

Anna MICHAŁEWICZ

WŁASNOŚCI ZWIĄZKÓW IN-SE

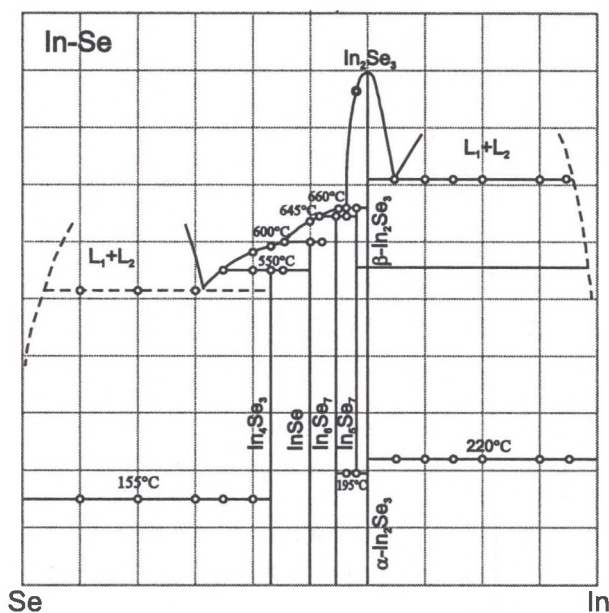
Streszczenie. Ind i selen tworzą szereg trwałych związków chemicznych (InSe , In_2Se_3 , In_4Se_3 , In_5Se_7 , In_6Se_7), z których każdy występuje w kilku odmianach krystalograficznych. Materiały te są interesujące ze względu na ich potencjalne zastosowanie w technologii półprzewodnikowej, w ogniwach fotowoltaicznych i elektrochemicznych, a także urządzeniach przełączających. Najważniejsze własności tych związków przedstawiono w niniejszej pracy.

THE PROPERTIES OF IN-SE COMPOUNDS

Summary. Indium and selenium combine into several stable chemical compounds [97] (InSe , In_2Se_3 , In_4Se_3 , In_5Se_7 , In_6Se_7), each available in various crystalline modifications. These materials are interesting because of their applicability in semiconductor technology, electrochemical and photovoltaic cells and switching devices. The most important properties of these compounds are presented in this paper.

Diagram fazowy układu In-Se opracowany przez A. Likforman [97] przedstawia rysunek 1.

Szereg z wymienionych związków selenu z indem, a nie tylko najczęściej opisywany selenek indu (InSe), ma potencjalnie szczególnie duże znaczenie dla elektroniki i optoelektroniki. Wynika to z faktu, iż są one półprzewodnikami należącymi do grupy $A^{III}B^{VI}$ posiadającymi unikalne własno-



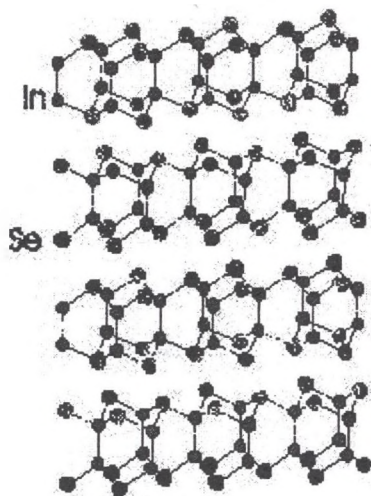
Rys. 1. Wykres fazowy układu In-Se [97]

Fig. 1. Phase diagram of In-Se system [97]

ści. Najważniejsze z tych własności zostały przedstawione w dalszej części pracy.

InSe charakteryzuje się strukturą warstwową, a każda warstwa jest zbudowana z sekwencji warstw atomowych In–Se–Se–In (rys. 2). Warstwy są natomiast związane znacznie słabszymi siłami van der Waalsa. Kryształy InSe występują w kilku odmianach krystalograficznych oznaczonych symbolami α , β , ε i γ . Cechy charakterystyczne ich budowy krystalicznej wyznaczone przez różnych autorów zawiera tabela 1. Na podstawie wyników opisanych w literaturze można stwierdzić, że parametry opisujące strukturę InSe są często sprzeczne. Przykładem tego mogą być podane w tabeli 1 długości stałej sieciowej c . Chevy i inni w swojej pracy [34] postawili tezę, iż różnice te spowodowane są słabą jakością uzyskiwanych kryształów. Należy zauważyć, że na rozbieżności publikowanych wyników niewątpliwie wpływ ma technologia wytwarzania materiału poddawanego badaniom. Mianowicie, w niektórych przypadkach oprócz zasadniczej fazy krystalicznej,

np. α -InSe, obserwowano jeszcze inne frakcje w postaci krystalitów o odmiennej strukturze krystalograficznej [32, 34, 39].

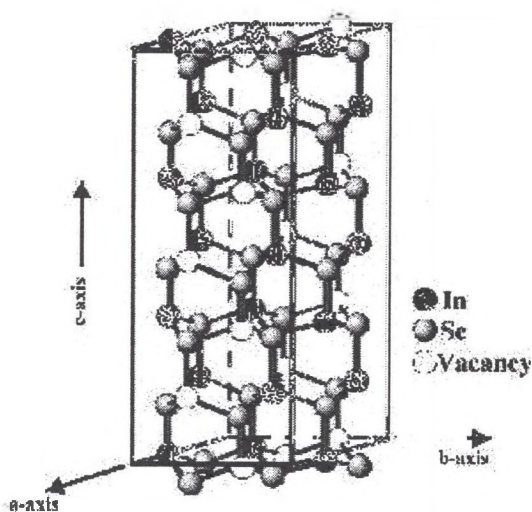


Rys. 2. Struktura InSe (obraz utworzony na podstawie pracy [146])
Fig. 2. The crystal structure of InSe

Tabela 1

Własności fizyczne różnych odmian politropowych InSe

Typ	α	β	ϵ	γ
układ	heksagonalny [96, 97]	heksagonalny [58]	heksagonalny [68]	romboedryczny [126, 146]
grupa przestrzenna	C6/mme [138] R3m [96, 97]	P6 ₃ /mmc [148]	P6m2 [148]	R3m [126, 146]
grupa punktowa	D_{6h}^4 [138]	D_{6h}^4 [58, 148]	D_{3h}^1 [148]	C_{3v}^5 [58, 146, 148]
c [Å]	16.90 [138] 25.32 [96] 16.93 [92] 24.85 [33, 97]	4.005	16.70 [32]	24.946 [126] 24.95 [58]
a [Å]	4.04 [92, 138] 4.00 [33, 96, 97]	16.640	4.00 [32]	4.002 [126] 4.00 [58]

