпробивные токи и появление свободных носителей тока, необходимых для инициации других форм пробоя.

3. АВТОИОНИЗАЦИЯ ЛОКАЛЬНЫХ УРОВНЕЙ

Френкель³⁰ указал, что критика зинеровского механизма пробоя за то, что он предсказывает слишком большие пробивные поля, а также слишком малые предпробивные токи, справедлива лишь в том случае, если рассматривается туннельный переход через энергетическую щель более одного электронвольта. Это привело его к рассмотрению другого процесса — изменения термической энергии активации в электрическом поле вследствие понижения высоты потенциального барьера^{30,34}. Френкель пришел к выводу, что этот процесс, аналогичный эффекту Шоттки в термоэлектронной эмиссии, более вероятен, чем туннельный механизм. Этот эффект возможен для мелких уровней, но представляется маловероятным для уровней, лежащих глубже нескольких десятых вольта. При поле 10^8 в/см высота барьера на расстоянии 10 Å от центра примеси понизится на $0,1$ эв; эта величина не очень сильно отличается от kT .

Бёэр и Кюммель³⁵ сделали попытку детально исследовать каталитическое действие поля в процессе ионизации донорных уровней или ловушек электронов в CdS. Они использовали метод, аналогичный методу получения кривых высвечивания. Кристалл CdS при температуре жидкого азота оптически возбуждался ультрафиолетовым светом, накладывалось постепенно возрастающее электрическое поле и измерялась электропроводность. Принималось, что проводимость в каждый момент пропорциональна скорости освобождения электронов полем из ловушек. Кривые зависимости проводимости от поля обнаруживают полосатую структуру, которая отражает энергетическое распределение ловушек. Кривые, снятые на невозбужденных кристаллах, не имеют структуры и всегда дают гораздо меньшие значения электропроводности. Уже такие сравнительно низкие поля, как $5 \cdot 10^3$ в/см, заметным образом влияют на проводимость возбужденных кристаллов. Далее, Бёэр и Кюммель показали, что если при некотором промежуточном значении поля E_A его выключить, а затем вновь снять кривую возбуждения, то проводимость будет несколько меньше первоначальной, пока поле не станет больше E_A (рис. 3). Бёэр и Кюммель интерпретировали свои результаты как доказательство ионизации ловушек электронов полем: чем глубже ловушка, тем сильнее требуется поле. Эти же авторы в одной из своих последних работ пытались, правда не очень успешно, установить корреляцию между «термическими» и «электрическими» кривыми возбуждения³⁶. В опытах Бёэра и Кюммеля не делалось различия между процессами термической ионизации, облегченной полем, и автоионизацией ловушек электронов. Эти же авторы исследовали роль автоио-

низации в предпробивных процессах^{37,38}. Гутьяр и Гуче³⁹ провели аналогичные опыты и установили связь между повышенной проводимостью, наблюдаемой с помощью электрических кривых возбуждения, и типом обработки кристалла, при которой менялась концентрация ловушек.

Представляется, что самые низкие значения полей, при которых Бёр и Кюммель наблюдали освобождение ловушек, вызванное полем, слишком малы для того, чтобы была сколько-нибудь заметная надбарьерная или туннельная эмиссия. Так как при температуре жидкого азота электроны остаются в ловушках в течение $\geq 10^3$ сек, должно быть $\varepsilon_I \geq 0,2$ эв; чтобы вероятность автоионизации была ~ 1 сек⁻¹, поле должно быть $\geq 10^5$ в/см. Возможно, что поле было неоднородным и что поля достигали гораздо больших значений. Бёр и Кюммель предположили другое объяснение:

ловушки освобождаются вследствие ударной ионизации. С другой стороны, Смит и Роуз⁴⁰ убедительно показали, что токи в CdS ограничены пространственным зарядом и, следовательно, величина тока зависит от степени заполнения ловушек. В этих опытах контакты были чисто омическими, поэтому ВАЭ из электродов исключалась. Кроме того, имелись основания считать кристаллы однородными⁴¹. Ограничение тока пространственным зарядом электронов, захваченных ловушками, может сказываться даже при таких сравнительно малых полях, как $\sim 10^3$ в/см. Смит и Роуз пришли к выводу, что в результате оптического возбуждения освобождаются захваченные ловушками дырки и электроны; при снятии электрических кривых возбуждения сначала дырки рекомбинируют с электронами, инжектируемыми из катода, причем последние вызывают временное увеличение проводимости. Остается, однако, неясным, как на основании такого механизма можно было бы объяснить эффект, наблюдавшийся Бёрром и Кюммелем при временном снятии электрического поля. Представляет интерес установить причину неплавного хода кривых возбуждения при различных напряженностях электрического поля.

Другой метод, использованный для изучения возможности автоионизации ловушек, состоит в исследовании влияния поля на затухание фосфоресценции «неэлектролюминесцирующих» фосфоров^{42,43}. В одних случаях фосфоресценция временно увеличивалась, в других — затухала. Однако интерпретация этих явлений часто очень трудна вследствие недостаточности знаний о поведении носителей тока⁴⁴. Недавно Коллмен и Марк⁴⁵ исследовали влияние электрического поля на концентрацию носителей тока, захваченных ловушками, в предварительно возбужденных

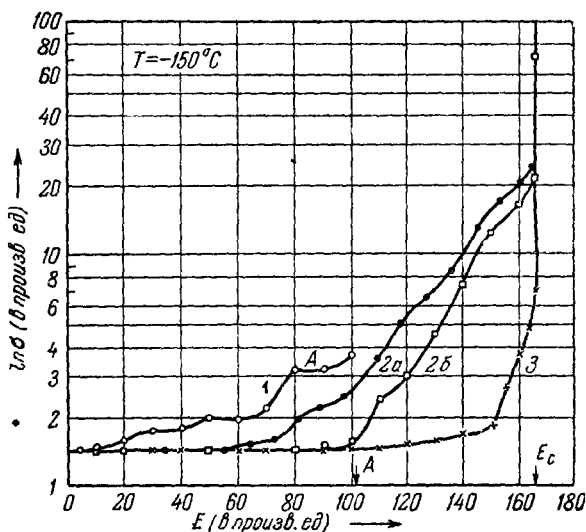


Рис. 3. Зависимость электропроводности кристалла CdS от возрастающей напряженности электрического поля.

Первоначально кристалл был оптически возбужден при -150°C . При получении кривой 1 поле было снято в точке A, непосредственно после чего была получена кривая 2а. После повторного возбуждения кристалла вновь снималась кривая 1 до точки A, в которой поле в течение 1 минуты поддерживалось неизменным; затем была снята кривая 2б (результаты работы³⁵).

фосфорах ZnS и ZnS—CdS . В некоторых случаях было замечено, что электрическое поле приводило к уменьшению возбуждения кристалла. Авторы пришли к выводу, что эти эффекты не связаны с автоионизацией, так как поля были слишком малы и наблюдалось уменьшение, а не увеличение проводимости.

4. АВТОЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ ИЗ ЭЛЕКТРОДОВ

Около поверхности диэлектрика обычно существуют поля пространственного заряда. Это приводит к тому, что при соответствующем направлении приложенного поля результирующее поле в кристалле может значительно превышать величину, даваемую приложенной разностью потенциалов. Вследствие контактной разности потенциалов между металлом и диэлектриком в последнем может образоваться пространственный заряд типа слоя Шоттки—Мотта; он может возникнуть также из-за существования поверхностных состояний. В результате потенциальный барьер может приобрести вид, показанный на рис. 2, б. Таким образом, наличие слоев пространственного заряда может существенно уменьшать ширину барьера, сквозь который должен просачиваться электрон металла. Этот эффект часто привлекается для объяснения аномально низких значений электрической прочности^{28,46}. Наблюдаемый разброс экспериментальных величин электрической прочности относят за счет изменения напряженности поля слоев пространственного заряда от образца к образцу^{47,48}. Последнее, однако, может быть связано и с различной предварительной обработкой (термической, механической, электрической) образцов⁴⁹⁻⁵¹.

