

급냉응고된 비정질 실리콘 분말의 원자구조에 관한 연구

김 연 옥

계명대학교 공과대학 재료공학과

Characterization of Atomic Structure in Rapidly Solidified Amorphous Silicon

Yeon-Wook Kim

Department of Materials Science & Engineering, Keimyung University

초 록 Electrohydrodynamic Atomization 급냉응고장치를 이용하여 고순도 실리콘 미세분말을 제조하여 투과전자현미경으로 미세조직과 그 응고상을 조사한 결과 직경이 60nm 이하인 분말에서 비정질상이 발견되었다. 비정질 실리콘의 원자구조를 분석하기 위하여 비정질 분말에서 얻은 전자회절 데이터를 이용하여 radial distribution function을 계산하여 해석한 결과, 실리콘의 결정구조인 다이아몬드 입방격자에서 발견되는 기본적 정사면체 배열이 비정질 실리콘의 2번째 근접원자간 거리까지 유지됨을 알 수 있었으며 이로부터 비정질 실리콘이 단범위 규칙성을 갖는 tetrahedrally coordinated random network 원자배열로 이루어짐을 알았다.

Abstract The submicron powders of high-purity silicon have been produced by Electrohydrodynamic Atomization. Field-emission scanning transmission electron microscopy (STEM) is used to determine the microstructure and solidification phase. Then it is found that the droplets less than 60nm diameter are solidified as the amorphous phase. A useful and accessible characterization of atomic arrangements in amorphous solids can be given in terms of a radial distribution function. According to experimental determinations of the radial distribution function for amorphous silicon, its similarity to the crystalline structure at small radial distances indicates that the basic tetrahedral arrangement found in the diamond cubic structure of silicon must be maintained in the amorphous structure.

1. 서 론

1950대 초 Brenner¹⁾ 등에 의한 Ni-P 합금의 electrodeposition 실험 결과 비정질 합금이 생성되었다고 보고된 이후 비정질 합금의 설계와 제조 방법에 대한 연구가 지금까지 활발히 지속되고 있다. 일반적으로 비정질상은 결정상과는 달리 원자가 규칙적으로 배열되어 있지 않고 결정립계가 존재하지 않는다. 따라서 비정질 합금은 같은 결정상의 합금과는 전혀 다른 물리적 성질을 갖는 새로운 재료로 분류될 수 있으며 대표적으로 다음과 같은 특성을 갖는다.

첫째, 비정질 금속의 기계적 강도는 결정상 합금의 이론적 한계값에 거의 접근한다. 예로서 비정질상으로 급냉응고된 Fe₈₀B₂₀ 합금^{2,3)}의 인장응력은 결정상의 동일 합금에서 얻어지는

값 보다 큰 370kg/mm²에 이른다. 둘째, 매력적인 비정질 금속의 특성으로서 주로 Fe-Ni-Co계 비정질 합금⁴⁾에서 나타나는 연자성을 들 수 있다. 이러한 성질은 비정질상 고유의 원자 배열로 부터 비롯되는 결정방위성의 결여로 인해 높은 투자율이 얻어지기 때문으로 변압기 등에 이러한 성질이 적용되면 에너지 손실이 적게 된다. 셋째, 비정질 금속의 내식성 역시 관심이 되고 있다. 비정질상에는 고유의 원자구조에서 유래된 화학적 균질성과 결정입계 및 dislocation과 같은 선결함의 결여로 인한 local electrochemical potential의 차이가 존재하지 않기 때문에 월등한 부식저항을 보여 준다. 현재 일본에서 개발된 비정질 스텐레스강^{5,6)}은 304, 316 스텐레스강 보다 화학약품 및 핏팅에 대한 저항이 현저히 우수한 것으로 보고되고 있다.

위와 같은 전형적인 비정질 합금의 특성들은 이들 합금의 원자배열이 결정상에서와 같은 장범위 규칙성(long range periodicity)으로 이루어 지지 않는다는 사실에서 기인된다. 그러나, 100 \AA 이하의 매우 작은 크기를 갖는 결정립으로 이루어진 다결정체의 경우도 X-선 회절시험으로부터 비정질상 혹은 액상의 회절무늬패턴과 아주 유사한 결과를 보이기 때문에, 이러한 다결정체와 비정질상의 원자구조를 구별하는 것이 쉽지 않다. 따라서 이러한 회절 데이터로부터 3차원적인 비정질상의 원자배열 상태를 분석하기 위해서는 radial distribution function(RDF)을 이용하여 원자들의 단범위 규칙성(short range periodicity)을 결정하여야 한다.

