

Ag₂CdSnSe₄ 및 Ag₂CdSnSe₄:Co²⁺ 단결정의 광학적 특성

이 충 일

순천대학교 물리학과
(2000년 7월 24일 접수)

Optical properties of Ag₂CdSnSe₄ and Ag₂CdSnSe₄:Co²⁺ single crystals

Choong-II Lee

Department of Physics, Suncheon National University, Suncheon 540-742, Korea
(Received July 24, 2000)

요 약 - 4원 화합물 반도체인 Ag₂CdSnSe₄ 및 Ag₂CdSnSe₄:Co²⁺ 단결정을 화학수송법으로 성장시켜 광학적 특성을 조사하였다. 성장된 결정들은 wurtzite 결정구조로서 격자상수는 각각 $a = 4.357 \text{ \AA}$, $c = 7.380 \text{ \AA}$ (Ag₂CdSnSe₄)와 $a = 4.385 \text{ \AA}$, $c = 7.374 \text{ \AA}$ (Ag₂CdSnSe₄:Co²⁺)이었다. 298K에서의 광 흡수 측정으로부터 구한 에너지 띠 간격은 순수한 Ag₂CdSnSe₄의 경우 1.21 eV, cobalt를 불순물로 첨가한 Ag₂CdSnSe₄:Co²⁺의 경우 1.02 eV이었으며, cobalt를 불순물로 첨가함에 따라 190 meV의 에너지 띠 간격의 감소를 보였다. Ag₂CdSnSe₄:Co²⁺ 결정의 광 흡수 스펙트럼에서 4개의 흡수 피크들을 관측 하였으며, 이들 피크 들은 T_d 결정 장내에서 스핀 - 궤도결합효과에 의한 Co²⁺ 이온의 분리된 준위사이의 전자전이에 의한 것으로 설명되었다.

Abstract - Optical properties of Ag₂CdSnSe₄ and Ag₂CdSnSe₄:Co²⁺ quaternary semiconductor single crystals grown by the chemical transport reaction method were investigated. The analysis of the X - ray powder diffraction measurements showed that these crystals have a wurtzite structure with lattice constants $a = 4.357 \text{ \AA}$, $c = 7.380 \text{ \AA}$ for Ag₂CdSnSe₄ and $a = 4.385 \text{ \AA}$, $c = 7.374 \text{ \AA}$ for Ag₂CdSnSe₄:Co²⁺. The direct band gap at 298K, obtained from the optical absorption measurement, is found to be 1.21 eV for Ag₂CdSnSe₄ and 1.02 eV for Ag₂CdSnSe₄:Co²⁺. The shrinkage of the band gap due to Co-doping is observed and is about 190 meV. We observed four absorption bands of Co²⁺ ions in two near infrared regions of optical absorption spectra of Ag₂CdSnSe₄:Co²⁺. These absorption bands were assigned as due to electronic transitions between the split energy levels of Co²⁺ ions in T_d crystal field under spin-orbit interactions.

1. 서 론

A₂^IB^{II}C^{IV}X^{VI}₄ (A^I=Ag, Cu, B^{II}=Zn, Cd, C^{IV}=Si, Ge, Sn, X^{VI}=S, Se)형 4원 화합물 반도체는 광전소자의 응용가능성에도 불구하고 균일한 결정성장의 어려움 때문에 물성이 완전히 밝혀져 있지 않은 다원화합물 반도체이다. 물성에 관한 연구는 Nitsch등 [1]의 화학수송법에 의한 Cu화합물(Cu₂B^{II}C^{IV}X^{VI}₄)의 결정성장과 Parthe등 [2]의 Cu₂Cd^{II}Ge^{IV}X^{VI}₄ (X^{VI}=S, Se) 및 Ag₂Cd^{II}C^{IV}X^{VI}₄ (C^{IV}=Ge, Sn, X^{VI}=S, Se) 결정에 대한 결정구조 규명 이후 이들 화합물 반도체에 대한 광학 및 전기적 특성 [3-5]에 관한 많은 연구가 이루어지고 있다. 또한 Cu₂B^{II}C^{IV}X^{VI}₄형 화합물에 있어서 B^{II}가 전이금속인 Mn,

