

# Cd<sub>4</sub>GeS<sub>6</sub> 및 Cd<sub>4</sub>GeS<sub>6</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정의 성장

김 덕 태\*, 김 형 곤, 김 남 오\*\*

동아인제대학 예체능공학부\*

조선이공대학 전기과\*\*

## Crystal Growth of Cd<sub>4</sub>GeS<sub>6</sub> and Cd<sub>4</sub>GeS<sub>6</sub>:Co<sup>2+</sup> Single Crystals

D.T. Kim\*, H.G. Kim, N.O. Kim\*\*

Dong-A college\*

Dept. of Electricity, Chosun College of Science & Technology\*\*

### Abstract

*In this paper author describe the undoped and Co<sup>2+</sup>(0.5mole%) doped Cd<sub>4</sub>GeS<sub>6</sub> single crystals were grown by the chemical transporting reaction(CTR) method using high purity(6N) Cd, GeS<sub>2</sub>, S elements. It was found from the analysis of X-ray diffraction that the undoped and Co<sup>2+</sup>(0.5mole%) doped Cd<sub>4</sub>GeS<sub>6</sub> compounds have a monoclinic structure in space group Cc. The optical energy band gap was direct band gap and temperature dependence of optical energy gap was fitted well to Varshni equation. Impurity optical absorption peaks due to the doped cobalt in the Cd<sub>4</sub>GeS<sub>6</sub>:Co<sup>2+</sup> single crystal were observed at 3593cm<sup>-1</sup>, 5048cm<sup>-1</sup>, 5901cm<sup>-1</sup>, 7322cm<sup>-1</sup>, 12834cm<sup>-1</sup>, 13250cm<sup>-1</sup>, 14250cm<sup>-1</sup>, and 14975cm<sup>-1</sup> at 11.3K.*

**Key Word** : Cd<sub>4</sub>GeS<sub>6</sub>, Single crystal(단결정), Monoclinic(단사정계),  
Optical energy gap(광학적 에너지 띠 간격), C.T.R.(화학수송법).

### 1. 서 론

A<sub>4</sub>BX<sub>6</sub>(A=Cd, Zn, B = Si, Ge, Sn , X = S, Se, Te) 반도체는 근자의, 가시 및 근적외 파장영역에서 광전감도가 우수하며, 고휘도의 형광을 나타내는 wide band gap 광전물질이다.

이러한 A<sub>4</sub>BX<sub>6</sub> 삼원화합물 반도체 가운데 Cd<sub>4</sub>GeS<sub>6</sub>에 대해서는 광전도도[1-3], 광 발광특성[1,4]등의 물성에 관한 연구가 보고되고 있으며. 이들 A<sub>4</sub>BX<sub>6</sub> 삼원화합물에 대한 전이금속 불순물의 전자상태가 광학적 특성에 미치는 영향 등에 대해서도 연구보고 되어진바 있다[5].

광전자 디바이스재료로 응용 가능성이 큰 Cd<sub>4</sub>GeS<sub>6</sub> 및 Cd<sub>4</sub>GeS<sub>6</sub>:Co<sup>2+</sup>(0.5mole%) 단결정의 성장방법과 기본 물성에 관한 연구가 완벽하지 못하므로 이에 대한 정보의 축적의 필요성에 따라 본 연구에서는 iodine을 수송매체로 사용한 화학수송

법으로 단결정 성장의 최적 조건을 찾고, X-ray 회절분석으로부터 결정구조 및 격자상수를 구하였으며 성장된 단결정의 조성성분을 분석하였다. 광 흡수특성 분석으로부터 단결정의 optical energy gap를 구하고, energy gap의 온도의존성과 전이금속 Co<sup>2+</sup>불순물의 전자상태가 광흡수 특성에 미치는 영향을 규명하였다.

### II. 실험

#### 1. CTR(chemical transporting reaction)용 전기로 제작

Cd<sub>4</sub>GeS<sub>6</sub> 및 Cd<sub>4</sub>GeS<sub>6</sub>:Co<sup>2+</sup>(0.5mole%) 단결정 성장용 전기로는 내경 14mm, 외경 18mm, 길이 300mm의 노심관을 사용하였다. 노심관은 방열에 의한 온도조절이 용이하며 결정의 성장상태를 직접 관찰할 수 있도록 투명 석영관을 사용하였다.