일반적으로 순금속^{7,8)} 혹은 고순도 $\text{Si}^9)$ 과 $\text{Ge}^{10)}$ 등과 같은 반도체재료의 비정질상 제조에는 기체상의 원자를 차가운 기판에 증착시키는 방법으로 최대의 냉각속도를 얻는 진공 증착법이 이용된다. 그러나 최근에 개발된 Electrohydrodynamic(EHD) Atomization 급냉응고법에 의하면 액상으로 부터 비정질 순금속 뿐만 아니라 실리콘도 비정질상으로 응고시킬 수 있다¹¹⁾. 이 방법은 초미립 액적 분말(submicron droplet)을 고진공 하에서 응고시킴으로서 불균질핵생성제(heterogeneous nucleation catalyst)를 효과적으로 제거하여 결정핵이 생성되기 전에 큰 과냉량을 얻을 수 있고, 액적분말의 크기가 작기 때문에 표면적 대 체적의 비율이 커서 열충출이 용이하여 큰 냉각속도를 얻을 수 있는 특징을 갖는다. 따라서 약 60nm 이하의 직경을 갖는 실리콘 분말의 경우 결정상의 생성이 효과적으로 억제되어 비정질상으로 응고된다.

STEM(scanning transmission electron microscope)의 전자회절기능을 이용하여 얻어진 비정질 실리콘 분말의 전자회절 데이터는 원자배열의 통계적인 정보만을 보여 준다. 따라서 비정질 실리콘의 구체적인 원자구조 즉, 원자의 단범위 규칙성을 분석하기 위하여 전자회절 데이터에서 얻어진 interference function을 Fourier 변환시킴으로서 한개의 원자에 대한 원자밀도를 3차원적인 거리의 함수로 표시한 RDF를 구하여야 한다.

본 연구에서는 반도체재료와 태양열전지 등

에 응용되고 있는 비정질 실리콘의 원자배열 구조를 해석하기 위하여 EHD Atomization법으로 액상에서 급냉응고된 비정질 실리콘 분말을 제조하고 위와 같은 방법으로 이들 원자구조를 분석하였으며, 결정상의 원자구조와 액상의 원자구조 뿐만 아니라 기상에서 증착된 비정질 실리콘의 원자배열 상태와 비교 분석하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 EHD Atomization 급냉응고법을 이용한 비정질 실리콘의 제조와 이들 분말에 대한 STEM분석 및 이의 전자회절 데이터를 이용한 RDF 계산결과로부터 원자구조를 해석하는 과정으로 이루어진다.

EHD Atomization장치^{12~14)}의 소모전극용 실리콘 시편으로서는 순도 99.99999%의 실리콘이 사용되었으며 이를 직경 1mm, 길이 약 20mm의 rod형태로 가공하여 소모전극으로 장착하였다. 약 -400V의 전압이 걸린 전자조절전극장치(electron control electrode)에 의하여 시편 외부에 위치한 환모양의 필라멘트에서 발생하는 전자빔이 시편의 첨단부분에 집중되므로 아주 소량의 시편만이 용융된다. 그리고 시편전극에 부하된 약 +20~30KV의 고전압에 의하여 발생하는 전기장(electric field)이 시편의 첨단부에 용융된 액상의 표면장력을 극복하게 되면 액상의 표면은 분쇄되어 구형의 액적으로 분산된다. 이와 같이 축출된 액적들은 cryo pump를 이용한 10^{-7} Torr 이상의 초진공 분위기하에서 자유낙하를 하면서 응고를 완료한 후 분말수집기의 집적판(substrate)인 단결정 rock salt에 수집된다. Rock salt의 표면에 모아진 분말 위에 얇은 carbon film을 증착시킨 후 증류수에 rock salt를 용해시키면 분말이 부착된 carbon film이 분리되므로 이를 1000mesh TEM grid에 올려놓으면 아주 손쉽게 투과전자현경 시편이 만들어진다. 10~100nm 직경의 실리콘 분말은 100KV로 가속된 전자빔에 투과되므로 복잡한 연마작업 없이 직접 투과전자현미경에서 관찰할 수 있다.

