

ANALYSE DU PHOTOCOURANT TRANSITOIRE SIMULE DANS LE SILICIUM AMORPHE HYDROGENE INTRINSEQUE (a-Si :H) EN CONFIGURATIONS COPLANAIRE ET $p^+ - i - n^+$

Reçu le 30/06/2003 – Accepté le 28/11/2004

Résumé

Dans ce travail, nous étudions, par simulation numérique, la photoréponse transitoire de films à base de silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) au travers de deux configurations : une cellule sandwich ($p^+ - i - n^+$) et une configuration coplanaire, lorsqu'elles sont étudiées par les techniques de caractérisation 'temps de vol' (Time Of Flight : TOF) et photoconductivité transitoire (PCT), respectivement. La densité des états profonds dans le 'gap' proposée dans la simulation est calculée selon le modèle defect pool. La technique TOF est simulée en mode de courant limité par la charge d'espace (Space Charge Limited Current : SCLC) pour différentes températures et tensions appliquées; la technique de la PCT est simulée pour différentes températures. La similitude entre les résultats obtenus de la simulation et des courbes expérimentales correspondantes renforce la validation du modèle defect pool. Deux temps caractéristiques ont été identifiés de l'allure du photocourant transitoire ; le temps d'extraction de la charge, t_e , spécifique à la cellule $p^+ - i - n^+$, ainsi que le temps d'émission par les pièges profonds, t_E . Son tracé d'Arrhenius donne, pour les porteurs de charge, une fréquence d'échappement aux bords des mobilités d'environ 10^{11} Hz.

Mots clés: a-Si :H ; Cellule $p^+ - i - n^+$; Configuration coplanaire ; Technique temps de vol ; Photoconductivité transitoire ; Modèle defect Pool.

Abstract

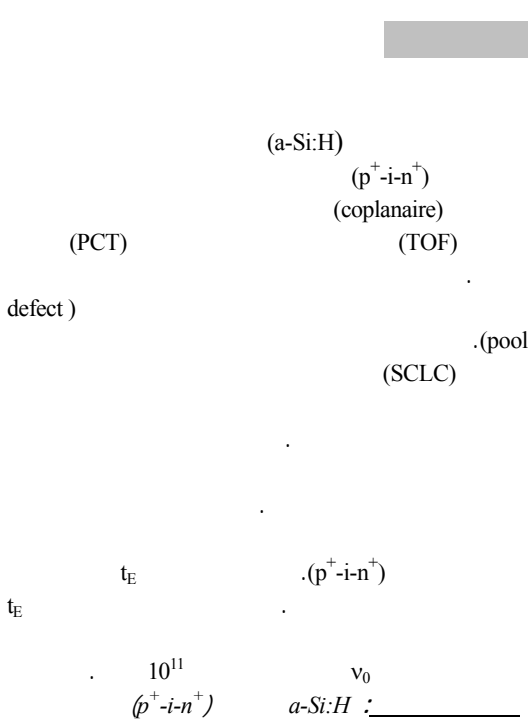
In this work, we study, by numerical simulation, the transient photoresponse of hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) based films. This is performed by considering two configurations : a sandwich cell ($p^+ - i - n^+$) and a coplanar configuration, when investigated by either the time of flight (TOF) or the transient photoconductivity (TPC) characterisation techniques, respectively. The density of deep states in the 'gap' proposed in the simulation is calculated according to the defect pool model. The TOF technique is simulated in Space Charge Limited Current (SCLC) mode for different temperatures and applied voltages, the TPC technique is simulated for different temperatures.

The similarity between the results obtained by simulation and corresponding experimental curves reinforces the validation of the defect pool model. Two characteristic times were identified from the transient photocurrent trend; the charge extraction time, t_e , specific to the $p^+ - i - n^+$ cell, and the emission time from deep traps, t_E . Its Arrhenius tracing give, for charge carriers, an escape frequency at the mobility edges of about 10^{11} Hz.

Keywords: a-Si :H ; $p^+ - i - n^+$ cell; Coplanar configuration; Time of flight technique; Transient photoconductivity; Defect pool model.

AM. MEFTAH¹
AF. MEFTAH¹
T. TIBERMACHINE¹
A. MERAZGA^{1,2}

¹Laboratoire des Matériaux Semiconducteurs et Métalliques Université Mohammed Khider BP 145, Biskra 07000, Algérie
²EPICENTRE University of Abertay Dundee West Bell Street Dundee DD1 1HG Scotland, U.K



Les techniques TOF [1,2] et PCT [3,4] sont considérées comme des méthodes très adéquates pour la caractérisation des films minces à base de silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H).

