

## TlGaSe<sub>2</sub>:Ho 단결정의 광학적 특성

윤창선 · 노정숙 · 정상조 · 진문석\* · 박홍이\*\* · 송호준\*\*\* · 김화태\*\*\*

군산대학교 물리학과, \*동신대학교 물리학과

\*\*연세대학교 물리학과, \*\*\*전남대학교 물리학과

(1995년 11월 27일 접수)

## Optical Properties of TlGaSe<sub>2</sub>:Ho Single Crystals

C. S. Yoon, J. S. Ro, S. J. Chung, M. S. Jin\*, H. L. Park\*\*,  
H. J. Song\*\*\* and W. T. Kim\*\*\*

Department of Physics, Kunsan National University, Kunsan 573-701, Korea

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

\*\*Department of Physics, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

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

(Received November 27, 1995)

**요약** – TlGaSe<sub>2</sub>:Ho 결정에 대한 간접전이 에너지간격의 온도의존성은 각각 1차 상전이와 2차 상전이에 상당하는 100 K와 108 K에서 변칙특성을 보여주었다. TlGaSe<sub>2</sub>:Ho 결정에서 Ho<sup>3+</sup> 이온에 기인된  $^3I_8 \rightarrow ^3I_1$ 과  $^3I_8 \rightarrow ^3F_3$ 의 두 광학적 전이가 광흡수와 광전도도 스펙트라로부터 관측되었다. TlGaSe<sub>2</sub>와 TlGaSe<sub>2</sub>:Ho 결정의 열자극 전류로부터 고유결합과 Ho 불순물에 관련된 양공 및 불순물을 발견하였다.

**Abstract** – The temperature dependence of the indirect energy gap of TlGaSe<sub>2</sub>:Ho crystals showed anomalies at 100 K and 108 K corresponding to first-order and second-order phase transitions (PT), respectively. Two optical transitions of  $^3I_8 \rightarrow ^3I_1$  and  $^3I_8 \rightarrow ^3F_3$  due to Ho<sup>3+</sup> ions are observed from optical absorption and photoconductivity spectra of TlGaSe<sub>2</sub>:Ho crystals. From the thermally stimulated current (TSC) of TlGaSe<sub>2</sub> and TlGaSe<sub>2</sub>:Ho crystals, hole traps related to the intrinsic defect and Ho impurity are observed.

### 1. 서 론

TlBX<sub>2</sub>(B=In, Ga, X=S, Se, Te) 삼원 화합물에 속한 TlGaSe<sub>2</sub>는 층상형 구조로 이루어진 P형 반도체로서 비동방성(anisotropy)과 구조적 상전이(PT : phase transition)를 가지고 있고, 광전소자에 응용가능성으로 인하여 유용한 물질로 알려져 있다[1-3]. TlGaSe<sub>2</sub>는 상온에서 공간군(space group)이  $c_{2h}^6$ 인 단사결정계 (monoclinic system)을 가지고 있으며, 온도가 감소함에 따라 2차 상전이(second-order PT)와 1차 상전이(first-order PT)가 연속적으로 일어난다[2-6]. 이와 관련하여 많은 연구가 진행되고 있으나 아직까지 ferroelectric phase의 symmetry와 상전이机制(mechanism)가 확실히 밝혀져 있지

않으며, 특히 불순물이 상전이에 미치는 영향에 대해서는 거의 연구가 이루어진 바 없다.

최근에 TlGaSe<sub>2</sub>에 3d 전이금속을 불순물로 첨가한 경우에 이 불순물이 상전이 특성에 상당한 영향을 끼치는 것으로 보고되고 있다[7, 8]. Banys 등[7]은 TlGaSe<sub>2</sub>:Fe에서 Fe의 농도가 증가함에 따라 상전이점이 저온쪽으로 이동하고 1차와 2차 상전이 사이의 incommensurate phase의 너비가 감소하는 특성을 나타내며, 이것은 defect-induced pinning effect에 기인되는 것으로 보고한 바 있다. 필자는 TlGaSe<sub>2</sub>:Co[8]에서 Co 불순물이 상전이에 미치는 이와 유사한 특성을 발견하였으며 아울러 Co<sup>2+</sup> 이온의 전자전이 열개를 규명한 바 있다. 그러나 TlGaSe<sub>2</sub>에 첨가한 희토류 금속의 불순물이 상전이에 미

치는 영향과 희토류 금속 이온의 광학적 전이에 대한 연구가 아직까지 이루어진 바 없다.