Fig. 1과 같이 노심관을 2개의 영역(two zone)으로 분리하고 두께 0.5mm 판형 칸탈선을 2mm 간격으로 균일하게 감아서 heater 1, heater 2의 2단 전기로를 제작하였다. Fig. 2는  $Cd_4GeS_6$  및  $Cd_4GeS_6:Co^{2+}$  단결정 성장용으로 제작한 전기로의 온도구배 곡선이다. 전기로의 온도조절은 크로멜-알루미늄 열전대를 사용하였고 각각 온도영역에서  $\pm 0.8^\circ C$  범위로 안정화 시켰다.

**2.  $Cd_4GeS_6$  및  $Cd_4GeS_6:Co^{2+}$  (0.5mole%) 단결정 성장**

단결정을 성장시키기 위하여 결정 성장용 투명 석영관( $\Phi=10mm$ )을 증성세제 액에서 24시간 동안 세척하고, 다시 증류수로 수회 반복하여 세척한 다음  $2 \times 10^{-6} torr$ 의 진공에서  $1000^\circ C$ 로 열처리하여 석영관 내부의 유기물질을 분해제거 하였다.

이와 같이 깨끗하게 세척된 성장용 투명석영관 직경 10mm, 길이 150mm 정도에 고순도(6N)의 Cd,  $GeS_2$ , S를 mole비로 칭량하여, Cd,  $GeS_2$ , S순으로 넣고,  $5 \times 10^{-6} torr$ 의 진공상태를 유지하면서 봉입하여  $Cd_4GeS_6$  및  $Cd_4GeS_6:Co^{2+}$  단결정 성장용 ampoule을 만들었다. 이때 순수한 단결정 성장용 ampoule에는 수송매체로 iodine( 99.999% )을 5mm/cc넣었고, 불순물을 첨가한 단결정에서는 CoI powder(6N)를 0.5mole%로 칭량하여 넣었다.

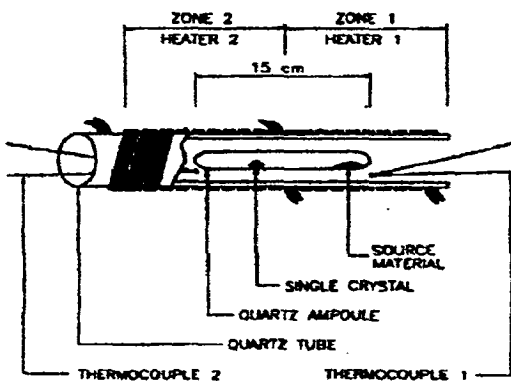


Fig. 1. Scheme of two zone furnace for CTR

진공 봉입된 단결정 성장용 ampoule을 자체 제작한 two zone CTR전기로의 중앙부에 장치한 다

음,  $900^\circ C$ 에서 24시간 유지하여 앰플 내부에서 시료가 합성될 수 있도록 하였다. 시료의 합성이 끝난 후, 앰플내의 단결정의 성장영역에 결정 성장이 용이하도록 깨끗하게 클리닝<sup>[6]</sup>하기 위하여 시료측(source)의 온도를  $530^\circ C$ , 성장측(grown)의 온도를  $630^\circ C$ 로 조정하여 약 24시간정도 유지하였다.

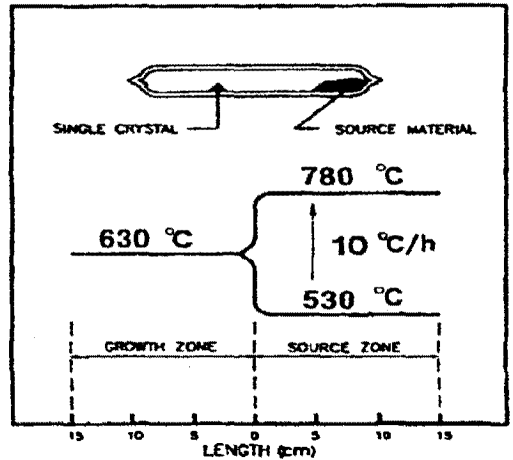


Fig. 2. Temperature profile for growing undoped and  $Co^{2+}$  (0.5mole%) doped  $Cd_4GeS_6$  single crystals for CTR.