La technique TOF consiste en une excitation optique, très rapide, par l'un des côtés d'une *photo-cellule* $p^+ - i - n^+$ sous polarisation inverse. La région *i* constitue la région active à caractériser. Cette technique mesure le photocourant transitoire de la cellule. En effet, ce dernier est contrôlé, lors des courtes durées suivant l'excitation optique, par un processus de multi-piégeage par les pièges peu profonds. Ensuite, le mécanisme de transport commute vers un processus d'émission par les pièges profonds. Pour les faibles excitations optiques (mode conventionnel), ce dernier processus commence à partir du temps de transit t_T durant lequel la plupart de la charge photogénérée atteint l'électrode de collection. Pour les fortes excitations optiques (mode SCLC), la charge photogénérée est supérieure à la charge de polarisation électrique de la cellule. De ce fait, le champ électrique, qui agit sur les porteurs libres, est masqué dans la région de génération [5]. La charge photogénérée nécessite alors un temps d'extraction t_e nettement supérieur au temps de transit t_T défini en mode conventionnel. Ce temps t_e est celui après lequel commence le processus d'émission par les pièges profonds.

La technique PCT consiste également en une excitation optique très rapide. Cependant, le matériau est dans une *configuration coplanaire*. Dans ce cas, on mesure la photoconductivité transitoire qui est aussi contrôlée par un processus de multi-piégeage des porteurs de charge par les états localisés du 'gap'.

Dans ce travail, nous présentons un modèle permettant de décrire le processus de transport dans le a-Si:H en régime transitoire. Dans ce modèle, la densité des états des pièges profonds proposée est calculée selon le modèle 'defect pool'. Ce modèle décrit, par une approche thermodynamique, les mécanismes microscopiques responsables de la formation des défauts dans le matériau [6]. Des simulations numériques sont alors effectuées pour prédire le photocourant transitoire de la cellule p^+-i-n^+ ainsi que la photoconductivité transitoire de la configuration coplanaire du a-Si:H. Le photocourant est simulé en mode SCLC de la technique TOF pour différentes températures et tensions appliquées. La photoconductivité est simulée pour différentes températures. Une confrontation avec des résultats expérimentaux existants a permis de valider le modèle proposé. D'autre part, deux temps caractéristiques au transport ont été identifiés ; le temps d'extraction de la charge t_e (spécifique à la cellule p^+-i-n^+) et le temps d'émission par les pièges profonds t_E (commun aux deux configurations). L'étude a notamment permis d'identifier la variabilité de ces deux temps caractéristiques en fonction des deux paramètres : température et tension appliquée.

1- MODELE DEFECT POOL ET LA DENSITE DES ETATS

A l'équilibre thermodynamique, le modèle defect pool décrit la distribution de la densité des états des liaisons pendantes dans le 'gap' du a-Si:H. Ce modèle est une approche théorique basée sur le mécanisme de conversion des liaisons faibles $SiSi$ en liaisons pendantes (brisées) où l'hydrogène est présent comme un agent mobile à travers les défauts. D'une part, par son mouvement de diffusion, l'hydrogène fournit l'énergie nécessaire à la formation des défauts car il brise des liaisons faibles pendant son déplacement. D'autre part, il assure l'équilibre entre les liaisons pendantes et les liaisons faibles du fait qu'il soit le seul élément mobile. D'après la dernière version du modèle defect pool, développée par Powell et Deane [6], la rupture d'une liaison faible est produite par l'insertion d'un atome mobile d'hydrogène (H) dans la liaison $SiSi$ en formant le défaut $SiHD$ suivant la réaction :



Le défaut $SiHD$ est une liaison $Si-H$ voisine à la liaison brisée D . Il peut être neutralisé par un deuxième atome d'hydrogène en formant la configuration $SiHHSi$:



La déformation induite par les deux atomes d'hydrogène affaiblit une liaison forte $SiSi$ voisine en la transformant en une liaison faible qui appartiendra aux états de la queue de bande de valence.

L'application de la loi de l'effet de masse à la réaction (1) permet alors d'établir l'expression de la densité des états $D(E)$ des liaisons pendantes [6] :

$$D(E) = \gamma \left[\frac{2}{f^o(E)} \right]^{K_B T / 2E_{vo}} P \left[E + \frac{\sigma^2}{2E_{vo}} \right] \quad (3)$$

avec

$$\gamma = \left[\frac{G_v 2E_{vo}^2}{[2E_{vo} - K_B T]} \right] \cdot \left[\frac{H}{N_{SiSi}} \right]^{K_B T / 4E_{vo}} \times$$

$$\times \exp \left[\frac{-1}{2E_{vo}} \left[E_p - E_v - \frac{\sigma^2}{4E_{vo}} \right] \right] \quad (4)$$

$$P(E) = (1/\sigma\sqrt{2\pi}) \exp[-(E - E_p)^2 / 2\sigma^2] \quad (5)$$

où $P(E)$ est la probabilité de création des défauts. Elle a une distribution gaussienne, ayant une énergie centrale E_p et une largeur σ . T est la température de mesure, K_B la constante de Boltzmann, T_v est la température caractéristique de la queue de bande de valence donnant $E_{vo} = K_B T_v$. N_{SiSi} et H sont les concentrations des atomes de silicium et d'hydrogène, respectivement.