본 연구에서는  $TlGaSe_2:Ho$  단결정을 Bridgman 방법으로 성장시키고, 희토류 금속인 Ho(holmium) 불순물의 광학적 특성에 대한 기본 정보를 얻기 위하여 광흡수, 광전도도와 열자극전류를 측정하였다.  $TlGaSe_2:Ho$ 에 대한 에너지간격의 온도의존성을 조사하여 상전이 영역에서 Ho 불순물에 기인된 변칙 특성을 관측하였으며, 광흡수와 광전도도 스펙트럼으로부터  $Ho^{3+}$  이온에 의한 광학적 전이열개를 규명하였고, 열자극전류로부터  $TlGaSe_2$ 의 고유결함(intrinsic defect)과 Ho 불순물에 관련된 양공 뒷(hole trap)을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1. $TlGaSe_2:Ho$ 화합물 합성

결정성장용 석영관(직경 : 10 mm, 두께 : 2 mm)의 내부를 HF 용액과 중류수로 깨끗이 세척하고, 석영관의 한쪽 끝을 뾰족하게 가공한 다음에  $\sim 10^{-6}$  torr의 진공에서 약 1000°C로 열처리하여 석영관 내벽에 남아있는 유기물을 제거하였다. 이와 같이 처리된 석영관에 고순도의 Ga(99.9999%), Se(99.9999%),  $Tl_2Se_3$ (99.99%), Ho(99.999%)를 mole비로 칭량하여 넣고  $2 \times 10^{-6}$  torr에서 진공 봉입하여  $TlGaSe_2:Ho$ (1 mole%) 화합물의 합성용 ampoule를 만들었다.

합성용 전기로는 회전 가능한 수평전기로를 사용하였다. 합성하는 동안 온도상승에 의한 증기압의 증가로 인하여 ampoule이 파괴되는 것을 방지하기 위하여 20°C/hr의 율로 서서히 승온하였으며, 증기압이 높은 600°C 근방의 온도에서는 10°C/hr의 율로 온도를 올렸다. 융점(780°C)보다 50°C 더 높은 온도에서 100시간 동안 유지시킨 후, 상온까지 냉각시켜 합성된 다결정 덩어리를 만들었다. 합성시 성분이 균일하게 조성되도록 ampoule을 3 rpm으로 회전시켰다.

### 2.2. $TlGaSe_2:Ho$ 결정 성장

Bridgman 방법을 이용하여  $TlGaSe_2:Ho$  단결정을 성장시켰다. 합성된 ampoule을 수직 Bridgman 전기로의 중앙에 장치하고 화합물의 융점보다 10°C 더 높은 온도 까지 20°C/hr의 율로 ampoule의 온도를 올렸으며, 증기압이 높은 600°C 근방의 온도에서는 10°C/hr의 율로 승온시켰다. Ampoule 온도가 830°C에 도달된 후 이 온도

에서 약 48시간 유지시킨 다음, 2 mm/hr의 속도로 서서히 상온까지 하강시켜  $TlGaSe_2:Ho$  결정을 성장시켰다. 성장된  $TlGaSe_2:Ho$  결정은 면도날로 쉽게 분리되는 층상형 단사결정계의 구조를 가지고 있었으며, 분리된 층면은 C-축에 수직한 (001)면에 상당한다.

### 2.3. 광흡수 측정

광흡수 측정용 시료는 30~50  $\mu\text{m}$ 의 두께로 결정덩어리로부터 분리시켜 준비하였으며, 층 표면이 거울같이 매끄럽기 때문에 역학적 연마와 화학적 처리를 하지 않았다. 측정용 시료를 열전도가 좋은 구리판에 cry-con으로 부착하고, cryogenic system(APD, cryogenics Inc.)의 cold finger에 장치하였으며, 여기광(halogen lamp, 650W)을 monochromator(SPEX,  $f=50 \text{ cm}$ )로 분광하여 시료면에 수직하게 쪼여준 후, 투파된 광을 detector(PMT, Ge PbS)로 검출하고 PC. ACQ. Module (DM102, SPEX)로 광투과율을 측정하였다. 이와 같이 측정된 광투과율로부터 환산하여 광흡수 계수를 구하였다. 측정 온도는 10 K에서 300 K까지 변화시켰으며, 500~3200 nm의 파장영역에서 측정하였다. 또한 spectrophotometer(HITACHI U-3501)를 사용하여 상온에서 광흡수 특성을 재차 확인하였다.

