

Aluminum을 포함한 삼원화합물 반도체의 합성 및 단결정 성장과 광학적 특성 규명에 관한 연구 II -ZnAl₂S₄, ZnAl₂Se₄, CdAl₂S₄, CdAl₂Se₄를 중심으로-

김화택 · 윤창선* · 김창대** · 최성휴*** · 진문석**** · 박태영***** · 박광호*****

전남대학교 자연과학대학 물리학과, *군산대학교 자연과학대학 물리학과
목포대학교 자연과학대학 물리학과, *조선대학교 자연과학대학 물리학과
****동신대학교 자연과학대학 물리학과, *****원광대학교 사범대학 물리교육학과
*****동아전문대학 전자과
(1996년 8월 27일 접수)

Optical properties of undoped, Co²⁺-, and Er³⁺-doped II^B-Al₂-VI^B₄ single crystals

Wha-Tek Kim, Chang-Sun Yun*, Chang-Dae Kim**, Sung-Hyu Choi***,
Moon-Seog Jin****, Tae-Young Park***** and Kwang-Ho Park*****

Department of Physics, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

**Department of Physics, Kunsan National University, Kunsan 573-800, Korea*

***Department of Physics, Mokpo National University, Mokpo 534-729, Korea*

****Department of Physics, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea*

*****Department of Physics, Dongshin University, Naju 520-714, Korea*

******Department of Physics Education, Wonkwang University, Iri 570-749, Korea*

******Department of Electronics, Donga Junior College, Youngam 526-870, Korea*

(Received August 27, 1996)

요 약 - 순수한 ZnAl₂S₄, ZnAl₂Se₄, CdAl₂S₄, CdAl₂Se₄ 및 cobalt와 erbium을 불순물로 첨가한 이들 단결정을 화학수송법으로 성장시켰다. 성장된 단결정의 결정구조, 격자상수, 광학적 energy gap, photoluminescence 특성 등을 측정하여 광학적 전이 기구를 규명하였다.

Abstract - Undoped, cobalt-doped and erbium-doped ZnAl₂S₄, ZnAl₂Se₄, CdAl₂S₄, and CdAl₂Se₄ single crystals were grown by the chemical transport reaction method. The crystal structures, the lattice constants, the optical energy gaps, and the photoluminescence properties of these single crystals were investigated. Also, the optical transition mechanisms by the impurities of cobalt and erbium were identified from these results.

1. 서 론

II^B-III^B₂-VI^B₄형 삼원화합물 반도체는 결정 내부에 defect를 포함하고 있는 물질로, II^B족 원소로 zinc, cadmium, III^B족 원소로 aluminum, VI^B족 원소로 sulfur,

selenium을 사용하여 구성하면, ZnAl₂S₄, ZnAl₂Se₄, CdAl₂S₄, CdAl₂Se₄의 화합물 반도체가 된다. 이들 삼원 화합물 반도체는 energy gap이 비교적 큰 Al₂S₃, Al₂Se₃ 등을 포함하고 있어서 wide band gap 반도체가 된다.

본 연구는 1995년도 교육부 기초과학연구소 육성 연구비(BSRI-95-2431)의 지원에 의한 것임.

이들 화합물 반도체에 대한 연구는 Hahn과 Frank [1]에 의하여 ZnS와 Al₂S₃를 출발물질로 하여 ZnAl₂S₄를

합성하면 합성온도가 낮을 때 spinel type의 $ZnAl_2S_4(\alpha\text{-type})$ 가 합성되고, 합성온도가 높으면 wurtzite type의 $ZnAl_2S_4(w\text{-type})$ 가 합성됨이 보고된 후, Steigman [2]에 의해 합성온도가 950°C 이하일 때 spinel type의 $ZnAl_2S_4(\alpha\text{-type})$ 가 합성되며 이때 격자상수는 $a=10.005 \text{ \AA}$ 이 되고 합성온도가 1050°C 이상이 될 때는 orthorhombic type의 $ZnAl_2S_4(\beta\text{-type})$ 가 합성되며 이때 격자상수는 $a=12.825 \text{ \AA}$, $b=7.500 \text{ \AA}$, $c=6.099 \text{ \AA}$ 임이 보고되었다. Kovaliv 등 [3]은 $\alpha\text{-ZnAl}_2\text{S}_4$ 단결정에서 적외선 흡수 실험으로부터 439 cm^{-1} , 351 cm^{-1} , 301 cm^{-1} , 123.8 cm^{-1} 에 phonon mode가 존재함을 보고하고 있으며, Kulikova 등 [4]에 의해서 $\alpha\text{-ZnAl}_2\text{S}_4$ 단결정의 295 K에서 간접전이형 energy gap이 3.3 eV임이 밝혀지고 phonon mode의 근원이 규명되었다. Moldovgan 등 [5]은 hexagonal구조의 $ZnAl_2S_4(\gamma\text{-type})$ 단결정을 성장시켜서 직접전이형 energy gap이 4.36 eV임을 보고하고 있으며, Kulikova 등 [6]도 $\alpha\text{-ZnAl}_2\text{S}_4$ 단결정에서 직접전이형 energy gap이 4.4 eV임을 발표하고 있다. 최근 Sato group [7]에서는 $\alpha\text{-ZnAl}_2\text{S}_4$ 단결정에서 녹색 발광을 관측하여 보고하고 있으며, wurtzite type의 $ZnAl_2S_4$ 단결정을 CVT방법으로 성장시켜서 격자상수가 $a=3.76 \text{ \AA}$, $c=6.15 \text{ \AA}$ 이고 직접전이형 energy gap이 3.7 eV이고 상온에서 강한 청색 발광이 관측됨을 보고하고 있다[8].

Range 등 [9]은 $CdAl_2S_4$, $CdAl_2Se_4$ 및 $ZnAl_2Se_4$ 단결정의 결정구조가 defect chalcopyrite 구조임을 규명하고, 격자상수가 $CdAl_2S_4$ 단결정의 경우 $a=5.56 \text{ \AA}$, $c=10.32 \text{ \AA}$ 로 주어지고, $CdAl_2Se_4$ 단결정의 경우 $a=5.75 \text{ \AA}$, $c=10.68 \text{ \AA}$ 로 주어지며, $ZnAl_2Se_4$ 단결정의 경우는 $a=5.50 \text{ \AA}$, $c=10.90 \text{ \AA}$ 로 주어짐을 보고하고 있다. Syrbu와 Tezlevan [10]은 이론적으로 $CdAl_2S_4$ 단결정의 energy band 구조를 계산하여 직접전이형 band gap을 갖고 있음을 보고하고 있다.

$II^B\text{-Al}_2\text{-VI}^B_4$ 형 삼원화합물 반도체는 직접전이형 wide band gap을 갖고 있는 물질이 거의 대부분이기 때문에 photonic 소자에의 응용이 크게 기대되는 물질이지만, 구성 요소중 Al_2S_3 가 불안정하고 aluminum이 석영관과 환원 반응을 하기 때문에 시료의 합성이 대단히 어렵고 단결정 성장이 곤란하여 위에서 언급한 연구를 제외하고는 거의 연구보고 된 바가 없는 신물질이다.

본 연구에서는 정밀한 화학성장법(Chemical Transport Reaction method, CTR method)으로 $ZnAl_2S_4$, $ZnAl_2Se_4$, $CdAl_2S_4$ 및 $CdAl_2Se_4$ 단결정을 성장시켰다. 성장된 단결

정들의 결정구조를 규명하고, 광흡수 특성과 photoluminescence(PL) 특성을 검토했다. 또한 3d 물질인 cobalt를 불순물로 첨가할 때 나타나는 불순물 광흡수 특성과 4f 물질인 erbium을 불순물로 첨가했을 때 불순물 PL 특성을 측정하여 이들 불순물에 의한 특성 변화의 원인을 규명하여 보고한다.