그리고 시료를 단결정으로 성장시키기 위하여  $10^\circ C/hr$  승온률로 시료측(source)의 온도를  $780^\circ C$ 로 유지하고, 성장측(grown)의 온도는  $630^\circ C$ 로 7일 동안 유지해서 단결정을 성장시켰다. 단결정이 성장된 성장측(grown)의 iodine을 증발시키기 위하여 시료측(grown)의 온도를  $400^\circ C$ 로 낮추고 3시간정도 유지한 후, 앰플을 개봉하고 단결정을 특급 시약용 에칠알콜 속에 2일정도 담가 두어 단결정 표면의 iodine이 완전히 제거되었음을 전자현미경을 통하여 확인하였다. 성장된 단결정의 크기는  $3 \times 5 \times 6mm$  크기의 황갈색이었다.

**3.  $Cd_4GeS_6$  및  $Cd_4GeS_6:Co^{2+}$  (0.5mole%) 단결정의 특성 측정**

$Cd_4GeS_6$  및  $Cd_4GeS_6:Co^{2+}$  단결정의 결정구조와 격자상수를 측정하기 위한 분석용 시료는 단결정을 분쇄하여 만든 분말을 사용하였으며, X-ray 회절 피크를 X-ray diffractometer (Rigaku,

Gigerflex, Japan)로 측정 기록한 후 이 데이터를 분석하여 구하였다.

광학적 특성 측정용 시료는 성장된 단결정을 성장축으로 절단한 판형 시료의 양면을 실리콘 오일과  $Al_2O_3$  분말( $0.2\mu m$ )로 두께  $0.5mm$ 까지 역학적으로 연마하여 경면(mirror surface)으로 제작하였다. 경면상태를 유지하고 있는 광흡수 측정용  $Cd_4GeSe_6$  및  $Cd_4GeSe_6:Co^{2+}$  단결정 시편은 특급 시약용 에틸알코올로 세척하고 건조시킨 다음, 화학적으로 에칭 하였으며, 측정용 시편은 중앙부에 원형 광 투과 창을 갖고 있는 동판에 부착하였다.

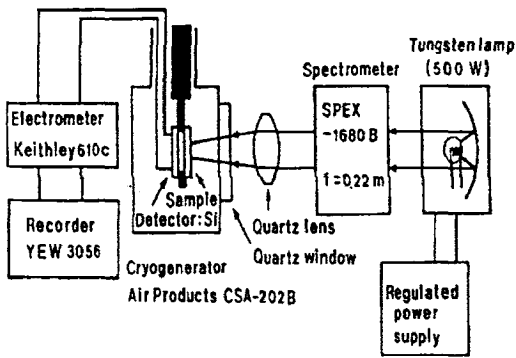


Fig. 3. Block diagram of optical absorption measurement system.

온도 의존성에 의한 optical energy gap 측정은 UV-VIS-NIR Spectrophotometer (Hitachi, U-3400)에 Cryogenic system (Air Product, CSA-202B)을 장치하여 만든 측정장치를 사용하여  $10K \sim 300K$ 의 온도영역에서 각각 측정하였다. Fig. 3에 광흡수 측정 시스템의 block diagram을 나타냈다. 순수한  $Cd_4GeSe_6$  단결정의 광흡수 특성은 reference로 MgO를 사용하였으며 cobalt를 불순물로 첨가한  $Cd_4GeSe_6:Co^{2+}$  단결정의 경우는 순수한  $Cd_4GeSe_6$  단결정을 reference로 사용하였다.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. $Cd_4GeSe_6$ 및 $Cd_4GeSe_6:Co^{2+}$ (0.5mole%) 단결정의 결정구조

성장된  $Cd_4GeSe_6$  및  $Cd_4GeSe_6:Co^{2+}$  (0.5mole%) 단결정 분말시료를 XRD (X-ray diffractometer)로 측정한 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