В одной из своих ранних работ Хиппель измерил вольт-амперные характеристики в статическом режиме для KCl , KBr и слюды и на основании весьма общих соображений пришел к заключению, что резкий подъем характеристик в области сильных полей в основном связан скорее всего с ВАЭ из электрода, а не с ионизационными эффектами. В совместной работе с Олджером²⁸ более детально исследовано влияние ВАЭ и объемных зарядов, образованных излучением различной природы, на величину электрической прочности. Оказалось, что электрические прочности неокрашенных кристаллов и кристаллов, окрашенных рентгеновским излучением или электронной бомбардировкой, одинаковы. Отсюда был сделан вывод, что электроны, инициирующие пробой, должны возникать не из центров окрашивания, а также что регенерация свободных носителей не является лимитирующей стадией. Олджер и Хиппель показали, что электрическая прочность кристалла с металлическим и жидким электродами ниже в том случае, когда металлический электрод является катодом. Этого и следует ожидать, если ВАЭ из электродов играет важную роль. При освещении окрашенных кристаллов светом в области F -поглощения их электрическая прочность уменьшалась. Отсюда авторы предположили, что при движении фотоэлектронов к аноду в области около катода остается пространственный заряд положительно заряженных ионизованных центров, который сильно повышает в этом месте напряженность электрического поля и понижает электрическую прочность. Зависимость электрической прочности от скорости нарастания внешнего напряжения также можно объяснить кинетикой образования пространственного заряда.

Впоследствии эти качественные выводы были облачены в аналитическую форму и подтверждены более тщательными опытами на аддитивно окрашенных щелочно-галогенных кристаллах^{52,53}. Поле положительного пространственного заряда, образовавшегося вследствие миграции фото-

электронов F -центров к аноду, направлено противоположно внешнему полю. Когда результирующее поле в кристалле исчезает, миграция прекращается. Тогда, считая положительно заряженные ионизованные F -центры неподвижными, можно легко найти поле в окрестности катода. Если, однако, величина поля у катода становится достаточно большой, чтобы вызвать ВАЭ в кристалл, то устанавливается стационарное значение тока, определяемое током ВАЭ и проводимостью образца. Были выведены формулы для начальных и конечных токов и их зависимости от интенсивности освещения, а также для уменьшения тока во времени. По экспериментальным значениям этих величин удалось рассчитать поле у катода и сопоставить его значение с установившейся плотностью тока.

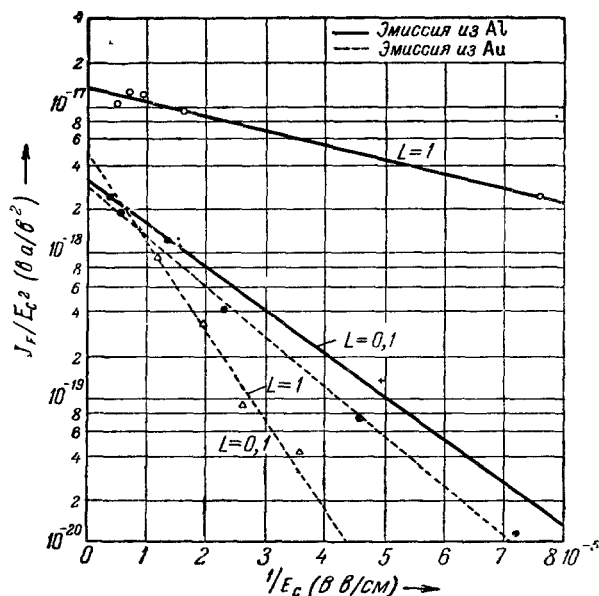


Рис. 4. Зависимость конечных фототоков в аддитивно окрашенных кристаллах от напряженности электрического поля, показывающая наличие ВАЭ с катода (см. 53).

Зависимости плотности тока от обратной величины приложенного поля в полулогарифмическом масштабе удовлетворительно описываются прямыми линиями (рис. 4). По-видимому, результаты этих опытов больше всех других, опубликованных до сих пор, говорят в пользу теории ВАЭ. Оказалось, что величина энергии активации ϵ_a , полученная из таких графиков, почти не зависит от природы металла электрода, но заметно возрастает с уменьшением интенсивности освещения. В то же время вычисленные значения ϵ_c удивительно малы*). Найдено также, что температура оказывает сравнительно слабое влияние, как и следует ожидать для автоэлектронной эмиссии. Было показано, что автоэлектроны, вошедшие в кристалл в темноте, захватываются ловушками вблизи катода и затем, освобождаясь при освещении, создают импульс тока. Если «зарядить» кристалл, накладывая достаточно большие напряжения, то такие импульсы тока можно наблюдать при разряде в течение нескольких

*) Заметим, однако, что полученные Геллером значения наклона кривых, построенные в полулогарифмическом масштабе, содержат ошибку; их следует умножить на 2,3. Абсциссы графиков, представленных в его работе на рис. 8, должны быть умножены на 10^{-5} .

дней, причем амплитуда импульса является мерой поля у катода. В кристаллах с достаточно высокой концентрацией центров окрашивания можно было наблюдать ВАЭ даже при напряжениях меньше 1в.

Геллер⁵³ указал, что макроскопические теории пространственного заряда неприменимы в окрестности электрода, где расстояние между зарядами сравнимо с расстоянием между электродом и ближайшим зарядом. Действительно, в этой области преобладают поля сил изображения, обусловленные отдельными точечными зарядами (рис. 5); соответственно с этим Геллер разделил кристалл на три области: тонкий слой вблизи катода, где доминируют поля сил изображения; второй слой, описываемый макроскопической моделью положительного пространственного заряда; третья область, простирающаяся до анода и занятая однородно

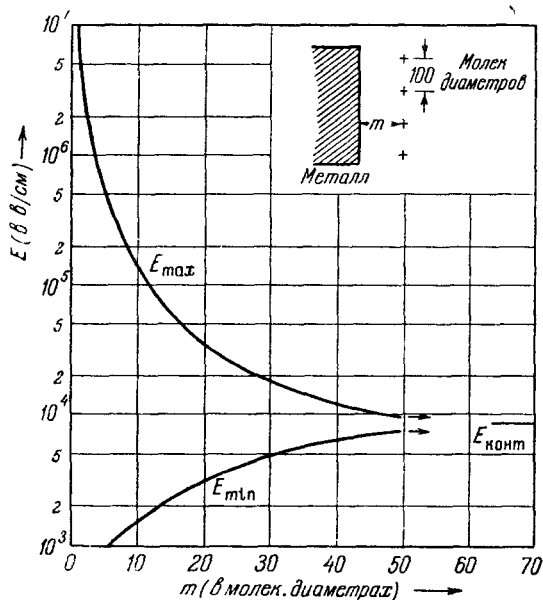


Рис. 5. Максимальное и минимальное поля, создаваемые у поверхности металла положительными точечными зарядами, расположенными в виде плоской сетки (см. 53).

распределенными положительным и отрицательным пространственными зарядами. Для такого распределения поля Геллер рассмотрел фотоэлектрические свойства кристаллов.

Статистический характер распределения положительных ионов приводит к эмиссии, неоднородной по поверхности катода. На этом основании Хиппель и его сотрудники сделали интересное замечание о том, что если бы ВАЭ можно было наблюдать визуально, «то она напоминала бы сцинтилляционные явления: разгорающиеся и гаснущие пятна, форма и интенсивность эмиссии которых меняются во времени. Поэтому в области тока ВАЭ должны наблюдаться шумы, уменьшающиеся при повышении степени однородности катода». Эти авторы полагают, что указанное явление

может быть причиной некоторых типов предпробивных шумов. Дальнейшее исследование предпробивных шумов для подтверждения этой точки зрения проведено Пауэрсом и Сунтой⁵⁴. Следует, однако, отметить, что, вообще говоря, могут быть и другие источники шумов, например ионизация в малых зазорах между металлическим электродом и диэлектриком⁵⁵. Джонс и Морган⁵⁶ указали, что явление, весьма похожее на увеличение ВАЭ под действием поля объемного заряда, должно иметь место и для металлических электродов, покрытых в результате коррозии или других причин тонкой диэлектрической пленкой; положительные ионы газа, адсорбируясь на пленке, могут создать достаточно сильные поля, чтобы вызвать ВАЭ. Существуют и другие объяснения этого эффекта, основанные на теории термоавтоэлектронной эмиссии, с учетом пятнистости эмиттирующей поверхности⁵⁷. В последнее время проявляется повышенный интерес к явлениям экзоэлектронной эмиссии, спонтанного испускания электронов из металлов, покрытых тонкими заряженными изолирующими пленками, а также эмиссии из диэлектриков, подвергну-