Rys. 3. Struktura In_2Se_3 Fig. 3. The crystal structure of In_2Se_3

In_2Se_3 krystalizuje według Semiletova [139] w postaci struktury dwuwarstwowych heksagonalnie upakowanych matryc atomów selenu, w których atomy indu zajmują wolne przestrzenie międzywęzłowe. Schematycznie zostało przedstawione to na rysunku 3. In_2Se_3 występuje w czterech odmianach krystalograficznych oznaczonych symbolami α , β , γ i δ [103]. Tabela 2 przedstawia stałe dotyczące ich budowy. Faza α - In_2Se_3 jest stabilna poniżej 473 K, powyżej tej temperatury przechodzi w fazę β . Faza γ - In_2Se_3 jest fazą wysokotemperaturową, trwałą w zakresie temperatur $923 \div 1023$ K, natomiast powyżej temperatury 1023 K występuje faza δ . Temperatura topnienia In_2Se_3 wynosi około 1063 K [122].

In_4Se_3 jest półprzewodnikiem typu n, krystalizuje w strukturze ortoromboedrycznej, należy do grupy przestrzennej i ma następujące parametry sieci: $a = 4.065$ Å i $b = 12.24$ Å. Informacje na jego temat podają D. M. Bercha [21] i J. H. C. Hogg [65].

In_5Se_7 jest związkiem stabilnym w wysokich temperaturach ($468 \div 873$ K) [97], należy do grupy P2/m, posiada strukturę jednoskośną o na-

Tabela 2

Własności fizyczne różnych odmian politropowych In_2Se_3

Typ	α	β	γ
układ	heksagonalny [76, 97, 124] romboedryczny [124]		heksagonalny [76, 97]
grupa przestrzenna	$P6_1$ [95] $P6_3/mmc$ [115, 116]	$R3m$ [115]	$P6_1$ [115]
grupa punktowa	D_{6h}^4 [115, 116]	D_{3d}^5 [115]	C_6^2 [115]
c [Å]	19.34 [95] 19.38 [97] 19.24 [116] 19.12 [76] 28.765 [80] 19.235 [124]	19.12 [97]	19.34 [76]
a [Å]	9.867 [124] 7.11 [95] 7.12 [97] 4.00 [116] 4.02 [76] 4.052 [80] 4.025 [124]	4.025 [97]	7.11 [76]

stępujących parametrach: $a = 17.65 \text{ \AA}$, $b = 4.09 \text{ \AA}$, $c = 9.45 \text{ \AA}$ i $\beta = 101^\circ 10'$ [72].

In_6Se_7 należy do grupy przestrzennej $C_2^2P2_1$, a parametry sieci wynoszą odpowiednio: $a = 9.44 \text{ \AA}$, $b = 4.07 \text{ \AA}$, $c = 18.4 \text{ \AA}$, $\beta = 109^\circ 34'$ [112].

Kryształy związków selenu i indu otrzymywane są różnymi metodami. Pierwsza synteza InSe została wykonana przez Klemma i Kogel w 1934 roku [84], jednak prace nad otrzymywaniem tych kryształów trwają do dnia dzisiejszego. Damon i Redington [37] byli pierwszymi, którzy wyhodowa-

li monokryształy InSe metodą Bridgmana z fazy stechiometrycznej. Następnie metoda ta stosowana była przez wielu autorów do otrzymywania zarówno kryształów InSe [13, 33, 34, 69, 146], In_2Se_3 [113] oraz In_6Se_7 [81, 82]. W pracach [30, 120] zastosowano natomiast metodę Bridgmana-Stockbargera dla hodowli monokryształów InSe. Tę ostatnią metodę stosowano także do otrzymywania kryształów In_2Se_3 [38, 39]. Metodą Czochralskiego [33, 120] hodowano monokryształy In_4Se_3 . W pracach [32] oraz [113] zastosowano metodę chemicznego transportu z fazy gazowej (vapour phase by chemical transport) dla otrzymywania kryształów InSe i In_2Se_3 .

Cienkie warstwy krystaliczne, polikrystaliczne i amorficzne związków selenu i indu otrzymywano w większości przypadków metodą parowania błyskowego (flash evaporation): $\text{In}_x\text{Se}_{1-x}$ [62, 63], InSe [70, 85, 156], In_2Se_3 [118, 122], In_4Se_3 [20, 74]. Poza tym stosowane jest również tradycyjne parowanie (vacuum evaporation) InSe [42, 85], $\text{In}_x\text{Se}_{1-x}$ [140], a także napylenie katodowe (sputtering) InSe [105, 109]. W pracy [156] zastosowano technikę parowania z dwóch źródeł (double source evaporation) w celu otrzymania warstw InSe. Natomiast w pracach [129] oraz [50] stosowano sekwencyjne naparowywanie warstw indu i selenu, które następnie wygrzewano w celu otrzymania jednorodnych warstw $\text{In}_x\text{Se}_{1-x}$ oraz In_2Se_3 .

Używaną w ostatnich latach metodą, pozwalającą na uzyskanie dobrej jakości warstw, jest metoda epitaksji z wiązki molekularnej (electron beam epitaxy) InSe [48, 131] i $\text{In}_x\text{Se}_{1-x}$ [49]. W pracy [28] stosowano osadzanie wiązką molekularną (molecular beam deposition MBD) warstw In_2Se_3 . Konkurencyjną metodą otrzymywania warstw InSe dobrej jakości jest metoda chemicznego osadzania z par związków metaloorganicznych (metal-organic chemical vapor deposition MO-CVD) [35]. Tradycyjną epitaksję Van der Waalsa (Van der Waals epitaxy) zastosowano w pracy [91] do otrzymywania warstw InSe. W celu obniżenia kosztów wytwarzania warstw związków selenu i indu trwają badania nad zastosowaniem elektrochemicznego nanoszenia warstw InSe [66] oraz In_2Se_3 [64] z roztworu (electrodeposition). Jeszcze tańszą i mniej skomplikowaną metodą otrzymywania warstw In_2Se_3 jest metoda nanoszenia z aerozolu (spray method) [27]. Każda z tych metod ma zarówno pewne zalety, jak i wady. Niskie koszty sto-

sowania z reguły prowadzą do uzyskiwania warstw silnie zdefektowanych o parametrach fizycznych znacznie odbiegających od parametrów materiałów krystalicznych. W cytowanych pracach zauważono wpływ temperatury podłoża [62, 70, 74, 91, 156] i stosunku ciśnienia parcjalnego selenu i indu [91] na skład i strukturę otrzymywanych warstw. W przypadku warstw parowanych na podłoża o niskiej temperaturze otrzymuje się warstwy amorficzne. Ze wzrostem temperatury podłoża rośnie liczba mikrokrystalitów pojawiających się w warstwach amorficznych, a w przypadku wysokich temperatur podłoży uzyskuje się warstwy polikrystaliczne. Charakterystyczne temperatury podłoży wpływające na strukturę krystaliczną otrzymywanych warstw są różne dla różnych metod nanoszenia cienkich warstw [49, 62, 70, 142]. Ogólnie można przyjąć, że warstwy amorficzne powstają w przypadku nanoszenia warstw In–Se na podłoża o temperaturze niższej niż 520 K.