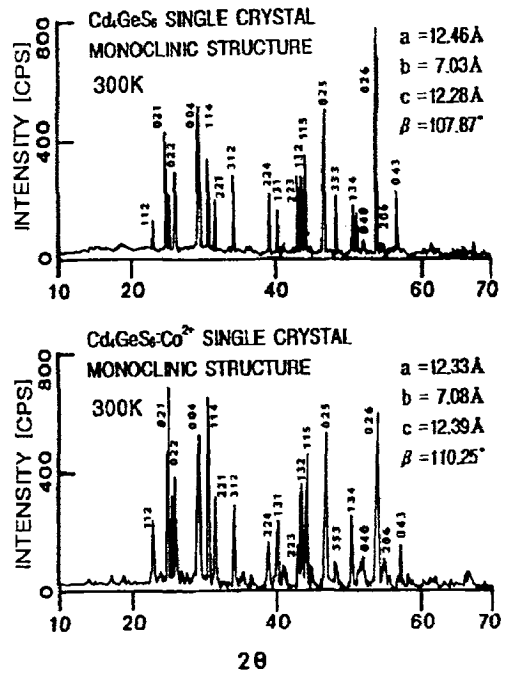


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of  $Cd_4GeSe_6$  and  $Cd_4GeSe_6:Co^{2+}$  (0.5mole%) crystalline powders.

이 단결정들의 X-ray 회절무늬는 (0 2 0), (0 0 4), (1 1 5), (0 2 5), (0 2 6)면에서 뚜렷한 회절 peak들이 나타났다. 이 회절선 peak들로부터 구한 결정구조 형태는 monoclinic 구조 (space group Cc)이고, 순수한 결정인  $Cd_4GeSe_6$  단결정에서는 격자상수는  $a = 12.46\text{Å}$ ,  $b = 7.03\text{Å}$ ,  $c = 12.28\text{Å}$ ,  $\beta = 107.87^\circ$ 이었고, 불순물로 cobalt를 첨가한  $Cd_4GeSe_6:Co^{2+}$  (0.5mole%) 단결정인 경우는 격자상수가  $a = 12.33\text{Å}$ ,  $b = 7.08\text{Å}$ ,  $c = 12.39\text{Å}$ ,  $\beta = 110.25^\circ$ 로 주어졌다. 이들 격자상수 값은 Julien-Pouzol<sup>[5]</sup>의 결과와 잘 일치한다. 동일 계열의  $Cd_4GeSe_6$  결정에 대한 Quenez group<sup>[6]</sup>, 그리고  $Cd_4GeSe_6:Co^{2+}$  결정에 대한 D. T. Kim<sup>[5]</sup> 값과도 잘 일치하고 있다.

#### 2. $Cd_4GeSe_6$ 및 $Cd_4GeSe_6:Co^{2+}$ (0.5mole%) 단결정의 광학적 energy gap의 온도 의존성

UV-VIS-NIR spectrometer로 300 K 근처에서 측정한  $Cd_4GeSe_6$  및  $Cd_4GeSe_6:Co^{2+}$  (0.5mole%) 단결정의 광흡수 스펙트럼(optical density)을 측정한

결과는 Fig. 5와 같이 기초흡수단 영역에서 급격한 광흡수가 일어남을 관찰할 수 있었다. 또한 cobalt를 첨가한 결정이 순수한 결정보다 band edge가 장파장 쪽으로 이동됨을 관찰할 수 있었다.  $Cd_4GeSe_6$  및  $Cd_4GeSe_6:Co^{2+}$  (0.5mole%) 단결정은 optical energy gap( $E_g$ )의 band구조가 직접전이형이므로, 직접전이형 반도체에서 성립하는 energy gap( $E_g$ )의 관계식<sup>[9]</sup>은

$$(ahv)^2 \sim (hv - E_g) \text{-----(1)}$$

형태로 쓸 수 있다. 이때 a는 광흡수 계수이고, hν는 입사된 photon의 energy이다. (1)식에서  $(ahv)^2 = 0$  인 점으로 외삽하면, Fig. 6과 같이 energy band gap이 주어지며, 이러한 외삽법으로 구한 energy band gap은 300K에서 순수한 단결정의 경우는 2.564eV이었으며, cobalt를 첨가한 단결정의 경우는 2.445eV이었다. 이는 D. T. Kim<sup>[5]</sup> 등에 의해서 발표한  $Cd_4GeSe_6$  및  $Cd_4GeSe_6:Co^{2+}$  (0.5mole%) 단결정의 값과 비교해보면  $Cd_4GeSe_6$  및  $Cd_4GeSe_6:Co^{2+}$  (0.5mole%) 단결정의 energy gap이 더 커짐을 알 수 있다.