Fe, Co로 이루어진 화합물이 자기이온들에 의한 자기특성들이 보고되면서 이들 화합물에 대한 자화율 특성, Mossbauer, EPR(electron paramagnetic resonance) 연구가 이루어지고 있으며 [6-9], 최근에는 Cu₂ZnGeS₄와 Cu₂CdGeS₄에서 Zn와 Cd 대신에 Fe와 Mn을 치환시킨 Cu₂Zn_{1-x}Fe_xGeS₄ [10], Cu₂Zn_{1-x}Mn_xGeS₄ [11], Cu₂Cd_{1-x}Mn_xGeS₄ [12]의 혼정 반도체에 대한 물성연구가 보고되고 있다. 특히 Cu₂ZnSnS₄ 반도체에 있어서는 열 증착법으로 제작한 박막형 태양전지에서 2.3%의 변환효율이 보고되는 등 [13] 응용을 위한 연구가 이루어지고 있다. 그러나 이러한 Cu 화합물의 물성에 대한 정보에 비하여 Ag 화합물 반도체에 있어서는 결정구조와 band gap에 관한 몇 가지 정보 [2, 9]를 제외하고는

거의 없다.

본 연구는 아직 물성이 명확히 밝혀져 있지 않은 Ag 화합물 반도체(Ag₂B^{II}C^{IV}X₄^{VI})에 대한 연구의 하나로서, Ag₂CdSnSe₄ 화합물 반도체 단결정을 화학수송법으로 성장시키고, 이 결정에 대한 광흡수 측정으로부터 band gap을 구하였다. 또한 이들 결정에 전이금속인 Co를 불순물로 첨가할 때 물성에 미치는 영향과 이들 결정내에서 Co²⁺ 이온이 갖는 에너지 준위를 실험적으로 구하고 결정장 이론 [14]으로 부터 해석하였다.

2. 실험방법

2.1. 단결정 성장

Ag₂CdSnSe₄ 단결정과 불순물로 cobalt를 첨가한 Ag₂CdSnSe₄:Co²⁺ 단결정을 수송매체로서 iodine을 사용한 화학수송법으로 성장하였다.

먼저 결정성장용 투명 석영관(내경 10 mm, 두께 2 mm)의 내부를 왕수와 HF 용액으로 세척한 다음 증류수로 세척하고, 1×10⁻⁶ mmHg의 진공하에서 1000°C로 열처리하여 석영 관 내부의 유기물을 분해 제거하였다. 이와 같이 깨끗이 세척한 석영관에 구성원소인 고순도(99.999%)의 원소를 mole비에 따라 칭량하여 넣고 1×10⁻⁶ mmHg의 진공에서 봉입하여 결정성장용 ampoule을 만들었다. 이 때 결정성장시 Se의 부족한 상태를 보충하기 위하여 Se을 10 mol% 과잉으로 첨가했으며, 불순물로서는 2 mol%의 cobalt를 첨가하였다. 이 ampoule들을 수평전기로의 온도구배가 균일한 중앙부분에 넣고 50°C/hr의 속도로 600°C까지 승온하여 이 온도에서 48시간 유지한 다음 100°C/hr의 속도로 다시 1100°C까지 승온하여 이 온도에서 240시간 동안 유지하여 다결정 상태의 결정을 성장하였다. 이때 균일한 결정을 얻기 위하여 승온시 계속해서 ampoule을 좌·우 4 rpm의 속도로 회전시켜 주었다.