Należy jednak podkreślić, iż Yudasaka i Nakanishi [156] parując warstwy z tego samego materiału wyjściowego i zmieniając temperaturę podłoża otrzymywali warstwy o różnych składach. Również w innych pracach obserwowano współwystępowanie w otrzymanych warstwach wtrąceń o różnych składach chemicznych [27, 28, 49, 62, 85, 121, 129].

Do własności kryształów, jak i cienkich warstw związków In–Se będących przedmiotem badań wielu autorów należą własności elektryczne. Wartości przewodnictwa elektrycznego właściwego mierzonego w temperaturze pokojowej mieszczą się w przedziale od $2.2 \cdot 10^{-8} [\Omega^{-1}\text{m}^{-1}]$ do $4 \cdot 10^4 [\Omega^{-1}\text{m}^{-1}]$. W licznych pracach wykonywano zarówno pomiary w temperaturze pokojowej, jak i badano zależności temperaturowe przewodnictwa elektrycznego monokryształów (InSe [33, 112, 148], In₂Se [116], In₂Se₃ [68, 76, 95, 103], In₄Se₃ [115], In₆Se₇ [113, 146], InSe–In₆Se₇ [58]), cienkich warstw krystalicznych InSe [79, 148], polikrystalicznych InSe [139] i amorficznych o różnych składach [122, 138]. W pracy [115] badano zmiany przewodnictwa elektrycznego pod wpływem wywieranego ciśnienia. Wykorzystując powyższe dane wyznaczano energie aktywacji, stany zlokalizowane i ruchliwość nośników w badanych materiałach. Dane szczegółowe na ten temat można znaleźć w zacytowanej literaturze. Należy przy tym podkreślić stwierdzoną, silną anizotropię własności elektrycznych monokryszta-

łów związków selenu z indem. W pracy [76] autorzy mierzyli przewodnictwo właściwe w kierunku równoległym i prostopadłym do osi c i dla temperatur 300 i 77 K; w wyniku tych pomiarów otrzymali odpowiednio $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} \approx 10^{-3}$ i 10^{-4} . Wiadomo, że anizotropia półprzewodników warstwowych [76] wynika głównie z nieuporządkowania warstw w kierunku równoległym do osi c (stacking disorder) obserwowanego w tych materiałach. Przez to nieuporządkowanie tylko swobodne elektrony, posiadające energie większe niż pewna krytyczna wartość, mogą uczestniczyć w przewodnictwie wzdłuż osi c , przechodząc z warstwy do warstwy. W niskich temperaturach anizotropia przewodnictwa spełnia równanie [76]:

$$\frac{\sigma_{\parallel}}{\sigma_{\perp}} = A \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right),$$

gdzie A oznacza stałą zależną od parametrów materiałowych. Równanie to sugeruje, że przewodnictwo równoległe do osi c uwzględnia też energię aktywacji ΔE .

Przedmiotem zainteresowań wielu autorów było badanie efektu Halla. Na podstawie tych badań wyznaczano wartość współczynnika Halla R_H , hallowską ruchliwość nośników oraz ich koncentrację dla kryształów (In-Se [33, 80, 126, 141], In_2Se [116], In_2Se_3 [95, 103], In_4Se_3 [115], In_6Se_7 [113]) warstw krystalicznych [139] oraz warstw amorficznych [96, 146]. Wyznaczone na podstawie tych badań wielkości mieszczą się w granicach: $\mu_H(T = 300 \text{ K}) = 10 \div 813 \text{ [cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}]$, $R_H = -10 \div 6.6 \cdot 10^5 \text{ [cm}^3\text{C}^{-1}]$, $n = 3.1 \cdot 10^{11} \div 2 \cdot 10^{19} \text{ [cm}^{-3}]$. W pracach [76, 95, 103, 113, 116, 139] badano dodatkowo zależności temperaturowe tych wielkości, a w pracy [115] ich zależność od wywieranego ciśnienia.

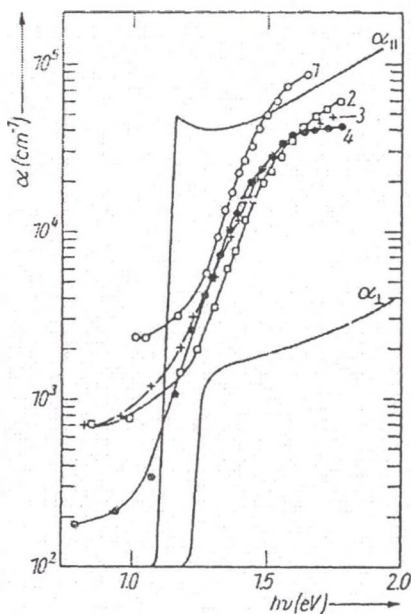
Do innych podstawowych zjawisk elektrycznych, jakie są obserwowane w związkach In-Se, należą: fotoprzewodnictwo [21, 65, 69, 76, 96, 126], efekt fotowoltaiczny [96, 114, 126] oraz efekty termoelektryczne [33, 113, 114, 138]. W pracach [68] i [112] mierzono wielkość fotoprzewodnictwa elektrycznego In_2Se_3 i InSe dla dwóch polaryzacji światła i stwierdzono, że jest ono wielkością anizotropową.