2. 실험

2.1 $II^B\text{-Al}_2\text{-VI}^B_4$, $II^B\text{-Al}_2\text{-VI}^B_4 : \text{Co}^{2+}$ 및 $II^B\text{-Al}_2\text{-VI}^B_4 : \text{Er}^{3+}$ 단결정 성장

고순도(99.9999%)의 zinc, cadmium, aluminum, sulfur, selenium을 출발물질로 하고 iodine(99.999%)을 수송매체로하여 CTR 방법으로 단결정을 성장시켰다. 내부를 화학적 방법으로 처리한 후 고진공(1×10^{-6} torr)에서 열처리하여 깨끗이 세척한 투명 석영관 내에 mole 비로 칭량한 시료를 수송매체인 iodine(6 mg/cc)과 함께 넣고 5×10^{-6} torr의 진공에서 봉입하여 단결정 성장용 ampoule을 만들었다. 이때 stoichiometric 한 시료를 얻기 위하여 sulfur 와 selenium 을 5%에서 15%까지 과잉으로 첨가하였다. 또한 aluminum과 석영관의 반응을 방지하기 위하여 시료 증발 부위를 고순도 탄소로 절연막을 입혔다.

단결정 성장용 ampoule을 2-zone 전기로의 중앙에 장치한 후 2-zone 전기로를 900°C 로 48시간 가열하여 시료를 합성시켰다. 시료 합성이 끝난후 결정 성장 부위의 온도를 850°C , 시료 증발 부위의 온도를 400°C 로 하여 48시간 동안 유지하여 단결정 성장 부위의 석영관 내벽을 깨끗이 처리했다. 석영관 내벽이 깨끗이 처리된 다음, 시료 증발 부위의 온도를 950°C 로 상승시키고 단결정 성장 부위의 온도를 850°C 로 7일간 유지하여 $1.5 \text{ mm} \times 6 \text{ mm} \times 7 \text{ mm}$ 정도 크기의 단결정을 성장시켰다. 불순물이 첨가된 단결정은 시료 봉입시 약 1.5 mol%의 CoI_3 , ErI_3 를 첨가하여 성장시켰다. 이와 같이 성장된 $II^B\text{-Al}_2\text{-VI}^B_4$ 단결정은 무색투명했으며, $II^B\text{-Al}_2\text{-VI}^B_4 : \text{Er}^{3+}$ 단결정은 푸른색과 옅은 황색을 띤 두 종류의 단결정이 성장되었고, $II^B\text{-Al}_2\text{-VI}^B_4 : \text{Co}^{2+}$ 단결정은 옅은 갈색을 띠고 있었다.

2.2 특성 측정 방법

성장된 단결정의 조성은 EDAX를 사용하여 대략의 조성을 구하고(오차 범위 $\pm 4\%$), 측정용 시료는 EPMA

로 조성을 정밀측정하여 2%의 오차 범위내에서 stoichiometric한 조성을 만족한 시료를 사용했다. Sulfur 화합물인 경우 13%~15%까지의 sulfur를 과잉으로 첨가할 때 stoichiometric 조성을 만족하는 시료를 얻었으며, selenium 화합물인 경우는 3%~5%까지의 selenium을 과잉으로 첨가할 때 stoichiometric 조성을 만족하는 시료를 얻었다. 결정구조는 단결정을 분말로 만들어 X-ray diffractometer로 회절선을 기록하고, 이 회절선을 해석하여 구하였다.

광흡수 특성은 u.v.-vis-n.i.r. spectrophotometer (Hitachi, U3501)에 cryogenic system(Air Products, CSA-202B)을 장착하여, 10 K~300 K의 온도 범위와 200 nm~3200 nm의 파장 영역에서 측정했다. PL 특성은 1200 grooves/mm의 grating, f=0.75 m의 monochromator(Spex, 1702), PM tube(RCA, C31034), Ge-detector(North Coast Scientific Corp., E0-817L)로 구성된 PL 특성 측정 system을 사용하여 측정했다. PL 특성 측정시 여기광원으로는 N₂ gas laser(Laserphotonics, UV-14)의 337 nm-line을 사용했다. Deep level 측정은 TSC 및 PICTS 측정장치 [11]를 사용하여 측정했다.

3. 실험 결과와 고찰

3.1 II^B-Al₂-VI^B₄ 단결정의 결정 구조

II^B-Al₂-VI^B₄, II^B-Al₂-VI^B₄: Co²⁺ 및 II^B-Al₂-VI^B₄: Er³⁺ 단결정 덩어리를 분쇄하여 만든 분말을 사용하여 X-ray 회절무늬를 구하고 회절 무늬를 해석하여 구한 결정

구조는 ZnAl₂S₄의 경우 cubic(spinel)구조였고, ZnAl₂Se₄와 CdAl₂S₄ 및 CdAl₂Se₄ 결정의 경우는 defect chalcopyrite 구조였다. 격자상수는 ZnAl₂S₄ 결정의 경우 a=9.8854 Å, ZnAl₂Se₄ 결정의 경우 a=5.556 Å, c=10.889 Å, CdAl₂S₄ 결정의 경우 a=5.559 Å, c=10.315 Å, CdAl₂Se₄ 결정의 경우 a=5.636 Å, c=10.719 Å로 주어졌다. 불순물로 cobalt나 erbium을 첨가한 경우 격자상수는 약간씩 변화되었으나 결정구조는 변화되지 않았다. 이들 결정구조와 격자상수의 값을 Range 등 [9]의 측정 결과와 비교해 보면 타당한 값임을 알 수 있다. 이들 결정에서 구한 결정 구조와 격자 상수값 및 2-c/a의 값은 Table 1에 수록했다.

3.2 II^B-Al₂-VI^B₄, II^B-Al₂-VI^B₄: Co²⁺ 및 II^B-Al₂-VI^B₄: Er³⁺ 단결정의 광흡수 특성

ZnAl₂S₄, ZnAl₂S₄: Er³⁺, ZnAl₂S₄: Co²⁺ 단결정, ZnAl₂Se₄, ZnAl₂Se₄: Er³⁺, ZnAl₂Se₄: Co²⁺ 단결정, CdAl₂S₄, CdAl₂S₄: Er³⁺, CdAl₂S₄: Co²⁺ 단결정 및 CdAl₂Se₄, CdAl₂Se₄: Er³⁺, CdAl₂Se₄: Co²⁺ 단결정의 기초흡수단 영역에서 광흡수 spectra를 측정하고, 광흡수 spectra에서 입사광 energy (hv)와 광흡수 계수(α)를 구하여서 광학적 energy gap(E_g) 사이의 관계식 [12]

$$(\alpha \cdot hv) - (hv - E_g)^n \quad (1)$$

을 사용하여 광학적 energy gap을 구하였다. 여기에서 n=1/2일 때 직접전이형 energy gap, n=2일 때 간접전이형 energy gap이 된다. ZnAl₂S₄, ZnAl₂S₄: Er³⁺, ZnAl₂S₄: Co²⁺ 단결정에서 (α · hv)^{1/2}~hv사이의 관계를 구하면

Table 1. Crystal structures, lattice constants and optical energy gaps of undoped, Co²⁺-and Er³⁺-doped II^B-Al₂-VI^B₄ single crystals