Cette densité des états divalents est chargée par des états positifs $D^+(E)$, neutres $D^o(E)$ et négatives $D^-(E)$ tels que :

$$D^+(E) = f^+(E)D(E) ; D^o(E) = f^o(E)D(E)$$

$$\text{et } D^-(E) = f^-(E)D(E).$$

où f^+ , f^o et f^- sont, respectivement, les fonctions d'occupation des états positifs, neutres et négatifs.

Par simplification, il est possible de remplacer cette densité des états divalents par une densité des états monovalents équivalente qui a comme fonction d'occupation la fonction de Fermi-Dirac.

$$g_e(E) \square D(E + K_B T \ln 2) + D(E - U - K_B T \ln 2) \quad (6)$$

où U est l'énergie de corrélation des liaisons pendantes.

Par ailleurs, la densité totale des états localisés $g(E)$, s'obtient en superposant la densité des états des liaisons pendantes $g_e(E)$ avec les deux distributions des états des queues de bandes de conduction $g_c(E)$ et de valence $g_v(E)$:

$$g(E) = g_e(E) + g_c(E) + g_v(E) \quad (7)$$

données par des exponentielles décroissantes depuis les bords des mobilités E_c et E_v :

$$g_v(E) = G_v \exp\left(\frac{E_v - E}{K_B T_v}\right), g_c(E) = G_c \exp\left(\frac{E - E_c}{K_B T_c}\right) \quad (8)$$

où G_c et G_v sont respectivement les concentrations effectives à E_c et E_v en $\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$ et T_c est la température caractéristique de la queue de bande de conduction.

2- SIMULATION NUMERIQUE

2.1- Cellule p^+-i-n^+

Dans ce travail nous avons considéré une structure p^+-i-n^+ d'épaisseur $d \sim 3.5 \mu\text{m}$ dont les régions p^+ et n^+ sont très étroites ($\sim 100 \text{ \AA}$) et servent comme contacts bloquants. L'éclairage s'effectue par une impulsion lumineuse brève à travers le côté p^+ de la structure. La charge, ainsi photogénérée, est décrite par une loi exponentielle décroissante depuis la jonction éclairée (p^+/i) et dont la profondeur de génération est définie par le coefficient d'absorption α .

Pour simuler le mode SCLC, la charge photogénérée Q_0 doit être supérieure à la charge de la polarisation

électrique $Q_e = CV$, obtenue par le produit de la capacité géométrique de la cellule C et de la tension appliquée V [5]. Pour décrire la quantité de la charge photogénérée Q_0 ,

nous définissons le paramètre $L = \frac{Q_0}{CV}$. Le mode SCLC est

donc vérifié par la condition [5] :

$$L \geq 1 \quad (9)$$

Sous l'effet du champ électrique appliqué, les paires électron-trou photogénérées seront séparées de manière à entraîner les électrons à travers la région i vers l'électrode d'arrière, tandis que les trous seront collectés par l'électrode d'avant. Le photocourant transitoire résultant est contrôlé par le processus de multi-piégeage des porteurs libres par les états localisés du 'gap', tout le long de la région i . Les équations gouvernant le mécanisme de transport dans cette structure, et qui constituent le système d'équations à résoudre, sont :

- l'équation de Poisson qui décrit le profil du potentiel le long de l'échantillon à chaque instant,
- les équations de continuité des porteurs libres,
- les équations de multi-piégeage qui décrivent le taux de variation des porteurs piégés.

La procédure de résolution numérique est présentée en détail dans des travaux précédents [7, 8].

2.2- Configuration coplanaire

Suite à l'excitation optique du matériau en configuration coplanaire, des paires électron-trou sont créées et séparées par l'effet du champ électrique appliqué. La photoconductivité transitoire résultante est aussi contrôlée par le processus de multi-piégeage des porteurs libres par les états localisés du 'gap'. Le système d'équations à résoudre comprend dans ce cas :

- les équations de continuité des porteurs libres,
- les équations de multi-piégeage,
- l'équation de neutralité de charge qui doit être vérifiée pour chaque instant. Elle est introduite comme une contrainte au système par la méthode de Lagrange [9].

3- RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1- Cellule p⁺-i-n⁺

La figure 1 présente un exemple du photocourant transitoire simulé pour une température $T = 300^\circ\text{K}$, une tension appliquée V de 5 V et une excitation optique $N_e = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ($L = 9.23$). La durée de l'impulsion lumineuse est $\Delta t_i = 4 \text{ ns}$ et sa longueur d'onde est $\lambda = 640 \text{ nm}$. Le coefficient d'absorption du matériau a-Si:H est $\alpha = 10^5 \text{ cm}^{-1}$.