단결정을 성장하기 위하여 다결정 상태의 결정을 분쇄하여 약 1g의 출발물질과 수송매체인 iodine의 7 mg/cm³을 함께 석영관에 넣고 1×10⁻⁶ mmHg의 진공 하에서 진공봉입하여 단결정 성장용 ampoule을 만들었다. 이 ampoule을 2단 수평전기로의 중앙부분에 넣고 먼저 출발물질 부분을 700°C, 성장부분을 800°C로 하는 온도구배 역 과정 [15]를 거친 후 출발물질 부분을 800°C, 성장부분을 700°C로 하여 10일 동안 성장하였다. 성장된 결정의 크기는 3×2×1 mm³이었으며,

ICPS(inductively coupled plasma spectroscopy : JY38 Plus)에 의해 분석한 화학적 조성은 출발조성으로 부터 ±2%이내이었다.

2.2. 측정방법

광흡수 측정은 Cryogenic장치(Air Products, CSA-202B)를 부착한 UV-VIS-NIR spectrophotometer(Hitachi, U-3501)를 사용하여 700~2800 nm 파장영역에서 측정하였으며, 측정온도는 298K와 30 K이었다. XRD(X-ray diffraction) 측정은 X-ray diffractometer(Rigaku, DMAX 2000)를 사용하여 상온에서 측정하였다. 광흡수 측정용 시편은 성장된 단결정을 Al₂O₃ 분말(0.2 μm)을 사용한 광학천 위에서 연마하여 판형 시편을 만들고 광 투과율이 있는 원형 구리판에 부착하여 사용하였다. 또한 XRD 측정은 성장된 단결정을 분말로 하여 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 결정구조

그림 1은 성장된 단결정을 분말로 하여 측정한 Ag₂CdSnSe₄ 및 Ag₂CdSnSe₄:Co²⁺ 단결정분말에 대한 XRD 스펙트럼을 보여 준다. 그림에서 보는 것처럼 wurtzite

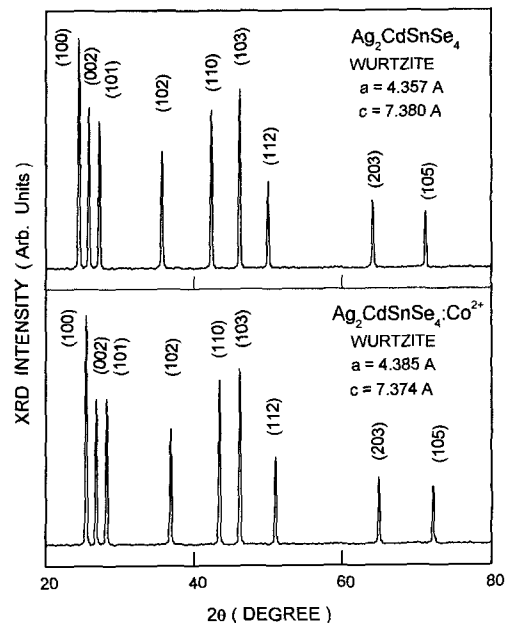


그림 1. XRD spectra of Ag₂CdSnSe₄ and Ag₂CdSnSe₄:Co²⁺ single crystal powders.

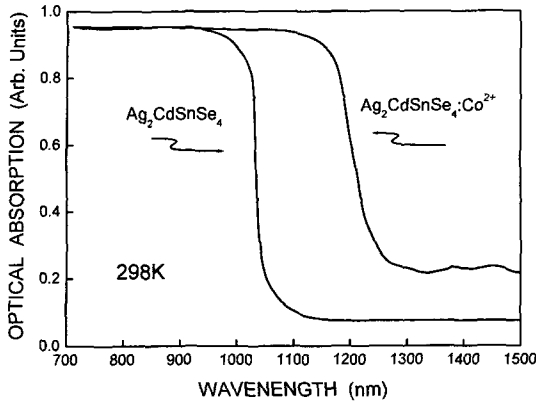


그림 2. Optical absorption spectra near the fundamental absorption edge of $\text{Ag}_2\text{CdSnSe}_4$ and $\text{Ag}_2\text{CdSnSe}_4:\text{Co}^{2+}$ single crystals at 298K.

결정구조에 대한 회절면이 뚜렷하게 관측되었으며, minority phase는 관측되지 않았다.

