

ИЗ ТЕКУЩЕЙ ЛИТЕРАТУРЫ

539.2.211:537.533.2

ЭКЗОЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Р. И. Минц, И. И. Мильман, В. И. Крюк

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|-----|
| 1. Введение. Понятие экзоэмиссии. Структурная чувствительность эффекта | 749 |
| а) Пластическая деформация (750). б) Фазовые превращения (751). в) Диффузия (751). г) Радиационные нарушения (752). д) Химические и сорбционные процессы (752). | |
| 2. Приборы и методы регистрации параметров ЭЭЭ | 752 |
| а) Регистрация счетчиком Гейгера — Мюллера (753). б) Детектирование вторично-эмиссионными приборами (753). в) Локальные методы регистрации ЭЭЭ (753). г) Измерение энергии электронов (754). | |
| 3. Физическая природа экзоэлектронной эмиссии | 754 |
| а) Термоактивационный механизм (754). б) Модель электрически заряженной микрощели (755). в) Вакансийно-диффузионный механизм эмиссии (755). г) Оже-механизм экзоэлектронной эмиссии (755). д) Люминесцентная модель эмиссии (756). е) «Автоэмиссионный» механизм (756). | |
| 4. Экзоэлектронная эмиссия элементарных полупроводников | 757 |
| а) Общие замечания (757). б) Эмиссионные центры (758). в) Кинетика эмиссии (760). | |
| 5. Экзоэлектронная эмиссия полупроводниковых соединений | 761 |
| 6. Заключение | 763 |
| Цитированная литература | 764 |

1. ВВЕДЕНИЕ. ПОНЯТИЕ ЭКЗОЭМИССИИ. СТРУКТУРНАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ЭФФЕКТА

Экзоэлектронная эмиссия (ЭЭЭ) представляет собой своеобразный и высокоочувствительный поверхностный эффект. Этими обстоятельствами определяется эволюция взглядов на экзоэмиссию, сопровождающая развитие экспериментальных работ. Как отметил сопредседатель Международного симпозиума по ЭЭЭ в Брауншвейге (1970 г.) Шарманин, «сначала эффект вызывал удивление, позднее на него смотрели как на нежелательный возмущающий фактор, сейчас экзоэлектронная эмиссия развивается как самостоятельная область физики»¹.

ЭЭЭ известна со времен первых исследований радиоактивности. В 1897 г. Рассел², повторяя опыты Беккереля по действию радиоактивных веществ на фотопластинки, отметил, что механическая обработка фольги цинка приводит к потемнению эмульсии. Кюри³ наблюдал в 1899 г., как он считал, затухающую радиоактивность материалов, находящихся вблизи солей радия. Танака⁴, изучая превращения в алюминиевой фольге, при бомбардировке электронами 300 кэв обнаружил эмиссию электронов малой энергии, установив, что эти электроны испускаются не атомными ядрами. В работах^{5, 6} наблюдалась повышенная эмиссионная

активность (темновой фон) счетчиков Гейгера — Мюллера, внутренняя поверхность которых обрабатывалась шлифованием.

Впервые систематическое исследование явления осуществлено Крамером^{7,8}, им же введена принятая в настоящее время терминология.

Экзоэлектронной эмиссией (эффектом Крамера) названа низкотемпературная эмиссия электронов с поверхности твердого тела, возникающая в результате разнообразных внешних воздействий: ионизирующего излучения, пластической деформации, механической и термической обработки, окисления, адсорбции и др., которые могут рассматриваться как предварительное возбуждение эмиттера.

После прекращения возбуждения эмиссия наблюдается при дополнительном воздействии — стимуляции (электромагнитные и электрические поля, температура). Обычно регистрируется термостимулированная экзоэлектронная эмиссия (ТСЭЭ) или оптически стимулированная экзоэлектронная эмиссия (ОСЭЭ).

Отличительной особенностью ЭЭЭ по сравнению с «классическими» видами электронного излучения является то, что при ЭЭЭ происходит значительно меньший перенос энергии. Практически ЭЭЭ реализуется при стимулирующих воздействиях, энергия которых ниже пороговой: термостимулированная экзоэмиссия наблюдается в «доричардсоновском» температурном интервале — $150^\circ \div 500^\circ \text{C}$, при оптической стимуляции используется длинноволновое излучение, не вызывающее нормального фотоэффекта. Величина экзоэмиссионного тока весьма мала (от 10^{-13} до 10^{-19} A), причем в предельном случае могут регистрироваться отдельные электроны; энергия экзоэлектронов, как правило, не превышает нескольких электрон-вольт^{9,10}. В экзоэлектронном излучении значителен энергетический вклад релаксации возбужденного состояния эмиттера. Следствием этого является также нестационарность ЭЭЭ по сравнению с процессами обычной фото- или термоэмиссии. Последнее обстоятельство позволяет в первом приближении производить сопоставление кинетических закономерностей ЭЭЭ с кинетикой фосфоресценции и термoluminesценцией¹¹⁻¹³. Подобный формализованный подход не учитывает влияния работы выхода, образования экстонов, таммовских уровней и других возбужденных состояний, но, несмотря на это, дает возможность приблизенно оценивать параметры ТСЭЭ.

ЭЭЭ сопровождает разнообразные физические процессы, протекающие в металлах, полупроводниках и диэлектриках. При этом обнаруживается ее высокая структурная чувствительность и, в частности, взаимосвязь с дефектностью поверхностных и приповерхностных слоев материала (глубина слоя, эмиттирующего экзоэлектроны, обычно оценивается в $10^3 \div 10^4 \text{ \AA}$).

а) П л а с т и чес к а я д е ф о р м а ц и я

Чувствительность ЭЭЭ к структурным изменениям, сопровождающим пластическую деформацию, может быть проиллюстрирована сопоставлением кинетики термостимулированной люминесценции ТСЛ и ТСЭЭ на материалах, обнаруживающих оба эффекта. Было установлено, что для кристалла NaCl, рентгенизированного при комнатной температуре и содержащего точечные дефекты решетки (F -центры), температурное положение некоторых максимумов ТСЭЭ и ТСЛ совпадают (рис. 1). При пластической деформации индуцируются дислокации и возникают широкие R' -пика как в ТСЭЭ, так и в ТСЛ, отсутствующие в недеформированных кристаллах (рис. 2). Пластическая деформация приводит к появлению дополнительного максимума на ТСЭЭ-зависимости, отсутствующего

в ТСЭЭ, что свидетельствует о высокой структурной чувствительности ТСЭЭ.

При исследовании пластической деформации металлов¹⁵ обнаруживается корреляция хода эмиссионных кривых с динамикой дефектов

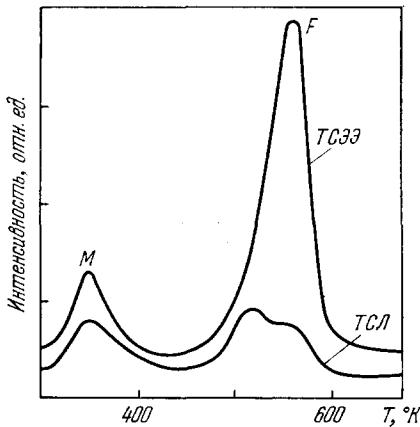


Рис. 1. ТСЭЭ и ТСЛ недеформированного NaCl , облученного рентгеновскими лучами¹⁴.

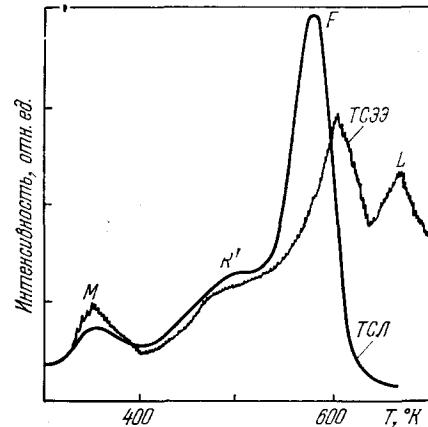


Рис. 2. ТСЭЭ и ТСЛ пластически деформированного NaCl , облученного рентгеновскими лучами¹⁴.