On observe que la caractéristique spécifique du photocourant en mode SCLC est bien reproduite : une chute de celui-ci aux premiers instants due au masquage du champ électrique par la charge dans la région de génération, suivie par l'apparition d'un pic (cusp) qui correspond à l'arrivée des premiers porteurs à l'électrode de collection. Après le temps du pic t_{cusp} , le photocourant décroît lentement en reflétant le processus d'extraction des porteurs libres de l'échantillon. Ce processus se poursuit jusqu'au

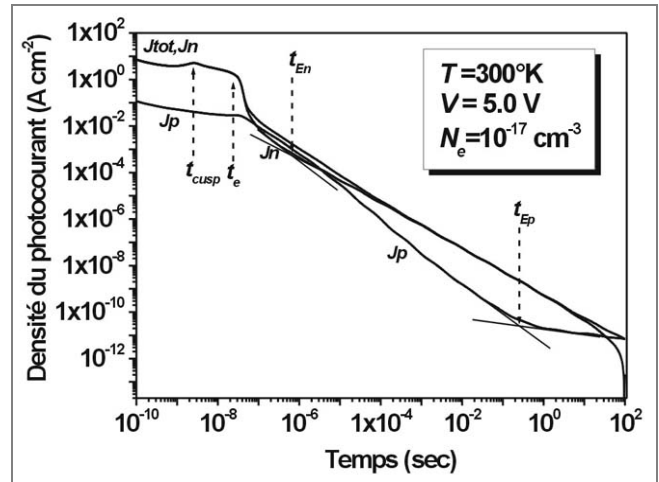


Figure 1: Photocourant transitoire simulé dans la cellule par la technique TOF en mode SCLC ($L=9.23$): courant total J_{tot} , courant des électrons J_n et courant des trous J_p .

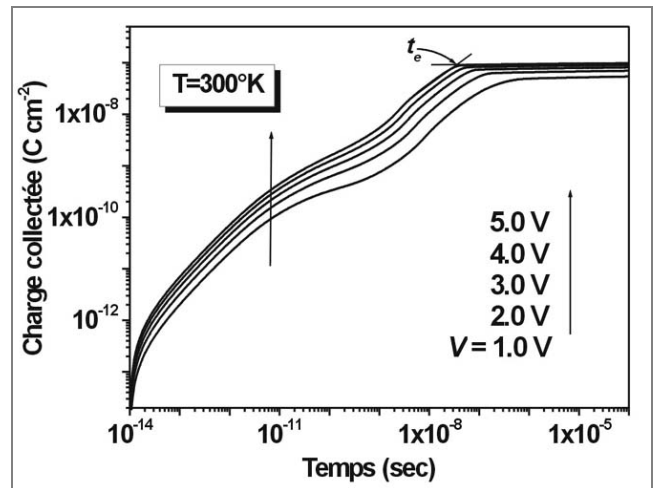


Figure 2: Variation de la charge collectée avec le temps pour différentes tensions appliquées.

temps défini comme étant le temps d'extraction t_e , après lequel le photocourant chute rapidement et reste seulement la charge piégée. Ainsi, dans le régime de post-extraction, le photocourant est contrôlé par le processus d'émission à partir des pièges profonds. Suite à l'émission par les queues de bandes, l'émission par les liaisons pendantes commence à dominer le photocourant à partir du temps d'émission t_E : pour les électrons t_{En} et pour les trous t_{Ep} . Ce temps correspond au point d'inflexion où le photocourant change de pente (l'intersection entre les deux lignes tangentes à la courbe). Ce point est mieux observé pour le courant des trous J_p du fait que la queue de bande de valence soit plus large ($T_v = 550^\circ\text{K}$) que la queue de bande de conduction ($T_c = 250^\circ\text{K}$). La figure 1 montre également que le courant des trous ne peut être négligé par rapport à celui des électrons (J_n) dans le régime de post-extraction, le courant total (J_{tot}) est dominé dans un certain intervalle par le courant des trous.

Comme le montre la figure 2, le temps d'extraction peut être identifié aussi par le tracé de la charge collectée avec le temps :

$$Q(t) = \int_0^t J_{tot}(t) dt \quad (10)$$

L'effet de la tension appliquée sur la charge est bien remarqué : lors des premiers instants ($t \leq 10^{-8}$ sec) ; la charge est proportionnelle à la tension appliquée, puis les différentes courbes tendent vers le régime de saturation.

Par ailleurs, l'effet de la tension appliquée sur le photocourant J_n est reporté dans la figure 3(a) dans le cas simulé et la figure 3(b) dans le cas de résultats expérimentaux obtenus par Yan et Adriaenssens [10] sur un échantillon p^+i-n^+ à base de a-Si:H, d'épaisseur 4.02 μm . En plus de la ressemblance qu'on peut remarquer entre les deux figures, on peut constater que le temps du pic t_{cusp} et le temps d'extraction t_e dépendent de la tension appliquée : des tensions plus élevées donnent des valeurs plus petites pour les deux temps. Cependant, les différentes courbes du photocourant coïncident en régime de post-extraction en donnant, ainsi, un temps d'émission t_{En} constant.