### 2.4. 광전도도 측정

광전도도 측정용 시료를 열전도가 좋은 구리판에 절연시켜 cry-con으로 부착하고, cryogenic system의 cold finger에 장치한 다음, 650 W halogen lamp의 광을 monochromator로 분광시켜 시료 표면에 수직으로 쪼여 주어 파장에 따른 광전류의 변화를 picoammeter(Keithley, 480)을 거쳐 recorder(LR400, YOKOGAWA)로 기록하였다.

측정시 시료의 온도는 10~300 K으로 하였으며, 500~3200 nm의 파장영역에서 측정하였다. 시료의 전극은 gap cell type으로 silver paste를 사용하여 만들었으며, bias 전압은 DC 6~12 V 사이에서 적절한 값을 찾아 인가하였다.

### 2.5. 열자극전류 측정

열자극전류 측정용 시료를 결정덩어리로부터 3×3×0.2 mm의 크기로 분리시켜 sandwich type으로 만들었으며, 전극은 ohmic contact가 되는 silver paste를 사용하였다. 시료를 액체질소를 사용한 저온장치의 cold

finger에 장치하고 300 K에서 약 2시간 유지한 후, 텅스텐 lamp(1 kW)의 광을 시료에 쪼여주면서 약 90 K에 도달되면 여기광을 차단시키고 약 10분간 안정시킨 다음에 0.1 K/sec( $\beta$ )의 온도 상승율로 electrometer (Keithley 617)와 computer system을 거쳐 열자극전류를 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 에너지 간격의 온도의존성

Fig. 1은 흡수끝머리(absorption edge) 영역에서 온도 변화(10~300 K)에 따라 측정한 광흡수 스펙트럼이다. 그림에 나타난 바와 같이 흡수끝머리 영역에서 흡수계수가 급격히 증가하고, 온도가 감소함에 따라 흡수끝머리가 단파장쪽으로 이동하고 있다.

반도체의 간접전이형 에너지간격( $E_g$ )은 다음 식으로부터 구할 수 있다[9].

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = A(h\nu - E_g \pm E_p) \quad (1)$$

여기서  $\alpha$ 는 흡수계수,  $h\nu$ 는 광자에너지,  $E_p$ 는 포논에너지자를 나타낸다. Fig. 2는 75 K와 300 K에서 측정한 흡수 스펙트럼으로부터 구한 광자 에너지(eV)와  $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 의 관계를 나타낸 것이다. 간접전이 에너지 간격( $E_g$ )은 (1)식으로부터 외삽법으로 구한  $E_g - E_p$ 와  $E_g + E_p$ 의 중간 값으로 결정된다. 이와 같은 방법으로 계산된 간접전이 에너지 간격은 75 K와 300 K에서 각각 2.009 eV와 1.959 eV이며, 포논에너지자는  $(18 \pm 2)$  meV로 주어졌다. 그림에 나타난 바와 같이 온도가 감소함에 따라 에너지

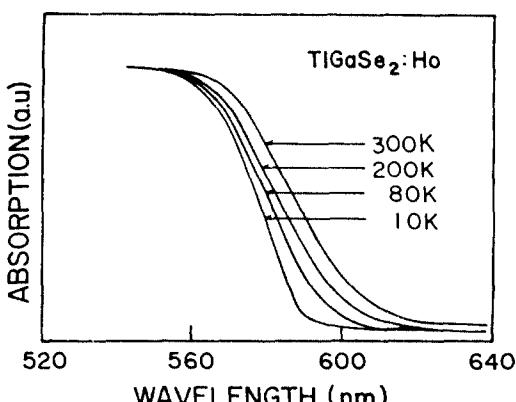


Fig. 1. Optical absorption spectra of TlGaSe<sub>2</sub>:Ho crystals in the wavelength range 520 to 640 nm.