그림으로부터 구한 격자상수는 $\text{Ag}_2\text{CdSnSe}_4$ 의 경우 $a = 4.357 \text{ \AA}$, $c = 7.380 \text{ \AA}$ 이었고, $\text{Ag}_2\text{CdSnSe}_4:\text{Co}^{2+}$ 의 경우 $a = 4.385 \text{ \AA}$, $c = 7.374 \text{ \AA}$ 이었다.

3.2. 광학적 에너지 띠 간격

$\text{Ag}_2\text{CdSnSe}_4$ 및 $\text{Ag}_2\text{CdSnSe}_4:\text{Co}^{2+}$ 단결정의 에너지 띠 간격을 구하기 위하여 기초흡수단 부근에서 측정된 광흡수 스펙트럼은 그림 2와 같다. $\text{Ag}_2\text{CdSnSe}_4$ 단결정에 대한 광흡수 스펙트럼을 보면 298K에서 기초흡수단이 1050 nm 파장영역에 위치하며, 이 영역에서 급격한 광흡수가 일어남을 볼 수 있다. Cobalt를 불순물로 첨가한 $\text{Ag}_2\text{CdSnSe}_4:\text{Co}^{2+}$ 경우에 있어서는 기초흡수단이 순수한 결정에서 보다 장파장측으로 이동되어 1250 nm 파장영역에 위치하였으며, Co^{2+} 이온의 에너지준위 사이의 전자전이에 의한 약한 세기를 갖는 흡수 피크들이 흡수단과 장파장영역에서 관측되었다.

그림 2의 광흡수 스펙트럼특성으로부터 $\text{Ag}_2\text{CdSnSe}_4$ 및 $\text{Ag}_2\text{CdSnSe}_4:\text{Co}^{2+}$ 단결정의 광학적 에너지 띠 간격을 구하기 위하여 입사광 에너지 $h\nu$ 와 광흡수계수 α 와의 관계 [16]

$$(\alpha \cdot h\nu) = A^*(h\nu - E_g)^{1/n}, \quad A^* = \text{상수} \quad (1)$$

를 조사하였다. 여기서 $n=2$ 는 직접허용전이인 경우이고, $n = \frac{1}{2}$ 은 간접허용전이에 대한 경우이다. 그림 3

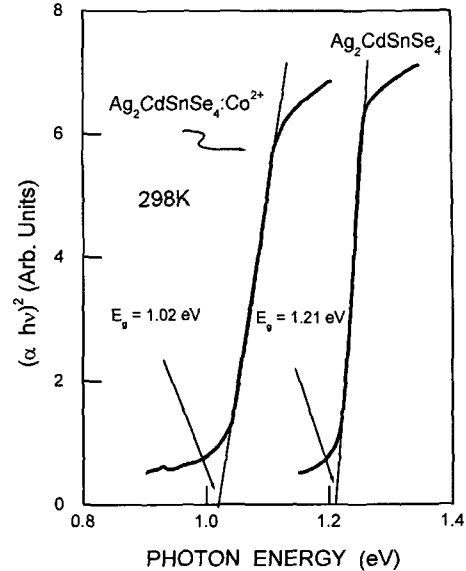


그림 3. Plots of $(\alpha \cdot h\nu)^2$ vs the incident photon energy $h\nu$ for $\text{Ag}_2\text{CdSnSe}_4$ and $\text{Ag}_2\text{CdSnSe}_4:\text{Co}^{2+}$ single crystals at 298 K.