тых различной обработке (например, холодной обработке или облучению). Первое из этих явлений называется эффектом Малтера^{58,59} *). Малтер полагал, что если поверхность пленки приобретает положительный заряд (в данном случае под действием предварительной электронной бомбардировки), то в пленке может создаться достаточно сильное поле, чтобы вызвать автоэлектронную эмиссию из металлического электрода в пленку или междузонные переходы внутри самой пленки. Более поздние исследования, однако, вызывают сомнение в том, что эти явления связаны с ВАЭ^{60,61}. Вообще говоря, этот эффект весьма трудно проанализировать. Распределение поля внутри пленки не известно с достаточной точностью, поэтому кажется разумной возможность одновременного присутствия различных эффектов сильного поля. Тем не менее возможно, что образуются такие локальные поля, которые могут вызвать инжекцию носителей тока в прикатодную область. Однако в свете современных представлений о движении свободных носителей тока в совершенных монокристаллах кажется совершенно невероятным, чтобы инжектированные носители прошли пленку толщиной до 10^{-2} см и еще обладали энергией, достаточной для выхода в вакуум. Позже был предложен механизм экзоелектронной эмиссии и, в частности, эмиссии из подвергнутых обработке диэлектриков, в котором не привлекаются эффекты ВАЭ^{61,62}.

5. ВНУТРЕННЯЯ АВТОЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ В ПРОЦЕССАХ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Наиболее подробно изучены электролюминесцентные свойства ZnS. Со всей совокупностью существующих экспериментальных данных лучше всего согласуется предположение, что в приповерхностном слое ZnS существует область сильного электрического поля, в которой и разгравываются главным образом электролюминесцентные процессы. Предполагается, что эти процессы проходят три следующие стадии: 1) под действием какого-либо агента электроны переходят с уровней донорных центров или ловушек в зону проводимости; 2) затем свободные электроны ускоряются электрическим полем; 3) результатом этого является ударная ионизация или возбуждение центров люминесценции. Так как обычно опыты выполняют с переменным электрическим полем, то возникает и четвертая стадия: в любой строгой теории следует учитывать механизм обратного заполнения уровней ловушек и доноров. Для нас непосредственный интерес представляет лишь стадия 1). Существует несколько обзоров и сборников докладов конференций, посвященных явлению электролюминесценции в целом⁹⁹.

В оригинальной работе Дестрио^{63,64} показано, что зависимость яркости электролюминесцентного свечения фосфоров из ZnS от приложенного напряжения можно описать эмпирической формулой $B = aV^n \exp(-b/V)$. Явное подобие этой формулы и выражения для тока автоэлектронной эмиссии сразу же навело Дестрио на мысль об автоэмиссионном характере процесса, определяющего в данном случае яркость свечения. Вместе с тем он отметил, что вероятность ударной ионизации следует аналогичному закону. Впоследствии рядом исследователей были получены несколько иные эмпирические выражения для зависимости от V . В частности, Залм нашел, что закон $B \sim \exp(-b'/V^{1/2})$ справедлив в области изменения B

*) Эффектом Малтера называют явление самоподдерживающейся вторичной эмиссии из металлического электрода, покрытого тонкой пленкой диэлектрика. Возникновение эмиссии требует какого-либо предварительного облучения (электроны, ионы, фотоны и т. п.). (Прим. перев.)

на семь порядков величины⁶⁵. Такое прекрасное описание экспериментальных результатов в широком интервале изменения V с помощью формулы, которая не содержит предэкспоненциального множителя, зависящего от поля, представляется весьма удивительным. Этот эмпирический результат заставляет предполагать, что если ВАЭ является определяющим процессом, то она происходит в области барьера Шоттки, где $E \sim V^{1/2}$. Действительно, существуют многочисленные факты, свидетельствующие о возбуждении свечения в слое пространственного заряда около катода^{44, 65-67}.

Рядом авторов были сделаны попытки теоретически объяснить экспериментально наблюдаемые зависимости V от поля, частоты и температуры. Эти теории, основанные на предположении о термическом возбуждении локализованных электронов, можно согласовать с опытом, лишь подбирая произвольный, а подчас и маловероятный энергетический спектр ловушек; более того, этот спектр должен меняться от кристалла к кристаллу. С другой стороны, критичность условий автоионизации ловушек не позволяет объяснить с помощью только одного этого процесса температурные и частотные эффекты. В некоторых теориях, в частности развитых Олфреем и Тейлором⁶⁸, Залмом^{65, 66} и Пайпером и Вильямсом⁶⁹, предполагается, что локализованные электроны освобождаются вследствие автоионизации, а температурные и частотные эффекты связаны главным образом со стадиями 2)–4) приведенного выше электролюминесцентного цикла.

Пайпер и Вильямс отметили, что непосредственная автоионизация люминесцентных центров маловероятна, так как необходимая напряженность поля при энергии активации ~ 2 эв должна была бы привести к пробое диэлектрика. Кроме того, они рассмотрели возможность возбуждения люминесцентных центров электрическим полем (без ионизации). Теоретически это возможно лишь в том случае, если возбужденные состояния настолько способны к поляризации, что изображенные на энергетической диаграмме горизонтальные переходы соответствуют запрещенной области энергий ~ 2 эв. Обозначая через $\Delta\epsilon$ изменение энергии перехода, вызванное полем E , и через $\Delta\alpha$ разность поляризуемостей основного и возбужденного состояний, имеем

$$\Delta p = \frac{2\Delta\epsilon}{E} \quad \text{и} \quad \Delta\alpha = \frac{\Delta p}{E},$$

где Δp — разность индуцированных дипольных моментов. При $\Delta\epsilon = 2$ эв и $E = 10^8$ в/см $\Delta p = 20 \cdot 10^{-8}$ сек и $\Delta\alpha = 30 \cdot 10^{-24}$ см³. В настоящее время столь большие значения величин Δp и $\Delta\alpha$ нельзя получить экспериментально. Таким образом, вновь оказывается, что автоионизация вероятна только для центров, уровни энергии которых лежат под зоной проводимости не глубже, чем на несколько десятых эв (независимо от того, являются ли эти дефекты донорами, ловушками или возбужденными центрами люминесценции).

Согласие теории Олфрея и Тейлора с экспериментом является подтверждением существования явления автоионизации. При этом необходимо отметить, что к интерпретации экспериментов по электролюминесценции следует относиться с большой осторожностью. Дело в том, что процессы, описываемые зависимостью $\exp(-b''/F)$, по-видимому, очень распространены в явлениях электролюминесценции. Следует упомянуть о некоторых недавних попытках^{70, 71} объяснить явления электролюминесценции на основе теории «горячих электронов» Фрëлиха. К сказанному выше следует добавить, что истинные значения полей в области барьерных слоев обычно известны очень неточно.

6. ТУННЕЛЬНЫЕ ПЕРЕХОДЫ МЕЖДУ ЛОКАЛЬНЫМИ ЦЕНТРАМИ

Туннельные переходы между локализованными энергетическими уровнями, облегченные полем, очевидно, представляют собой специальный случай ВАЭ. По-видимому, он может иметь место при обесцвечивании F -центров и, возможно, также при образовании примесной зоны проводимости. Изменение окраски щелочно-галогидных кристаллов под действием рентгеновских лучей объясняется образованием F - и V -центров. F -центры возникают в результате захвата электронов отрицательными электронными вакансиями, V -центры — в результате захвата дырок положительными ионными вакансиями. При достаточно большой концентрации этих центров становится заметной вероятность рекомбинации в результате туннельного перехода электрона из F -центра в V -центр. Этот процесс может происходить даже при температуре жидкого гелия и в отсутствие электрического поля. Декстер⁷², выбирая разумные модели для формы потенциального барьера между F - и V -центрами, вычислил коэффициент прозрачности для перехода электрона из возбужденного состояния F -центра в V -центр в зависимости от расстояния между ними. Он нашел, что в KCl при расстоянии между центрами в 30 Å электрон, находящийся в основном состоянии, испытывает за 1 час один туннельный переход. Таким образом, при концентрации дефектов около 10^{19} см^{-3} большое число F - и V -центров будет разрушаться вследствие туннельных переходов, даже если вещество находится в темноте и при низкой температуре. Ясно, что коэффициент прозрачности может увеличиваться при наложении поля вдоль прямой, соединяющей локальные центры. Представляется, однако, некорректным в этом случае вычислять коэффициент прозрачности барьера туннельных переходов между центрами обычным способом, т. е. чтобы электрон, эмиттированный в результате туннельного перехода, попадал на разрешенный уровень V -центра. Это может иметь место только при определенных значениях электрического поля. Чтобы с определенностью установить существование туннельных переходов между локальными центрами, необходимы дальнейшие экспериментальные исследования.