при возврате и рекристаллизации. В последнее время получены данные о связи параметров ЭЭЭ с поведением дефектов при сверхпластичном течении металла¹⁶.

б) Фазовые превращения

Эмиссия электронов может сопровождать изменения агрегатного состояния вещества, а также фазовые переходы в твердом состоянии. Впервые это обнаружил Крамер при охлаждении сплава Вуда и при изучении фазового превращения хрома и никеля. Индикация структурного состояния твердого тела методом эмиссии электронов использовалась для построения диаграмм состояния свинец — олово¹⁷ и алюминий — цинк¹⁸. В работе¹⁹ обнаружено возникновение экзоэлектронов при фазовых превращениях в сегнетоэлектриках, в работе²⁰ — при фазовых превращениях в уране.

Фазовые превращения второго рода идентифицировались по эмиссионной реакции при нагреве никелевого образца²¹. Максимум ТСЭЭ при $227-247^\circ\text{C}$ ставится в соответствие переходу NiO из антиферромагнитного состояния в парамагнитное. Следующий ТСЭЭ максимум при 357°C соответствует переходу ферромагнитного состояния никеля в парамагнитное (точка Кюри).

в) Диффузия

Экзоэмиссионное излучение использовалось как метод наблюдения за диффузионными процессами миграции точечных дефектов (прежде всего вакансий), создаваемых закалкой^{22,23}, пластической деформацией^{24,25}, ионизирующим излучением^{26,27}. В частности, в работе²⁵ показано, что момент выхода вакансий к поверхности образца сопровождается началом экзоэмиссии. В работе²⁸ эмиссия инициировалась движением дислокаций при ультразвуковом возбуждении.

г) Радиационные нарушения

Чувствительность ЭЭЭ к радиационным нарушениям обнаружена при самых разнообразных воздействиях (γ -облучение, бомбардировка электронами, α -частицами, протонами и т. д.) в широком диапазоне энергий излучения (от нескольких кэВ до десятков МэВ^{29,30}). Основное количество исследований выполнено на ионных кристаллах, полупроводниках и диэлектриках. Практически во всех случаях наблюдается

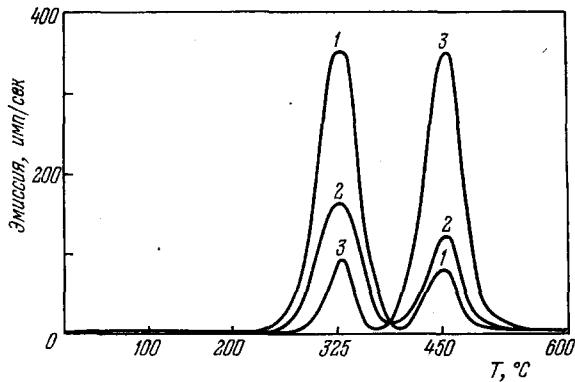


Рис. 3. γ -чувствительность ТСЭЭ характеристик ВеО в зависимости от плотности потока предварительного облучения дейtronами³⁰.

Частии/см²: $7 \cdot 10^{11}$ (1), $1 \cdot 10^{13}$ (2) и $2 \cdot 10^{15}$ (3).

дного тела при химических реакциях и сорбционных процессах. Характеристики эмиссии зависят от условий окисления, адсорбции, хемосорбции [33-36].

Структурная чувствительность экзоэмиссионного эффекта в различных условиях стимулировала значительное количество экспериментальных работ, посвященных этому явлению. К настоящему моменту состоялось 4 Международных симпозиума (Австрия 1956, ЧССР 1967, ФРГ 1970, ЧССР 1973), выпущен ряд тематических сборников³⁷⁻³⁹.

2. ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ РЕГИСТРАЦИИ ПАРАМЕТРОВ ЭЭЗ

В настоящее время определились две группы измерения интенсивности ЭЭЭ: интегральное измерение эмиссионного тока со всей поверхности исследуемого объекта и локальное измерение, дающее в пределах разрешения распределение эмиссионной активности по поверхности, ее изображение в ЭЭЭ контрасте.

Оба метода измерения могут осуществляться в вакууме, на воздухе и других газовых средах. Общим для них является необходимость измерения эмиссионных токов в широком диапазоне значений от 10^{-11} до 10^{-18} А. Величина тока от 10^{-15} до 10^{-19} А выходит за пределы возможностей надежной регистрации обычными радиотехническими методами усиления, равными 10^{-14} А для постоянного тока. Таким образом, исходя из значений величины тока эзоэлектронной эмиссии, детектирование электронов следует производить методами ядерной физики или специальными электронными устройствами.

Однако методы ядерной физики без принятия дополнительных мер не могут быть использованы для детектирования экзоэлектронов, так как, обладая в большинстве случаев максимальной энергией от 1 до

д) Химические
и сорбционные
процессы

Эмиссия электронов сопровождает изменение состояния поверхности твер-

100 эв, они не приводят к ионизационному эффекту в веществе детектора ядерного излучения. Отмеченные выше особенности определяют импульсный режим работы детектора (режим счета отдельных электронов, низкий уровень его собственных шумов, достаточно малое мертвое время).

а) Регистрация счетчиком Гейгера — Мюллера

В ядерной физике для регистрации мягких β -частиц радиоактивный источник вводится внутрь счетчика в виде тонкого слоя на боковую или торцевую стенку. По этому принципу осуществляется детектирование экзоэлектронной эмиссии открытыми счетчиками Гейгера — Мюллера, работающими в атмосфере воздуха или специального газового наполнения. Обладая достаточным коэффициентом усиления для регистрации ЭЭЭ, простотой конструкции и эксплуатации, открытые счетчики имеют ряд принципиальных недостатков. Основной из них — наличие обратной связи между процессом регистрации электрона — газовым разрядом, и воздействие этого разряда на поверхность исследуемого объекта, а также зависимость состояния поверхности и параметров счетчика от трудноконтролируемых параметров внешней среды: давления, состава, влажности и т. д. Несмотря на указанные недостатки, открытые счетчики нашли широкое применение, и накопленный к настоящему времени экспериментальный материал по ЭЭЭ получен в основном при использовании их в качестве детекторов экзоэлектронов. В случае высокой интенсивности эмиссии электронов возможно применение электрометров без ионизационных камер в качестве индикаторов эмиссионного тока.

б) Детектирование вторично-эмиссионными приборами

Для регистрации экзоэлектронной эмиссии нашли применение сравнительно новые типы приемников медленных электронов, представляющие электронно-оптическую систему со вторично-эмиссионным усилением электронного потока. К этим типам приборов относится вторичный электронный умножитель (ВЭУ), полупроводниковый электронный умножитель (ПЭУ), канальный электронный умножитель (КЭУ). Преимущества применения детекторов этого типа по сравнению с рассмотренными выше заключаются в следующем:

- 1) высокая эффективность регистрации, достигающая 60% за счет отсутствия поглощения электронов в промежутке образец — вход детектора;
- 2) чувствительность приборов позволяет регистрировать токи, начиная с 10^{-19} А при собственном фоне, равном 0,1 электрон/сек;
- 3) работа рассматриваемых детекторов возможна только в условиях высокого и сверхвысокого вакуума, что совпадает с задачей эксперимента по исключению трудноконтролируемых параметров внешней среды;
- 4) как правило, вторично-эмиссионные свойства детекторов сохраняются при периодическом контакте с атмосферой довольно длительное время.