은 직접허용전이에 대한 $(\alpha h\nu)^2$ 관계를 잘 만족하고 있으며, 그림 3에서 $(\alpha h\nu)^2 = 0$ 인 점을 외삽법으로 구한 에너지 띠 간격은 $\text{Ag}_2\text{CdSnSe}_4$ 단결정의 경우 298 K에서 1.21 eV이었다. 이 값은 $\text{Ag}_2\text{CdSnSe}_4$ 결정의 에너지 띠 간격에 대한 이론 및 실험적 결과가 아직 보고된 바 없어 비교할 수 없으나, $\text{Ag}_2\text{MnGeSe}_4$ 결정의 에너지 띠 간격이 1.47 eV [5, 9], $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$ 결정이 1.30 eV [5]임을 고려하면 타당한 값으로 보여진다. 또한 cobalt를 불순물로 첨가한 $\text{Ag}_2\text{CdSnSe}_4:\text{Co}^{2+}$ 결정의 에너지 띠 간격은 그림 3에서 보는 것처럼 순수한 결정에서 보다 감소한 1.02 eV로 주어졌다.

이러한 cobalt 첨가에 의한 에너지 띠 간격의 감소 현상은 Lee 등 [17]에 의한 $\text{CuAlSnSe}_4:\text{Co}^{2+}$ 결정에서도 관측되는 현상으로서, Lee 등은 [17] 이러한 현상이 모체 결정과 모체 결정내에 에너지 띠 간격이 작은 cobalt 화합물과의 고용체를 형성하기 때문으로 설명하고 있다. 그러나 에너지 띠 간격에 영향을 주는 cobalt 화합물이 모체 결정내에 존재한다면 XRD 측정등에서 이러한 cobalt 화합물의 phase를 관측할 수 있어야 하는데, 본 연구의 XRD 측정에서는 이러한 cobalt 화합물의 phase를 관측할 수 없었다. 또한 Sato 등은 [18] chalcopyrite 삼원화합물 반도체인 $\text{CuAlS}_2:\text{Co}^{2+}$, $\text{CuGaS}_2:\text{Co}^{2+}$ 등에서 cobalt 첨가에 의한 에너지 띠 간격의

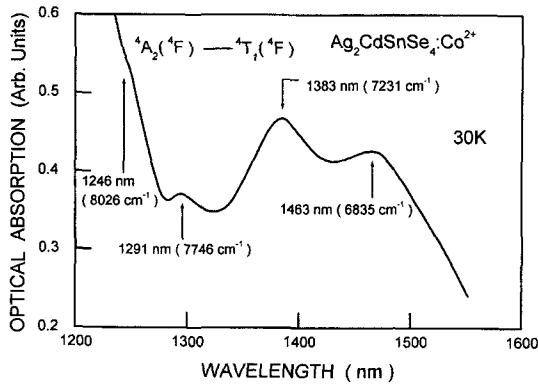


그림 4. Optical absorption spectra of Co²⁺ in Ag₂CdSnSe₄: Co²⁺ in the corresponding transition region ⁴A₂(⁴F) → ⁴T₁(⁴F) at 30 K.

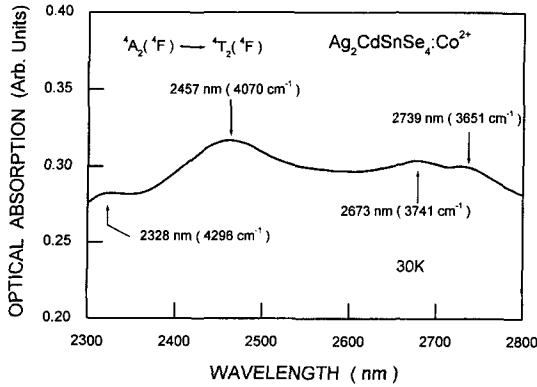


그림 5. Optical absorption spectra of Co²⁺ in Ag₂CdSnSe₄: Co²⁺ in the corresponding transition region ⁴A₂(⁴F) → ⁴T₂(⁴F) at 30 K.

감소를 보고하였으며, 이러한 원인이 모체 결정의 가전 자대 위에 형성된 Co²⁺ 이온의 어셉터 준위가 Co²⁺ 이온농도가 증가함에 따라 가전자대에 merging됨으로써 나타나는 결과로 설명하고 있다. 그러나 이러한 결과에 대한 뚜렷한 설명은 아직 없다.