STEM의 high beam convergence diffraction 기능을 이용하여 미세한 비정질 실리콘 분말로부터 전자회절패턴을 필름에 기록한 후,

image analysis system에서 회절강도를 측정하였다. 위의 회절 데이터를 Fourier 변환하여 실격자 상태의 원자구조를 해석할수 있는 RDF를 계산하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 비정질 실리콘의 응고

Fig. 1은 EHD Atomization으로 제조된 직경 10-60nm 범위의 고순도 실리콘 분말을 Vacuum Generator HB501 STEM를 이용하여 그 응고상을 분석한 결과이다. 액상 분말의 응고 시 그 분말 크기에 따른 비정질상의 응고 정도를 체계적으로 분석하기 위하여 직경 5nm 범위 마다 20개 분말을 60nm 직경까지 조사하여 그 크기에 따른 비정질상 생성량을 입도 분포 그래프에 표시하였다. 이 실험결과 50퍼센트 이상의 분말에서 비정질상이 발견되었으며, 그 크기가 작을 수록 비정질상으로 응고되는 분말의 수가 많음을 알 수 있다. 이는 액상의 냉각속도 뿐만 아니라 결정상의 핵생성속도가 분말의 크기에 의해 좌우됨으로 액상분말에서의 비정질상으로의 응고 성향이 분말의 크기에 따라 많이 변한다는 사실을 반영하는 것이다.

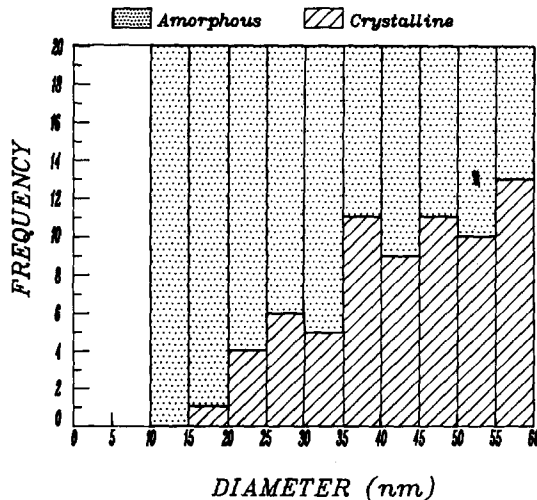


Fig. 1. Size distribution histogram of EHD powders according to solidification structure as either crystalline or amorphous for silicon.

액상 분말을 비정질상으로 응고시키려면 우선 결정상의 생성과 성장이 억제되어야 한다.

일반적으로 액상의 냉각속도가 증가함에 따라 결정상의 핵생성온도(nucleation temperature)는 감소하고 유리질전이온도(glass transition temperature)는 증가할 것이다. 따라서 만약 냉각속도가 충분히 크다면 핵생성온도를 비정질상이 생성되는 유리질전이온도 이하로 액상을 냉각시킬 수 있을 것이다. 그러므로 비정질상으로의 응고는 냉각속도에 크게 의존한다. 액체를 미세한 액적으로 분산시키면 불균질 핵생성체가 효과적으로 제거되어 응고하기 전에 많은 과냉량을 얻을 수 있다. 균질 핵생성 이론에 따르면 액상에서 핵생성 속도는 체적에 비례한다. 용융분말에서 그 체적은 r^3 (r : 분말의 반경)에 비례하기 때문에 액적의 크기가 작을 수록 핵생성은 억제되어 더 많은 과냉을 얻을 수 있다. 그리고 분말의 직경이 감소함에 따라 표면적 대 체적의 비율이 증가하여 가장 작은 분말에서 최대의 냉각 속도를 얻을 수 있다.