в) Локальные методы регистрации ЭЭЭ

Локальные методы регистрации ЭЭЭ, получение изображения поверхности в экзоэлектронном контрасте являются новым средством изучения поверхности твердого тела, установления природы эмиссионных центров. Четкое и увеличенное изображение распределения интенсивности ЭЭЭ

в функции координат поверхности объекта получено авторами ⁴⁰⁻⁴³. Основой метода ^{40, 43} является сканирование поверхности исследуемого объекта сфокусированным световым зондом. Детектирование сигналов эмиссии производится только от тех участков поверхности, на которых в данный момент находится пятно зонда. Синхронизация движения луча в электронно-лучевой трубке индикаторного устройства с движением сканирующего светового зонда при соответствующей модуляции сигналами с детектора экзоэлектронов позволяет получить на экране изображение поверхности объекта в эмиссионном контрасте, распределение интенсивности эмиссии по поверхности. ЭЭЭ-визуализация по методу ^{40, 43} требует точной синхронизации движения сканирующего и воспроизводящего лучей, так как информация передается последовательно от точки к точке. Необходимость синхронизации отпадает вообще при принципиально ином способе получения изображения — всего одновременно. В основу метода положен принцип действия недавно разработанных канальных электронно-оптических преобразователей. Основным узлом данных устройств является блок из параллельных полых каналов, каждый из которых является КЭУ ⁴¹. Выходной ток канала возбуждает люминесцирующий экран и является одним элементом изображения.

г) Измерение энергии электронов

Важнейшей характеристикой любого вида излучений, помимо интенсивности, является энергия эмиттированных частиц. Энергетические параметры экзоэлектронов содержат информацию об электронных явлениях в процессе взаимодействия твердого тела с внешней средой. Экспериментальные методы энергетического анализа больших (по сравнению с током ЭЭЭ) потоков электронов обычно 10^{-7} А отработаны достаточно хорошо. Для измерения энергии электронов до сотен электрон-вольт применяются электростатические и электромагнитные анализаторы, описанные в работах ^{44, 45}. На выходе этих анализирующих устройств получают непосредственное распределение электронов соответственно по энергиям или скоростям. Для измерения энергий экзоэлектронов, при малой плотности электронного потока, также используются электростатические и электромагнитные анализаторы ⁴⁶. В этом случае регистрация прошедших анализаторные системы электронов осуществляется наиболее подходящим из рассмотренных выше детекторов.

3. ФИЗИЧЕСКАЯ ПРИРОДА ЭКЗОЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ

При интерпретации сущности экзоэмиссионного излучения основное внимание уделяется выяснению природы поверхностных эмиссионных центров и реакциям в твердых телах, в результате которых могут сложиться условия (дополнительно к созданным извне), способствующие эмиссии электронов.

а) Термоактивационный механизм

Исторически это первая гипотеза, предложенная Крамером для объяснения эмиссии с поверхности механически обработанных металлов и при фазовых переходах. Крамер считал, что электрон покидает твердое тело за счет энергии экзотермических превращений, которая либо непосредственно вызывает эмиссию электронов, либо переходит сначала в тепловую энергию. Термин «экзоэлектронная эмиссия» введен Крамером именно на основании этого механизма.

б) Модель электрически заряженной микрощели

Основана на данных по периодическому изменению работы выхода электрона по мере наращивания окисных слоев на металлических поверхностях⁴⁷. Деформация вызывает появление трещин в окисном слое, стенки которых электрически заряжены. Сильно разрушенный слой у основания трещин действует как источник электронной эмиссии, так как обладает пониженной работой выхода.

в) Вакансационно-диффузионный механизм эмиссии

Механизм предложен для объяснения эмиссии, наблюдаемой при деформации металлических поверхностей. При деформации объекта создаются вакансы, которые могут диффундировать к поверхности и аннигилировать с выделением энергии E_v . Суммарная энергия вакансии и стимулирующего воздействия становится достаточной для преодоления работы выхода:

$$E_v + h\nu > \Phi,$$

где $h\nu$ — энергия стимулирующего воздействия, Φ — работа выхода электрона.

Образование и диффузия вакансий считаются основными процессами во время и после пластической деформации.

Для уточнения механизмов эмиссии с учетом адсорбционно-окислительных процессов предложена компромиссная гипотеза, по которой вакансы диффундируют к поверхности и, достигнув ее, становятся центрами адсорбции или окисления. Другой подход к решению вопроса о взаимосвязи экзоэлектронной эмиссии и деформационных дефектов приводится в работе⁴⁸. Деформация поверхностных слоев металлов приводит к изменению работы выхода электрона. После деформации со временем происходят упорядочение кристаллической решетки металла, диффузии к поверхности и аннигиляция вакансий. Работа выхода восстанавливается до прежнего уровня, что отражается в затухании эмиссии.

г) Оже-механизм экзоэлектронной эмиссии

По данным работ^{33, 49, 50} одним из механизмов ТСЭЭ и ОСЭЭ является оже-процесс.

«Оже-электрон» может принимать участие в экзоэлектронной эмиссии, если выполняется условие⁴⁹:

$$E_{\text{кип}} = E_g - E_1 - E_2 - \chi > 0,$$

где E_g — ширина запрещенной зоны, χ — электронное средство, E_1 и E_2 — энергии рекомбинируемых и эмиттированных электронов.

Вероятность безызлучательного перехода пропорциональна $T^{-1/2}$ и R^{-6} (T — абсолютная температура, R — расстояние между ближайшими центрами).

Теоретическое обоснование оже-механизма эмиссии электронов из полупроводников и диэлектриков дано Толпиго с соавторами в работе⁴⁹. Многие особенности экзоэлектронной эмиссии объясняются, следуя представлениям авторов гипотезы.

д) Люминесцентная модель эмиссии

Механизм разработан на основании некоторого сходства процессов люминесценции и экзоэлектронной эмиссии (рис. 4). Для этих явлений одинаково необходима предварительная активация, оба они затухают

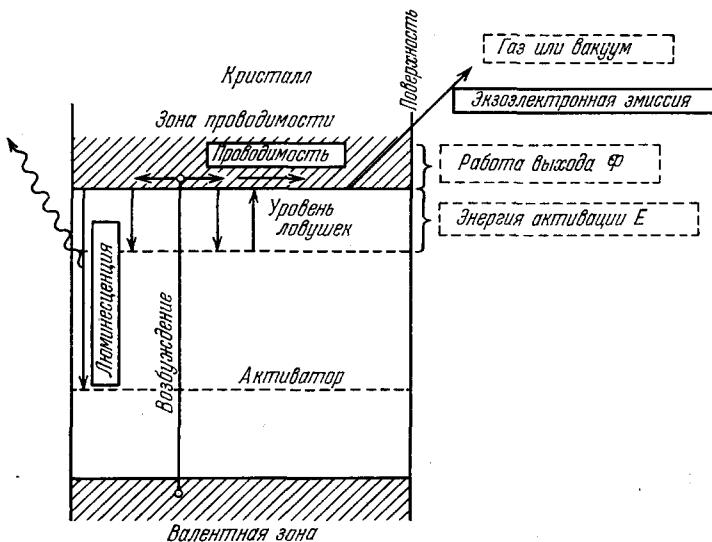


Рис. 4. Упрощенная зонная модель процессов ТСЭЭ, ТСЛ при оптической и термической стимуляции²⁹.

во времени. Процессы можно стимулировать нагревом, либо электромагнитным излучением оптического диапазона. В настоящее время общность центров захвата, ответственных за люминесценцию и экзоэлектронную эмиссию, подвергает сомнению. Тем не менее необходимым условием для возбуждения экзоэлектронной эмиссии является фотохимическое окрашивание кристаллов, например, рентгеновским или ультрафиолетовым излучением. В ряде работ⁵¹⁻⁵³ установлено, что центрами экзоэлектронной эмиссии в ионных кристаллах являются объемные центры окраски в приповерхностных слоях. В этой связи особое значение придается F -центрам и зависимости их энергетических состояний от концентрации дислокаций. С увеличением плотности дислокаций возрастает концентрация F -центров и, как следствие, появляются новые экзоэмиссионные максимумы, растет их интенсивность. Особенности эмиссионных свойств кристаллов, обусловленные электрическим рельефом, возникающим на ступеньках выхода дислокации на поверхность, установлены по смещению ТСЭЭ спектров LiF, в зависимости от присутствия в нем краевых или винтовых дислокаций⁵². В случае избытка краевых дислокаций (10^8 см^{-2}) спектр сдвигается в сторону более низких температур по сравнению со спектром кристалла, содержащего избыток (10^7 см^{-2}) винтовых дислокаций. Аналогичное влияние на эмиссионные свойства может оказывать атмосфера заряженных вакансий⁵⁴.