MATERIALS	CRYSTAL STRUCTURE	LATTICE CONSTANT (Å)			ENERGY GAPS	
		a	c	2-c/a	E _g (eV)	E _g (eV)
ZnAl ₂ S ₄	Cubic	9.8854			4.140 (10 K)	3.860 (10 K)
ZnAl ₂ S ₄ : Co ²⁺	Cubic	9.7935				3.582 (10 K)
ZnAl ₂ S ₄ : Er ³⁺	Cubic	9.8312			4.037 (10 K)	3.724 (10 K)
ZnAl ₂ Se ₄	Tetragonal	5.5560	10.8890	0.040	3.518 (13 K)	
ZnAl ₂ Se ₄ : Co ²⁺	Tetragonal	5.5810	10.8662	0.053	3.063 (13 K)	
ZnAl ₂ Se ₄ : Er ³⁺	Tetragonal	5.5920	10.9099	0.049	3.379 (13 K)	
CdAl ₂ S ₄	Tetragonal	5.5590	10.3150	0.144	3.578 (13 K)	
CdAl ₂ S ₄ : Co ²⁺	Tetragonal	5.5680	10.2840	0.153	2.924 (13 K)	
CdAl ₂ S ₄ : Er ³⁺	Tetragonal	5.5812	10.2415	0.165	3.467 (13 K)	
CdAl ₂ Se ₄	Tetragonal	5.6361	10.7194	0.098	3.082 (13 K)	
CdAl ₂ Se ₄ : Co ²⁺	Tetragonal	5.6596	10.6386	0.120	2.683 (13 K)	
CdAl ₂ Se ₄ : Er ³⁺	Tetragonal	5.6870	10.5698	0.141	2.980 (13 K)	

E_g: Direct gap, E_g: Indirect band gap.

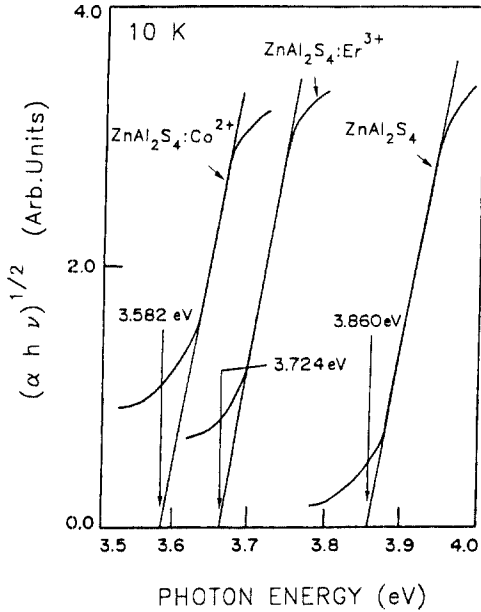


그림 1. ZnAl₂S₄, ZnAl₂S₄:Er³⁺, ZnAl₂S₄:Co²⁺ 단결정에서 (α·hν)^{1/2}과 hν사이의 관계.

그림 1과 같다. 그림 1로부터 ZnAl₂S₄ 단결정은 간접전이형 energy gap을 갖고 있으며, 10 K에서 ZnAl₂S₄, ZnAl₂S₄:Er³⁺, ZnAl₂S₄:Co²⁺ 단결정에서 간접전이형 energy gap은 각각 3.860 eV, 3.724 eV, 3.582 eV로 주어짐을 알 수 있다. (α·hν)²~hν사이의 관계로부터 직접전이형 energy gap을 구하면 10 K에서 ZnAl₂S₄ 단결정의 경우 4.140 eV로 주어진다. 이들 값은 보고된 값인 E_g=3.5 eV와 E_g=4.4 eV [6]와 비교해 보면 타당한 값이다. CdAl₂S₄, CdAl₂Se₄, ZnAl₂Se₄ 단결정의 경우는 직접전이형 energy gap을 갖으며, erbium을 첨가한 경우 energy gap은 약간씩 감소되고, cobalt를 불순물로 첨가한 경우 energy gap의 감소 폭은 증가된다. 저온에서 ZnAl₂S₄, ZnAl₂S₄:Er³⁺, ZnAl₂S₄:Co²⁺, ZnAl₂Se₄, ZnAl₂Se₄:Er³⁺, ZnAl₂Se₄:Co²⁺, CdAl₂S₄, CdAl₂S₄:Er³⁺, CdAl₂S₄:Co²⁺, CdAl₂Se₄, CdAl₂Se₄:Er³⁺ 및 CdAl₂Se₄:Co²⁺ 단결정에서 구한 optical energy gap은 Table 1과 같다.

Energy gap의 온도의존성을 구하면 ZnAl₂S₄ 단결정의 경우 직접전이형 energy gap의 온도의존성은 그림 2와 같다. 그림 2로부터 energy gap의 온도의존성은 실험 결과에 기초를 둔 Varshni 방정식 [13]

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

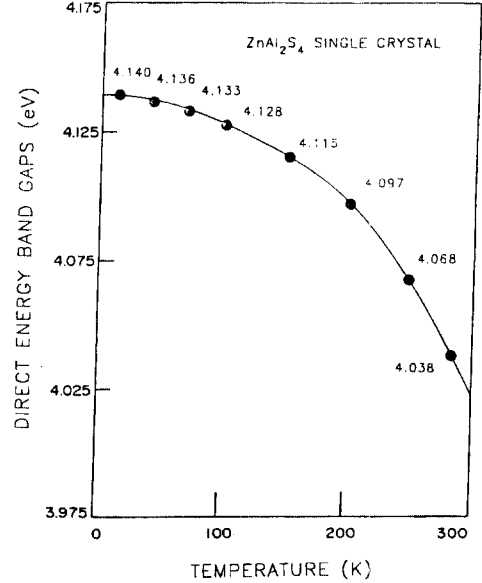


그림 2. ZnAl₂S₄ 단결정에서 직접전이형 energy gap의 온도의존성.

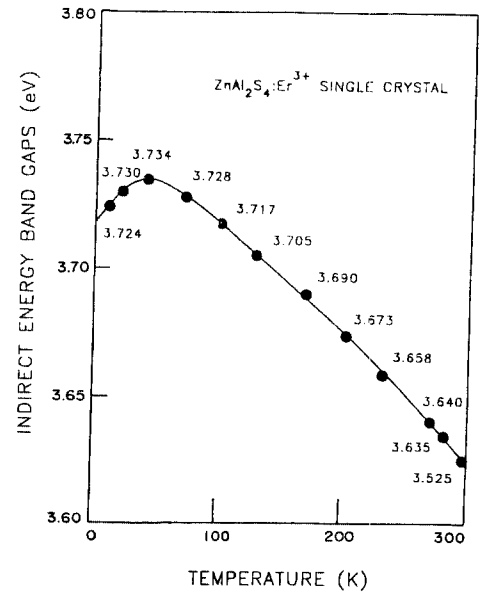


그림 3. ZnAl₂S₄:Er³⁺ 단결정에서 간접전이형 energy gap의 온도의존성.