Anizotropia własności monokryształów związków selenu z indem przejawia się bardzo wyraźnie w wynikach badań optycznych. Została ona za-

obserwowana przez różnych autorów dla poszczególnych związków krystalograficznych: InSe [62, 67, 86, 125, 143], In₄Se₃ [21] i In₆Se₇ [82]. Rysunek 4 przedstawia między innymi przykładowe charakterystyki widmowe współczynnika absorpcji dla dwóch polaryzacji światła (o wektorze natężenia pola elektrycznego prostopadłym i równoległym do osi *c*). Można zauważyć, że w pierwszym przypadku współczynnik absorpcji światła silnie pochłanianego jest prawie o dwa rzędy większy niż w drugim przypadku. Poza tym można zauważyć różne długości fal odpowiadające krawędziom absorpcji światła o różnej polaryzacji. Jest to bezpośrednim następstwem różnych wartości szerokości przerwy energetycznej w różnych kierunkach. Na wykresie tym wyraźnie widać, że współczynniki absorpcji α_{\perp} i α_{\parallel} monokryształu InSe „opadają” bardzo gwałtownie w okolicy podstawowej krawędzi absorpcji; efekt ten można tłumaczyć występowaniem ekscytonów w badanym monokryształ. Jednocześnie widać, iż w przypadku α_{\parallel} , w pobliżu krawędzi absorpcji, widoczny jest pik ekscytonowy, którego nie można zauważyć w przypadku α_{\perp} .

W przypadku cienkich warstw zmiana współczynnika absorpcji w pobliżu krawędzi absorpcji przebiega w sposób bardziej łagodny niż w przypadku monokryształów (rys. 4). Prawdopodobnie spowodowane to jest rozpraszaniem i absorpcją światła na defektach i brzegach krystalitów. Na rysunku 4 widać, że współczynnik absorpcji dla cienkich warstw usytuowany jest pomiędzy α_{\perp} i α_{\parallel} . Jednocześnie można zauważyć, że krawędź absorpcji przesunięta jest w stronę α_{\parallel} . Wynika to prawdopodobnie stąd, że krystality są zorientowane osiowo, a równoległe do powierzchni podłoża [62]. Należy jednak zauważyć, że w przypadku materiałów polikrystalicznych w wielu pracach [26, 36, 59, 70, 74, 129, 145] zauważono istotny wpływ warunków wytwarzania badanego materiału zarówno na wartości, jak i na zależności widmowe współczynników absorpcji światła.

W pracach [67, 143] określono mechanizmy absorpcji występujące w monokryształach InSe dla dwóch polaryzacji światła. W przypadku gdy $E \parallel c$, występują przejścia proste dozwolone, natomiast gdy $E \perp c$, dozwolone są przejścia skośne. Porównując charakterystyki widmowe współczynników absorpcji z zależnościami teoretycznymi w różnych pracach uznawano, iż



Rys. 4. Widmowa zależność współczynnika absorpcji monokryształu In-Se dla dwóch polaryzacji światła oraz cienkich polikrystalicznych warstw $\text{In}_x\text{Se}_{1-x}$ parowanych na podłoża o różnych temperaturach ($T_s = 300$ (1), 433 (2), 463 (3), 473 (4)) [62]

Fig. 4. Spectral dependence of absorption coefficient for polycrystalline $\text{In}_x\text{Se}_{1-x}$ films deposited at different substrate temperature ($T_s = 300$ (1), 433 (2), 463 (3), 473 (4)) [62], compared with α_{\perp} and α_{\parallel} of single crystal

najlepsze dopasowanie uzyskuje się dla zupełnie odmiennych mechanizmów absorpcji światła (tabela 3).

Tabela 3

Mechanizmy absorpcji uznawane za najlepiej opisujące widmowe charakterystyki współczynników absorpcji światła w różnych związkach selenu z indem

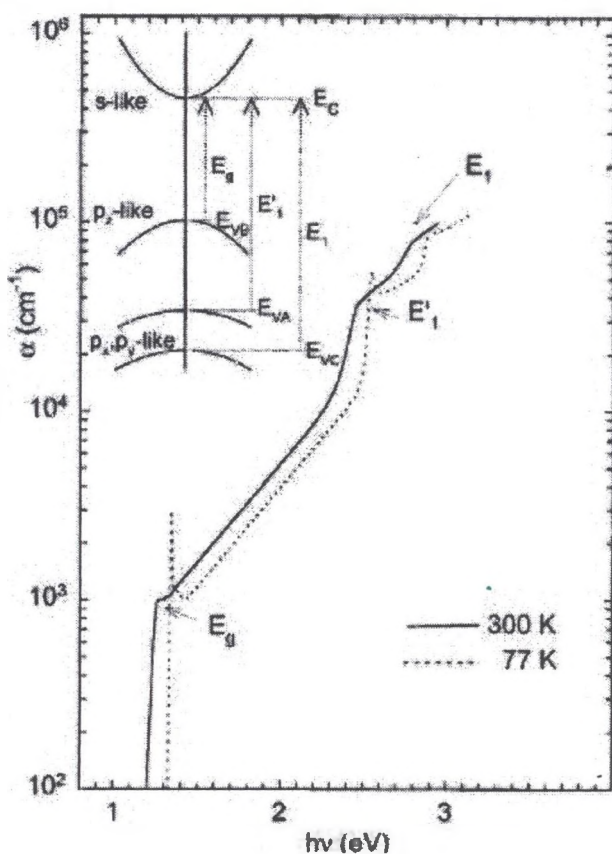
Material		Zależność teoretyczna	Mechanizm absorpcji światła	Literatura
Wzór chem.	Faza			
InSe	monokryształy	$\alpha = \alpha_0 \exp(h\nu/E_c)$	Urbacha	[9, 13, 123]
		$\alpha = A/(h\nu)^2$	na swobodnych nośnikach	[100]
	cienkie warstwy polikryształiczne	$\alpha = \frac{A}{h\nu} \sqrt{h\nu - E_g} + \alpha_0$	prosta dozwolona i absorpcja ad-dytywne	[121, 145]
		$\alpha = \frac{A}{h\nu} (h\nu - E_g)^{3/2}$	prosta wzbro-niona	[35, 142]
		$\alpha = \frac{A}{h\nu} (h\nu - E_0)^2$	Tauca	[6, 26, 87]
		$\alpha = \alpha_0 \exp(h\nu/E_c)$	Urbacha	[6, 87]
	cienkie amorficzne warstwy amorficzne	$\alpha = \frac{A}{h\nu} (h\nu - E_g)^2$	skośna dozwolona	[31, 42, 142]
		$\alpha = \frac{A}{h\nu} (h\nu - E_g)^2$	Tauca	[6, 26, 87]
$\alpha = \alpha_0 \exp(h\nu/E_c)$		Urbacha	[6, 87]	
In ₂ Se ₃	α	$\alpha = \frac{A}{h\nu} \sqrt{h\nu - E_g}$	prosta dozwolona	[75]
		$\alpha = \frac{A}{h\nu} \sqrt{h\nu - E_g} + \alpha_0$	prosta dozwolona i absorpcja ad-dytywne	[71]
	β	$\alpha = \frac{A}{h\nu} \sqrt{h\nu - E_g} + \alpha_0$	prosta dozwolona i absorpcja ad-dytywne	[71]
	γ	$\alpha = \frac{A}{h\nu} \sqrt{h\nu - E_g} + \alpha_0$	prosta dozwolona i absorpcja ad-dytywne	[71]

Tabela 3 (c.d.)