е) «Автэмиссионный» механизм

Этот механизм относится прежде всего к ТСЭЭ с широэлектрических материалов, например, LiNbO_3 . Изменение самопроизвольной поляризации в этом материале только на один процент под действием температуры приводит к появлению электрического поля напряженностью

в $8 \cdot 10^6$ в/см, перпендикулярного к поверхности, достаточного для холодной эмиссии⁵⁵. Значение энергии эмиттируемых при этом электронов, равное нескольким килоэлектрон-вольтам, позволяет считать данный механизм правильным. Регистрация электронов с энергиями до 120 кэВ при механической обработке кристаллов LiF и NaF может быть объяснена также на основе модели поверхностного заряжения кристалла⁵⁶.

Высокие энергии электронов объясняются изгибом зон и электрическими полями на поверхности эмиттирующего тела. Эта ситуация может проявиться также при бомбардировке поверхности диэлектрика заряженными частицами, в частности, электронами. Если режимы облучения поддерживаются таким образом, что коэффициент вторичной эмиссии $\sigma > 1$, то поверхность диэлектрика заряжается положительно. Первичные электроны в конце пробега теряют всю энергию, локализуясь в ловушечных центрах и образуя отрицательный пространственный заряд. Таким образом, возникает сильное электрическое поле. Электроны, возбуждающиеся в зону проводимости, ускоряются по направлению к поверхности. Так как ускорение может значительно превышать замедление процессами рассеяния, электроны эмиттируют с относительно большой кинетической энергией, не чувствуя электронного сродства. Модель подтверждается экспериментально измеренными значениями энергии электронов до 90 эВ, после бомбардировки слоев SiO₂ электронами⁵⁷.

Ни одна из имеющихся гипотез и кинетических теорий в настоящее время не в состоянии самостоятельно описать многочисленные ситуации проявления ЭЭЭ, концепция структурной чувствительности является основополагающей при развитии дальнейших представлений о физической природе эффекта. В этом плане не составляют исключения и экспериментальные данные по эмиссии из элементарных полупроводников и полупроводников соединений.

4. ЭКЗОЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

а) О б щ и е з а м е ч а н и я

Согласно классификации, данной в обзоре Кяэмбре⁵⁸, все неметаллические экзоэлектронные эмиттеры можно разделить на две группы.

В первую группу входят вещества с относительно широкой запрещенной зоной E_g и малым электронным сродством χ — главным образом, ионные кристаллы типа щелочных галоидов. Большинство исследований выполнено на этих материалах, причем отмечается параллелизм между ТСЭЭ и ТСЛ: возбуждение создает в объеме или вблизи поверхности кристалла определенные локальные центры (типа центров окраски), эмиссия электронов с которых требует значительно меньше энергии, чем с уровней невозбужденного кристалла. Это дает основание сопоставлять оба процесса, хотя локальные центры эмиссии и люминесценции не всегда идентичны. Наиболее вероятным механизмом удаления электрона представляется оже-процесс, не исключается также возможность попадания электрона при термоионизации центров в зону проводимости с последующим выходом его из кристалла за счет термических флюктуаций, как при обычной термоэмиссии.

С этих позиций менее ясна картина для эмиттеров второй группы, характеризующихся малыми значениями E_g и большими величинами χ . Типичными представителями этой группы являются германий, кремний; сюда же относится большинство полупроводниковых соединений. В этих веществах уже при комнатной температуре концентрация электронов

проводимости высока и их ТСЭЭ препятствует поверхностный барьер. Высокотемпературные максимумы ТСЭЭ должны соответствовать глубоким уровням, либо совсем не помещающимся в узкую зону проводимости либо попадающих под уровень Ферми и, следовательно, заполняющихся без возбуждения.

Подобные трудности объяснения эффекта в рамках зонной модели послужили причиной того, что в ряде работ, посвященных экзоэмиссии полупроводников, основное внимание уделяется учету факторов, приводящих к изменению потенциального поверхностного барьера за счет внешней среды (сорбция, окисление). Поскольку сорбционно-окислительные процессы в значительной степени инициируются структурными дефектами поверхности, механизм эмиссии должен определяться конкретными условиями возбуждения эмиттера с точки зрения генерирования и активации дефектных образований.

Отмеченные особенности прослеживаются в результатах исследований ЭЭЭ элементарных полупроводников, в которых постановка эксперимента способствует выявлению роли структурных дефектов поверхности, либо развивающихся на ней окислительно-сорбционных процессов.

Большинство работ посвящено изучению эмиссии в режиме термостимуляции.

б) Э м и с с и о н н ы е ц е н т р ы

При всей сложности задачи выявления природы эмиссионной активности германия и кремния наиболее перспективным путем ее решения представляется использование относительно легко контролируемых видов возбуждения эмиттера, например, ионизирующих излучений.

Первые исследования ЭЭЭ германия и кремния были выполнены с использованием в качестве возбуждения рентгеновского излучения, электронной и ионной бомбардировки, бомбардировки α -частицами. Несмотря на то, что результаты этих, как, впрочем, и последующих, работ весьма трудно сопоставимы ввиду различия в условиях эксперимента (например, детектирование электронов проводилось газонаполненными счетчиками и вторично-электронными умножителями), можно утверждать, что удалось установить зависимость характеристик ЭЭЭ от вида возбуждения. Богун⁵⁹, Хапле и Гурже⁶⁰ после облучения рентгеном образцов германия получили максимумы ТСЭЭ вблизи 300° С. Более сложные температурные спектры эмиссии были обнаружены Зегером⁶¹ после бомбардировки германия *n*-типа медленными электронами; в этом случае эмиссия проявлялась уже при —150° С.

Теоретический и экспериментальный материал, посвященный изучению реальной поверхности полупроводников, дает основания для вывода о том, что в случае возбуждения поверхности облучением должна иметь место взаимосвязь между объемными и поверхностными состояниями.

Радиационные нарушения в германии и кремнии (вплоть до аморфизации поверхности монокристалла⁶²) создаются как при воздействии радиационных потоков, так и при ионной бомбардировке. По данным⁶³ для кремния, вне зависимости от вида облучения (нейтроны, протоны, электроны, рентген, ионная бомбардировка), радиационные нарушения, наблюдаемые вблизи поверхности, представляют собой только дефекты точечного типа. Это соответствует представлениям о структуре поверхности полупроводникового кристалла, развиваемых Литовченко⁶⁴ и Дистлером⁶⁵, согласно которым точечным дефектам отводится важная роль как активным центрам развития гетерогенных процессов. Точечные дефекты рассматриваются в качестве электрически активных образова-

ний, определяющих дефектную структуру оксидных слоев. Развитие окисления в свою очередь по-видимому, генерирует в полупроводнике дефекты, подобные дефектам, возникающим при облучении.

Таким образом, возбуждение поверхности германия и кремния радиационной обработкой создает взаимосвязанную систему точечных дефектов на поверхности полупроводника и в оксидной пленке, соответствующих различным центрам захвата электронов. Эмиссионному процессу способствует образование положительного заряда в окисле, сосредоточенного с точностью до 20 \AA вблизи границы $\text{Si} - \text{SiO}_2$ ⁶⁶. По мнению Шарманна¹, влияние кислорода на эмиссионную активность кремния не исключается даже фактом регистрации ТСЭЭ после электронной бомбардировки в вакууме 10^{-9} torr .