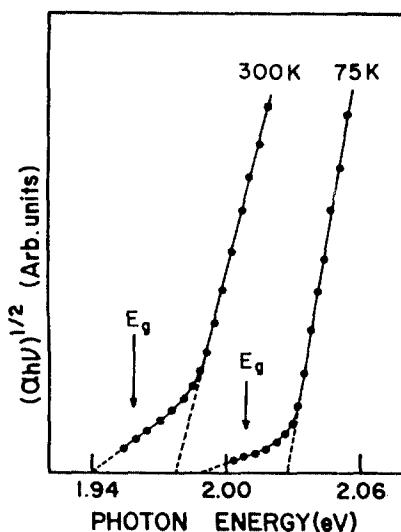


Fig. 2.  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  versus photon energy (eV) of TlGaSe<sub>2</sub>:Ho crystals at 75 and 300 K.

간격이 고에너지쪽으로 이동하고 있으며, 저온에서 포논 밀도가 감소하기 때문에 포논 흡수에 대한 흡수 계수가 작게 주어진다는 것을 알 수 있다.

Fig. 3은 TlGaSe<sub>2</sub>:Ho에 대한 에너지 간격의 온도의존성을 나타낸 것이고, Fig. 4는 상전이 영역에서 에너지 간격의 온도의존성을 확대시킨 그림이다. 전반적으로 볼 때 온도가 증가함에 따라 에너지 간격은 감소하고 있으나, 두 온도 영역에서 변칙특성을 보여주고 있다. 온도증가에 따라 100 K에서 에너지 간격이 급격히 감소하는 강한 변칙(anomaly)과 108 K에서는 약한 변칙특성을 나타내고 있다. 여기서 100 K와 108 K는 TlGaSe<sub>2</sub>:Ho 결정에서 각각 1차 상전이와 2차 상전이에 해당된다.

TlGaSe<sub>2</sub>는 온도감소에 따라 120 K에서 2차 상전이 (paraelectric → incommensurate phase)와 107 K에서 1차 상전이 (incommensurate → ferroelectric phase)가 일어나는 것으로 보고된 바 있다[4, 5, 8]. TlGaSe<sub>2</sub>와 TlGaSe<sub>2</sub>:Ho의 상전이점을 비교해 보면 Ho 불순물을 첨가한 TlGaSe<sub>2</sub>:Ho의 두 상전이점이 저온쪽으로 이동하고, incommensurate phase의 너비가 감소함을 알 수 있다. 이 현상은 TlGaSe<sub>2</sub>:Fe[7]와 TlGaSe<sub>2</sub>:Co[8]의 온도변화에 따른 유전 특성에서도 관측된 바 있으며, Banys 등[7]은 불순물에 의한 이러한 상전이의 변화를 유전특성에서 defect-induced pinning effect에 기인되는 것으로 설명하고 있다.

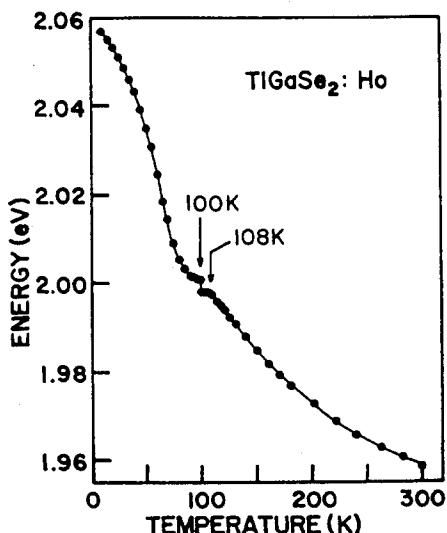


Fig. 3. Temperature dependence of the indirect energy gap of  $\text{TlGaSe}_2:\text{Ho}$  crystals.