Mechanizmy absorpcji uznawane za najlepiej opisujące widmowe charakterystyki współczynników absorpcji światła w różnych związkach selenu z indem

Materiał		Zależność teoretyczna	Mechanizm absorpcji światła	Literatura
Wzór chem.	Faza			
In ₂ Se ₃	cienkie warstwy polikrystaliczne	$\alpha = \frac{A}{h\nu} \sqrt{h\nu - E_g}$	prosta dozwolona	[50, 64, 103]
		$\alpha = \frac{A}{h\nu} \sqrt{h\nu - E_g} + \alpha_0$	prosta dozwolona i absorpcja addytywna	[73, 102, 144]
		$\alpha = \frac{A}{h\nu} (h\nu - E_0)^2$	Tauca	[99, 106, 129]
		$\alpha = \alpha_0 \exp(h\nu/E_e)$	Urbacha	[47, 122]
	$\alpha = A/(h\nu)^2$	na swobodnych nośnikach	[27]	
	cienkie war. amorficzne	$\alpha = \frac{A}{h\nu} (h\nu - E_g)^2$	skośna dozwolona	[47]
In ₄ Se ₃	cienkie warstwy polikrystaliczne	$\alpha = \frac{A}{h\nu} \sqrt{h\nu - E_g}$	prosta dozwolona	[20, 74]
		$\alpha = \frac{A}{h\nu} (h\nu - E_g)^2$	skośna dozwolona	[20]
	cienkie warstwy amorficzne	$\alpha = \frac{A}{h\nu} \sqrt{h\nu - E_g}$	prosta dozwolona	[74]
In _x Se _{1-x}	cienkie warstwy polikrystaliczne	$\alpha = \frac{A}{h\nu} \sqrt{h\nu - E_g} + \alpha_0$	prosta dozwolona i absorpcja addytywna	[62]
		$\alpha = \frac{A}{h\nu} (h\nu - E_0)^2$	Tauca	[24, 46, 70, 85, 148]
		$\alpha = \alpha_0 \exp(h\nu/E_e)$	Urbacha	[62]
	cienkie warstwy amorficzne	$\alpha = \frac{A}{h\nu} \sqrt{h\nu - E_g}$	prosta dozwolona	[70]
		$\alpha = \frac{A}{h\nu} (h\nu - E_0)^2$	Tauca	[24, 46, 70, 85, 148]

Osobną grupę prac stanowią artykuły, w których autorzy opisują występujące w monokryształach i warstwach krystalicznych InSe ekscytony [1, 3, 7, 9, 12, 13, 17, 29, 48, 56, 57, 67, 86, 88, 110, 111, 123, 130, 133]. Brak jest danych dotyczących występowania stanów ekscytonowych w In_2Se_3 , In_4Se_3 , In_5Se_7 , czy In_6Se_7 . Widma zawierające piki ekscytonowe rejestrowane były głównie w niskich temperaturach (16–128 K), ale obserwowano je również w temperaturze pokojowej [13, 48, 86, 133] (rys. 5), co zdaniem autorów świadczy o dobrej jakości badanych monokryształów [13, 133].



Rys. 5. Widmowa zależność współczynnika absorpcji monokryształu InSe dla dwóch temperatur: 77 K i 300 K

Fig. 5. Spectral dependence of absorption coefficient for InSe monocrystal in two temperatures: 77 K and 300 K

W pracach [13,29,67,88,111,130,133] dopasowano teoretyczne zależności widmowe opisywanych mechanizmów absorpcji z udziałem ekscytonów do wyników doświadczalnych.

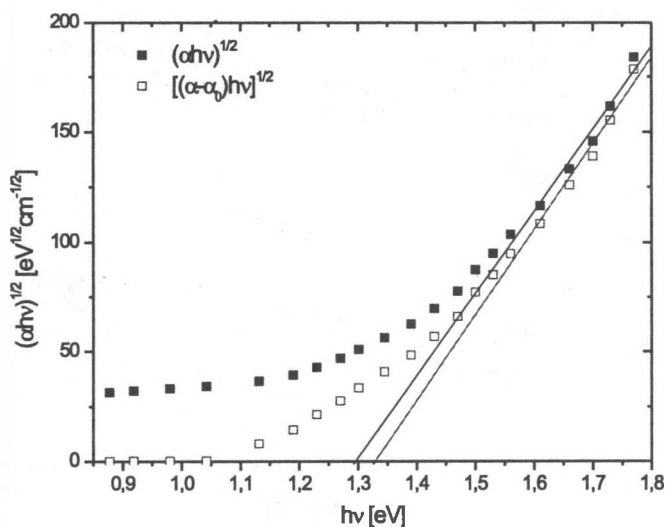
W niektórych pracach [25, 27, 62, 73, 74, 85, 113, 122, 144, 145], uwzględniając ewentualne rozproszenie bądź absorpcję światła na dużej liczbie defektów, wprowadzano do opisu wyników absorpcji stałą addytywną jednakową dla fal o różnej energii fotonów. Szerokość przerwy energetycznej wyznaczano z przecięcia prostych ekstrapolujących transponowane wyniki doświadczalne z poziomem tej stałej addytywnej. Tak wyznaczona wartość szerokości przerwy energetycznej bywa znacznie większa aniżeli w przypadku jej wyznaczenia z przecięcia prostych ekstrapolujących transponowane wyniki doświadczalne z zerowym poziomem absorpcji. Ten drugi sposób wyznaczania szerokości przerwy energetycznej stosowano m.in. w pracach [2, 20, 26, 31, 64, 106]. Przykładowo na rysunku 6 przedstawiono sposób wyznaczenia E_g z – oraz bez uwzględnienia stałej addytywnej współczynnika absorpcji.

Jeśli weźmie się pod uwagę wspomniane różnice w sposobie określania szerokości przerwy energetycznej badanych materiałów, to znacznie zmniejszą się rozbieżności pomiędzy ich wartościami podawanymi przez różnych autorów.

Badając własności optyczne związków In–Se wyznaczano również części rzeczywiste współczynników załamania n [6,42,47,52,60,62,73,123]. Podobnie jak w przypadku widmowych charakterystyk współczynników absorpcji, również w przypadku n dane podawane przez różnych autorów, a także autorkę niniejszej pracy, różnią się pomiędzy sobą zarówno wartościami, jak i jakościowym przebiegiem charakterystyk widmowych (rys. 7).