Роль зарядовых явлений подчеркивается в работах^{57, 67}, проводившихся с измерением энергии экзоэлектронов. При возбуждении ТСЭЭ с поверхности окисленного кремния медленными электронами (0,5—1,75 эв) энергия экзоэлектронов оказалась в пределах 15—85 эв при максимуме распределения вблизи 40 эв. По мнению авторов, уровень захвата формируются за счет структурных дефектов в окисле; при этом решающее значение приобретает возникающее при электронном обстреле в диэлектрическом слое SiO_2 ускоряющее поле, направленное в вакуум.

Можно предположить, что ответственные за ТСЭЭ возбужденные состояния во многих случаях локализованы не столько в окисле, сколько на границе полупроводника с оксидной фазой. Об этом свидетельствуют данные⁶⁸ по ТСЭЭ кремния *p*-типа, после термообработки при 900°C в различной газовой среде (водород, аргон и кислород; время обработки 30 минут). Оказалось, что термическая обработка приводит к ТСЭЭ при любом составе среды, причем возрастание эмиссионной активности наблюдается в последовательности от обработки в водороде к обработке в кислороде, а наибольшая интенсивность отмечена после удаления образовавшейся в окислительной среде пленки SiO_2 . В результате термообработки дефектность поверхности кремния повышается за счет образования термических дислокаций и точечных дефектов типа вакансия — трехвалентный кремний⁶⁹. Рост (более 20 \AA) окисной пленки затрудняет выход электрона в вакуум, в то время как обнажение травлением области сосредоточения пространственного заряда резко увеличивает число эмитированных электронов.

Наряду с радиационной обработкой одним из эффективных контролируемых способов возбуждения эмиттера является пластическая деформация.

В работе⁷⁰ исследовалась ТСЭЭ кремния *n*-типа, предварительно подвергнутого высокотемпературной (900°C) пластической деформации в вакууме 10^{-5} torr . Температурное положение максимума ТСЭЭ остается практически одинаковым при различных степенях деформации (рис. 5),

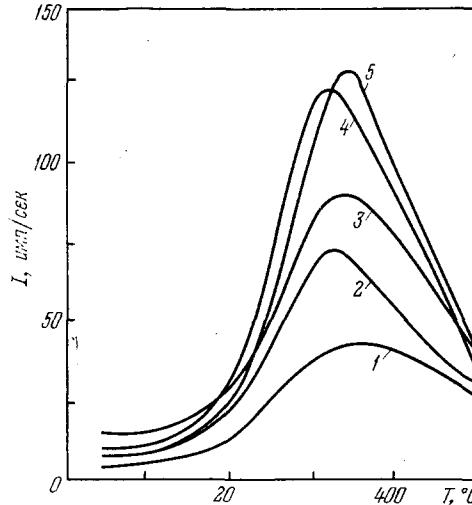


Рис. 5. ЭЭЭ с деформированным растяжением Si^{70} .

Степень деформации ϵ (%): 0 (1, исходный), 0,1 (2), 0,21 (3), 0,4 (4) и 1,14 (5).

свидетельствуя об однотипной природе центров эмиссии. Последними могут являться места выхода на поверхность дислокаций, создающих локальные уровни захвата. Это подтверждается найденной зависимостью количества эмиттируемых электронов от степени деформации, соответствующей аналогичной зависимости плотности дислокаций. Вывод работы⁷⁰ находится в соответствии с данными по влиянию дислокаций на эмиссионные свойства кремния, полученными при измерениях работы выхода⁷¹. Дислокационная структура деформированного в вакууме кремния и окисла на его поверхности, по-видимому, идентична, так как зарождающиеся на границе окисел-кристалл дислокации могут «пробиваться» окисные пленки толщиной до 2000 Å⁷².

Приведенные данные позволяют сделать вывод, что структурные дефекты поверхности германия и кремния являются определяющими в генезисе экзоэмиссионных центров, конкретные особенности которых обусловливаются как типом возбуждения, так и влиянием внешней среды.

в) Кинетика эмиссии

Общие закономерности изменения эмиссионного тока во времени (кривые спада при ОСЭЭ фиксированной частоты светового потока и «голов-кривые» при ТСЭЭ) для Ge и Si, по-видимому, остаются такими же, как в случае хорошо исследованных щелочных галоидов. В работах^{61, 73} показано, что при ОСЭЭ Si и Ge кривые спада формально могут быть описаны с использованием формул Нассенштейна⁷⁴, аналогичных уравнениям фосфоресценции. Нассенштейном рассмотрены четыре случая: 1) отдельные дискретные локальные уровни; 2) равномерное распределение локальных уровней; 3) распределение локальных уровней по экспоненциальному закону и 4) локализация уровней в узком интервале энергий. Несмотря

на то, что экспериментальные результаты наиболее удовлетворительно описываются уравнением для третьего случая, ограниченное количество данных не позволяет делать однозначных выводов о механизме «высвечивания» экзоэлектронов.

Кривые термостимулированной эмиссии германия и кремния обычно обрабатываются с помощью известных уравнений формальной кинетики термolumинесценции. Форма «голов-кривых» в принципе позволяет определить молекулярность процесса при условии достаточно четкого разделения эмиссионные максимумы

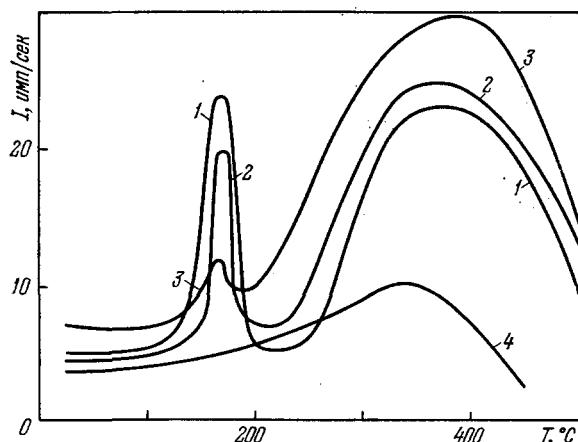


Рис. 6. ЭЭЭ с поверхности Si после первого (1), второго (2) и третьего (3) циклов облучение — отжиг⁷⁵. 4 — нагрев образца после одного цикла облучения — отжиг. Облучение [протонами энергией 600 кэВ, плотность потока $10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1}$].

ционных пиков. В большинстве случаев соответствуют мономолекулярным процессам, причем рассчитываемая по кинетическим уравнениям величина энергии активации E связывается с глубиной локализации центра захвата экзоэлектронов. Последнее, по-видимому, в достаточной мере оправдано лишь для низкотемператур-

ных пиков ТСЭЭ, обусловленных поверхностными уровнями захвата. Величины E , близкие к 0,6—1,1 эв, могут свидетельствовать о том, что в элементарный акт вылета электрона с уровней, соответствующих структурным нарушениям, входит диффузионный этап миграции точечных дефектов к поверхности. Такой вывод сделан, в частности, в работе ⁷⁵, поскольку температурные области эмиссии совпадают со стадиями отжига разупорядочений, вызываемых бомбардировкой протонами (рис. 6).

Одним из экспериментальных доказательств роли диффузии вакансий как лимитирующего этапа кинетики ЭЭЭ являются данные по облучению образцов *n*-Si протонами энергией 6,3 Мэв. ЭЭЭ регистрировалась из плоскости образца (толщина образца 400 мкм), противоположной облученной поверхности

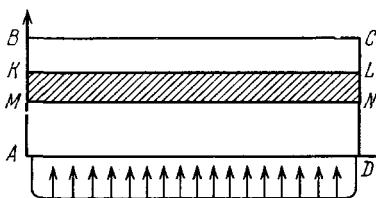


Рис. 7. Схема эксперимента по установлению связи ЭЭЭ с диффузионными процессами ⁷⁵. *ABCD* — образец кремния, *AD* — плоскость, облученная протонами; *BC* — плоскость, из которой регистрируется эмиссия; *KLMN* — зона радиационных нарушений; *AB* — толщина образца (400 мкм); *AM* — расстояние между зоной повреждений и плоскостью облучения (326 мкм); *BM* — расстояние между зоной повреждений и плоскостью измерения ЭЭЭ (74 мкм); *KM* — ширина зоны радиационного повреждения (1 мкм).