3.3. Ag₂CdSnSe₄:Co²⁺ 결정에서의 Co²⁺ 이온의 광흡수 특성

그림 4와 5는 Ag₂CdSnSe₄:Co²⁺ 결정에서의 Co²⁺ 이온의 광흡수 특성을 규명하기 위하여 30K에서 측정된 광흡수 스펙트럼을 보여준다. Co²⁺ 이온의 ⁴A₂(⁴F) → ⁴T₁(⁴F) 전이에 대응하는 그림 4에서 보면 Ag₂CdSnSe₄ 결정의 흡수단 영역인 1246 nm(8026 cm⁻¹, P22) 영역에서의 약한 흡수피크와 1291 nm(7746 cm⁻¹, P21),

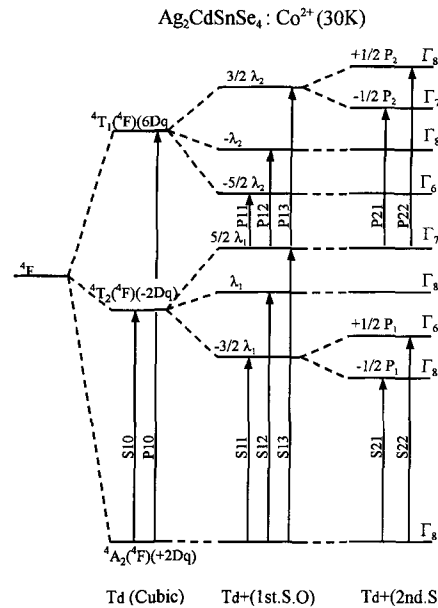


그림 6. Energy-level diagram of Co²⁺ ions in T_d crystal field along with spin-orbit interaction in the host Ag₂CdSnSe₄.

1383 nm(7231 cm⁻¹, P12), 1463 nm(6835 cm⁻¹, P11) 영역에서의 흡수 피크 등 4개의 흡수피크가 관측된다.

또한 ⁴A₂(⁴F) → ⁴T₂(⁴F) 전이영역 (그림 5)에서도 ⁴A₂(⁴F) → ⁴T₁(⁴F) 전이영역에서와 마찬가지로 2328 nm(4296 cm⁻¹, S13), 2457 nm(4070 cm⁻¹, S12), 2673 nm(3741 cm⁻¹, S22), 2739 nm(3651 cm⁻¹, S21) 영역의 4개의 흡수 피크가 관측된다.

결정장이론 [14]에 의하면 Co²⁺ 이온이 T_d 결정장내에서 제 1차 스핀-궤도 상호작용에 의한 여기준위 ⁴T₂(⁴F), ⁴T₁(⁴F)가 세 개의 준위로 분리되고, 제 2차 스핀-궤도 상호작용에 의해 4개의 준위로 분리된다. 그림 6에는 이러한 분리 모양을 결정장 상수(D_q)와 제 1차 스핀-궤도 분리상수(λ), 제 2차 스핀-궤도 분리상수(P)와 함께 나타냈다.

따라서 그림 4와 그림 5에서 관측된 4개의 흡수피크들은 Ag₂CdSnSe₄ 결정의 T_d 대칭자리에 치환한 Co²⁺ 이온의 바닥준위 ⁴A₂(⁴F)의 Γ₈ 준위로부터 제 2차 스핀-궤도 상호작용에 의해 분리된 ⁴T₁(⁴F)의 Γ₈, Γ₇, Γ₆ 준위와 ⁴T₂(⁴F)의 Γ₇, Γ₈, Γ₆, Γ₈ 준위로의 전자전이에 의한 것으로 해석된다.