W pracy Errandonei i innych [52] przedstawiono widmowe charakterystyki części rzeczywistej współczynnika załamania dla dwóch polaryzacji światła dla monokrystalicznego InSe potwierdzające anizotropowe własności opisywanych kryształów (rys. 8).

W literaturze poświęconej badaniom związków selenu i indu dużo uwagi poświęcono również ich strukturom energetycznym [3, 7, 13, 21–23, 41, 48, 51, 56, 58, 83, 92, 108, 115, 119, 128, 137, 146, 154, 155]. Autorzy wyznaczali



Rys. 6. Widmowe zależność współczynnika absorpcji uwzględniająca i nie uwzględniająca stałej addytywnej

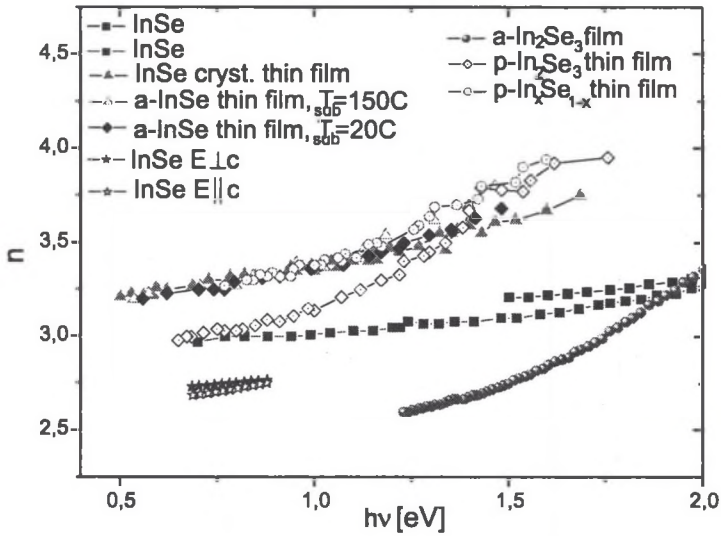
Fig. 6. Spectral dependence of absorption coefficient corrected and non corrected for background

strukturę energetyczną, zarówno na podstawie obliczeń teoretycznych dla InSe [58, 83, 108, 119, 146, 154, 155], In₂Se₃ [115], In₂Se [21], In₄Se₃ [22, 23], jak również doświadczalnie w przypadku kryształów InSe [41, 92].

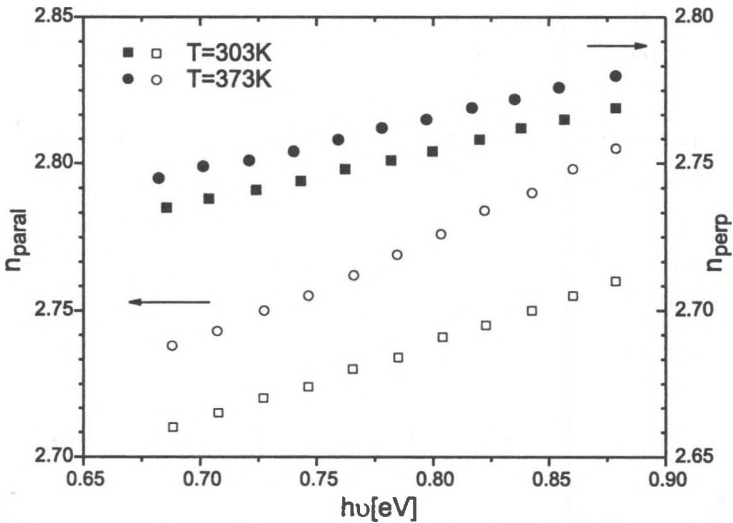
Rysunek 9 przedstawia przykład struktury energetycznej kryształu InSe obliczonej teoretycznie, natomiast rysunek 10 to dwuwymiarowe struktury energetyczne monokryształu InSe wyznaczone eksperymentalnie, na podstawie kątowych pomiarów widm fotoemisji.

W pracach [4, 19, 20, 55, 72, 93, 100, 104, 157] były badane własności optyczne In-Se w dalekiej podczerwieni.

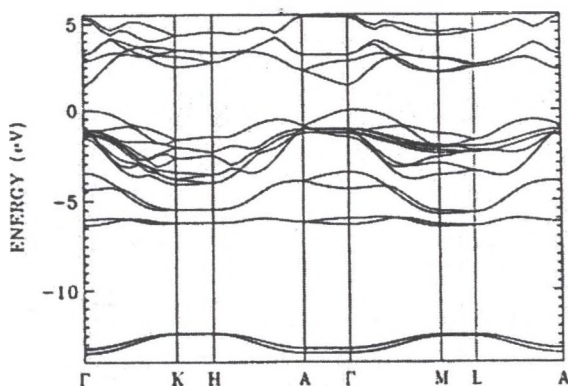
W celu określenia składu chemicznego badanych próbek związków selenu z indem stosowano wiele metod badawczych. Poza tradycyjną dyfrakcją rentgenowską stosowano między innymi fotoluminescencję [1, 13, 18, 45, 54, 56, 61, 76, 141] i fotoemisję [8, 92, 154, 155]. Przeprowadzono także badania widm Ramana różnych związków In-Se, zarówno monokryształów



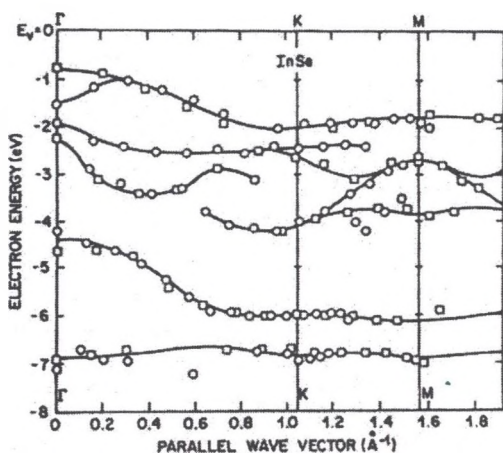
Rys. 7. Widmowa zależność części rzeczywistej współczynnika załamania
 Fig. 7. Spectral dependence of real part of refractive index



Rys. 8. Widmowa zależność współczynnika załamania dla dwóch polaryzacji światła
 Fig. 8. Spectral dependencies of both the ordinary and the extraordinary refractive index for InSe