으로 잘 표현되고 있음을 알 수 있다. 여기서 E_g(T)는 절대 온도 T K에서의 energy gap, E_g(0)는 0 K에서의 energy gap이며, α와 β는 상수이다. ZnAl₂S₄ 단결정의 경우, 직접전이형 energy gap의 온도의존성에서 E_g(0)=4.140 eV,

Table 2. Values of $E_g(0)$, α and β from Varshni equation in $[\text{Zn}, \text{Cd-Al}_2\text{S}_4, \text{Se}_4]$, $[\text{Zn}, \text{Cd-Al}_2\text{S}_4, \text{Se}_4] : \text{Er}^{3+}$ and $[\text{Zn}, \text{Cd-Al}_2\text{S}_4, \text{Se}_4] : \text{Co}^{2+}$ single crystals

Item	Materials	ZnAl ₂ S ₄	ZnAl ₂ Se ₄	CdAl ₂ S ₄	CdAl ₂ Se ₄
		Pure (Direct)	$E_g(0)$ α β	4.140 -0.00045 -649.89	3.506 -0.00057 -531.25
Pure (Indirect)	$E_g(0)$ α β	4.140 -0.00045 -649.89	3.860 -0.00031 -480.95		
Er ³⁺ doped (Direct)	$E_g(0)$ α β	4.047 -0.00076 -830.66	3.380 -0.00092 -740.21	3.083 -0.00080 -821.00	2.981 -0.00079 -791.32
Er ³⁺ doped (Indirect)	$E_g(0)$ α β	3.735 0.00097 445.42			
Co ²⁺ doped*	$E_g(0)$ α β	3.592 0.00053 472.20	3.064 0.00065 720.12	3.148 0.00232 -1218.53	2.684 -0.00059 -642.54

*ZnAl₂S₄: Co²⁺: Indirect band gaps.CdAl₂S₄: Co²⁺, CdAl₂Se₄: Co²⁺: Direct band gaps.

$\alpha = -0.000453$ eV/K, $\beta = -649.891$ K로 주어지고, 간접전이형 energy gap의 온도의존성에서는 $E_g(0) = 3.860$ eV, $\alpha = -0.000310$ eV/K, $\beta = -480.953$ K로 주어진다.

ZnAl₂S₄: Er³⁺ 단결정의 경우, energy gap의 온도의존성은 그림 3에서 보여준 것 같이 300 K에서 40 K로 시편의 온도가 감소될 때 energy gap은 증가하고 있으나 40 K에서 10 K로 시편의 온도가 감소되면 energy gap이 감소되는 특이한 현상이 나타나고 있다. 이러한 현상은 chalcopyrite 결정에서 나타나는 [14] 현상으로 단결정 내부에 Er³⁺ ion의 energy level과 같은 deep level이 다수 존재할 때 나타나고 있었다.

ZnAl₂S₄: Co²⁺ 단결정의 경우에는 직접전이형 band gap은 나타나지 않고 간접전이형 band gap만 나타났으며, ZnAl₂S₄: Er³⁺ 단결정에서와 같이 저온에서 energy gap이 감소하는 특이한 현상이 나타났다. ZnAl₂S₄, ZnAl₂Se₄: Er³⁺ 단결정에서 구한 energy gap의 온도의존성과 Varshni 방정식에서 주어진 $E_g(0)$, α , β 의 값은 Table 2에 수록하였다.

ZnAl₂Se₄, CdAl₂S₄ 및 CdAl₂Se₄ 단결정은 defect chalcopyrite 구조를 갖고 있기 때문에 직접전이형 energy gap만을 갖고 있다. ZnAl₂Se₄, CdAl₂S₄ 및 CdAl₂Se₄ 단결정에서 energy gap의 온도의존성도 Varshni 방정식을 잘 만족하고 있었으며, Varshni 방정식의 계수 값은 Table

2와 같다. Erbium 이나 cobalt를 불순물로 첨가할 경우 저온에서 energy gap이 감소하는 특이한 현상을 나타내고 있었으며 고온 영역에서는 Varshni 방정식을 잘 만족하고 있었다. 이때 Varshni 방정식의 계수는 Table 2에 수록하였다.

3.3 II^b-Al₂-VI^b: Co²⁺ 단결정에서 cobalt 불순물에 의한 광흡수 특성

ZnAl₂S₄: Co²⁺, ZnAl₂Se₄: Co²⁺, CdAl₂S₄: Co²⁺ 및 CdAl₂Se₄: Co²⁺ 단결정에서 광흡수 특성을 측정하면 그림 4의 ZnAl₂S₄: Co²⁺ 단결정의 불순물 광흡수 특성에서 보여준 것 같이 650 nm에서 800 nm까지 이르는 영역에서 T_g symmetry 자리에 위치한 Co²⁺ ion의 ⁴A₂(F) → ⁴T₁(P) 전이에 의한 흡수 peaks가 나타나고, 1000 nm에서 2000 nm까지 이르는 영역에서 Co²⁺ ion의 ⁴A₂(F) → ⁴T₁(F) 전이에 해당하는 흡수 peaks가 나타난다.

650 nm에서 800 nm에 이르는 파장영역에서 그림 4의 ⁴A₂(F) → ⁴T₁(P) 전이에 의한 불순물 광흡수 peaks의 근원을 규명하기 위하여 이 부분을 확대하면 그림 5와 같다. 그림 5에서 보여준 것과 같이 ⁴A₂(F) → ⁴T₁(P) 전이에 의한 흡수 peaks는 1st-order spin-orbit coupling에 의하여 664 nm(15060 cm⁻¹), 698 nm(14326 cm⁻¹), 724 nm(13812 cm⁻¹)에 위치하는 3개의 peaks로 분리되고 있다.

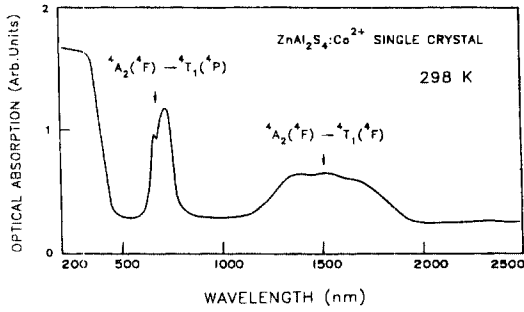


그림 4. ZnAl₂S₄: Co²⁺ 단결정에서 cobalt 불순물에 의한 불순물 광흡수 peaks (200 nm~2500 nm).

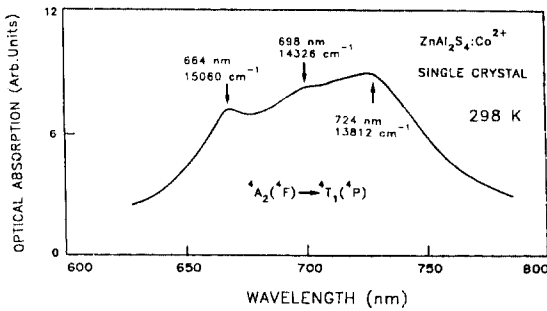


그림 5. ZnAl₂S₄: Co²⁺ 단결정에서 cobalt 불순물에 의한 불순물 광흡수 peaks (600 nm~800 nm).

1000 nm에서 2000 nm까지의 파장 영역에서 나타나는 ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ 전이에 의한 불순물 광흡수 peaks를 확대하고, 정확한 peaks의 위치를 알아내기 위하여 광흡수 spectrum을 2차미분하면 그림 6과 같이 1330 nm (7518 cm^{-1}), 1530 nm(6535 cm^{-1}), 1708 nm(5854 cm^{-1})에 위치한 3개의 peaks로 분리되고 있다.