7. ВНУТРЕННЯЯ АВТОЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ В ВЫПРЯМИТЕЛЯХ С ТОЧЕЧНЫМ КОНТАКТОМ

Хорошо известно, что в ранних работах ВАЭ предполагалась причиной выпрямляющего действия контакта металл—полупроводник. Рассмотрим контакт полупроводника n -типа с металлическим электродом. Форма потенциального барьера в полупроводнике подобна изображенной на рис. 2, б. Тогда при наложении отрицательного потенциала на электрод из металла в зону проводимости полупроводника потечет большой туннельный ток. При противоположной полярности электроны из полупроводника могут туннельным образом переходить в металл, но таких электронов будет относительно мало. Следовательно, такая полярность будет соответствовать запиорному направлению⁷³⁻⁷⁵. Описанный механизм, предсказывая неправильное направление выпрямления⁷⁶, встречает и ряд других возражений, перечисленных в книге Хениша⁷⁷:

1) Если пробой определяется ВАЭ, то напряжение пробоя должно быть весьма чувствительным к ширине барьера. Тогда на основании измеренных значений напряжений пробоя следует заключить, что в промышленных элементах ширина барьера составляет несколько атомных расстояний. Это представляется весьма маловероятным.

2) Ширина барьера, определенная из емкостных измерений, показывает, что поле слишком мало, чтобы обеспечить разумные значения коэффициентов прозрачности.

3) Температурная зависимость вольт-амперных характеристик выпрямителей, предсказываемая теорией ВАЭ, значительно более слабая, чем обычно наблюдаемая. Таким образом, одной только ВАЭ, вообще говоря, нельзя объяснить выпрямляющие свойства выпрямителей с точечным контактом. Однако в условиях сильного электрического поля может иметь место ВАЭ одновременно с потоком носителей над барьером. Этот туннельный ток будет несколько модифицировать вольт-амперные характеристики. Многочисленными авторами развиты теории, учитывающие оба эффекта для контактов с различной геометрией. Специфическое влияние оказывают часто существующие между металлом и полупроводником диэлектрические пленки.

Дилуорс⁷⁸ рассчитала вольт-амперную характеристику контакта двух полупроводников, разделенных диэлектрическим слоем, в предположении, что электроны проходят сквозь этот слой посредством туннельного эффекта. Ее метод очень похож на метод, ранее использованный Френкелем⁷⁵. Выражение для плотности тока в случае контакта двух полупроводников имеет вид

$$j = q(N_1 - N_2)f,$$

где N_1 — число носителей, падающих на барьер в одну секунду в первом кристалле, N_2 — число носителей, падающих на барьер в одну секунду во втором кристалле, энергия которых достаточна, чтобы они могли преодолеть разность потенциалов V и войти в первый кристалл; f — вероятность туннельного перехода. Дилуорс вычислила плотность тока для случая сферического контакта и нашла, что она существенным образом зависит от произведения множителя $1 - \exp(-qV/kT)$ на типичный экспоненциальный член для ВАЭ. (Интересно отметить, что весьма похожее соотношение было использовано для объяснения вольт-амперных характеристик в прямом направлении для узких p — n -переходов в кремнии⁷⁹.) Дилуорс получила также вольт-амперную характеристику для контакта металл—полупроводник с изолирующей пленкой между ними и слоем Шоттки в полупроводнике. При малых напряжениях вольт-амперные характеристики описываются диодной или диффузионной теориями выпрямления; в области же высоких полей доминирует ВАЭ. Были также получены выражения для области промежуточных напряженностей электрического поля. Сравнение теории с опытами на кристаллах SiC является не очень убедительным, однако полученные для различных случаев вольт-амперные характеристики можно использовать при анализе других экспериментальных работ.

Аналогичный расчет вольт-амперных характеристик контакта n - и p -полупроводников в предположении наличия изолирующей прослойки и слоев Шоттки в обоих кристаллах был проведен Томоно⁸⁰. Многие сложные выражения, полученные для вольт-амперных характеристик в различных специальных случаях, представляют скорее академический интерес, так как при выводе их часто привлекаются весьма произвольные значения параметров и предположения. Оказывается, что при некоторых определенных условиях ВАЭ может играть роль и ее следует учесть, если только она не меняет правильного направления выпрямления.

Симпсон и Армстронг⁸¹ исследовали роль ВАЭ в германиевых выпрямителях с точечным контактом. Помимо существования слоя пространственного заряда, обусловленного только ионизованными примесями, эти авторы учли следующее отсюда возрастание концентрации дырок

вблизи поверхности кристалла. Последнее настолько повышает напряженность электрического поля в слое, что при больших обратных смещениях становится возможной ВАЭ. Были учтены также геометрия контакта и влияние сил изображения на поток электронов над потенциальным барьером. Симпсон и Армстронг нашли истинное поле у поверхности металла, которое складывается из приложенного поля и полей объемного заряда примесных центров и дырок. Они пришли к выводу, что при низких напряжениях истинное поле может существенно влиять на поток носителей над потенциальным барьером, а при достаточно высоких полях будет преобладать туннельный эффект. Симпсон и Армстронг вычислили прозрачность барьера с учетом сил изображения методом ВКБ⁷. Полученный ими зависящий от поля экспоненциальный член несколько отличается от обычного выражения, так что зависимость $\ln j$ от V^2 изображается прямой линией. Хотя экспериментальные кривые, полученные для отдельных контактов, и не противоречат этому результату, однако существует значительный разброс обратных характеристик диодов. При этом в работе совершенно не учитывались другие эффекты сильного поля, почти наверное имеющие место, например такие, как размножение носителей и образование лавин.

Пожела⁸², используя несколько упрощенную модель, пришел к выводу, что тщательным изучением характеристик пробоя точечных контактов можно решить вопрос, появляется ли высокая концентрация носителей, необходимая для больших плотностей токов, в результате автоионизации доноров или ловушек, туннельных междупереходных переходов в сильном поле или ВАЭ из электрода.

Зилларс⁸³ проанализировал весьма завуалированный эффект ВАЭ, который может практически иметь место, особенно в $p-n$ -переходах. Речь идет об увеличении тока, проходящего между двумя контактирующими телами, вследствие ВАЭ около площади непосредственного контакта. В частности, Зилларс показал, что в случае контакта двух тел обычной формы (например, двух полупроводников) изменение тока в зависимости от приложенного напряжения следует квадратичному закону или «закону $3/2$ », если пренебречь влиянием поверхностных барьеров. Страттон⁸⁴ обобщил эту теорию и учел неоднородность зазора и работы выхода в области непосредственного контакта.

8. АВТОЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ В $p-n$ -ПЕРЕХОДАХ

Мак-Афи, Райдер, Шокли и Спаркс¹³ впервые интерпретировали пробой в $p-n$ -переходах в германии как следствие эффекта Зинера (рис. 6). Комбинируя равенства (6) и (8) и подставляя численные значения параметров, находим выражение для плотности тока

$$j = V \exp\left(\alpha - \frac{\beta}{E}\right) \simeq V \cdot 10^{(11 - 10^7/E)};$$

здесь j выражается в а/см , а α и β — постоянные.

Из емкостных измерений следует, что распределение примесей в переходе линейное. В этом случае максимальное поле в переходе зависит от напряжения V как $V^{2/3}$. Следовательно,

$$\frac{d \ln I}{d \ln V} = 1 + \frac{2\beta}{3E}.$$

Можно думать, что электрическая прочность не зависит от ширины перехода. Тогда величина $2\beta/3$ — тангенс угла наклона на графике $d \ln I / d \ln V - E$ в области пробоя — должна быть характеристикой вещества.

В одном из образцов, описанных Мак-Афи с сотрудниками, пробой происходил при напряжении около 8 в, и экспериментальные и теоретические значения наклона очень хорошо согласовались. Теория ВАЭ предсказывает величину критического поля в $6,9 \cdot 10^5$ в/см, тогда как на опыте пробивное поле составляло $2,2 \cdot 10^5$ в/см.