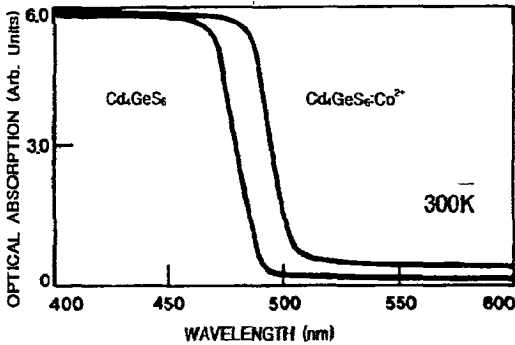


Fig. 5. Optical density spectrum of  $Cd_4GeSe_6$  and  $Cd_4GeSe_6:Co^{2+}$  single crystal at 300K.

Cobalt 불순물 첨가에 의한 단결정내 에너지 띵간격의 감소 원인을 Sato<sup>[10]</sup>은  $CuAlS_2$ ,  $CuGaSe_2$  단결정에서 donor-ionization threshold에 기인한 것으로 보고하고 있으며 본 연구의 결과에서도 같은 결론으로 추정하고 있다.

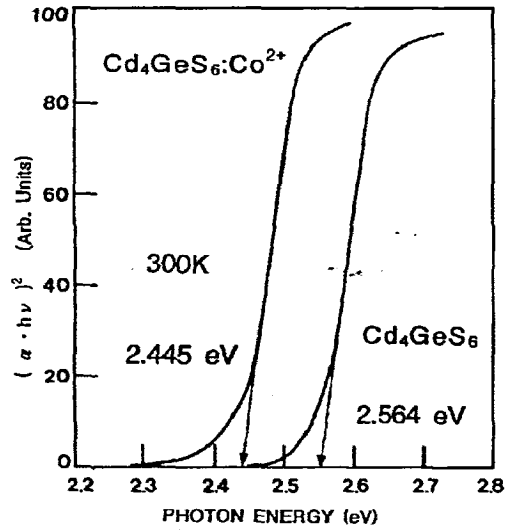


Fig. 6. Energy band gap of  $Cd_4GeSe_6$  and  $Cd_4GeSe_6:Co^{2+}$  single crystals at 300K.

300K 이하 온도 영역에서  $Cd_4GeSe_6$  및  $Cd_4GeSe_6:Co^{2+}$  (0.5mole%) 단결정의 광흡수 스펙트럼으로부터 구한 energy gap의 온도의존성은 Fig.7과 같다. 이러한 온도의존성은 70K~300K에서는 Varshni방정식에 잘 일치하고 있다.

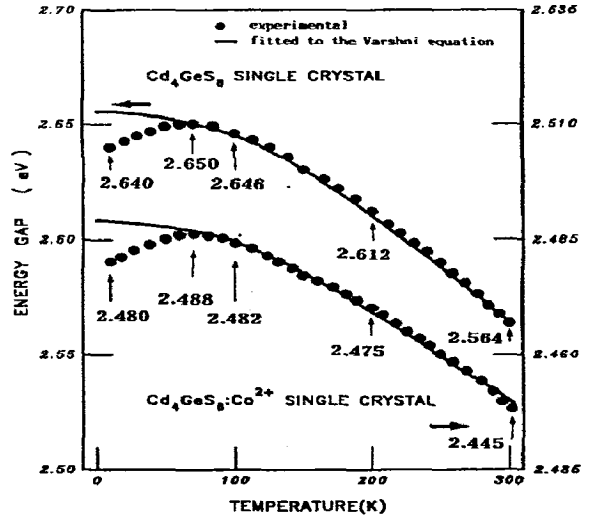


Fig. 7. Temperature dependence of the optical energy gaps for  $Cd_4GeSe_6$  and  $Cd_4GeSe_6:Co^{2+}$  single crystals.