그림 5와 그림 6에서 보여준 cobalt 불순물에 의한 3개의 peak 분리 현상에 결정장 이론 [15]을 도입하여 해석하면 그림 7과 같이 광흡수에 의한 전자 전이 기구를 도입할 수 있다. Cobalt 원자가 전자를 배출하고 Co^{2+} ion으로 되면(free ion), 기저상태는 4F 상태가 되고 여기상태는 4P 상태로 된다. Co^{2+} ion이 cubic상태의 T_d symmetry 위치에 자리하면 결정장을 받아서 기저준위인 4F 준위가 ${}^4T_1({}^4F)$, ${}^4T_2({}^4F)$, ${}^4A_2({}^4F)$ 준위로 분리되고 4P 준위는 ${}^4T_1({}^4P)$ 준위로 된다. 그러므로 기저준위인 ${}^4A_2({}^4F)$ 준위에서 여기준위인 ${}^4T_2({}^4F)$ 준위, ${}^4T_1({}^4F)$ 준위, ${}^4T_1({}^4P)$ 준위로의 전자 전이가 가능하게 된다. 본 연구에서는 ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_2({}^4F)$ 전이에 의한 불순물 광흡수 peaks를 측정하지 못했으므로 그림 7에서 ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$

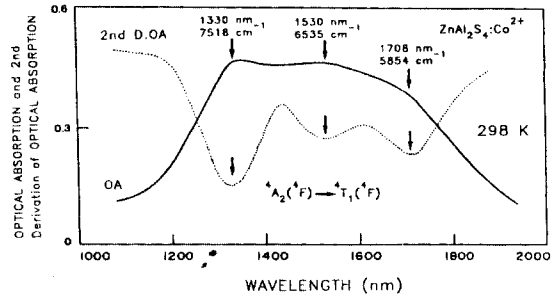


그림 6. ZnAl₂S₄: Co²⁺ 단결정에서 cobalt 불순물에 의한 불순물 광흡수 peaks (1000 nm~2000 nm).

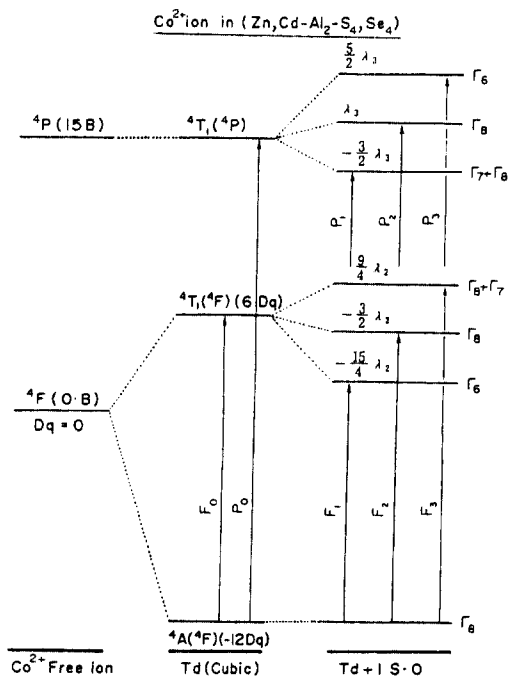


그림 7. II^{VI}-Al₂-VI^{VI}: Co²⁺ 단결정에서 Co²⁺ ion에 의한 광학적 전이 모형.

${}^4A_2({}^4F)$ 전이는 삭제하였다. T_d symmetry 자리에 위치한 Co^{2+} ion이 1st-order spin-orbit coupling을 할 경우 ${}^4T_1({}^4F)$ 준위, ${}^4T_1({}^4P)$ 준위는 각각 Γ_6 , Γ_8 , $\Gamma_7+\Gamma_8$ 준위 및 $\Gamma_7+\Gamma_8$, Γ_8 , Γ_6 준위로 분리된다. 그러므로 Co^{2+} ion의 energy 준위간의 전이는 기저준위인 ${}^4A_2({}^4F)$ 준위 (Γ_8 준위)에서 ${}^4T_1({}^4F)$ 준위의 Γ_6 , Γ_8 , $\Gamma_7+\Gamma_8$ 준위로의 3개의 전이와 ${}^4T_1({}^4P)$ 준위의 $\Gamma_7+\Gamma_8$, Γ_8 , Γ_6 준위로의 3개의 전이가 나타난다. 그림 6의 ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ 전이에 의한 3개의 광흡수 peaks와 그림 5의 ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$ 전이에 의한 3개의 광흡수 peaks는 그림 7의 F_1 , F_2 , F_3 , P_1 ,

Table 3. Peak positions for the absorption bands observed in $II^A-Al_2-VI^B : Co^{2+}$ single crystals at 298 K (Units: cm^{-1})

BAND	$ZnAl_2S_4 : Co^{2+}$	$ZnAl_2Se_4 : Co^{2+}$	$CdAl_2S_4 : Co^{2+}$	$CdAl_2Se_4 : Co^{2+}$	$CuAl_2S_4 : Co^{2+}$ *	FINE STRUCTURE	ASSIGNMENT
F_0	6893	5928	6054	5746	6965	18B	${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(F)$
F_1	5854	5181	5393	4985	6290	$18B - \frac{15}{4}\lambda$	$\rightarrow \Gamma_6$
F_2	6535	5861	6027	5555	6670	$18B - \frac{2}{3}\lambda$	$\rightarrow \Gamma_8$
F_3	7518	6377	6451	6203	7370	$18B + \frac{9}{4}\lambda$	$\rightarrow \Gamma_7 + \Gamma_8$
P_0	14280	13073	13905	13239	13439	15B+12Dq	${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$
P_1	13812	12502	13157	12685	12845	$15B + 12Dq - \frac{3}{2}\lambda$	$\rightarrow \Gamma_8 + \Gamma_7$
P_2	14326	13157	14005	13227	13420	$15B + 12Dq + \lambda$	$\rightarrow \Gamma_8$
P_3	15060	14025	15151	14164	14430	$15B + 12Dq + \frac{5}{2}\lambda$	$\rightarrow \Gamma_6$
Dq	383	329	336	319	390	Dq	
λ	-277	-199	-176	-203	-185	λ	
B	645	608	658	720	575	B	

*I. Aksenov, T. Kai, N. Nishikawa, and K. Sato; Jpn. J. Appl. Phys. **32**, L516 (1993).

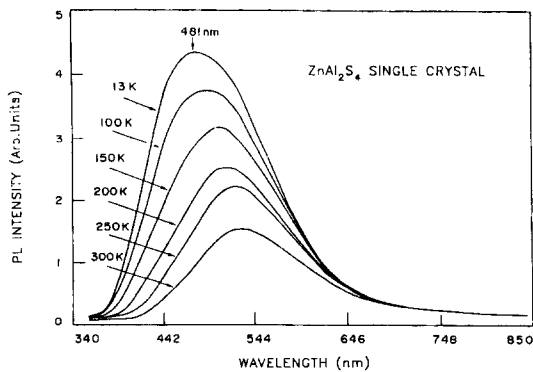


그림 8. $ZnAl_2S_4$ 단결정에서 photoluminescence spectrum (340 nm ~ 850 nm).

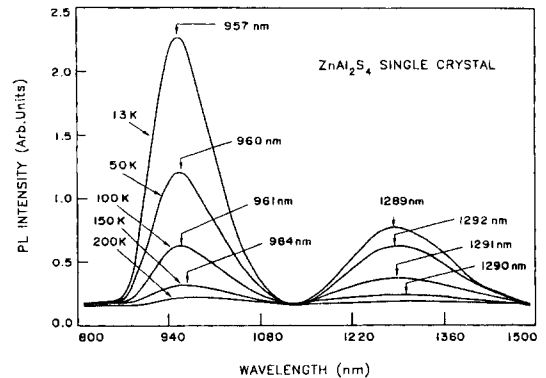


그림 9. $ZnAl_2S_4$ 단결정에서 photoluminescence spectrum (800 nm ~ 1500 nm).

P_2 , P_3 전이에 해당된다.