(рис. 7) в режиме изотермической выдержки. Результаты экспериментов (рис. 8) позволяют предположить, что изменение интенсивности эмиссии вызвано диффузией и аннигиляцией дефектов из зоны концентрации радиационных нарушений, находящейся на расстоянии 74 мкм от исследуемой поверхности. Полученное значение величины энергии активации оказалось равным величине энергии активации диффузии вакансий.

Вместе с тем данные по кинетике ТСЭЭ кремния и германия оставляют открытым вопрос создания адекватной модели механизма непосредственной передачи электрону энергии, необходимой для преодоления барьера.

5. ЭКЗОЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Экзоэмиссионные измерения поверхности соединений, которые в рамках зонной модели можно отнести к полупроводниковым, проводились для весьма ограниченного круга материалов.

По-видимому, одной из первых является работа Мюллера ⁷⁶, изучавшего возбужденную рентгеновским излучением ТСЭЭ закиси меди, полученных окислением медных образцов, а также слоя Cu_2O , отделенного от металла при быстром охлаждении. Эмиссионные максимумы (150 и 280° С), совпадающие для различных образцов, были объяснены отжигом нарушений кристаллической решетки, что подтверждалось рентгеноструктурным анализом.

В работах ^{77, 78} изучалась ФСЭЭ и ТСЭЭ сульфидов мышьяка, висмута и сурьмы. В этих исследованиях установлена зависимость интен-

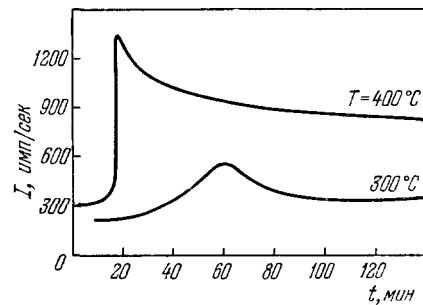


Рис. 8. Интенсивность ЭЭЭ в процессе изотермической выдержки при 400 и 300° С из облученного протонами (6,3 Мэв, 10^{11} част/см²) *n* Si⁷⁵.

сивности и характера ТСЭЭ от вида и дозы возбуждения, найдена корреляция между ТСЭЭ и электропроводностью кристаллов. По мнению авторов, существуют два центра захвата, ответственных за эмиссионный процесс — объемные, созданные дефектами решетки основного вещества, и поверхностные, генерируемые адсорбцией кислорода. Освобождение электронов с уровней первого типа приводит к увеличению термостимулированной проводимости и обуславливает появление некоторых пиков на кривых ТСЭЭ, тогда как термическая ионизация уровней второго типа вызывает лишь электронную эмиссию. Авторы

работ^{77, 78} считают, что параметры ФСЭЭ и ТСЭЭ определяются теми же самыми центрами.

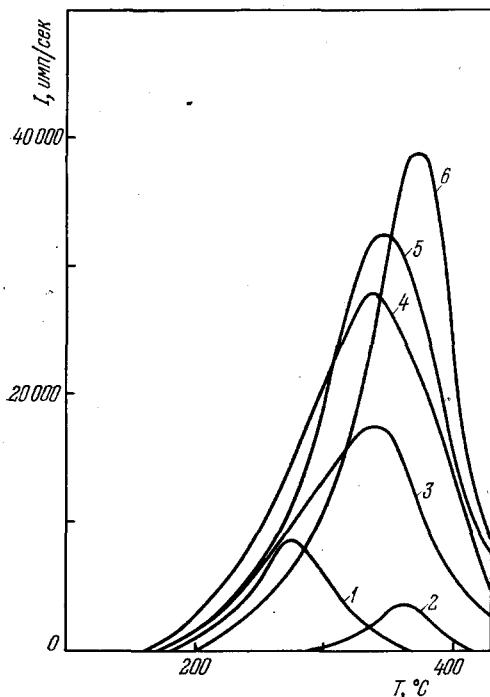
К противоположному выводу пришли Гросс и Глафке⁷⁹, изучавшие ТСЭЭ и ФСЭЭ пленок поликристаллического кадмия после бомбардировки медленными электронами (1,7 кэв). Характер затухания ФСЭЭ не зависел от нагрева образца, а пики ТСЭЭ не изменились в результате освещения. При одновременном же освещении и нагреве наблюдается аддитивное складывание кривых ФСЭЭ и ТСЭЭ.

Трактовка механизма эмиссии в работах⁷⁶⁻⁷⁸ в целом аналогична описанию эмиссии для ионных кристаллов.

Чувствительность ТСЭЭ сернистых соединений к низкоэнергетическому воздействию обнаружена также в работе⁸⁰, в которой поликристаллические пленки CdS бомбардировались электронами энергией 0,2—6,0 кэв. Данные работы⁸⁰ дают основание полагать, что в кривых ТСЭЭ находит отражение способность генерирования структурных дефектов под

Рис. 9. ЭЭЭ сульфида кадмия, облученного электронами с энергией (кэв): 2 (1), 0,8 (2), 4 (3), 4,5 (4), 3,5 (5) и 5 (6)⁷⁵.

действием низкоэнергетических излучений, например, катионных и анионных вакансий, обусловлено, по-видимому, ионизационным механизмом. Последующий за электронной бомбардировкой нагрев образцов (рис. 9) дает возможность протекания процессов радиационно-стимулированной диффузии продуктов деструкции CdS к поверхности⁸¹, причем диффузионный этап может являться определяющим в кинетике ТСЭЭ (величины энергий активации для всех максимумов ТСЭЭ равны 0,9 эв). Проведенный микрозданный рентгеновский анализ подтвердил, что для пленок, не подвергавшихся электронной радиации, обнаруживается равномерное распределение кадмия на поверхности, а после облучения отмечено появление областей с заметной химической неоднородностью компонентов, причем наблюдаемое превышение кадмия над стехиометрической доходит до 6—12 %. Найденный в работе⁸⁰ экстремальный характер зависимости максимумов эмиссии от энергии электронного облучения объясняется, по-видимому, наличием конкурирующих процессов: с одной стороны, с ростом энергии электронов увеличивается



их проникающая и ионизационная способность, с другой стороны, — увеличивается глубина возбужденного слоя и затрудняется выход электронов к поверхности образца. Оптимальное соотношение этих процессов достигается при энергии 4 кэВ, что согласно работе ⁸² определяет глубину эмиссионно-чувствительного слоя в 1500 Å.

В работе ⁸³ спектры ТСЭЭ снимались с поверхности арсенида галлия после обработки тлеющим разрядом в атмосфере аргона. Здесь также отмечается роль структурных дефектов кристаллической решетки, ответственных за высокотемпературный максимум (290—300° С).

Высокая чувствительность BeO к малым дозам и к низкоэнергетическим излучениям показана в ряде работ ^{29—32}. Уровни захвата эмиссионных электронов при этом связываются с вакансиями на поверхности оксида. В частности, ТСЭЭ-активность резко возрастает при импрегнировании в поверхность кремния. По мнению авторов, в пределах эмиттирующего слоя ион кремния может замещать ион Be²⁺ и действовать как электронная ловушка, ответственная за ТСЭЭ максимум при 325° С из-за дополнительного заряда Si⁴⁺ по отношению обычного положения в решетке Be²⁺. На возможность такого процесса указывает относительная близость размера иона бериллия (0,31 Å) и иона кремния (0,41 Å) и их геометрическая координация. Управление эмиссионными свойствами BeO путем введения в твердый раствор основного вещества активаторов в виде ионов различного заряда (B³⁺, Al³⁺, Li¹⁺, P⁵⁺), выбранных из условия близости ионных радиусов основного и легирующего веществ (для P⁵⁺, например, ионный радиус равен 0,34 Å), позволяет предположить достоверность данного механизма. Активация BeO литием, например, привела к повышению ТСЭЭ максимумов при 450 и 535° С в 50 и 20 раз соответственно.