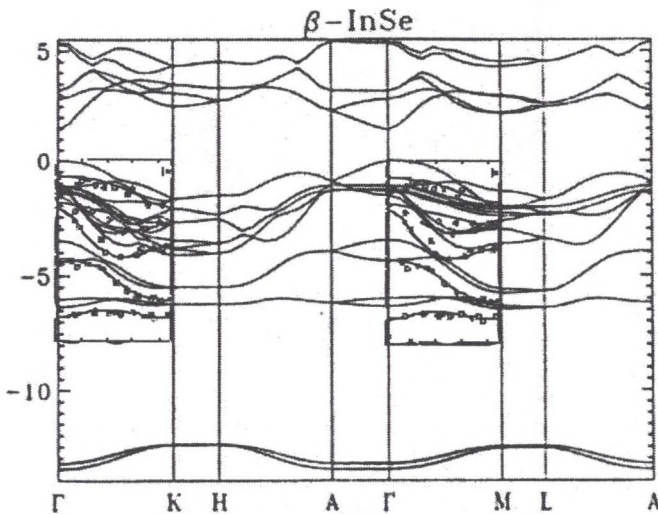
Rys. 9. Obliczona struktura energetyczna monokryształu β -InSe [58]
 Fig. 9. Calculated band structure of β -InSe [58]



Rys. 10. Struktura energetyczna InSe wyznaczona empirycznie [92]
 Fig. 10. The experimental energy band structure of InSe [92]

(InSe, α -In₂Se₃) [5, 8, 53, 55, 94], cienkich warstw krystalicznych [131], jak i cienkich warstw amorficznych o różnych składach [149–151, 153].

Związki indu i selenu są badane od szeregu lat nie tylko ze względu na swoje interesujące własności, lecz przede wszystkim ze względu na wynikające z nich zastosowania. Przy tym należy podkreślić, iż ważnym czynni-



Rys. 11. Porównanie struktury energetycznej InSe wyznaczonej doświadczalnie i teoretycznie

Fig. 11. Comparison of the experimental and theoretical band structure of InSe

kiem ściśle związanym z zastosowaniami In-Se są stosunkowo tanie i proste procesy otrzymywania tych materiałów.

Najwięcej prac poświęconych związkom indu i selenu dotyczy ich zastosowań w fotowoltaice [13, 22, 40, 46, 109, 130, 143, 147]. Wynika to z faktu, iż szerokość przerw energetycznych tych materiałów jest optymalna do konwersji energii słonecznej. Segura w swoich pracach [134-136] uzyskał ogniwa fotowoltaiczne wytworzone na bazie łupanego monokrystalicznego InSe o sprawności rzędu 6% i podaje możliwość jej zwiększenia do 10%.

W pracy Katerinchuka [77] jest opisano wykorzystanie InSe jako materiału anizotropowego do detekcji spolaryzowanego promieniowania laserowego, a Makhniy i Yanchuk [98] wykorzystywali go do budowy ogniw fotowoltaicznych stanowiących analizatory polaryzacji promieniowania.

Selenek indu jako jeden z półprzewodników warstwowych stwarza możliwość łatwego uzyskiwania zwierciadlanej powierzchni zewnętrznej, co sprzyja możliwości wytwarzania fotoczułych struktur diodowych, typu ba-

riery Shottky'ego, struktur metal-dielektryk-półprzewodnik, półprzewodnik-dielektryk-półprzewodnik, czy heterozłącza [10, 11, 14-16, 43, 44, 59, 77, 78, 90, 98, 101, 105, 107, 127, 132]. Liczne prace opisują wykorzystanie selenku indu w połączeniu zarówno z tradycyjnymi półprzewodnikami (n-In₂Se₃/p-InSe [43], GaSe/InSe [10, 14, 16, 43, 90, 127, 132], In₂Se₃/CuInSe₂ [59], In₂O₃/InSe [43, 77, 78, 98]), jak i w nowych heterostrukturach, jak np. AgIn₅Se₈ [44]. Struktury takie są wykorzystywane między innymi do budowy ogniw fotowoltaicznych. Należy w tym miejscu przytoczyć również nowatorskie prace nad badaniami własności struktur InSe z białkami [127].

Do ciekawych technik tworzenia heterozłączy z udziałem związku selenu i indu należy metoda osadzania na kontakt optyczny [10, 11, 14, 127]. Kontakty optyczne są szeroko stosowane w optyce, jednak aby elektryczne charakterystyki złączy wykonanych tą techniką odpowiadały objętościowym własnościom połączonych materiałów, spajane powierzchnie muszą być wyjątkowo gładkie. Wymagania te okazują się być stosunkowo łatwe do spełnienia w przypadku materiałów warstwowych, np. związków typu A^{III}B^{IV}. Jak już wspomniano, kryształy takich półprzewodnikowych materiałów składają się z warstw, w których atomy związane są kowalencyjnymi i jonowo-kowalencyjnymi wiązaniami, a między warstwami występują słabsze siły typu Van der Waalsa. Dzięki temu naturalne powierzchnie łupanych kryształów praktycznie odpowiadają powierzchni geometrycznej. Powierzchnie te również wykazują dużą bezwładność na adsorpcję atomów z atmosfery. Co więcej, dzięki plastyczności niektórych materiałów warstwowych mogą one być wykorzystywane do wykonania heterozłączy metodą osadzania na kontakt optyczny z materiałami posiadającymi gorszą geometryczną jakość powierzchni. W pracach [11, 127] przedstawiono przygotowane takim sposobem heterozłącza na bazie n-InSe (n-InSe-p-GaSe, n-InSe-p-In₂Se, n-InSe-p-GaTe, n-InSe-p-InTe, n-InSe-n+GaSe, n-InSe-p+GaSe, n-InSe-p-GaAs). Charakterystyki prądowo-napięciowe tych złączy świadczą o otrzymaniu dobrej jakości diod.

Ciekawym przykładem zastosowania selenu indu jest wykorzystanie cienkich warstw InSe, interkalowanych talem, do konstrukcji pamięci optycznych [117], wykorzystując krótki czas krystalizacji (0.2 μs), niską tempe-

raturę tej krystalizacji (135°C), korzystną energię aktywacji (2.6 eV), jak i szacowany czas życia w stanie amorficznym (powyżej 10 lat w temperaturze 60°C).

Selenek indu może być też wykorzystywany do budowy elementów czułych obrazowo na zakres bliskiej podczerwieni i zakres widzialny, odpornych na promieniowanie jądrowe [43].

W literaturze można znaleźć informacje o możliwości stosowania In-Se i związków pokrewnych do budowy urządzeń elektrochemicznych (solid solution electrodes) [39], przełączających [79], sensorów gazu NO [140], a także jako podwajacza częstotliwości w zakresie 15 – 22 μm [30, 48].