Мак-Афи с сотрудниками не наблюдали сколько-нибудь заметного размножения носителей при инжекции их в переход светом, хотя они внимательно следили за этим эффектом. В последующих работах^{85, 86} было установлено, что при тех полях, которые имеют место в переходе, должно происходить размножение носителей тока. Отсюда следует, что в опытах Мак-Афи инжектированные носители, по-видимому, не достигали области перехода с достаточно сильным полем. Кроме того, впоследствии было

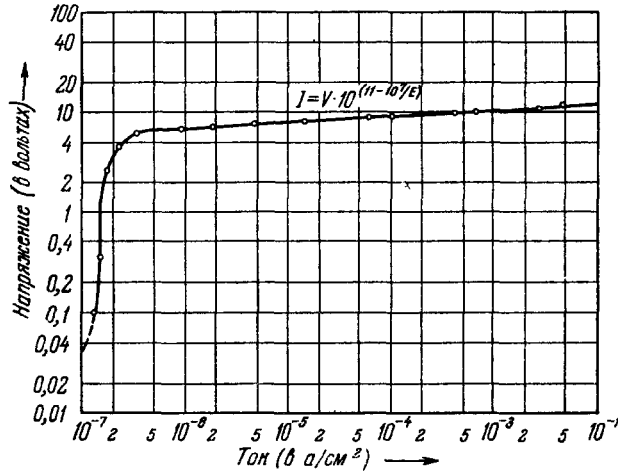


Рис. 6. Вольт-амперная характеристика германиевого $p-n$ -перехода, в котором, как предполагалось первоначально, пробой обусловлен механизмом ВАЭ (см.¹³).

установлено, что наклон приведенной выше логарифмической вольт-амперной характеристики в области пробоя не является характеристикой материала перехода^{87, 88}. Очевидно, это справедливо, так как однозначно доказано, что пробой в переходах вызывается размножением носителей и образованием лавины. С этой точки зрения обычно употребляемые термины «зинеровский диод» и «зинеровское напряжение» лишь вводят в заблуждение.

Мак-Кей⁸⁶ показал, что в кремниевом $p-n$ -переходе максимальное поле для лавинного пробоя быстро возрастает с уменьшением ширины перехода (использовались переходы с большим градиентом примеси). Если толщина перехода меньше 1000 Å, то напряженность электрического поля достигает значения, которое теоретически требуется для появления зинеровской эмиссии. Нот, Колсон и Янг⁸⁹ утверждают, что такой переход от лавинного механизма пробоя к зинеровскому они наблюдали для ряда сплавных диодов, приготовленных из образцов германия с различным удельным сопротивлением. На основании сомнительного полуэмпирического подхода они предсказали, что смена механизма пробоя должна была бы наблюдаться при удельном сопротивлении около 0,5 ом·см. Следует отметить, что у этих авторов были слишком скудные данные, чтобы делать какие-либо определенные заключения.

Благодаря усовершенствованию получения $p-n$ -переходов методом диффузии Чайновету и Мак-Кею⁷⁹ удалось исследовать пробивные харак-

теристики кремниевых переходов шириной до $400 \text{ \AA}$. Для получения таких узких переходов необходимы очень высокие градиенты концентрации примесей. Это в свою очередь требует использования столь сильно легированных образцов, что они становятся вырожденными. В этом случае в отсутствие внешнего напряжения уровень Ферми пересекает валентную зону около ее верхнего края в p -области и зону проводимости около ее нижнего края в n -области. С помощью измерения емкости была получена ширина перехода и ее зависимость от напряжения смещения. Оказалось, что даже в отсутствие смещения максимальные поля в переходе с идеальной структурой могут достигать значений до $4 \cdot 10^5 \text{ в/см}$. Очевидно, что в области локальных дефектов поля могут быть значительно более высокими. Чайнов и Мак-Кей исследовали зависимость тока и коэффициента

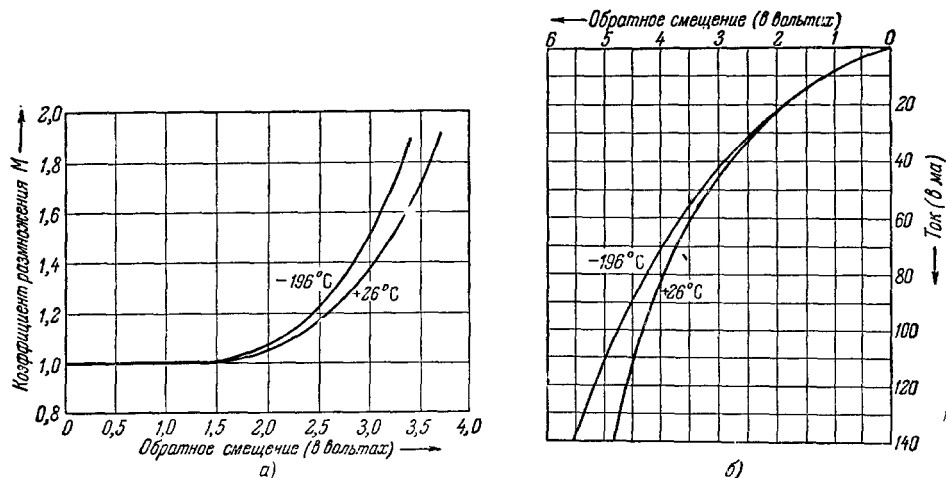


Рис. 7. а) Зависимость коэффициента размножения от обратного смещения для узкого кремниевых p — n -перехода. б) Вольт-амперные характеристики в запертом направлении для того же самого перехода (см. ⁷⁹).

размножения от величины обратного смещения при комнатной температуре и температуре жидкого азота. Коэффициент размножения при заданном смещении определяется как отношение числа носителей тока, прошедших через переход, к числу носителей тока, первоначально инжектированных светом. Авторы нашли (рис. 7), что коэффициент размножения с увеличением смещения растет быстрее при более низкой температуре, как и в случае лавинного пробоя; однако обратный ток при более низкой температуре растет в действительности медленнее. Они наблюдали также, что прямой и обратный токи через переход относительно нечувствительны к температуре. Отсюда следует, что свободные носители возникают не в результате термического возбуждения, а другим путем. При лавинном пробое переходы испускают видимый свет; ранее было установлено ⁸⁰, что свет испускается из сильно локализованных областей пробоя, называемых микроплазмами. В узких переходах также наблюдается свечение, однако не в виде ряда отдельных интенсивных пятен, а более или менее однородное. Фотография этого свечения показана на рис. 8. Она очень убедительно показывает, что ток через переход распределяется почти однородно по его сечению, а не сосредоточен, например, у его краев. (Наличие такой картины свечения означает, что переход, полученный методом диффузии, расположен на расстоянии не более двух микрон под полированной поверхностью кристалла; затененный участок на фотографии — область электрического контакта с поверхностным слоем.)

Заметная на фотографии зернистость свечения, по-видимому, означает, что ток через переход в основном проходит через множество более или менее однородно распределенных слабых мест. Это напоминает описанное выше явление, наблюдавшееся Хиппелем с сотрудниками⁵². Появлению микроплазм при лавинном пробое соответствует особая форма шумов, которые не наблюдаются в узких переходах⁸⁶. На основании приведенных фактов Чайновец и Мак-Кей заключили, что в узких переходах пробой объясняется не лавинным механизмом, а каким-то другим. Наиболее вероятным процессом является эффект Зинера; в частности, это следует из того, что электрические поля имеют значения, соответствующие ВАЭ. При нулевом смещении контактная разность потенциалов (примерно равная ширине запрещенной зоны) создает

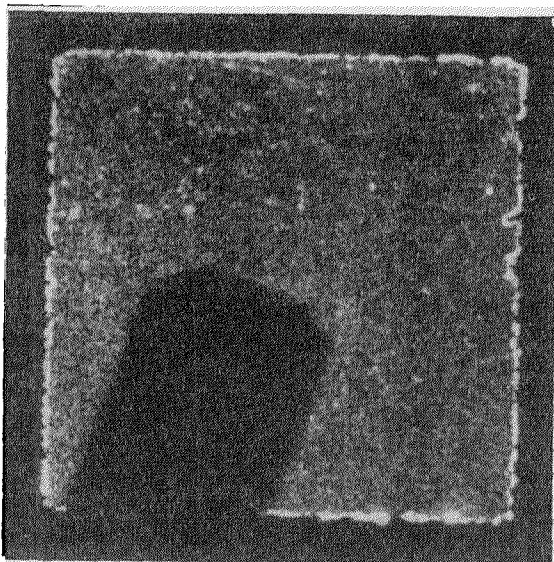


Рис. 8. Видимое рекомбинационное излучение и излучение при переходах из возбужденных состояний в узком кремниевом $p-n$ -переходе. Излучение связано с ускорением до больших энергий электронов, возникающих в результате ВАЭ (см. 80).