Методом ЭПР авторы работы ⁸⁴ установили, что с ТСЭЭ окисла бериллия после облучения связывается два типа активаторов, один из которых определяет локализацию дырочных или электронных ловушек, другой — обеспечивает высвобождение электронов.

В то же время Петерсон и др. ⁸⁵ на основании измеренной после рентгеновского возбуждения BeO энергии эмиссионных электронов (1,5—10 эВ) считают, что ТСЭЭ с окислов нельзя объяснить с помощью обычных моделей, в том числе оже-процессом. Авторы ⁸⁵ связывают действие радиации с образованием электронов в воздухе вблизи поверхности образца. Проникая в образец, электроны термализуются в слое, образуя область отрицательного объемного заряда, что приводит к положительному заряжению поверхности.

Связь эмиссионных характеристик оксидных систем с поверхностным зарядом прослеживается в данных ⁸⁶. Сравнение ТСЭЭ стеклокерамики после облучения α -частицами и электронами 2,5 кэВ с результатами декорирования поверхности химическим осаждением CdS показывает, что концентрация активных электрических центров поверхности резко возрастает после радиации по сравнению с исходным образцом. Этот факт может быть связан также и непосредственно с образованием радиационных нарушений в приповерхностных слоях, создающих локальные участки неравновесного заряда.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование эффекта эмиссионной эмиссии как высокочувствительного метода изучения поверхности полупроводниковых материалов выдвигает ряд теоретических и экспериментальных задач.

Толкование физической природы ЭЭЭ в целом пока не вышло за рамки феноменологической стадии и настоятельно требует расширения теоре-

тических работ в этой области. Наиболее важным представляется решение задачи о наименее выясненном этапе ЭЭЭ — механизме выхода электрона из кристалла. Выяснению этого механизма должно способствовать дальнейшее развитие экспериментальных разработок с привлечением широкого круга полупроводниковых материалов в строго контролируемых условиях возбуждения и внешней среды.

Многофакторность экзоэмиссии, ее зависимость от параметров стимуляции, от типа дефектов поверхности и от энергии, локально выделяемой вблизи поверхности как вследствие внутренних (структурных) процессов, так и вследствие химического взаимодействия с внешней средой, выдвигает также задачу совершенствования методологии эксперимента. Функциональный подход к исследованию и практическому использованию экзоэлектронной эмиссии представляется весьма перспективным.

Необходимым является также сопоставление экзоэмиссии и безынерционных процессов электронного излучения с возбужденного эмиттера, в частности, ионно-электронной эмиссии.

Особенности метода ЭЭЭ обусловливают широкие возможности его использования в прикладных целях для неразрушающего контроля полупроводниковых материалов и изделий.

Например, в работе ⁸⁷ ТСЭЭ применена для оценки глубины нарушенного слоя кремния после операций механической обработки, в работе ⁸⁸ эффект ОСЭЭ использовался для контроля состояния поверхности пластин кремния после техно-химической обработки при производстве интегральных схем, в работе ⁸⁹ показана возможность входного экзоэмиссионного контроля монокристаллов германия.

Имеются интересные примеры эффективного использования ЭЭЭ в дозиметрии ионизирующих излучений и нейтронов ⁹⁰, оценки состояния поверхности фрагментов лунного грунта ⁹¹⁻⁹³.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова, Свердловск

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. A. Scharmann, in: Proc. of 3rd Intern. Symposium on Exoelectrons, PTB-Mitteilungen 80, 321 (1970).
2. W. Russel, Proc. Roy. Soc. 61, 424 (1897).
3. H. Curie, C.R.Ac. Sci. 129, 714 (1899).
4. M. Tahaka, Phys. Rev. 48, 916 (1935).
5. W. Christoph, Ann. d. Phys. 23, 747 (1935).
6. W. B. Lewis, W. E. Burcham, Proc. Cambr. Phys. Soc. 32, 503 (1936).
7. J. Kramer, Zs. Phys. 125, 739 (1949).
8. J. Kramer, ibid. 128, 538 (1950).
9. G. Bathow, Naturwissenschaften 45, 331 (1958).
10. D. Peterson, Phys. Stat. Sol. a14, K149 (1972).
11. J. Lepere, Zs. Naturforsch. 10a, 47 (1955).
12. А. И. Белкинд, Х. Ф. Кэмбрэ, Изв. АН СССР, сер. физ. 29, 466 (1965).
13. В. В. Антонов-Романовский, Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров, М., «Наука», 1966.
14. А. Войнин, в цит. в ¹ Трудах симпозиума.
15. R. Mintz, V. Kryuk, G. Rosenman, V. Melchishin, Phys. Stat. Sol. 11, K29 (1972).
16. В. Г. Резников, Г. И. Розенман, В. П. Мелехин, Р. И. Минц, Письма ЖЭТФ 17, 608 (1973).
17. F. Futschik, K. Githther, E. Schmidt, Zs. Phys. 148, 48 (1956).
18. Г. Н. Ростовцев, Труды УПИ, Свердловск, сб. 177, 42 (1969).
19. Б. С. Кортов, Р. И. Минц, ФТТ 9, 1848 (1967).
20. P. S. Sam, J. Appl. Phys. 36, 2596 (1965).
21. L. Bierhacki, T. Gorecki, B. Sujak, Acta Phys. Polon. 32, 193 (1967).
22. J. Ku, W. Pimbley, J. Appl. Phys. 30, 1639 (1959).