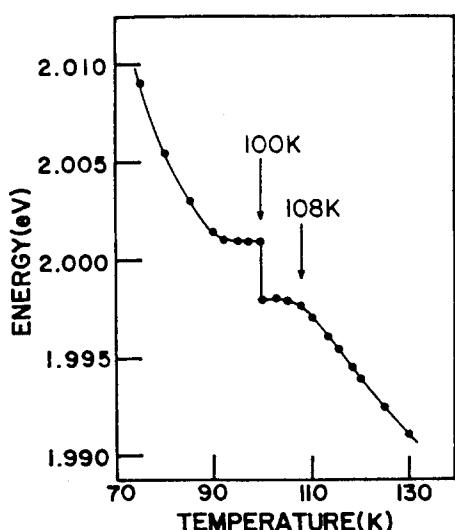


Fig. 4. Temperature dependence of the indirect energy gap of  $\text{TlGaSe}_2:\text{Ho}$  crystals near the phase transition points.

### 3.2. $\text{TlGaSe}_2:\text{Ho}$ 에서 $\text{Ho}^{3+}$ 이온의 광흡수

Fig. 5는 500~2100 nm의 광흡수 스펙트럼이다. 600 nm 이하에서 급격히 증가하는 흡수곡선은 흡수끝머리 영역에 해당하며, 1962 nm( $5097 \text{ cm}^{-1}$ )에 위치한 A-띠와 664 nm( $15060 \text{ cm}^{-1}$ )에 위치한 B-띠는  $\text{Ho}^{3+}$  불순물에 의한 흡수 띠이다. 결정장 이론(crystal field theory)에 의하면 A와

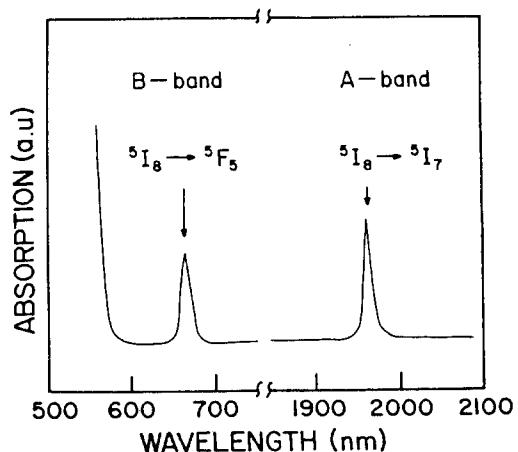


Fig. 5. Optical absorption spectra of  $\text{TlGaSe}_2:\text{Ho}$  crystals at 10 K in the wavelength range 500 to 2100 nm.

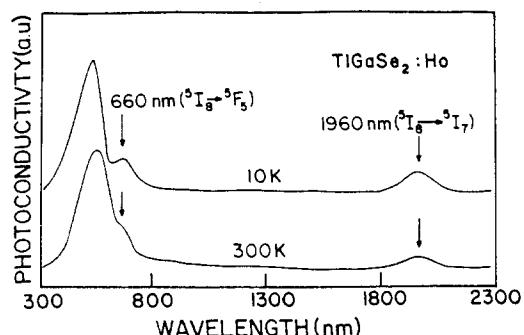


Fig. 6. Photoconductivity of  $\text{TlGaSe}_2:\text{Ho}$  crystals in the wavelength range 300 to 2300 nm.

B-띠는 각각  $\text{Ho}^{3+}$  이온에 기인된  $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{I}_7$  와  $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{F}_5$  전이에 해당한다[10].  $\text{LaCl}_3:\text{Ho}^{3+}$ [10]에서  $\text{Ho}^{3+}$  이온에 기인된  $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{I}_7$ (4907~5164  $\text{cm}^{-1}$ )와  $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{F}_5$ (15246~15505  $\text{cm}^{-1}$ )의 전이와 비교해 보면,  $\text{TlGaSe}_2:\text{Ho}$ 에서  $\text{Ho}^{3+}$  이온의 에너지 준위는 타당한 값임을 알 수 있다.