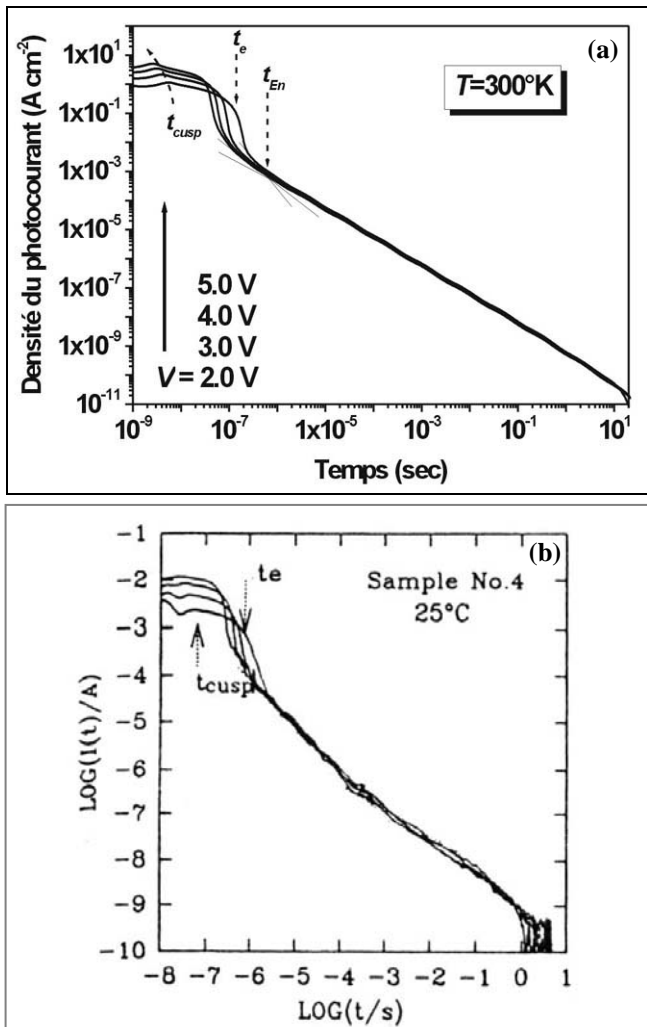


Figure 3: Photocourant transitoire en mode SCLC pour différentes tensions appliquées : (a) simulé, (b) mesuré [10] à $T = 25^\circ\text{C}$ pour (1.0, 2.0, 3.0 et 4.0 V).

La figure 4(a) montre l'influence de la température sur le photocourant J_n . Pour clarifier, chaque courbe est

amplifiée par un facteur de 100 par rapport à celle qui la précède. De même, nous remarquons ici une similitude avec les résultats expérimentaux obtenus par Yan et Adriaenssens [10] (Fig. 4(b)). De plus, ces résultats mettent en évidence une décroissance, avec l'augmentation de la température, du temps du pic t_{cusp} , du temps d'extraction t_e et du temps d'émission t_{En} .

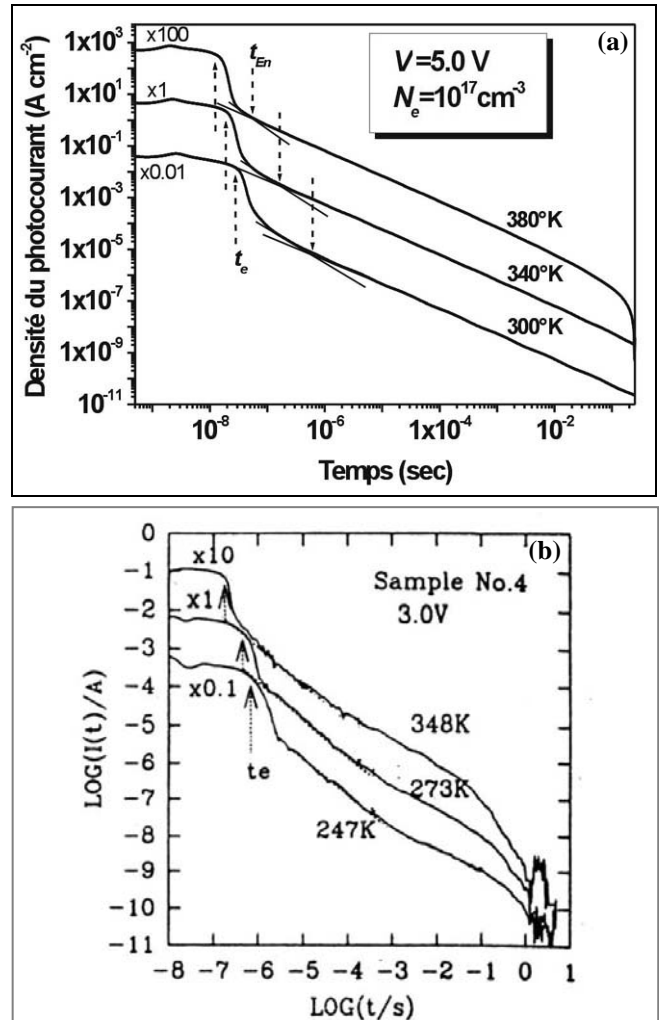


Figure 4: Photocourant transitoire en mode SCLC pour différentes températures: (a) simulé, (b) mesuré [10].