${}^4T_1(F)$ 준위를 crystal field parameter Dq 로 환산하게 되면 $6Dq$ 가 되고, ${}^4T_1(F)$ 준위가 $\Gamma_7 + \Gamma_8$, Γ_8 , Γ_6 준위로 분리된 폭을 1st-order spin-orbit coupling parameter λ 라고 하면 6λ 가 되기 때문에, 그림 5와 그림 6의 측정치로부터 λ 를 구하면 $ZnAl_2S_4 : Co^{2+}$ 단결정의 경우 $\lambda = -277 cm^{-1}$ 와 $Dq = 383 cm^{-1}$ 로 주어진다. ${}^4T_1(P)$ 준위로부터 Racah parameter B를 구하면 $B = 645 cm^{-1}$ 가 된다. 이들 측정값과 chalcopyrite 구조의 $CuAl_2Se_2 : Co^{2+}$ 단결정 [16]에서의 값 $\lambda = -185 cm^{-1}$, $Dq = 390 cm^{-1}$, $B = 575 cm^{-1}$ 와 비교해보면 타당한 값을 알 수 있다.

$ZnAl_2Se_4 : Co^{2+}$, $CdAl_2S_4 : Co^{2+}$ 및 $CdAl_2Se_4 : Co^{2+}$ 단결정에서 측정된 불순물 광흡수 peaks는 $ZnAl_2S_4 : Co^{2+}$ 단결정에서 구한 값과 유사하다. 이들 cobalt를 불순물

로 첨가한 결정에서 불순물 광흡수 peaks와 이 불순물 광흡수 peaks로부터 구한 λ , Dq , B값과 각각의 peak에 해당되는 전이의 미세구조는 Table 3과 같다.

3.4 $II^A-Al_2-VI^B$ 단결정의 photoluminescence 특성

$ZnAl_2S_4$ 단결정을 13 K에서 N_2 laser의 337 nm 선으로 여기시킬 때 그림 8, 그림 9에서 보여준 것 같이 2.577 eV, 1.295 eV, 0.961 eV에 peaks를 갖는 PL spectra가 관측되었다. 각 온도에서 측정된 peak의 energy는 Table 4에 수록하였다.

$ZnAl_2Se_4$ 단결정의 경우는 2.335 eV, 1.383 eV, 0.952 eV에 PL peaks가 있었으며, $CdAl_2S_4$ 단결정의 경우는 2.683 eV와 2.066 eV에서 PL peaks가 나타났으며, 시편의 온도가 증가할 때 PL peaks 세기는 감소하였다.

CdAl₂Se₄ 단결정의 경우는 2.300 eV와 1.848 eV에서 강한 PL peaks 가 나타났다.

3.5 II^b-Al₂-VI^b: Er³⁺ 단결정의 photoluminescence 특성

ZnAl₂S₄: Er³⁺ 단결정에서 PL spectrum은 그림 10과 그림 11에서와 같이 ZnAl₂S₄ 단결정에서 관측된 2.577 eV, 1.295 eV, 0.961 eV의 PL peaks가 각각 2.460 eV, 1.260 eV, 0.950 eV로 이동되고 있었으며 Er³⁺ ion의 energy 준위간 전이에 해당하는 예리한 PL peaks가 413~418 nm 영역, 552 nm~570 nm 영역, 764~796 nm 영역, 1506~1576 nm 영역에서 나타났다.

ZnAl₂Se₄: Er³⁺ 단결정에서의 PL spectrum은 552 nm~570 nm 영역, 780~791 nm 영역, 1506~1576 nm 영역에서 Er³⁺ ion의 energy 준위간 전이에 의한 예리한 PL peaks가 나타났으며, 2.279 eV, 1.566 eV, 0.

943 eV에서 broad한 PL peaks도 나타났다. ZnAl₂S₄: Er³⁺ 단결정에서 defect에 기인한 2.460 eV, 1.260 eV, 0.950 eV의 broad 한 peaks의 온도의존성은 Table 4와 같다.

CdAl₂S₄: Er³⁺ 단결정의 경우, 379 nm~419 nm 영역, 527 nm~556 nm 영역, 656~669 nm 영역, 808 nm~832 nm 영역에서 Er³⁺ ion에 의한 PL peaks를 관측했다. CdAl₂Se₄: Er³⁺ 단결정의 경우도 353 nm~386 nm 영역, 496~498 nm 영역, 528 nm~555 nm 영역, 656~669 nm 영역, 805 nm~821 nm 영역에서 Er³⁺ ion의 energy 준위간 전이에 상당하는 예리한 PL peaks가 관측되었다.

이들 Er³⁺ ion에 의한 불순물 PL peaks를 Er³⁺ free ion의 energy 준위간의 흡수 peaks [17]와 비교해보면 1506~1576 nm 영역의 peaks는 Er³⁺ ion의 ⁴I_{13/2} 여기준위로부터 Er³⁺ ion의 기저준위인 ⁴I_{15/2} 준위로의 발광 전

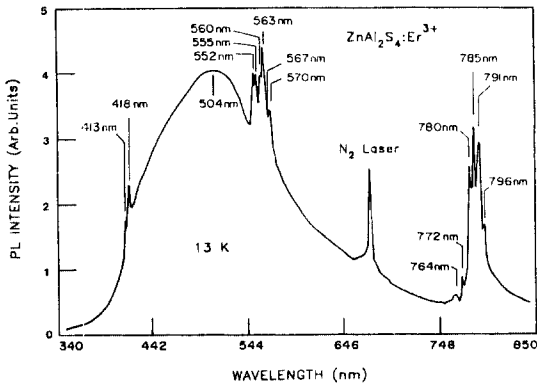


그림 10. ZnAl₂S₄: Er³⁺ 단결정의 photoluminescence spectrum (300 nm~850 nm).

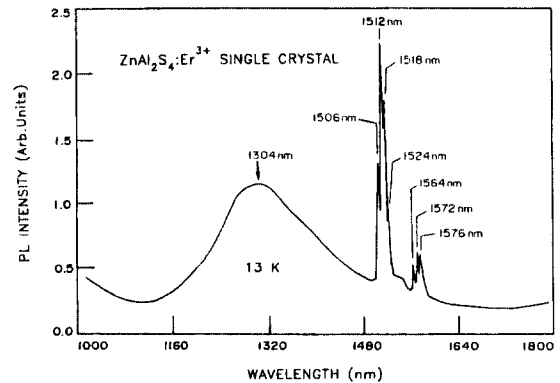


그림 11. ZnAl₂S₄: 단결정의 photoluminescence spectrum (1000 nm~1800 nm).

Table 4. Temperature dependence of peak energies of photoluminescence spectra for ZnAl₂S₄ and ZnAl₂S₄: Er³⁺ single crystals

Temp. (10 K)	ZnAl ₂ S ₄						ZnAl ₂ S ₄ : Er ³⁺					
	Peak 1		Peak 2		Peak 3		Peak 1		Peak 2		Peak 3	
	λ	E	λ	E	λ	E	λ	E	λ	E	λ	E
13	481	2.577	957	1.295	1289	0.961	504	2.460	984	1.260	1304	0.950
50	484	2.561	960	1.291	1292	0.959	505	2.451	988	1.255	1308	0.948
100	489	2.531	961	1.290	1291	0.960	513	2.417	990	1.252	1306	0.949
150	497	2.493	964	1.286	1290	0.961	522	2.376	994	1.247	1308	0.948
200	507	2.443	970	1.278	1289	0.961	534	2.322	1000	1.240	1306	0.949
250	519	2.389	975	1.271					1003	1.236		
300	531	2.335	980	1.265			544	2.279				

λ : Wavelength (nm), E : Peak Energy (eV).