### 3.3. $\text{TlGaSe}_2:\text{Ho}$ 의 광전도도

Fig. 6은 300~3200 nm의 광전도도 스펙트럼이다. 단파장 영역에 나타난 큰 광전류 띠는 띠끌(band edge)에 상당하며, 1960 nm( $5102 \text{ cm}^{-1}$ )와 666 nm( $15015 \text{ cm}^{-1}$ )에 위치한 광전류 띠는 각각 광흡수 스펙트럼(Fig. 6)에 나타낸  $\text{Ho}^{3+}$ 에 의한 A와 B-띠의 흡수에 상당한 것으로 볼 수 있다. 따라서 광전도도 스펙트럼에 나타난 5102  $\text{cm}^{-1}$ 과 15015  $\text{cm}^{-1}$ 의 광전류 띠는 각각  $\text{Ho}^{3+}$  이온에 기인된  $^5\text{I}_8$

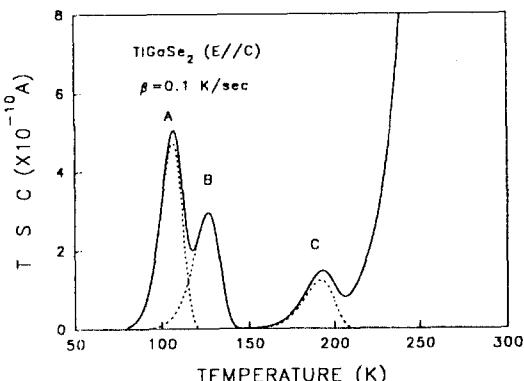


Fig. 7. Thermally stimulated curve of TlGaSe<sub>2</sub> crystals.

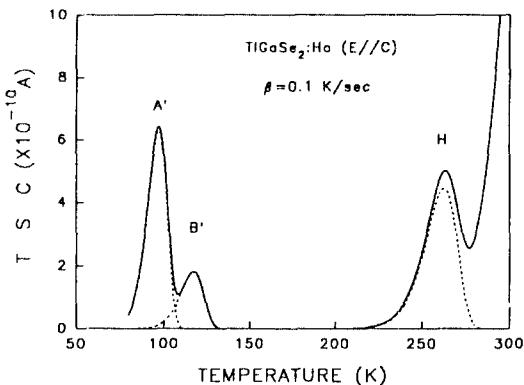


Fig. 8. Thermally stimulated curve of TlGaSe<sub>2</sub>:Ho crystals.

$\rightarrow ^5\text{I}_1$  와  $\rightarrow ^5\text{F}_3$  전이에 해당된다.

### 3.4. TlGaSe<sub>2</sub>:Ho의 열자극전류

열자극전류 측정시 시료에 여기광을 쪼여주었을 때 광을 받은 쪽의 전극과 같은 극성을 갖는 전하운반자가 주로 열자극전류를 형성하게 된다. TlGaSe<sub>2</sub>와 TlGaSe<sub>2</sub>:Ho에서 (-)전극보다 (+)전극의 표면에 여기광을 쪼여주었을 경우에 더 큰 열자극전류를 얻을 수 있었으며, 측정온도 범위에서 본 시료의 뒷(trap)은 주로 양전하가 포획되어 있는 것으로 볼 수 있다.

Fig. 7, 8은 (+)전극 표면에 여기광을 쪼여주었을 경우에 각각 0.1 K/sec( $\beta$ )의 열상승률로 측정한 TlGaSe<sub>2</sub>와 TlGaSe<sub>2</sub>:Ho의 열자극전류 곡선이다. 여기서 실선은 실제로 측정한 열자극전류 곡선이며, 점선은 임전류(dark current)를 보정하고 thermal cleaning법을 이용하여 단일 뒷(single trap)으로 분리된 열자극전류 곡선이다.

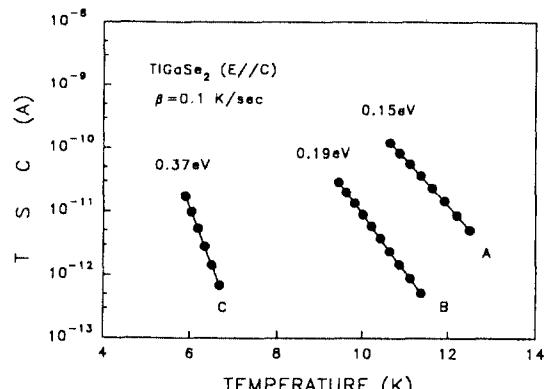


Fig. 9. Initial-rise plot of TSC for TlGaSe<sub>2</sub> crystals.