표 1에는 본 연구에서 관측한 흡수 피크들과 미세구조 상수들을 정리하여 나타냈으며, 이로부터 구한 결정

표 1. Peak positions of the absorption bands of Co^{2+} ions observed in $\text{Ag}_2\text{CdSnSe}_4:\text{Co}^{2+}$ single crystals at 30K

BAND	$\text{Ag}_2\text{CdSnSe}_4:\text{Co}^{2+}$		FINE STRUCTURE	ASSIGNMENT
	nm	cm^{-1}		
S10	2551	3920	10 Dq	${}^4\text{A}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_2({}^4\text{F})$
S11	2706	3696	$10\text{Dq} - \frac{3}{2}\lambda_1$	$\rightarrow \Gamma_8 + \Gamma_6$
S12	2457	4070	$10\text{Dq} + \lambda_1$	$\rightarrow \Gamma_8$
S13	2328	4296	$10\text{Dq} + \frac{5}{2}\lambda_1$	$\rightarrow \Gamma_7$
S21	2739	3651	$10\text{Dq} - \frac{3}{2}\lambda_1 - \frac{1}{2}\text{P}_1$	$\rightarrow \Gamma_8$
S22	2673	3741	$10\text{Dq} - \frac{3}{2}\lambda_1 - \frac{1}{2}\text{P}_1$	$\rightarrow \Gamma_6$
P10	1335	7490	18 Dq	${}^4\text{A}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{F})$
P11	1463	6835	$18\text{Dq} - \frac{5}{2}\lambda_1$	$\rightarrow \Gamma_6$
P12	1383	7231	$18\text{Dq} - \lambda_2$	$\rightarrow \Gamma_8$
P13	1268	7886	$18\text{Dq} - \frac{3}{2}\lambda_2$	$\rightarrow \Gamma_7 + \Gamma_8$
P21	1291	7746	$18\text{Dq} + \frac{3}{2}\lambda_2 - \frac{1}{2}\text{P}_2$	$\rightarrow \Gamma_7$
P22	1246	8026	$18\text{Dq} + \frac{3}{2}\lambda_2 + \frac{1}{2}\text{P}_2$	$\rightarrow \Gamma_8$

표 2. Values of Dq, B, λ , P and Optical transition energies of Co^{2+} ions in $\text{Ag}_2\text{CdSnSe}_4:\text{Co}^{2+}$ single crystals at 30K (Units : cm^{-1})

ITEM	$\text{Ag}_2\text{CdSnSe}_4:\text{Co}^{2+}$	OTHER WORKS	
		[17] $\text{CuAlSnSe}_4:\text{Co}^{2+}$	[19] $\text{CuAlS}_2:\text{Co}^{2+}$
${}^4\text{A}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_2({}^4\text{F})$	3920	3920	
Dq	392	392	
λ_1	-150	-72	
P_1	90	64	
${}^4\text{A}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{F})$	7490	7056	
Dq	416	392	390
λ_2	-263	-202	-185
P_2	280	242	240

장 상수 Dq , 제 1차 및 제 2차 스핀-궤도 분리상수 λ 및 P 를 $\text{CuAlSnSe}_4:\text{Co}^{2+}$ [17] 및 $\text{CuAlSe}_4:\text{Co}^{2+}$ [19] 결정에서의와 비교하여 표 2에 정리하였다. 표 2에서

$\text{CuAlSnSe}_4:\text{Co}^{2+}$ 와 $\text{CuAlSe}_4:\text{Co}^{2+}$ 경우와 비교하면 본 연구와 비교적 잘 일치함을 볼 수 있다. 그러나 본 연구에서의 ${}^4\text{A}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_2({}^4\text{F})$ 전이로 부터 구한 결정장

상수 $D_0 = 392 \text{ cm}^{-1}$ 와 ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ 전이로부터 구한 결정장 상수 $D_0 = 416 \text{ cm}^{-1}$ 와는 약간의 차이를 보이고 있으나, 그 근원에 대해서는 아직 뚜렷한 이론적 연구 결과가 보고되어 있지 않다.

4. 결 론

본 연구에서는 Ag₂CdSnSe₄ 및 Ag₂CdSnSe₄:Co²⁺ 화합물 반도체의 광학적 특성을 규명하기 위하여 화학수송법으로 단결정을 성장시키고 광흡수 측정으로부터 광학적 에너지 띠 간격을 구하였으며, 이들 결정내에서 Co²⁺ 이온의 에너지 준위 상태를 실험적으로 조사하였다.