Varshni<sup>[11]</sup>은 반도체에서의 에너지 띵간격에 대한 온도의존성을 실험적인 관계식

$$E_g = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \text{-----(2)}$$

으로 정의하고 있다. 여기서  $E_g(0)$ 은 절대온도 0에서의 optical energy gap이고,  $\alpha$  와  $\beta$ 은 상수이다. Fig. 7에서 에너지 띠간격의 온도의존성을 보면  $Cd_4GeS_6$  및  $Cd_4GeS_6:Co^{2+}$  단결정 시편의 주위온도가 300K에서 70K까지는 저온으로 내려감에 따라 에너지 띠간격이 선형적으로 증가하고 있다.

300K-70K 온도영역에서 구한 온도계수는,  $Cd_4GeS_6$  단결정은  $E_g(0)=2.658\text{eV}$ ,  $\alpha = 5.68 \times 10^{-4}\text{eV/K}$ ,  $\beta = 250\text{K}$ 로 주어지고, cobalt를 첨가한  $Cd_4GeS_6:Co^{2+}$ (0.5mole%) 단결정인 경우  $E_g(0)=2.491\text{eV}$ ,  $\alpha = 2.12 \times 10^{-4}\text{eV/K}$ ,  $\beta = 127\text{K}$ 로 각각 주어진다. 그러나 70K이하에서는 optical energy gap의 이상적인 온도의존성(anomalous temperature dependence)을 보였다. 이러한 이상적인 온도의존성은 unit cell volume의 이상적인 온도의존성에서 기인되고 있다. energy band gap의 온도의존성의 원인은 격자의 열팽창으로 인하여 energy band가 변하는 체적효과(volume effect)와 대부분 화합물 반도체에 적용되는 electron-phonon의 상호작용에 의한 것으로 알려져 있다. 체적효과에 의하여 기인된 경우 에너지 띠 간격의 온도계수 ( $dE_g/dT$ )는 음의 부호로서  $10^{-4}(\text{eV/K})$ 정도의 차원을 갖는다고 보고되고 있다.<sup>[12]</sup>  $Cd_4GeS_6$  및  $Cd_4GeS_6:Co^{2+}$  (0.5mole%) 단결정의 에너지 띠 간격에 대한 온도의존성으로부터 구한 70K ~ 300K 영역에서 순수한 단결정의 온도계수  $dE(g)/dT = -3.185 \times 10^{-4}(\text{eV/K})$  와 불순물을 첨가한 경우  $dE(g)/dT = -1.370 \times 10^{-4}(\text{eV/K})$  의 차원을 갖는다. 따라서 그 결과로 온도의존성이 온도따라 선형적으로 변화하게 됨을 볼 수 있었으며 Varshni방정식이 잘 적용됨을 확인할 수 있었다.

### 3. $Cd_4GeS_6:Co^{2+}$ (0.5mole%) 단결정의 광흡수특성

순수한  $Cd_4GeS_6$  단결정에 불순물로 cobalt를 0.5 mole% 첨가한  $Cd_4GeS_6:Co^{2+}$  단결정에서 불순물 광흡수특성을 구하기 위하여 11.3K에서 구한 광흡수 스펙트럼의 측정결과를 Fig. 8에 나타내었다.  $Cd_4GeS_6:Co^{2+}$  단결정<sup>[5]</sup>에서 cobalt( $T_d$ ) 이온에 의한 불순물 광흡수 피크들과 비교해 보면, 이들 불

순물 광흡수 피크들은  $Cd_4GeS_6:Co^{2+}$  단결정내의  $T_d$  symmetry site에 위치한  $Co^{2+}$ 이온의 에너지 준위간의 전자전이에 의해 나타남을 알 수 있다