EHD Atomization에서 제조된 액적은 고진공 하에서 응고하기 때문에 대류에 의한 냉각은 무시할 정도이며 대부분 방열에 의하여 냉각된다. 따라서 Mehrabian¹²⁾의 이론을 이용하여 냉각속도를 계산하면, 50nm 직경의 분말에서 5×10^5 K/sec의 냉각속도와 10nm의 경우 5×10^6 K/sec의 큰 냉각속도를 얻는다^{11, 14)}, 결과적으로 EHD 분말은 그 크기가 작을 수록 빠른 냉각속도와 큰 과냉량의 극한의 조건 하에서 응고한다. 따라서 액적이 작을 수록 결정상의 생성은 쉽게 억제되어 비정질상으로 응고되는 경향이 있기 때문에 Fig. 1에서 비정질상은 작은 분말에서 현저하게 많이 발견된다.

Fig. 2는 직경이 약 40nm인 비정질 실리콘 분말의 STEM 조직사진과 전자회절패턴을 보여준다. Fig. 2(a)의 STEM image는 뚜렷한 명암대비가 없는 균질한 조직을 보여준다. 이러한 salt-and-pepper 명암은 비정질상에서 볼 수 있는 전형적인 특징이다. 그리고 Fig. 2(b)에서 넓고 희미한 ring diffraction pattern은 비정질상의 원자구조에서 최근접원자의 거리가 일정하지 않다는 사실을 보여준다. 또한 비정질상에서 2개 정도의 회절선만이 존재하는 것은 원자배열의 장범위 규칙성이 없다는 것을 반영한다. Fig. 3의 비정질 실리콘 분

말에서 얻은 diffuse된 ring diffraction pattern 과 다결정체 실리콘 분말에서 얻어진 ring diffraction pattern을 비교하였을 때 결정상과 비정질상의 원자구조의 차이점을 확연히 구분 할 수 있다.

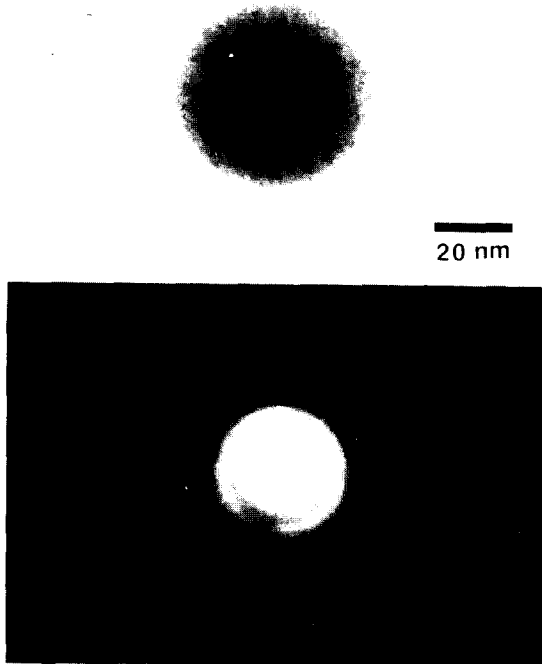


Fig. 2. STEM bright-field image and corresponding electron diffraction pattern of a amorphous silicon powder produced by Electrohydrodynamic Atomization Unit.

전자회절 데이터로 부터 radial distribution function을 계산하기 위하여 image analysis system을 이용하여 Fig. 3의 electron diffraction pattern에서의 회절강도(diffraction intensity)를 회절벡터(scattering vector, s)의 함수로 측정하였다. 여기서 회절벡터, s 의 값은 다결정체에서 얻어진 diffraction pattern의 지수 붙이기(indexing)를 함으로서 결정할 수 있다. Fig. 4는 두개의 서로 다른 응고상의 전자회절(Fig. 3)로 부터 측정된 회절강도의 변화를 보여준다. 여기서 주목할 것은 비정질상의 첫번째 회절선의 위치가 결정상의 $\{111\}$ 결

정면에서의 회절선과 일치하나 두번째 회절선은 결정상의 $\{220\}$ 회절선과 $\{311\}$ 회절선의 사이에 위치한다는 점이다. 이러한 결과는 두 응고상의 원자구조가 크게 다르다는 사실을 반영한다. 비정질 실리콘의 구체적인 원자구조를 조사하기 위하여 회절데이터를 RDF로



Fig. 3. Electron diffraction patterns obtained from polycrystalline(lower) and amorphous(upper) silicon powder.