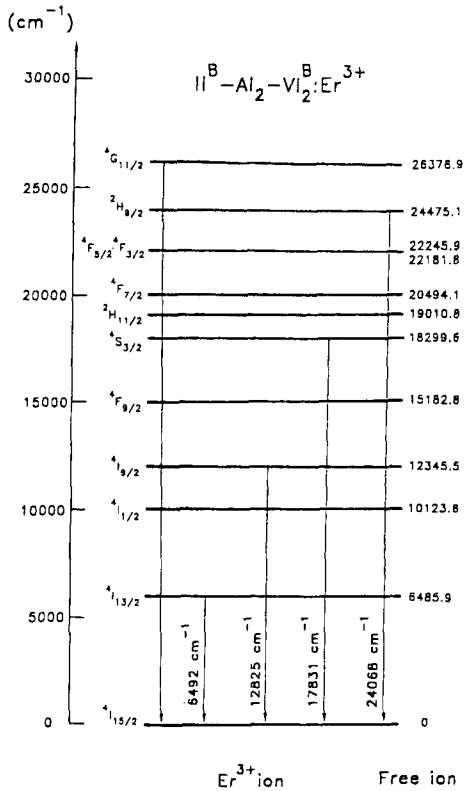


그림 12. $II^B-Al_2-VI^B:Er^{3+}$ 단결정 내에서 Er^{3+} ion의 energy 준위 간 발광 전이 모형.

이에 해당한다. 764 nm~832 nm 영역의 peaks는 Er^{3+} ion의 ⁴I_{9/2} 여기준위로부터 ⁴I_{15/2}의 기저준위로의 발광 전이에 해당되고, 656 nm~669 nm 영역의 peaks는 Er^{3+} ion의 ⁴F_{9/2} 여기준위에서 ⁴I_{15/2}의 기저준위로의 발광 전이에 해당되며, 552 nm~570 nm 영역의 peaks는 Er^{3+} ion의 ⁴S_{3/2} 여기준위에서 ⁴I_{15/2} 기저준위로의 발광 전이에 해당된다. 407 nm~419 nm 영역의 peaks는 Er^{3+} ion의 ²H_{9/2} 여기준위에서 ⁴I_{15/2} 기저준위로의 발광 전이에 해당되고, 379 nm~400 nm 영역의 peaks는 Er^{3+} ion의 ⁴G_{11/2} 여기준위로부터 ⁴I_{15/2} 기저준위로의 발광 전이에 해당된다.

$ZnAl_2S_4:Er^{3+}$, $ZnAl_2Se_4:Er^{3+}$, $CdAl_2S_4:Er^{3+}$ 및 $CdAl_2Se_4:Er^{3+}$ 단결정에서 Er^{3+} ion에 의한 불순물 PL peaks의 발광 전이 모형은 그림 12와 같다. 이들 Er^{3+} ion의 energy 준위 사이의 발광 전이에 의한 PL peaks를 LaF₃: Er^{3+} 단결정에서의 광흡수 spectrum [18]과 CdIn₂S₄: Er^{3+} 단결정에서의 광흡수 spectrum [19]과 비교하여 전이 과정을 구하면 Table 5와 같다.

3.6 $II^B-Al_2-VI^B$ 및 $II^B-Al_2-VI^B:Er^{3+}$ 단결정에서 Defect 에 기인하는 Photoluminescence Mechanism

그림 8 및 그림 9에서 보여주는 $ZnAl_2S_4$ 단결정의 photoluminescence spectra에서 나타난 2.577 eV, 1.295 eV 및 0.961 eV의 broad 한 peaks 와 $ZnAl_2Se_4$ 단결정에서 나타난 2.335 eV, 1.383 eV 및 0.952 eV의 peaks, $CdAl_2S_4$ 단결정에서 나타난 2.683 eV, 2.066 eV peaks 및 $CdAl_2Se_4$ 단결정에서 2.300 eV와 1.848 eV의 peaks 의 발광기구를 규명하기 위하여 TSC spectrum과 PICTS spectrum을 측정하고 해석하여[11], 이들 결정 내부의 defects에 기인하는 deep level을 구하였다.

TSC spectrum으로부터 측정된 deep level은 deep donor level D1과 D2 및 deep acceptor level A1이 순수한 결정과 Er^{3+} 를 첨가한 단결정들에서 나타났다. 또한 이들 deep level은 PICTS spectrum 으로부터서도 구할 수 있었다. $II^B-Al_2-VI^B$ 및 $II^B-Al_2-VI^B:Er^{3+}$ 단결정에서 나타난 broad한 photoluminescence peaks 와 deep level로부터 광발광기구를 구하고 전이과정을 해석하여 I 준위를 구했으며 I 준위는 PICTS 해석으로부터 확인할 수 있었다. 이들 단결정에서 photoluminescence peaks와 deep level값은 Table 6에 수록했다.

$ZnAl_2S_4$ 및 $ZnAl_2Se_4$ 단결정의 경우 D1 → A1, D2 → I, I → A1 전이에 의해서 2.577 eV, 1.295 eV, 0.961 eV의 photoluminescence peaks와 2.335 eV, 1.383 eV, 0.952 eV의 photoluminescence peaks가 나타난다. $CdAl_2S_4$ 및 $CdAl_2Se_4$ 단결정의 경우는 D1 → A1, D2 → A1 전이에 의해서 2.683 eV, 2.066 eV peaks와 2.300 eV, 1.848 eV의 peaks가 각각 나타나고 있다. Erbium을 불순물로 첨가한 경우 defect에 기인하는 photoluminescence peaks는 약간씩 변화되었다. $ZnAl_2S_4:Er^{3+}$ 및 $ZnAl_2Se_4:Er^{3+}$ 단결정의 경우 2.460 eV, 1.260 eV, 0.950 eV의 peaks와 2.279 eV, 1.566 eV, 0.943 eV의 peaks가 나타났고, $CdAl_2S_4:Er^{3+}$ 및 $CdAl_2Se_4:Er^{3+}$ 단결정의 경우는 2.423 eV, 1.934 eV의 peaks와 2.279 eV, 1.847 eV의 peaks 가 각각 나타났으며, 전이기구는 erbium을 첨가하지 않은 순수한 단결정의 경우와 일치했다. 이들 결정의 peaks와 전이기구는 Table 6에 수록했다. Erbium을 불순물로 첨가한 경우 이들 defect photoluminescence peaks와 Er^{3+} 이온과의 전자전이에 의한 예리한 photoluminescence peaks가 서로 중첩되어서 나타나고 있었다. TSC spectrum 이나 PICTS spectrum도 이러한 중첩현상이 나타나고 있어서 deep level을 구하는데 주의깊은 data 처리가 필요했다.