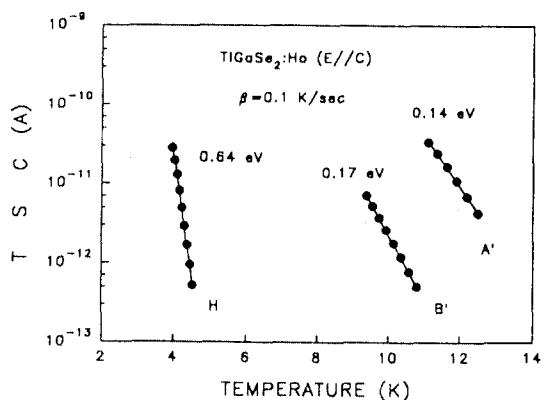


Fig. 10. Initial-rise plot of TSC for TlGaSe<sub>2</sub>:Ho crystals.

TlGaSe<sub>2</sub>의 열자극전류 곡선은 3개의 분리된 A(110 K), B(128 K), C(188 K) 봉우리를 보여주고 있으며 TlGaSe<sub>2</sub>:Ho에서는 3개의 분리된 A'(96 K), B'(109 K), H(265 K) 봉우리의 열자극전류 곡선을 나타냈다.

열자극전류 곡선으로부터 뒷의 활성화 에너지( $E$ )를 구하는 방법은 여러가지가 있으나 본 연구에서는 다음식으로 표현되는 Garlick-Gibson(initial rise)법[11]을 사용하였다.

$$I = A \exp(-E/kT) \quad (2)$$

여기서  $I$ 는 열자극전류의 세기,  $A$ 는 전이학률과 초기에 채워진 뒷의 수에 의존하는 상수,  $k$ 는 볼츠만 상수를 나타낸다. (2)식으로부터  $1/T$ 에 대한  $\ln I$ 의 관계는 직선을 나타내며, 이 직선의 기울기는  $(E/k)$ 로부터 활성화 에너지를 구할 수 있다.

Initial-rise법으로 구한 TlGaSe<sub>2</sub>의 A, B, C 열자극전류

봉우리에 대한 양공 준위는 Fig. 9에 보인 바와 같이 각각 0.15, 0.19, 0.37 eV로 주어졌으며, TlGaSe<sub>2</sub>:Ho의 A', B', H 열자극전류 봉우리에 대한 양공 준위는 Fig. 10에 보인 바와 같이 각각 0.14, 0.17, 0.64 eV로 주어졌다. TlGaSe<sub>2</sub>의 C 봉우리는 Bakhyshov 등[12]이 보고한 0.37 eV의 양공 빛과 일치한다. 두 시료의 양공 준위를 비교하여 보면 TlGaSe<sub>2</sub>:Ho의 A', B' 봉우리는 TlGaSe<sub>2</sub>의 A, B 봉우리보다 약간 저온쪽에 위치하고 있으나 에너지 준위는 거의 같은 값으로 주어진 것으로 보아 동일한 기원(origin)에 의하여 형성된 결함(defect)에 기인되는 것으로 생각된다. 또한 Ho불순물을 첨가함으로서 TlGaSe<sub>2</sub>의 A 봉우리의 세기는 증가하였고, B 봉우리의 세기는 감소하였으며 C 봉우리는 관측되지 않았다. 그러나 265 K에 위치한 새로운 H 봉우리가 나타났다.

TlGaSe<sub>2</sub> 결정의 고유결함(intrinsic defect)은 주로 비화학양론적 조성에 의한 Tl과 Ga의 결손과 Se의 과잉으로 주어지며, 어긋나기(dislocation)에 의한 결함은 양이온 빙자리(cation vacancy)의 과잉증가에 기인되는 것을 보고된 바 있다[13]. Fig. 7의 A, B 봉우리와 Fig. 8의 A', B' 봉우리는 고유결함에 기인되는 것으로 생각되며, TlGaSe<sub>2</sub>의 열자극 전류 곡선에 나타난 C 봉우리는 Ho을 첨가한 TlGaSe<sub>2</sub>:Ho의 열자극 전류 곡선에서 관측되지 않았으며, 이러한 현상은 Ga<sup>3+</sup> 이온의 빙자리에 Ho<sup>3+</sup> 이온이 대치되어 어긋나기 농도가 감소되어 소멸되지 않았나 추정된다. 그리고 TlGaSe<sub>2</sub>:Ho의 열자극 전류 곡선에서 0.64 eV(5161 cm<sup>-1</sup>)에 위치한 H 봉우리는 Ho을 첨가하였을 경우에만 관측되었고, TlGaSe<sub>2</sub>:Ho의 광흡수와 광전도도 스펙트럼에 나타난 Ho<sup>3+</sup> 이온의 전자전이(A-띠)와 거의 일치하기 때문에 H 봉우리는 Ho 불순물과 관련된 결함에 기인된 것으로 볼 수 있다. 그러나 TlGaSe<sub>2</sub>의 결함에 대한 기원을 확실히 규명하기 위해서는 여러 실험을 통하여 검증되어야 할 것으로 생각되며, 이와 관련된 연구 결과를 다음에 보고할 예정이다.