настолько сильное поле, что основным механизмом генерации носителей может быть ВАЭ. Это означает, что в равновесии число носителей, приходящих из валентной зоны в p -области в зону проводимости в n -области, в точности равно обратному потоку электронов. Кроме того, допуская некоторый вклад от ВАЭ (с примесных уровней) даже при малых прямых смещениях можно было качественно объяснить обнаруженные для этих переходов сложные типы вольт-амперных характеристик в пропускном направлении. Вольт-амперные характеристики в запиорном направлении дают дополнительное подтверждение наличию процесса ВАЭ. Было показано, что начало более быстрого роста тока при увеличении обратного смещения

соответствует началу размножения носителей тока, которые образовались вследствие процесса ВАЭ и ускорились до энергий, достаточных для создания пар электрон—дырка. Были проведены опыты с переходами, полученными вдоль различных кристаллографических направлений. Однако разброс результатов слишком велик, чтобы можно было провести какое-либо сравнение с предсказанной Гомулиусом и Францем²⁰ зависимостью пробивного напряжения от кристаллографического направления.

Недавно Есаки⁹¹ опубликовал результаты (рис. 9) исследования сплавных германиевых $p-n$ -переходов с шириной до 150 Å. Интересно, что выпрямление в этих диодах происходит при поляриности, предсказанной Вильсоном^{73*}) и противоположной наблюдаемой в обычных $p-n$ -переходах. Кроме того, вольт-амперные характеристики в пропускном направлении имеют, если пользоваться общепринятой терминологией, область отрицательного сопротивления. По-видимому, существование этой

*) Выпрямление посредством туннельного механизма было впервые рассмотрено А. Ф. Иоффе и Я. И. Френкелем (Phys. Z. Sowjetunion 1, 4, 60 (1932)). (Прим. перев.)

области объясняется некоторыми побочными эффектами, которые, как показал Есаки, не связаны с процессами ВАЭ*).

Есаки вычислил выражение

$$j \sim j_{c \rightarrow v} - j_{v \rightarrow c} \sim \int_{\epsilon_C}^{\epsilon_V} N_C(\epsilon) q_C(\epsilon) f_{C \rightarrow V} [1 - N_V(\epsilon)] q_V(\epsilon) d\epsilon - \\ - \int_{\epsilon_C}^{\epsilon_V} N_V(\epsilon) q_V(\epsilon) f_{V \rightarrow C} [1 - N_C(\epsilon)] q_C(\epsilon) d\epsilon,$$

где $j_{C \rightarrow V}$, $j_{V \rightarrow C}$ — потоки электронов из зоны проводимости в валентную зону и обратно; $f_{C \rightarrow V}$ и $f_{V \rightarrow C}$ — соответствующие коэффициенты прозрачности барьера, полагаемые равными; $N_C(\epsilon)$ и $N_V(\epsilon)$ — функции распределения Ферми в зоне проводимости и валентной зоне соответственно и $q_C(\epsilon)$ и $q_V(\epsilon)$ — плотности энергетических уровней. Вольт-амперные характеристики, полученные Есаки теоретически, удовлетворительно согласуются с экспериментальными.

Пирсон и Чайновт⁹² недавно исследовали прямые и обратные вольт-амперные характеристики ряда очень узких сплавных кремниевых p - n -переходов. Из осциллограмм вольт-амперных характеристик (рис. 10) видно, что «пробивное напряжение» непрерывно понижается при уменьшении ширины перехода. Последнее достигается уменьшением удельного сопротивления материала. В самом узком переходе (удельное сопротивление кристалла 0,001 ом·см) пробой происходит при обратном смещении около 0,2 в и полном падении напряжения на переходе около 1,3 в. Эта величина значительно меньше пороговой энергии образования пар электронами (2,3 эв). Тем самым исключаются процессы размножения носителей тока⁹³. Вольт-амперные характеристики в пропускном направлении хотя и показывают волнообразную структуру, наблюдавшуюся Чайновтом и Мак-Кеем⁷⁹, но никогда не обнаруживают областей отрицательного сопротивления, причем здесь, как и в опытах Есаки⁹¹, обратные токи значительно больше «прямых».

Ни в работах Чайновта и Мак-Кея, ни в работах Есаки не делалось каких-либо попыток подогнать вольт-амперные характеристики в обратном направлении к уравнению ВАЭ. Чайновт и Мак-Кей заметили, что экспериментальные кривые всегда получаются очень «плавными», причем

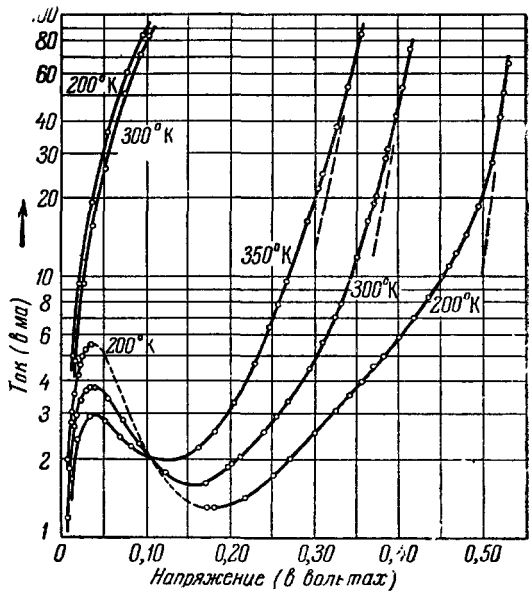


Рис. 9. Вольт-амперные характеристики в прямом и обратном направлениях очень узкого германиевого p - n -перехода (см. ⁹¹).

*) См., например, работу Иванчика (Физ. тв. тела 3, вып. 1, 103 (1961)). (Прим. перев.)

рост тока с напряжением происходит значительно медленнее, чем это следует из теории ВАЭ. Существует ряд возможных причин плавного хода кривых; некоторые из них были рассмотрены Чайновцом и Мак-Кеем. В отличие от теорий ВАЭ, полагающих приложенное поле однородным, поле в $p-n$ -переходе в действительности неоднородное. Обычно рассматриваются два случая: ступенчатый переход, в котором поле линейно изменяется с расстоянием, и переход с линейным градиентом примеси, где поле изменяется с расстоянием параболически. Однако, сравнивая с теорией автоэлектронной эмиссии с учетом пространственного заряда, можно думать, что неоднородность поля изменит только предэкспоненциальный

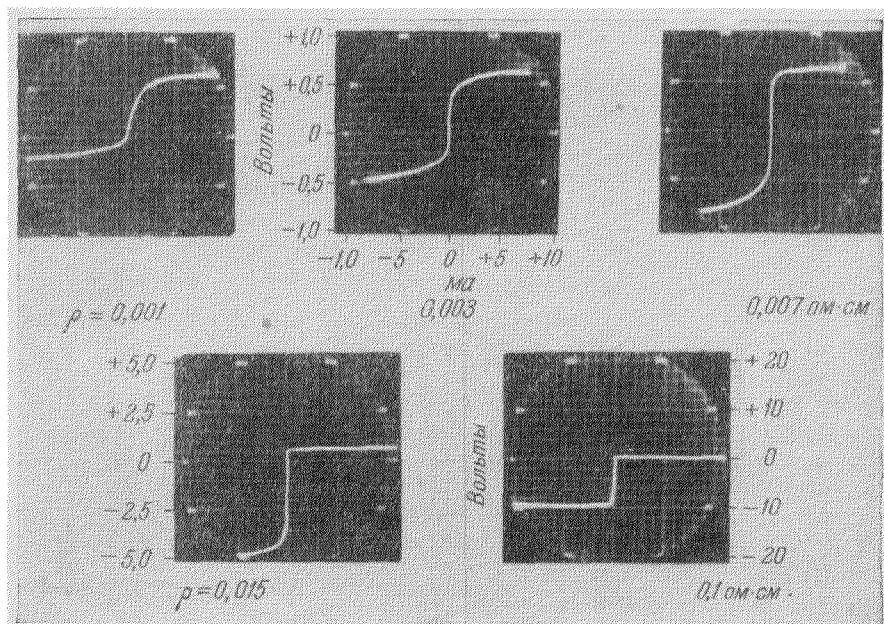


Рис. 10. Вольт-амперные характеристики ряда кремниевых $p-n$ -переходов различной ширины.