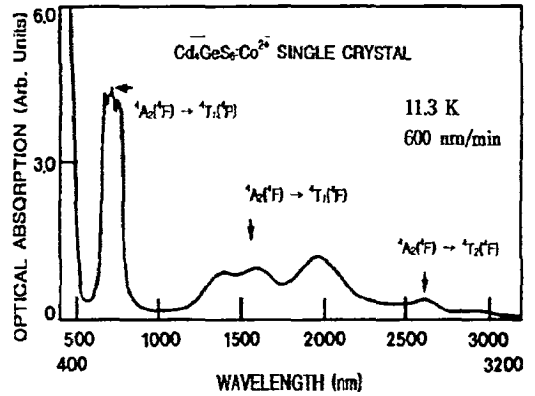


Fig. 8. Impurity optical absorption spectrum of the  $Cd_4GeS_6:Co^{2+}$  single crystal at 11.3K in the 400-3200nm.

Band	Observed Peak Positions	Fine-Structure	Assignment
D <sub>10</sub>	3593		${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_2({}^4F)$
F <sub>11</sub>	5048	$18Dq-15\lambda_2/4$	${}^4A_2({}^4F) \rightarrow \Gamma_6, {}^4T_1({}^4F)$
F <sub>12</sub>	5901	$18Dq-3\lambda_2/2$	$\rightarrow \Gamma_8$
F <sub>13</sub>	7322	$18Dq+9\lambda_2/4$	$\rightarrow \Gamma_7+\Gamma_8$
K <sub>11</sub>	13042	$15B+12Dq-3\lambda_3/2$	${}^4A_2({}^4F) \rightarrow \Gamma_6+7, {}^4T_1({}^4P)$
K <sub>12</sub>	14250	$15B+12Dq+\lambda_3/2$	$\rightarrow \Gamma_8$
K <sub>13</sub>	14975	$15B+12Dq+5\lambda_3/2$	$\rightarrow \Gamma_6$
K <sub>21</sub>	12834	$15B+12Dq-3\lambda_3/2-P_3/2$	$\rightarrow \Gamma_8$
K <sub>22</sub>	13250	$15B+12Dq-3\lambda_3/2+P_3/2$	$\rightarrow \Gamma_7$

Table 1. Absorption bands observed in the  $Cd_4GeS_6:Co^{2+}$  single crystal at 11.3K

불순물 광흡수 피크들은 결정장이론(crystal field theory)을 적용하여 해석하여 table 1에 정리하였다.

$14975\text{cm}^{-1}$ ,  $14250\text{cm}^{-1}$ ,  $13250\text{cm}^{-1}$ , 그리고  $12834\text{cm}^{-2}$ 의 피크들은 11.3K의 저온에서  $T_d$  symmetry site에 위치한  $Co^{2+}$ 이온의  ${}^4T_1({}^4P)$  여기 준위가 2차 spin-orbit coupling effect에 의해  $\Gamma_6$ ,  $\Gamma_7$ ,  $\Gamma_8$ 의 4개의 준위로 분리되고,  $Co^{2+}(T_d)$ 이온

의 기저준위인  $^4A_2(^4F)$  준위로부터 분리된 4개의 여기준위의 전자전이에 해당된다.

또한  $7322\text{cm}^{-1}$ ,  $5901\text{cm}^{-1}$ ,  $5048\text{cm}^{-1}$ 의 피크들도  $T_d$  symmetry site에 위치한  $\text{Co}^{2+}(T_d)$  이온의  $^4T_1(^4F)$  여기 준위가 1차 spin-orbit coupling effect에 의해  $\Gamma_{8,7}$ ,  $\Gamma_8$ ,  $\Gamma_6$ 의 3개의 준위로 분리되고,  $\text{Co}^{2+}(T_d)$  이온의 기저준위인  $^4A_2(^4F)$  준위로부터 3개의 여기준위의 전자전이에 의한 광흡수 피크들로 해석할 수 있다.

$^4A_2(^4F) \sim ^4T_1(^4F)$  전이로부터 구한 crystal field parameter  $Dq = 359.4\text{cm}^{-1}$ 이고, 1st-order spin-orbit coupling parameter  $\lambda = -379\text{cm}^{-1}$ 이다. 이 값들은  $\text{Cd}_4\text{GeS}_6:\text{Co}^{2+}$  단결정<sup>[5]</sup>에서의 값과 비교해 보면 타당한 값이다.