#### 4. 결 론

Bridgman 방법으로 성장된 TlGaSe<sub>2</sub>:Ho 결정은 상온에서 층상형 단사결정계의 구조를 가지고 있었다. TlGaSe<sub>2</sub>:Ho 결정에 대한 간접전이형 에너지 간격의 온도의 존성은 상전이 영역에서 1차 상전이(100 K)와 2차 상전이(108 K)를 나타내는 변칙특성을 보여주었다. TlGaSe<sub>2</sub>:Ho 단결정의 광흡수 스펙트럼으로부터 Ho<sup>3+</sup>

이온에 기인된 흡수띠는 5097 cm<sup>-1</sup>(A-띠)와 15060 cm<sup>-1</sup>(B-띠)에 위치하였으며, 이들은 각각  $^5I_8 \rightarrow ^5I_7$ ,  $^5I_8 \rightarrow ^5F_5$  전이에 상당한다. 이러한 Ho<sup>3+</sup> 이온의 에너지 준위는 광전도도와 열자극전류로부터 확인되었다. 또한 TlGaSe<sub>2</sub>와 TlGaSe<sub>2</sub>:Ho의 열자극전류를 조사하여 고유 결함과 Ho-불순물에 기인된 양공 빛의 활성화에너지를 조사하였다.

#### 감사의 글

이 논문은 1994년도 한국 학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

- R. Mazelsk and D. K. Fox, Prog. Crystal Growth and Charact. **15**, 75 (1987).
- S. G. Abdullaeva and N. T. Mamedov, Phys. Stat. Sol (b) **133**, 171 (1986).
- W. Henkel, H. D. Hochheimer, C. Carbone, A. Werner, S. Ves and H. G. V. Schnering, Phys. Rev. B**26**, 3211 (1982).
- Yu. G. Goncharov, G. V. Kozlov, B. S. Kulbuzhev, V. B. Shirokov, V. I. Torgashev, A. A. Volkov and Yu. I. Yuzyk, Phys. Stat. Sol (b) **153**, 529 (1989).
- V. A. Aliev, E. F. Bagirzade, N. Z. Gasanov and G. D. Guseinov, Phys. Stat. Sol (a) **102**, K109 (1987).
- A. A. Volkov, Yu. G. Goncharov, G. V. Kozlov, S. P. Lebedev, A. M. Prokhorov, R. A. Aliev and K. R. Allakhverdiev, JETP. Lett. **37**, 617 (1983).
- J. Banys, A. Brilingas and J. Grigas, Phase Transitions **20**, 211 (1990).
- Chang-Sun Yoon, Byong-Ho Kim, Duk-Joon Cha and Wha-Tek Kim, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. **123**, 555 (1993), Suppl. 32-3.
- J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors* (Dover Publications. Inc, New York, 1971) Chap. 3.
- G. H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earths ions in Crystals* (John Wiley & Sons, New York, 1968) Chap. 13.
- G. F. J. Garlick and A. F. Gibson, Proc. Phys. Soc. **60**, 574 (1948)
- A. E. Bakhyshov, B. A. Natig, B. Safuat, S. R. Samedov and Sh. M. Abbasov, Sov. Phys. Semicond. **24**, 828 (1990).
- G. D. Guseinov, V. A. Aliyev and E. F. Bagirzade, Mater. Chem. Phys. **13**, 541 (1985).