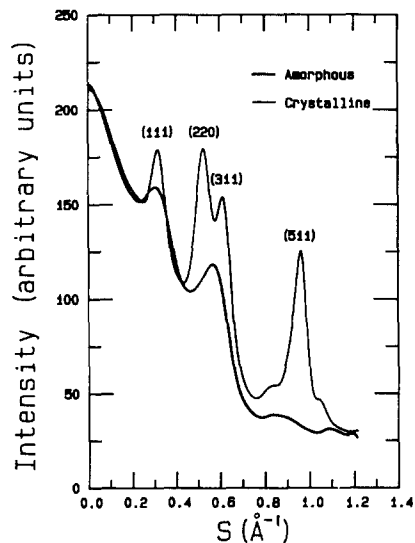


Fig. 4. Intensity profiles for both the crystalline and the amorphous phase of silicon which are obtained from Fig. 3.

변환하여 실격자 상태에서 직접 비교하여야 한다.

3.2 Radial Distribution Function 분석방법

RDF는 한개의 주어진 원자에서 모든 원자에 대한 방사상의 원자밀도를 표시한다. 따라서 $\rho(r)$ 이 한 부분에서의 원자밀도라면 RDF(r)은 $4\pi r^2 \rho(r)$ 이 된다. RDF(r)의 r 과 $r + \Delta r$ 의 사이에 존재하는 peak를 적분하면 한 원자에 대하여 r 과 $r + \Delta r$ 의 사이의 거리에서의 평균 원자수가 된다. 더욱이 RDF(r) 곡선상에서 peak들의 간격은 원자간 거리를 나타낸다.

Cargill¹⁵⁾과 Nandra와 Grundy¹⁶⁾의 이론에 따르면 전자회절의 경우 RDF는 아래 식으로 표시될 수 있다.

$$\begin{aligned} RDF(r) &= 4\pi r^2 \rho(r) \\ &= 4\pi r^2 \rho_0 + 4r \int_0^\infty s I_m(s) \sin(2\pi rs) ds \end{aligned} \quad (1)$$

윗 식에서 ρ_0 는 평균원자밀도이고 scattering vector, $s = 2\sin\theta/\lambda$ 이며 여기서 θ 는 전자회절 각이다.

순금속에서 interference function, $I_m(s)$ 는 측정된 전자회절강도, $I(s)$ 를 원자산란인자(atomic scattering factor)의 제곱으로 나눈 비율이다.

$$I_m(s) = \frac{I(s)}{Nf^2(s)} - 1 \quad (2)$$

N 은 원자수이며, $f(s)$ 는 원자산란인자로서 그 값은 Smith와 Burge¹⁷⁾에 의한 분석적 수식을 이용하면 어느 s 값에서도 계산할 수 있다. 본 연구에서 전자회절강도를 측정할 때 비탄성전자(inelastic electron)를 제거하는 필터링을 하지 못하였기 때문에 측정된 회절강도에서 inelastic background를 제거하여야 한다. 따라서 비정질 실리콘상에서 RDF를 계산하려면 Fig. 4의 측정 회절강도, $I_{obs}(s)$ 에서 탄성회절강도(elastic electron diffraction intensity), $I(s)$ 만을 분리해내야 한다. 이러한 보정과정에서 아래 식(3)과 같이 측정회절강도로 부터 background, $I_b(s)$ 를 제거함으로써 측정된 탄성회절강도만을 얻는다¹⁸⁾.

$$I(s) = I_{obs}(s) - I_b(s) \quad (3)$$

따라서 interference function은 아래와 같이 정의된다.

$$I_m(s) = \frac{I_{obs}(s) - \alpha I_b(s)}{\beta f^2(s)} - 1 \quad (4)$$

Normalizing 상수 α 와 β 의 값은 아래 식(5)의 곡선이 $I_{obs}(s)$ 곡선의 최고와 최저 peak들의 중양을 지나고 s 의 값이 큰 부근에서는 $I(s)$ 가 $I_{obs}(s)$ 와 일치하도록 조정함으로써 결정한다.

$$I(s) = \alpha I_b(s) + \beta f^2(s) \quad (5)$$

식(1)의 RDF는 식(4)의 interference function을 Fourier변환함으로 계산할 수 있다. 여기서 RDF 곡선의 필요없는 잔물결(ripple)을 제거하기 위하여 damping factor를 도입하면 최종적으로 아래와 같은 식으로 유도된다.

$$\begin{aligned} RDF(r) &= 4\pi r^2 \rho(r) \\ &= 4\pi r^2 \rho_0 + 4r \int_0^{s_{max}} s I_m(s) \exp(-bs^2) \sin(2\pi rs) ds \end{aligned} \quad (6)$$

윗 식의 damping factor의 항, $\exp(-bs^2)$ 에서 b 의 값은 0.015이다¹⁹⁾.