Ainsi, la variation de ces deux paramètres (tension appliquée et température) montre que le processus d'émission, caractérisé par le temps d'émission t_{En} dans le régime de post-extraction du photocourant, ne varie qu'avec la température.

La figure 5 montre le tracé de $1/t_e$ avec $1/T$ pour différentes tensions appliquées. D'après cette figure, la variation de $1/t_e$ est similaire à la celle de la mobilité d'entraînement μ_d en mode conventionnel pour lequel la variation de μ_d avec $1/T$ est établie à partir de sa variation avec t_T selon la relation [11] :

$$\mu_d \propto \frac{d^2}{V t_T} \quad (11)$$

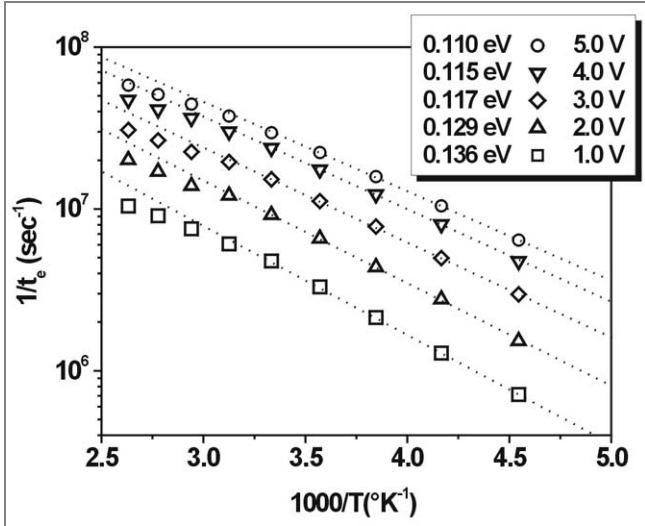


Figure 5: Inverse du temps d'extraction $1/t_e$ en fonction de l'inverse de la température pour différentes tensions appliquées.

L'énergie d'activation de $1/t_e$ correspond donc à l'énergie d'activation de la mobilité d'entraînement des électrons, elle décroît avec l'augmentation de la tension appliquée. La figure 5 montre alors pour $1/t_e$ un comportement activé thermiquement à basse température et une légère stabilisation à haute température.

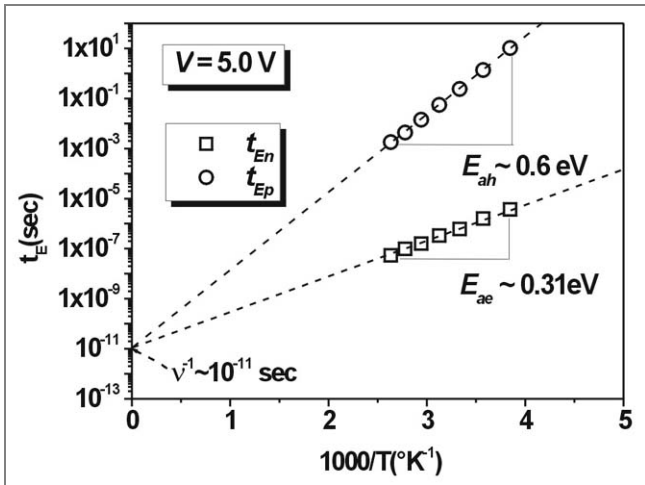


Figure 6: Temps d'émission t_E , d'émission des électrons t_{En} et d'émission des trous t_{Ep} en fonction de l'inverse de la température.

La figure 6 donne le tracé des temps d'émission des électrons t_{En} et des trous t_{Ep} avec l'inverse de la température, ou ce qu'on appelle le tracé d'Arrhenius. Les courbes montrent une relation linéaire en $1/T$, ce qui signifie que ces temps d'émission sont activés thermiquement. Ceci est en accord avec le modèle de multi-piégeage selon lequel l'émission des porteurs par les pièges est gouvernée par la probabilité d'émission thermique selon l'équation :

$$t_E = \frac{1}{\nu_o} \exp\left(\frac{E_{ac}}{K_B T}\right) \quad (12)$$

où ν_o est la fréquence d'échappement des électrons et trous

au bord des mobilités E_c et E_v respectivement, et E_{ac} est l'énergie d'activation des porteurs par rapport au bord des mobilités. Graphiquement, le tracé de $t_E = f(1/T)$ selon l'équation (12) est une droite dont la pente est l'énergie d'activation E_{ac} . L'intersection de cette droite avec l'axe du temps donne la valeur de $1/\nu_o$. D'après la figure 6, l'énergie d'activation des électrons est $E_{ae} \approx 0.31$ eV et celle des trous $E_{ah} \approx 0.6$ eV. L'intersection des deux droites avec l'axe du temps donne une fréquence d'échappement des deux types de porteurs $\nu_o \approx 10^{11}$ Hz.