23. R. Cl a y t o g, F. C r a g g, F. B r o t z e n, *ibid.* 37, 149 (1966).
24. W. V o n V o s s, F. B r o t z e n, *ibid.* 30, 1639 (1959).
25. P. I. M i n c, B. C. K o r t o v, Izv. A N C C C P, ser. «M e t a l l y», № 2, 165 (1967).
26. A. S o s i n, L. R a c h e l, *Phys. Rev.* 130, 2283 (1963).
27. B. A. P a n t o l e e v, B. B. C h e r n e h o v s k i y, S. I. E r p t o v, *F T T* 16, 2154 (1974).
28. J. L a n g e h e c k e r, R. R a y, *J. Appl. Phys.* 35, 2588 (1964).
29. R. B. G a m m a g e, J. S. C h e k a, in: *Proc. of 4th Intern. Symposium on Exoelectrons and Dosimetry*, Liblice, 1973, p. 247.
30. K. W. C r a s e, K. B e c k e r, R. B. A m m a g e, *Parameters Affecting the Radiation-induced Thermally Stimulated Exoelectron Emission from BeO*, ORNL-TM-3572, 1-71 (1971).
31. K. B e c k e r, C h a n t a h a k o m, *Atompraxis*, Nr. 4, 1 (1970).
32. K. B e c k e r, J. S. C h e k a, K. C r a s e, in: *IAEA Symposium on New Developments in Physical and Biological Radiation Detectors*, Vienna, November, 1970, p. 2.
33. Z. G r u n b e r g, K. W r i g h t, *Proc. Roy. Soc.* 232, 423 (1955).
34. B. D. E v d o k i m o v, Yu. I. S e m o v, Экзоэлектронная эмиссия при трении, M., «Наука», 1973.
35. I. L. R o i x, L. J. A r p o v e c k i y, *Успехи химии* 28, 168 (1959).
36. I. B. K r y l o v a, Докт. диссертация, МГУ, 1974.
37. Экзоэлектронная эмиссия, под ред. Н. И. Кобозева, M., ИЛ, 1962.
38. Исследование поверхности конструкционных материалов методом экзоэлектронной эмиссии. Сб. № 177, под ред. Р. И. Мпица, В. С. Кортова и В. И. Крюка, Свердловск, Изд. УПИ, 1969.
39. Техника и методика измерения экзоэлектронной и акустической эмиссии. Сб. № 215, под ред. Р. И. Минца, В. С. Кортова и В. И. Крюка. Свердловск, Изд. УПИ, 1973.
40. C. C h r. V e e g m a n, *Mater. Sci. Eng.* 4, 329 (1969).
41. P. F. B r ä u h l i c h, *USA Patent* 3, 715, 583 (1973).
42. P. F. B r ä u h l i c h, цит. в ²⁹ сборнике, р. 30.
43. W. J. B a x t e r, *Vacuum* 22, 571 (1972).
44. C. I. P a v l o v, в кн. *Применение электронных пучков для измерений*, M., «Энергия», 1972, стр. 94.
45. I. M. B r o n i s t e i n, B. C. F r a y m a n, Вторичная электронная эмиссия. «Наука», M., 1969.
46. V. S. K o r t o v, R. J. M i n t z, J. E. M u a s n i k o v, Yu. A. S h e v c h e n k o, *Phys. Stat. Sol.* 2, 55 (1970).
47. W. S c h a a f f s, *Zs. angew. Phys.* 11, 220 (1959).
48. P. I. M i n c, B. C. K o r t o v, B. P. M e l e h i n, Izv. вузов, сер. «Физика», № 7, 37 (1970).
49. E. I. T o l p y g o, K. B. T o l p y g o, M. K. S h e i n k m a n, Izv. A N C C C P, сер. физ. 30, 1901 (1966).
50. V. B i c h e v i n, H. K ä ä m b r e, *Phys. Stat. Sol. a4*, K235 (1971).
51. A. P. K r a s n a y a, B. M. N o s e n k o, B. Я. Я s k o l k o, Izv. A N C C C P, сер. физ. 29 (1965).
52. Г. Г. K n a b, A. A. U r u s o v s k a y a, *F T T* 10, 641 (1968).
53. B. B i c h e v i n, X. F. K y a m b r e, Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭССР, Тарту, № 38 (1970).
54. A. B o r o b y e v, Механические и тепловые свойства щелочно-галоидных моно-кристаллов, M., «Высшая школа», 1968.
55. P. F. B r ä u h l i c h, цит. в ²⁹ сборнике, р. 30.
56. E. L i n k e, J. W o l l b r a h d t, *ibid.*, p. 75.
57. D r e n c k h a n, H. G r o s s, H. G l a e f e k e, *Phys. Stat. Sol. a21*, K51 (1970).
58. X. F. K y a m b r e, Тр. УПИ, Свердловск, сб. 177, 137 (1969).
59. A. B o h u n, *Chechosl. J. Phys.* 6, 197 (1956).
60. W. H a h l e, G. G o u r g e, *Phys. Blät.* 14, 499 (1958).
61. K. S e e g e r, *Acta Phys. Austr.* 10, 448 (1957).
62. I. A. A b r o j a n, M. A. E r e m e e v, N. N. P e t r o v, УФН 92, 105 (1967).
63. Э. Н. В о л о г д и н, Г. А. Ж у к о в а, В. Н. М о р д к о в и ч, *F T P* 6, 835 (1972).
64. B. Г. L i t o v c h e n k o, *ibid.*, стр. 802.
65. Г. I. D i s t l e r, Izv. A N C C C P, сер. физ. 36, 1846 (1972).
66. Ю. Ф. F e d o r o v i c h, Izv. ЛЭТИ 51, 5 (1963).
67. H. G l a e f e k e, N. J a k o w s k i, M. S c h m i d t, W. W i l d, цит. в ²⁹ сборнике, р. 114.
68. I. I. M i l y m a n, B. I. K r y k, Г. Л. C a g a l o v i c h, A. A. Ш e в p o v, Ю. Д. D e x t y r, Электрон. техн., сер. 8, вып. 12, 30, 132 (1974).
69. M. S c h m i d t, H. G l a e f e k e, цит. в ²⁹ сборнике, р. 122.

70. В. П. А л е х и н, С. С. Д рюни н, А. Г. Ж д а н о в и ч, В. И. К рю к, Р. И. М и н ц, И. И. М иль м а н, Физ.-хим. обр. матер., № 2, 132 (1972).
71. G. L a g o w s k i, Phys. Stat. Sol. 5, 555 (1964).
72. Ю. Л. Красулин, Взаимодействие металла с полупроводником и твердой фазе, М., «Наука», 1971.
73. В. И. К рю к, Р. И. М и н ц, В. С. К орто в, ФТП 8, 1627 (1966).
74. H. N a s s e n s t e i n, Zs. Naturforsch. 10a, 944 (1955).
75. A. Z d a n o v i c h, V. K r y u k, R. M i n t z, J. M i l l m a n, Phys. Stat. Sol. a8, K27 (1971).
- И. И. М иль м а н. Автореферат кандидатской диссертации, Пермь, 1975.
76. H. M ü l l e r, Acta Phys. Austr. 10, 474 (1957).
77. П. А. П иши н и с, В. В. К ед а в и ч у с, ФТП 1, 1055 (1967).
78. В. В. К ед а в и ч у с, П. А. П иши н и с, Лит. физ. сб. 12 (2), 289 (1972).
79. H. G r o s s, H. G l a e f e k e, Phys. Stat. Sol. a1 (2), K61 (1970).
80. И. И. М иль м а н, В. И. К рю к, Т. А. Д р о з д о в а, Ю. И. П ей с ах, Радиотехн. и электрон. 19, 654 (1974).
81. С. В. С та ро ду б ц е в, О. Р. Н ия з о в а, А. Е. К и в, Радиационные эффекты в сульфиде кадмия, Ташкент, Изд-во АН УзССР, 1963.
82. W. W i l d, M. S c h m i d t, H. G l a e f e k e, цит. в ²⁹ сборник, р. 118.
83. Д. М. М ам б ет о в, В. Ф. Р еснян ский, Тр. УПИ (Свердловск) 177, 123 (1969).
84. R. B. G a m m a g e, A. K. G a r r i s o n, цит. в ²⁹ сборник, р. 93.
85. D. D. P e t e r s o n, D. F. R e g u l l a, F. W a s h m a n n, ibid., p. 90.
86. Г. А. К и та е в, Р. И. М и н ц, В. И. К рю к, И. И. М иль м а н, Т. А. Д р о з д о в а, Ю. А. К оно п о в, Электрон. техн., сер. 8, вып. 12 (30), 125 (1974).
87. Р. И. М и н ц, В. С. К орто в, В. И. К рю к, А. И. Т атар ен к о в, И. А. П ет р уш к о в а, ФТП 1, 2 (1967).
88. И. Г. Б лин о в, Н. В. Г рев ц о в, А. Л. Г ри це нко, В. Н. Т и м о феев, Электрон. техн., сер. 3, вып. 6 (46), 102 (1973).
89. В. М. З а ботин и н, В. И. К рю к, И. И. М иль м а н, В. В. П авл ов, О. А. С мир н о в, ibid., сер. 8, вып. 6 (46), 115 (1973).
90. И. И. М иль м а н, Р. И. М и н ц, Л. Г. Д убиц к ий, Заруб. радиоэлектрон., № 1, 113 (1975).
91. Р. И. М и н ц, И. И. М иль м а н, В. И. К рю к, Л. С. Т арас о в, ДАН СССР 209, 586 (1973).
92. Р. И. М и н ц, И. И. М иль м а н, В. И. К рю к, Геохимия, № 5, 383 (1973).
93. R. B. G a m m a g e, K. B e c k e g, Earth and Planet. Sci. Lett. 12, 91 (1971).