3.3 비정질 실리콘의 원자구조 해석

비정질 실리콘 분말에서 투과전자현미경을 이용하여 측정된 회절강도(Fig. 4의 intensity profile)를 식(4)에 입력하여 interference function을 계산한 후 그 데이터를 RDF 식(6)에 다시 입력하여 $s=0.0$ 에서 $s=1.1 \text{ \AA}^{-1}$ 까지 Fourier변환하여 RDF 곡선을 완성시켰으며, 이를 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 5의 곡선에서 두개의 특정한 peak이 2.3 \AA 과 3.9 \AA 의 거리에서 나타났다. 이 사실은 비정질 실리콘의 원자배열에서 원자간 거리를 의미한다. 따라서 EHD Atomization법을 이용하여 급냉응고된 비정질 실리콘은 최근접 원자간거리가 2.3 \AA 에 위치하고 그 다음 3.9 \AA 거리에 원자가 배열되어 있음을 알 수 있었다. 이 결과를 결정상의 최근접원자간거리와 2번째 근접원자간거리가 2.34 \AA 과 3.84 \AA 이라는 사실과 비교하였을 경우 약 1퍼센트 오차를 보여준다. 또한 액상에서 응고된 비정질분말의 이러한 원자구조는 진공증착된 100 \AA 두께의 비정질 실리콘 박막에서의 Graczyk과 Moss²⁰⁾의 실험결과와 일치한다. 이와 같은 비정질 실리콘의 원자배열에서 2번째 까지의 근접한 원자간 거리는 결정상의 원자배열과 동일하지만, Fig. 5에서 보여 주듯

이 결정상의 세번째 근접원자간거리인 4.5 Å에 비정질상의 원자가 존재하지 않는다는 사실로부터 본 연구의 실리콘 분말이 비정질상으로 이루어져 있음을 다시 한번 확인할 수 있다.

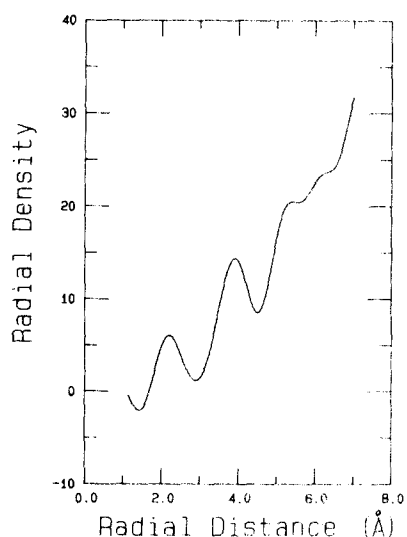


Fig. 5. A radial distribution function for the amorphous phase of silicon calculated from diffraction data.

RDF에 의하여 결정된 비정질 실리콘의 원자구조에서 2번째 근접원자간거리까지의 원자배열 규칙성이 결정상의 것과 유사하다는 사실은 다이아몬드 입방격자의 기본구조인 사면체배열(tetrahedral arrangement)의 규칙이 비정질상에서도 그대로 유지된다는 것을 반영한다. 본 실험에서 얻어진 이러한 결과는, 실제 비정질 실리콘의 원자구조를 사면체 구조의 무질서한 연결상태로 완성시킨 후 이에 대해 physical model²¹⁾과 computer simulation²²⁾을 이용하여 RDF를 계산한 결과(결정상의 2번째까지 근접원자간거리와 2번째의 오차를 보여줌)와 일치하는 것이다. 따라서 EHD Atomization법으로 제조된 실리콘은 단면위 규칙성을 갖는 tetrahedrally-coordinated 비정질 응고상이라고 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 Electrohydrodynamic Atomi-