Comme le montre figure 7, les énergies d'activation des électrons et des trous correspondent à la position des minimums de la queue de bande de conduction et de valence, respectivement. A partir de ces positions, l'émission des porteurs par les états des liaisons pendantes commence à dominer le photocourant transitoire.

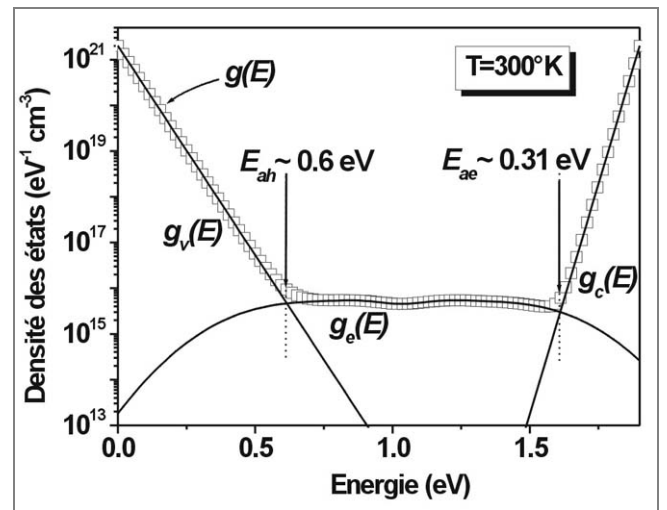


Figure 7: Positions des énergies d'activations des électrons E_{ae} et des trous E_{ah} dans le 'gap' énergétique du a-Si:H, et densité des états localisés.

3.2- Configuration coplanaire

Les Figures 8(a)-(b) montrent, respectivement, les courbes expérimentalement mesurées et simulées de la photoconductivité transitoire à différentes températures pour le a-Si:H intrinsèque. Nous pouvons remarquer que les tendances expérimentales sont prédites correctement par la simulation. En particulier, le taux d'abaissement de la photoconductivité ainsi que le déplacement vers la droite de la courbe associée au piégeage profond qui s'accompagne par l'accroissement du temps d'émission t_E avec la diminution de la température. Notons ici qu'il s'agit de l'émission des électrons du fait que la conductivité totale soit dominée par la conductivité des électrons.

Par ailleurs, le tracé d'Arrhenius, du temps d'émission pour la photoconductivité simulée et mesurée, est représenté dans la figure 9. Les deux courbes sont presque superposées et donnent pour l'énergie d'activation des électrons une valeur $E_{ae} \sim 0.32$ eV. Cette valeur est proche de celle calculée pour la cellule $p^+ - i - n^+$. Elle reflète toujours le minimum de la queue de bande de conduction à partir duquel commence l'émission des porteurs par les états

profonds des liaisons pendantes. De même la fréquence d'échappement au bord de la mobilité E_c a la même valeur retrouvée précédemment $\nu_o = 10^{11}$ Hz.

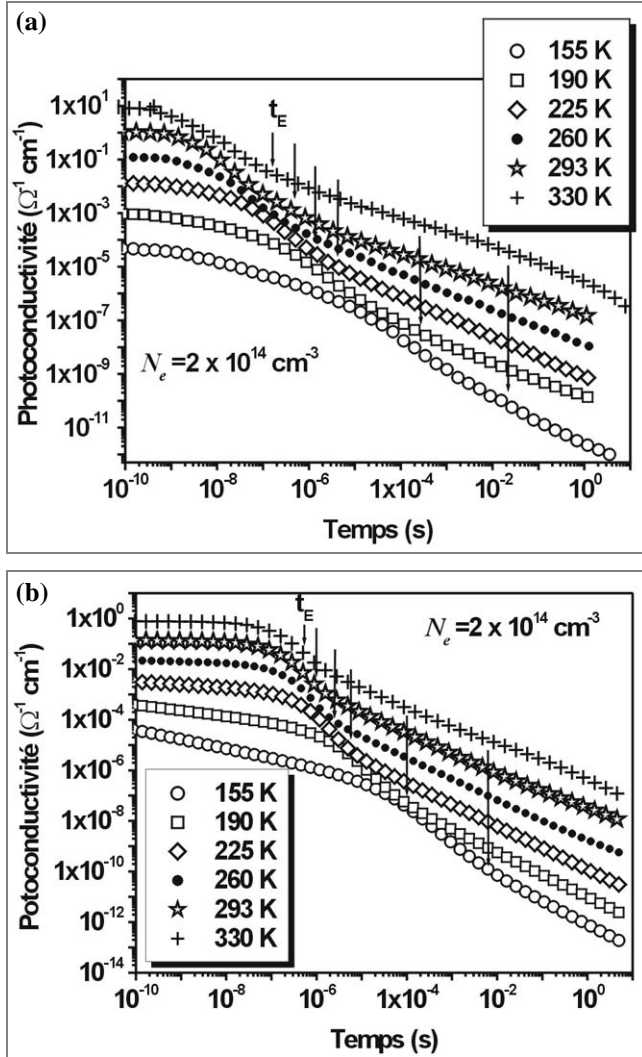


Figure 8: Photoconductivité transitoire à différentes températures : (a) mesurée, (b) simulée.