### ACKNOWLEDGMENT

This work was supported by Dong-A college Research Fund, 2003.

### IV. 결 론

단결정  $\text{Cd}_4\text{GeS}_6$  및  $\text{Cd}_4\text{GeS}_6:\text{Co}^{2+}$  (0.5mole%)를 화학수송법(CTR)을 이용하여 성장하였다. 성장된 단결정은 monoclinic 구조(Space group Cc)이며,  $\text{Cd}_4\text{GeS}_6$  단결정에서 격자상수는  $a = 12.46\text{\AA}$ ,  $b = 7.03\text{\AA}$ ,  $c = 12.28\text{\AA}$ ,  $\beta = 107.87^\circ$  이었고, 불순물로 cobalt를 첨가한  $\text{Cd}_4\text{GeS}_6:\text{Co}^{2+}$  (0.5mole%) 단결정의 경우 격자상수는  $a = 12.33\text{\AA}$ ,  $b = 7.08\text{\AA}$ ,  $c = 12.39\text{\AA}$ ,  $\beta = 110.25^\circ$  으로 주어졌다.

광흡수 스펙트럼으로부터 구한 energy band gap은 300K에서 순수한 단결정의 경우는  $2.564\text{eV}$  이었으며, cobalt를 불순물로 첨가한 단결정의 경우는  $2.445\text{eV}$  이었다. 70K~300K에서의 energy band gap의 온도의존성은 70K~300K에서는 Varshni 방정식이 잘 적용되었으며 이 때 구한 상수값은 순수한  $\text{Cd}_4\text{GeS}_6$  단결정은  $a = 5.68 \times 10^{-4}\text{eV/K}$ ,  $\beta = 250\text{K}$ 로 주어지고, cobalt를 첨가한  $\text{Cd}_4\text{GeS}_6:\text{Co}^{2+}$  (0.5mole%) 단결정인 경우  $a = 2.12 \times 10^{-4}\text{eV/K}$ ,  $\beta = 127\text{K}$ 로 주어진다. 그러나 70K 이하에서는 optical energy gap의 이상적인 온도의존성을(anomalous temperature dependence) 얻었다.  $\text{Cd}_4\text{GeS}_6:\text{Co}^{2+}$  단결정에서 나타난 불순물 광흡수 피크들은  $\text{Co}^{2+}(T_d)$  이온의 에너지 준위간의 전자전이에 해당되고, crystal field theory를 적용하여 구

한  $Dq = 359.4\text{cm}^{-1}$ ,  $\lambda = -379\text{cm}^{-1}$ 였다.

### 참고 문헌

1. E. Kaldis, L. Krausbauer and R. Widmer, J. Elec. Chem. Soc. 114, 1074(1967).
2. H. Kiess, J. Phys. Chem. Solids 28, 1465(1967).
3. M. Nitta, H. Kawashima and M. Haradom, Appl. Phys. (Japan)40, 158(1971).
4. M. Nitta, H. Kawashima and M. Haradom, Appl. Phys. (Japan) 40, 158(1971).
5. D. T. Kim, Ph. D. Thesis, Won Kwang University (1992.12).
6. C. Paorici, L. Zanotti and G. Zucalli, J. Cryst. Growth 43. 705(1978)
7. M. Julien-Pouzol, S. Jaulmes, Redetermination de la Structure du Sulfure de Cadmium et de Germanium,  $\text{Cd}_4\text{GeS}_6$ , Acta Cryst. C51, pp.1966-1968, 1995.
8. P. Quenez and P. Khodadad, Compt. Rend. Acad. Soc. (London)57, 160(1945).
9. J. J. Pankove, Optical Processes in Semicon. (Dover Pub. Co. New York, 1971), pp.36~37.
10. K. Sato et al, Proc. of 7th Int. Con. on Ternary and Multinary Compounds, Snowmass 1986 (MRS, Pittsburgh, 1987) pp.459.
11. Y. P. Varshni, Physica 34, 149(1969).
12. C. J. Glassbrenner and G. A. Chevallier, J. Mat. Sci. 12, 149(1969).