zation 급냉응고방법을 이용하여 비정질 실리콘 분말을 제조하였으며 이들에 대한 STEM 분석을 통하여 전자회절 데이터를 얻고 이를 이용하여 radial distribution function을 계산함으로써 액상에서 응고된 비정질상의 원자구조를 해석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 고순도(99.9999%)의 실리콘도 Electrohydrodynamic Atomization 급냉응고장치를 이용하면 액상으로 부터 비정질상으로 응고가 가능함을 알았다.
2. 실험적으로 얻어진 radial distribution function curve에서 비정질상의 원자배열상태를 분석한 결과, 실리콘 비정질상에서도 원자들이 사면위 규칙성을 갖고 있으며 기본적으로 diamond cubic의 사면체배열이 유지됨을 알았다.
3. 실리콘의 비정질상은 액상의 원자배열상태를 그대로 유지하는 비정질 급속과는 달리, 정사면체가 무질서하게 체인형태로 연결된 tetrahedrally-coordinated network 구조를 갖는 것으로 판단되었다.

후 기

이 논문은 1992년도 교육부지원 한국학술진흥재단의 지방대육성과제 학술연구조성비에 의하여 연구되었으며 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. A. Brenner, D.E. Couch, and E.K. Williams, J. Res. Natn. Bur. Stand., 44, 109 (1950).
2. L.A. Davis, R. Ray, C.P. Chou, and R.C. Ohandley, Scripta Met., 100, 541(1976).
3. P. Duwez, R.H. Willens, and R.C. Crowlson, J. Appl. Phys., 36, 2267 (1965)
4. E.E. Laborsky, J.J. Becker, and R.O. McCary, DEFE Trans. MagII, 1644 (1975)
5. M. Naka, K. Hashimoto and T. Masumoto, J. Japan. Metals, 38, 835 (1974).
6. K. Hashimoto and T. Masumoto, in Proc. Second Internat. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Section II, N. J. Grant and B.C. Giessen, eds., Mater. Sci. Eng., 23, 285 (1976).
7. L.B. Davies and P.J. Grundy, Phys. Stat. Solid(a), 8, 189(1971).

8. P.K. Leung and J.G. Wright, *Phil. Mag.*, 30, 995 (1974).
9. R. Tsu, R.T. Hodgson, T.Y. Tan and J.E. Balglin, *Phys. Rev. Lett.*, 42, 637 (1979).
10. D.E. Sayers and E.A. Stern, *Phys. Rev. Letters*, 27, 1204 (1971)
11. Y.W. Kim, H.M. Lin and T.F. Kelly, *Acta Metall.*, 37(1), 247 (1989).
12. J. Perel, J.F. Mahoney, B.E. Kalensher, K. E. Vicker and Mehrabian, *Rapid Solidification Processing Principles and Technologies*, Claitor's Publishing Division, Baton Rouge, LA., R. Mehrabian, B.H. Kear and M. Cohen Eds., 258 (1978)
13. J. Perel, J.F. Mahoney, P. Duwez and B.E. Kalensher, *Rapid Solidification Processing Principles and Technologies II*, Claitor's Publishing Division, Baton Rounge, LA,R. Mehrabian, B.H. Kear and M. Cohen Eds., 278 (1980).
14. Yeon-Wook Kim, Hong-Min Lin and Thomas F. Kelly, *Acta Metall.*, 36, 2525 (1988).
15. G.S. Cargill, III, in *Solid State Physics*, F. Seitz, D. Turnbull and H. Ehrenreich eds. (Academic Press, New York), 30, 227 (1975).
16. S.S. Nandra and P.J. Grundy, *J. Phys : Meta Phys.*, 7, 207(1977).
17. G.H. Smith and R.E. Burge, *Acta Cryst.*, 15, 182 (1962).
18. L.B. Davies and P.J. Grundy, *J. Non-Cryst. Solids*, 11, 179(1972).
19. A.R. Pelton, P. Moine, M.A. Moak and R. Sinclair, *Mat. Res. Soc. Symp. Procd.*, 62, 291 (1986).
20. J.F. Graczyk and S.C. Moss, in *Poc. Intern. Conf. on the Physics of Semiconductors*, USAEC, 658 (1970).
21. D.E. Polk, *J. Non-Cryst. Solids*, 5, 365 (1971).
22. D. Henderson and F. Herman, *J. Non-Cryst. Solids*, 8(10), 359 (1972).