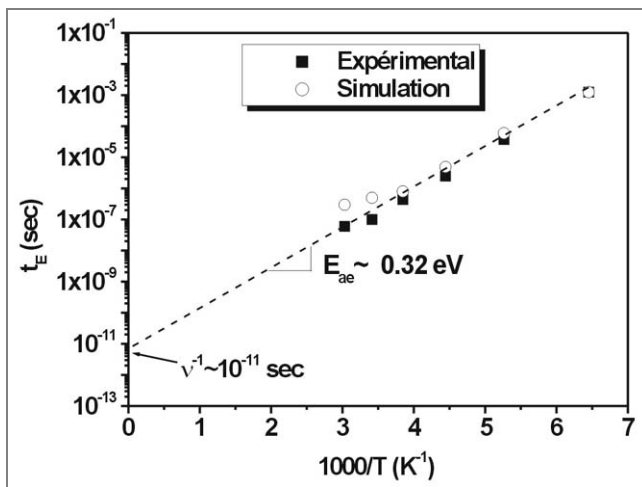


Figure 9: Tracé du temps d'émission t_E en fonction de l'inverse de la température pour la photoconductivité mesurée et simulée.

CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons présenté un modèle numérique permettant de prédire les propriétés de transport dans le a-Si:H en régime transitoire. Dans ce modèle, la densité des états proposée pour décrire les défauts profonds du matériau est établie selon le modèle 'defect-pool'. Ce modèle a été validé en simulant des techniques de caractérisations basées sur la méthode TOF en mode SCLC pour le photocourant et la méthode PCT pour la photoconductivité. L'étude a été menée en considérant une cellule p^+-i-n^+ et une configuration coplanaire.

Les résultats obtenus par simulation, pour les deux configurations étudiées, ont montré une grande similitude avec les tendances expérimentales correspondantes. Ceci renforce la validation du modèle 'defect-pool' pour décrire la distribution des défauts profonds dans le matériau a-Si:H. D'après les résultats spécifiques à la cellule p^+-i-n^+ , nous avons pu identifier deux temps caractéristiques à partir de l'allure du photocourant. Le premier est le temps d'extraction de la charge t_e qui dépend de la température et de la tension appliquée. Le deuxième est le temps d'émission par les pièges profonds t_E . Celui-ci est commun aux deux configurations et ne dépend que de la température. Son tracé d'Arrhenius donne, pour les porteurs de charge, des énergies d'activation d'environ 0.31 eV pour les électrons et de 0.6 eV pour les trous, ainsi qu'une fréquence d'échappement aux bords des mobilités d'environ 10^{11} Hz pour les deux types de porteurs. Ces énergies d'activation reflètent, en effet, les niveaux énergétiques correspondant aux minimums des queues de bandes de conduction et de valence, respectivement.

REFERENCES

- [1]- Marshall J.M., Berkin J., and Main C., *Philos. Mag. B*, 56, (1987), p.641.
- [2]- Kočka J., Klíma O., Juška G., Hoheisel M. and Plättner R., *J. Non-Cryst. Solids*, 137-138, (1991), p.427.
- [3]- Orenstein J. and Kastner M., *Phys. Rev. Lett.*, 46, (1981), p.1421.
- [4]- Street R.A., *Phys. Rev. B*, 32, (1985), p.3910.
- [5]- Kočka J., in: *Electronic and Optoelectronic Materials for the 21st Century*, ed. Marshall J. M., Kirov N. and Vavrek A. (World Scientific, Singapore, (1993), p. 129.
- [6]- Powell M.J., Deane S.C., *Phys. Rev. B*, 53, (1996), p.10121.
- [7]- Meftah AM., *Modélisation du photocourant transitoire en mode de courant limité par la charge d'espace (SCLC) dans une structure n^+-i-p^+ de semiconducteur amorphe*, Thèse de magister, Université de Biskra, (2001).
- [8]- Meftah AM., Meftah AF. and Merazga A., *Revue Courrier du Savoir*, N°03, (2003), pp.37-40.
- [9]- Meftah AF., *Application du modèle 'defect pool' pour la simulation du photocourant transitoire dans le Silicium amorphe hydrogéné (a-Si :H)*, Thèse de magister, Université de Biskra, (2001).
- [10]- Yan B. and Adriaenssens G. J., *J. Appl. Phys.*, 77, (1995), p.5661.
- [11]- Ganguly G., Sakata I. and Matsuda A., *J. Non-Cryst. Solids*, 198-200, (1996), p. 300. □