성장된 결정들은 wurtzite 결정구조로서 격자상수는 순수한 Ag₂CdSnSe₄ 결정의 경우 $a = 4.357 \text{ \AA}$, $c = 7.380 \text{ \AA}$ 이었으며, Ag₂CdSnSe₄:Co²⁺의 경우 $a = 4.385 \text{ \AA}$, $c = 7.374 \text{ \AA}$ 이었다. 상온에서 측정된 광학적 에너지 띠 간격은 Ag₂CdSnSe₄ 결정의 경우 1.21 eV이었으며, cobalt를 불순물로 첨가함에 따라 190 meV의 에너지 띠 간격의 감소를 보였다. Ag₂CdSnSe₄:Co²⁺ 결정에서의 Co²⁺ 이온은 T_d 결정장내에서의 스핀-궤도 결합효과에 의한 광흡수 특성을 보였으며, T_d 결정장 이론에 의하여 잘 설명되었다.

참고문헌

- [1] R. Nitsche, D. F. Sargent, and P. Wild, *J. Cryst. Growth* **1**, 52 (1967).
- [2] E. Parthe, K. Yvon, and R. H. Deitch, *Acta. Cryst.* **B25**, 1164 (1969).
- [3] D. M. Schleich and A. Wold, *Mat. Res. Bull.* **12**, 111 (1977).
- [4] S. A. Mkrtychyan, K. Dovletov, E. G. Zhukov, A. G. Melikdzhanyan, and S. Nuryev, *Inorg. Mat.* **24**(7), 932 (1989).
- [5] S. A. Lopez-Rivera, *Proc. 8th Int. Conf. on Ternary & Multinary Compounds*, Kshinev (1990), p.266.
- [6] P. Imbert, F. Varret, and M. Winteberger, *J. Phys. Chem. Solids* **34**, 1675 (1973).
- [7] L. Guen, W. S. Glaunsingev, and A. Wold, *Mat. Res. Bull.* **14**, 463 (1979).
- [8] L. Guen, and W. S. Glaunsingev, *J. Solid State Chem.* **35**, 10 (1980).
- [9] J. C. Woolley, G. Lamarche, A. M. Lamarche, M. Quintero, *Proc. 8th Int. Conf. on Ternary & Multinary Compounds*, Kshinev (1990), p.84.
- [10] K. Doverspike, R. Kershaw, K. Dwight, and A. Wold, *Mat. Res. Bull.* **23**, 959 (1988).
- [11] E. Honig, H. S. Shen, G. Q. Yao, K. Doverspike, R. Kershaw, K. Dwight, and A. Wold, *Mat. Res. Bull.* **23**, 307 (1988).
- [12] P. Silva, J. Fermin, M. Chourio, L. Betancourt, and V. Sagredo, *Cryst. Res. Technol.* **31**(5), 569 (1996).
- [13] Th. M. Friedlmeier, N. Wieser, Th. Walter, H. Dittrich, and H. W. Schock, *Proc. 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Barcelona (1997), p. 1242.
- [14] S. Sugano, Y. Tanabe, and H. Kamimura, *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals* (Academic Press, New York, 1970).
- [15] C. Paorici, L. Zanotti, and G. Zuccalli, *J. Cryst. Growth* **43**, 705 (1978).
- [16] J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors* (Dover Pub., New York, 1971), Chap. 3.
- [17] J. S. Lee, S. K. Oh, and W. T. Kim, *J. Appl. Phys.* **77**(7), 3426 (1995).
- [18] K. Sato, H. Tsunoda, and T. Ternishi, *Proc. 7th Int. Conf. on Ternary and Multinary Compounds*, Pittsburgh (MRS, 1987), p. 459.
- [19] I. Aksenov, T. Kai, N. Nishikawa, and K. Sato, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, L516 (1993).