Table 5. Transition energies of Er³⁺ ions for ZnAl₂S₄ : Er³⁺, ZnAl₂Se₄ : Er³⁺, CdAl₂S₄ : Er³⁺ and CdAl₂Se₄ : Er³⁺ single crystals (Units : cm⁻¹)

ZnAl ₂ S ₄ : Er ³⁺			ZnAl ₂ Se ₄ : Er ³⁺			CdAl ₂ S ₄ : Er ³⁺			CdAl ₂ Se ₄ : Er ³⁺			Other Works (Ref.)			Assignment
λ nm	E eV	E cm ⁻¹	λ nm	E eV	E cm ⁻¹	λ nm	E eV	E cm ⁻¹	λ nm	E eV	E cm ⁻¹	(1) CdIn ₂ S ₄ :Er ³⁺	(2) LaF ₃ : Er ³⁺	(3) Free Ion	
						379	3.271	26385							
						381	3.254	26246							
						386	3.212	25926							⁴ I _{15/2}
						388	3.195	25773					26368	26376	←
						395	3.139	25316							⁴ G _{11/2}
						400	3.100	25000							
						407	3.046	24570							⁴ I _{15/2}
413	3.002	24213				415	2.987	24096	496	2.500	20161		24526	24475	←
418	2.966	23923				419	2.959	23866	498	2.489	20080				⁴ H _{9/2}
552	2.246	18115	552	2.246	18115	527	2.352	18975	528	2.348	18939				
555	2.234	18018	555	2.234	18018	533	2.326	18761	533	2.326	18761				⁴ I _{15/2}
560	2.214	17857				549	2.258	18214							←
563	2.202	17761	563	2.202	17761	552	2.246	18115	551	2.250	18148	18300	18353	18299	⁴ S _{3/2}
567	2.186	17636				556	2.230	17985	555	2.234	18018				
570	2.214	17543	570	2.214	17543										
						656	1.890	15243	656	1.890	15243				⁴ I _{15/2}
						664	1.867	15060	660	1.878	15151		15071	15181	←
						669	1.853	14947	665	1.864	15037				⁴ F _{9/2}
									669	1.853	14947				
764	1.623	13089				808	1.534	12376	805	1.540	12422				
772	1.606	12953				811	1.528	12330	808	1.534	12376				
780	1.589	12820	780	1.589	12820	815	1.521	12269	811	1.528	12330	12400	12350	12345	⁴ I _{15/2}
785	1.579	12738	785	1.579	12738	819	1.514	12210	814	1.524	12285				←
791	1.567	12642	791	1.567	12642	825	1.503	12121	821	1.510	12180				⁴ I _{9/2}
796	1.557	12562				832	1.490	12019							
1506	0.823	6640	1506	0.823	6640										
1512	0.820	6613	1512	0.820	6613										
1518	0.816	6687	1518	0.816	6687										⁴ I _{15/2}
1524	0.813	6561										6500	6480	6485	←
1564	0.792	6393	1564	0.792	6393										⁴ I _{13/2}
1572	0.788	6316	1572	0.788	6361										
1576	0.786	6345	1576	0.786	6345										

(1): Ref. 18, (2): Ref. 17, (3): Ref. 16

Table 6. Photoluminescence peaks and deep levels for [Zn, Cd-Al₂-S₄, Se₄] and [Zn, Cd-Al₂-S₄, Se₄] : Er³⁺ single crystals at 13 K [Units : eV]

Materials	Deep Levels				Energy of Photoluminescence Peaks			
	D1	D2	I	A1	D1 → A1	D2 → A1	D2 → I	I → A1
ZnAl ₂ S ₄	0.256	0.577	1.988	1.027	2.577		1.295	0.961
ZnAl ₂ S ₄ : Er ³⁺	0.261	0.511	1.953	1.003	2.460		1.260	0.950
ZnAl ₂ Se ₄	0.342	0.511	1.624	0.672	2.335		1.383	0.952
ZnAl ₂ Se ₄ : Er ³⁺	0.312	0.477	1.566	0.623	2.279		1.566	0.943
CdAl ₂ S ₄	0.032	0.617		0.863	2.683	2.066		
CdAl ₂ S ₄ : Er ³⁺	0.112	0.611		0.932	2.423	1.924		
CdAl ₂ Se ₄	0.170	0.622		0.612	2.300	1.848		
CdAl ₂ Se ₄ : Er ³⁺	0.139	0.571		0.562	2.279	1.847		

D1, D2 : Donor Levels (E_c-D); I(E_v+1); A1: Acceptor Level (E_v+A).

4. 결 론

순수한 $ZnAl_2S_4$, $ZnAl_2Se_4$, $CdAl_2S_4$, $CdAl_2Se_4$ 단결정과 불순물로 cobalt와 erbium을 첨가한 단결정을 화학수송법으로 성장시켰다. 성장된 단결정의 결정구조는 $ZnAl_2S_4$ type 단결정은 cubic(spinel) 구조였고, $ZnAl_2Se_4$, $CdAl_2S_4$, $CdAl_2Se_4$ type 단결정은 tetragonal(defect chalcopyrite) 구조였으며, energy band gap 구조는 $ZnAl_2S_4$ type 단결정은 간접전이형 energy band gap을 갖고, $ZnAl_2Se_4$, $CdAl_2S_4$, $CdAl_2Se_4$ type 단결정은 직접전이형 energy band gap을 갖고 있었다. Cobalt나 erbium을 불순물로 첨가한 경우 결정구조는 변화되지 않았으나 격자상수는 약간씩 변화되었으며 energy gap은 약간씩 감소되었다. 불순물 광흡수 특성으로부터 cobalt 불순물은 모체 결정의 T_d symmetry 자리에 Co^{2+} ion으로 위치하고, Co^{2+} ion의 energy 준위간의 전자 전이에 의하여 불순물 광흡수 peaks가 나타남을 규명했으며, erbium 첨가에 의한 불순물 PL peaks의 해석으로부터 첨가된 erbium 불순물은 Er^{3+} ion으로 자유 ion과 유사하며, Er^{3+} ion의 energy 준위간의 발광 전이에 의해서 불순물 PL peaks가 나타남을 확인했다. 또한 TSC와 PICTS spectra 측정으로부터 deep level을 구하고, defect에 기인하는 broad한 photoluminescence peaks의 발광기구를 규명한 결과 D-A pair에 의한 photoluminescence peaks임을 확인했다.

참고문헌

1. V. H. Hahn and G. Frank; Zeitschrift für anorganische und allgemeine chemie. Band **269**, 227 (1952).
2. G. A. Steigman; Acta. Cryst. **23**, 142 (1967).
3. V. I. Kovaliv et al; Izv. Akad. Nauk. SSSR. Neorg. Mater. **11**, 33 (1975).
4. O. V. Kulikova et al; Proceeding of ICTMC-8, 353 (1990).
5. N. A. Moldovgan et al; Proceeding of ICTMC-9, 781 (1993).
6. O. V. Kulikova et al; Proceeding of ICTMC-9, 586 (1993).
7. T. Kai, M. Kaifuku, I. Aksenko and K. Sato; Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 3073 (1995).
8. T. Kai, M. Kaifuku, I. Aksenko and K. Sato; Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 4682 (1995).
9. K-J. Range et al; Z. Naturf. **23B**, 1009 (1968).
10. N. N. Syrbu and V. E. Tezlevan; Physica **B120**, 43 (1995).
11. Ho-Jun Song, Sang-Hyun Yun, and Wha-Tek Kim; Solid State Comm. **94**, 225 (1995).
12. J. I. Pankove; "Optical processes in semiconductors" (Dover Pub., 1971, New York) p. 35.
13. Y. P. Varshni; Physica **34**, 149 (1967).
14. P. W. Yu, W. J. Anderson and Y. S. Park; Solid state comm. **13**, 1883 (1973).
15. S. Sugano, Y. Tanabe and H. Kamimura; "Multiplets of transition metal ions in crystals" (Academic Press, New York, 1970).
16. I. Aksenov, T. Kai, N. Nishikawa and K. Sato; Jpn. J. Appl. Phys. **32**, L516 (1993).
17. W. T. Carnall, P. R. Fields and K. Rajnak; J. Chem. Phys. **49**, 4424 (1968).
18. G. Dieke; "Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals" (Interscience Pub., New York, 1968) p. 298.
19. M. R. Brown and W. A. Shand; J. phys. C: Solid state phys. **4**, 83 (1971).