В самом узком переходе пробой происходит при напряжении обратного смещения 0,25 в (см. 92).

множитель и слабо повлияет на экспоненциальный член. Более интересные возможности возникают, если туннельные переходы происходят только между состояниями с одинаковыми энергиями. В отсутствие смещения горизонтальные переходы в полупроводниковом диоде могут совершать только те носители, которые находятся около самой вершины валентной зоны в p -области. Однако с увеличением обратного смещения все большее число электронов из валентной зоны может участвовать в таких переходах и, очевидно, этот эффект должен приводить к плавному ходу обратных характеристик. Другая причина отклонения от закона ВАЭ заключается в неоднородности слоя пространственного заряда⁹⁴. В переходах, изготовленных из материала с концентрацией примесей около 10^{20} см^{-3} , на ширине перехода в среднем находится очень мало атомов примеси (например, 3 или 4); ясно, что могут быть значительные локальные отклонения от этой средней величины. Действительно, более естественно думать, что ВАЭ происходит в поле сил изображения атома примеси⁹⁵; при этом сильно вырожденный полупроводник рассматривается как металл. Возможны и более простые причины плавного хода характе-

ристик: если ВАЭ происходит в основном в «слабых» местах малого диаметра (на это указывает зернистость картины свечения), то важное значение могут иметь сопротивления растекания, наличие почти идеальных контактов или поверхности с высокой скоростью поверхностной рекомбинации, хотя оценки показывают, что эти эффекты малы по сравнению с истинной величиной токов при малых обратных смещениях; увеличение тока насыщения вследствие дрейфа носителей в поле вне области пространственного заряда. Это поле создается током в заперном направлении⁹⁵. Однако маловероятно, чтобы этот эффект был существен в материалах с малым удельным сопротивлением; локальный разогрев обратным током, что также вряд ли играет существенную роль при умеренных плотностях тока и низких пробивных напряжениях; освобождение носителей из центров захвата в области пространственного заряда^{96, 97}; однако следующая из этого механизма зависимость тока от обратного напряжения имеет более плавный характер, чем наблюдаемая в действительности в узких переходах; появление утечек по поверхности перехода вследствие высокой скорости поверхностной рекомбинации или действия окружающей среды (например, паров воды, приводящих к образованию инверсионных слоев), или возникновения других нежелательных условий на поверхности. Однако наблюдаемая картина свечения перехода, по-видимому, исключает эти поверхностные эффекты. Существует обширная литература, посвященная эффектам утечек и отклонениям экспериментальных вольт-амперных характеристик выпрямителей от предсказываемых теорией идеального $p-n$ -перехода.

Основное заключение из вышеприведенных фактов состоит в том, что наблюдаемым характеристикам ВАЭ присущ плавный характер, причем такие характеристики преобладают в очень узких переходах. В широких переходах пробой носит исключительно лавинный характер. в то время как в промежуточном случае в одном и том же переходе могут одновременно происходить как ВАЭ, так и процессы размножения носителей. На обратных характеристиках таких переходов наблюдается область плавного хода, сменяющаяся более резкой зависимостью из-за возникновения лавинного пробоя при увеличении напряжения смещения. Чайнов и Пирсон⁹⁸ получили картины свечения таких переходов, подтверждающие сделанное заключение. Эти картины состоят как из ярких пятен, сопровождающих лавинный пробой, так и из свечения, характерного для ВАЭ (рис. 11). Наблюдаемая структура картины свечения качественно коррелирует с распределением дислокаций в кристалле, выявленным фигурами травления. Это наводит на мысль, что ВАЭ, вероятно, происходит там, где дислокация пересекает переход; однако точно не известно, почему именно так происходит. Это могло бы быть следствием большего значения поля или меньшей величины ширины запрещенной зоны в окрестности дислокации. Высокие локальные поля могут возникать из-за неоднородного распределения примесей, а уменьшение ширины запрещенной зоны из-за локального искажения дислокацией кристаллической решетки. Изменение ширины запрещенной зоны из-за искажения кристаллической решетки должно было бы также повлиять на плавность хода вольт-амперных характеристик в заперном направлении.

Можно надеяться, что усовершенствование технологии изготовления $p-n$ -переходов сделает их наиболее перспективным средством исследования ВАЭ и позволит сравнить экспериментальные данные с теорией. Однако большие экспериментальные трудности и ряд побочных эффектов, маскирующих действительную автоэмиссионную компоненту тока, пока еще делают полученные результаты количественно ненадежными.

Некоторые особенности диодов, действующих на основе явления ВАЭ, указывают на перспективность их практического использования. Например, то обстоятельство, что температурные коэффициенты напряжения пробоя для лавинного механизма и для механизма ВАЭ имеют противоположные знаки, делает возможным конструирование диодов

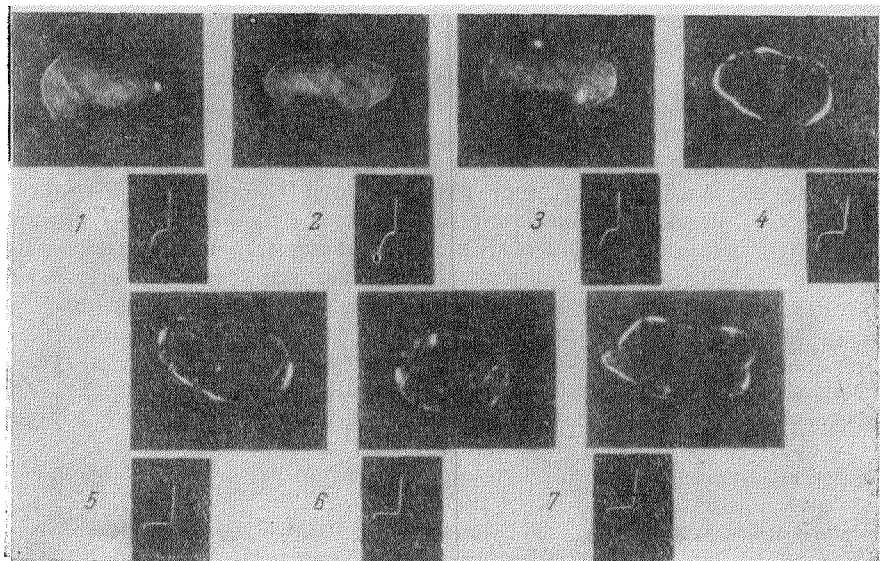


Рис. 11. Вольт-амперные характеристики и картины свечения некоторых кремниевых $p-n$ -переходов.

Однородное свечение, типичное для ВАЭ, соответствует «плавным» обратным характеристикам. Картины свечения в виде отдельных ярких пятен, типичные для лавинного пробоя, соответствуют крутым пробивным характеристикам (см. 98).

с «температурно компенсированным» напряжением пробоя. Такие приборы полезны в устройствах для автоматического регулирования напряжения. Кроме того, поскольку при ВАЭ инжектируются чаще основные носители, такие диоды могут найти применение в высокочастотных схемах; частотный предел у них будет определяться временем диэлектрической релаксации основных носителей.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. C. Zener, Proc. Roy. Soc. A145, 523 (1934).
2. W. V. Houston, Phys. Rev. 57, 184 (1940).
3. W. Franz, Handbuch der Physik, Bd. 17, Dielectric Breakdown, Springer, Berlin, 1956.
4. W. Franz, Ergebn. exakt. Naturforsch. 27, 1 (1953).
5. E. Spence, Electronic Semiconductors, Chapt. 7, McGraw-Hill, New York, 1958.
6. R. H. Fowler and L. Nordheim, Proc. Roy. Soc. A119, 173 (1928).
7. См., например, N. F. Mott and J. N. Sneddon, Wave Mechanics and its Applications, Chapt. I, Clarendon, Oxford, 1948.
8. L. Nordheim, Proc. Roy. Soc. A121, 626 (1928).
9. R. Stratton, Proc. Phys. Soc. B68, 746 (1955).
10. T. J. Lewis, Proc. Phys. Soc. B68, 938 (1955).
11. T. J. Lewis, Phys. Rev. 101, 1694 (1956).
12. T. J. Lewis, J. Appl. Phys. 26, 1405 (1955).
13. K. B. McAfee, E. J. Ryder, W. Shockley and M. Sparks, Phys. Rev. 82, 650 (1951).
14. См., например, E. N. Adams and P. N. Argures, Phys. Rev. 102, 605 (1956).
15. F. Sauter and J. Weisse, Z. Phys. 140, 150 (1955).
16. G. H. Wannier, частное сообщение.

17. G. H. Wannier, Phys. Rev. 160, 1227 (1955); Phys. Rev. 101, 1835 (1956).
18. W. Franz, Z. Naturforsch. A11, 522 (1956).
19. J. Homulius and W. Franz, Z. Naturforsch. A9, 5 (1954).
20. J. Homulius and W. Franz, Z. Naturforsch. A9, 205 (1954).
21. J. Homulius, Z. Naturforsch. A7, 290 (1951).
22. P. Feuer, Phys. Rev. 88, 92 (1952).
23. W. Franz, Ann. d. Phys. 11, 17 (1952).
24. W. W. Piper and F. E. Williams, Phys. Rev. 98, 1809 (1955).
25. W. Franz, Z. Phys. 113, 607 (1939).
26. A. von Hippel and R. J. Maurer, Phys. Rev. 59, 820 (1941).
27. A. von Hippel and G. M. Lee, Phys. Rev. 59, 824 (1941).
28. A. von Hippel and R. S. Alger, Phys. Rev. 76, 127 (1949).
29. См., например, H. Fröhlich and J. H. Simpson, Advances in Electronics, Vol. 2, Intrinsic Dielectric Breakdown in Solids, Academic, New York, 1950.
30. Я. И. Френкель, ЖТФ 5, 685 (1938).
31. A. E. W. Austen and S. Whitehead, Proc. Roy. Soc. A176, 33 (1940).
32. K. W. Plessner, Proc. Phys. Soc. 60, 243 (1948).
33. P. D. Lomer, Proc. Phys. Soc. B63, 818 (1950).
34. Я. И. Френкель, Phys. Rev. 54, 647 (1938).
35. K. W. Böer and U. Kümmel, Z. Naturforsch. A9, 177 (1954).
36. K. W. Böer and U. Kümmel, Ann. d. Phys. 16, 181 (1955).
37. K. W. Böer and U. Kümmel, Z. Naturforsch. A9, 267 (1954).
38. K. W. Böer and U. Kümmel, Ann. d. Phys. 14, 341 (1954).
39. H. Gutjahr and E. Gutsche, Z. Naturforsch. A10, 342 (1955).
40. R. W. Smith and A. Rose, Phys. Rev. 97, 531 (1955).
41. R. W. Smith, Phys. Rev. 97, 1525 (1955).
42. B. Gudden and R. Pohl, Z. Phys. 2, 192 (1920).
43. G. Destriau, Philos. Mag. 28, 774 (1947).
44. P. Zalm, G. Diemer and H. A. Klasens, Philips Res. Repts. 9, 81 (1954).
45. H. Kallman and P. Mark, Phys. Rev. 105, 1445 (1957).
46. A. von Hippel, Phys. Rev. 54, 1096 (1938).
47. R. W. Crowe, A. H. Sharbaugh and J. K. Bragg, Phys. Rev. 86, 641 (1952).
48. K. J. Keller, Phys. Rev. 86, 804 (1952).
49. K. J. Keller, Physica 17, 511 (1951).
50. R. Cooper and D. T. Grossart, Proc. Phys. Soc. B66, 716 (1953).
51. R. Cooper and A. A. Wallace, Proc. Phys. Soc. B66, 1113 (1953).
52. A. von Hippel, E. P. Gross, J. G. Jelatis and M. Geller, Phys. Rev. 91, 568 (1953).
53. M. Geller, Phys. Rev. 101, 1685 (1956).
54. D. A. Powers and T. Suita, J. Appl. Phys. 26, 1244 (1955).
55. S. I. Reynolds, J. Appl. Phys. 27, 728 (1956).
56. F. Llewellyn-Jones and C. G. Morgan, Proc. Roy. Soc. A218, 88 (1953).
57. T. J. Lewis, Proc. Phys. Soc. B68, 504 (1955).
58. L. Malter, Phys. Rev. 50, 48 (1946).
59. См. K. G. McKay, Advances in Electronics, vol. 1, Secondary Electron Emission, Academic Press, New York, 1949.
60. Д. В. Зернов и Б. С. Кульварская, ЖТФ 17, 309 (1947).
61. Discussion on Exoelectrons, Acta Phys. Austr. 10, 313 et seq. (1957).
62. L. Huguenin and J. G. Valat, J. Phys. 17, 965 (1956).
63. G. Destriau, Compt. rend. 209, 36 (1939).
64. G. Destriau, Trans. Farad. Soc. 25, 227 (1939).
65. P. Zalm, Philips Res. Repts. 11, 353 (1956).
66. P. Zalm, Philips Res. Repts. 11, 417 (1956).
67. P. Zalm, G. Diemer and H. A. Klasens, Philips Res. Repts. 10, 205 (1955).
68. G. F. Alfrey and J. B. Taylor, Proc. Phys. Soc. B68, 775 (1955).
69. W. W. Piper and F. E. Williams, Brit. J. Appl. Phys. 6, Supplement No 4, 39 (1955).
70. R. Goffaux, J. Phys. 17, 763 (1956).
71. E. Nagy, J. Phys. 17, 773 (1956).
72. D. L. Dexter, Phys. Rev. 93, 985 (1953).
73. A. H. Wilson, Proc. Roy. Soc. A136, 487 (1932).
74. L. Nordheim, Z. Phys. 75, 434 (1932).
75. И. Я. Френкель, Phys. Rev. 36, 1604 (1930).
76. Б. И. Давыдов, ЖТФ 5, 87 (1938).
77. Н. К. Henisch, Rectifying Semiconductor Contacts, Chapt. 7, Clarendon, Oxford, 1957 (см. перевод первого изд.: Г. Хениш, Полупроводниковые выпрямители, М., ИЛ, 1951).

78. C. C. Dilworth, Proc. Phys. Soc. **60**, 315 (1948).
 79. A. G. Chynoweth and K. G. McKay, Phys. Rev. **106**, 418 (1957).
 80. M. Tomono, J. Phys. Soc. Japan **8**, 477 (1953).
 81. J. H. Simpson and H. L. Armstrong, J. Appl. Phys. **24**, 25 (1953).
 82. И. К. Пожела, ЖТФ **26**, 277 (1956).
 83. R. W. Sillars, Proc. Phys. Soc. **B68**, 881 (1955).
 84. R. Stratton, Proc. Phys. Soc. **B69**, 491 (1956).
 85. K. G. McKay and K. B. McAfee, Phys. Rev. **91**, 1079 (1953).
 86. K. G. McKay, Phys. Rev. **94**, 877 (1954).
 87. K. B. McAfee and G. L. Pearson, Phys. Rev. **87**, 190 (1952).
 88. G. L. Pearson and P. W. Foy, Phys. Rev. **87**, 190 (1952).
 89. R. D. Knott, I. D. Colson and M. R. P. Young, Proc. Phys. Soc. **B68**, 182 (1955).
 90. A. G. Chynoweth and K. G. McKay, Phys. Rev. **102**, 369 (1956).
 91. L. Esaki, Phys. Rev. **109**, 603 (1958).
 92. Неопубликованные работы.
 93. A. G. Chynoweth and K. G. McKay, Phys. Rev. **108**, 29 (1957).
 94. G. G. Wiles, Philos. Mag. **46**, 363 (1955).
 95. E. M. Pell, J. Appl. Phys. **28**, 459 (1957).
 96. E. M. Pell, J. Appl. Phys. **26**, 658 (1955).
 97. C. T. Sah Ray, R. N. Noyce and W. Shockley, Proc. Inst. Rad. Engng. **45**, 1228 (1957).
 98. A. G. Chynoweth and G. L. Pearson, J. Appl. Phys. **29**, 1103 (1958).
 99. D. Curie, Progress in Semiconductors. vol. 2, Heywood, London, Wiley, New York, 1957.
-