Literatura

1. B. Abay, H. Efeoglu, Y. K. Yogurtcu, *Materials Research Bulletin* **33** (1998), 1401–1410.
2. A. B. Abd-El-Moiz, M. M. Hafiz, A. H. Oraby, M. Dongol, *Physica B* **217** (1996), 265–273.
3. G. B. Abdullaev, M. O. Godzhaev, N. B. Kakhramanov, R. A. Suleimanov, *Fiz. Tverdogo Tela* **34** (1992), 75–82.
4. L. N. Alieva, G. L. Belenkii, I. I. Reshina, E. Yu. Salaev, V. Ya. Shteinshraiber, *Fiz. Tverdogo Tela* **21** (1979), 155–160.
5. K. R. Allakhverdiev, S. S. Babaev, E. Yu. Salaev, M. M. Tagyev, *Phys. Stat. Sol. (b)* **96** (1979), 177.
6. K. Ando, A. Katsui, *Thin Solid Films* **76** (1981), 141–147.
7. M. V. Andriyashik, M. Yu. Sakhnovskii, V. B. Timofeev, A. S. Yakimova, *Phys. Stat. Sol.* **28** (1968), 277.
8. F. Antonangeli, M. Piacentini, A. Balzarotti, V. Grasso, R. Girlanda, E. Doni, *Nouvo Cimenti* **51B** (1979), 181–197.
9. A. Ates, B. Gurbulak, M. Yildirim, S. Dogan, *Physica E* **16** (2003), 274–279.
10. T. W. Averyanova, W. L. Bakumenko, L. N. Kurbatov, W. G. Tagaev, W. F. Chishko, *Fiz. Tech. Poluprovodnikov* **14** (1980), 1573–1576.

11. W. L. Bakumenko, W. F. Chishko, *Fiz. Tech. Poluprovodnikov* **11** (1977), 2000–2002.
12. W. L. Bakumenko, Z. D. Kovaluk, L. N. Kurbatov, W. F. Chishko, *Fiz. Tech. Poluprovodnikov* **12** (1978), 2197–2201.
13. V. L. Bakumenko, Z. D. Kovalyuk, L. N. Kurbatov, V. F. Chishko, *Fiz. Tech. Poluprovodnikov* **10** (1976), 1045–1051.
14. V. L. Bakumenko, Z. D. Kovalyuk, L. N. Kurbatov, V. G. Tagaev, V. F. Chishko, *Fiz. Tech. Poluprovodnikov* **14** (1980), 1115–1119.
15. V. L. Bakumenko, Z. D. Kovalyuk, L. N. Kurbatov, V. G. Tagaev, V. F. Chishko, *Fiz. Tech. Poluprovodnikov* **12** (1978), 374–377.
16. V. L. Bakumenko, V. G. Tagaev, *Fiz. Tech. Poluprovodnikov* **16** (1982), 1825–1826.
17. M. Balkanski, P. Gomes da Costa, R. F. Wallis, *Phys. Stat. Sol. (b)* **194** (1996), 175.
18. M. Balkanski, C. Julien, A. Chevy, K. Kambas, *Solid State Communications* **59** (1986), 423–427.
19. N. Benramdane, A. Bouzidi, H. Tabet-Derraz, Z. Kebbab, M. Latreche, *Microelectronic Engineering* **51–52** (2000), 645–657.
20. N. Benramdane, R. H. Misho, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **37** (1995), 367–377.
21. D. M. Bercha, A. N. Borets, I. M. Stakhyra, K. D. Tovstyuk, *Phys. Stat. Sol.* **21** (1967), 769.
22. D. M. Bercha, L. Yu. Kharkhalis, A. I. Bercha, M. Shnajder, *Fiz. Tech. Poluprovodnikov* **31** (1997), 1299–1303.
23. D. M. Bercha, K. Z. Rushchanskii, *Fiz. Tverdogo Tela* **40** (1998), 2103–2107.
24. J. C. Bernede, S. Marsillac, A. Conan, A. Godoy, *J. Phys.: Condens. Matter* **8** (1996), 3439–3451.
25. K. Binuda, C. Sudha Kartha, K. P. Vijayakumar, T. Abe, Y. Kashiwaba, *Applied Surface Science* **191** (2002), 138–147.
26. S. K. Biswas, S. Chaudhuri, A. Choudhury, *Phys. Stat. Sol. (a)* **105** (1988), 467.

27. H. Bouzouita, N. Bouguila, S. Duchemin, S. Fiechter, A. Dhoubi, *Renewable Energy* **25** (2002), 131–138.
28. L. Brahim-Otsmane, J.-Y. Emery, M. Eddrief, *Thin Solid Films* **237** (1994), 291–296.
29. J. Camassel, P. Merle, H. Mathieu, *Phys. Rev. B* **17** (1978), 4718.
30. M. Catalano, A. Cingolani, *Solid State Communications* **30** (1979), 585–588.
31. S. Chaudhuri, S. K. Biswas, A. Choudhury, *Solid State Communications* **53** (1985), 273–276.
32. A. Chevy, *J. Crystal Growth* **51** (1981) 157–163.
33. A. Chevy, A. Gousskov, J. M. Besson, *J. Crystal Growth* **43** (1978), 756–759.
34. A. Chevy, A. Kuhn, M. S. Martin, *J. Crystal Growth* **38** (1977), 118–122.
35. I.-H. Choi, P. Y. Yu, *J. Appl. Phys.* **93** (2003), 4673–4677.
36. A. H. Clark, *Thin Solid Films* **108** (1983), 285–292.
37. R. W. Damon, R. W. Redington, *Phys. Rev.* **96** (1954), 1498.
38. C. De Blasi, A. V. Drigo, G. Micocci, A. Tepore, *J. Crystal Growth* **94** (1989), 455–458.
39. C. De Blasi, D. Manno, G. Micocci, A. Tepore, *J. Crystal Growth* **96** (1989), 947–952.
40. C. De Blasi, G. Micocci, S. Mongelli, A. Tepore, *J. Crystal Growth* **57** (1982), 482–486.
41. Y. Depeursinge, E. Doni, R. Girlanda, A. Baldereschi, K. Maschke, *Electronic, Solid State Communications* **27** (1978), 1449–1453.
42. M. Di Giulio, G. Micocci, R. Rella, P. Siciliano, A. Tepore, *Thin Solid Films* **148** (1987), 273–278.
43. S. I. Drapak, V. V. Netyaga, Z. D. Kovalyuk, *Pisma v Zurnal Tech. Fiz.* **28** (2002), 9–15.
44. S. I. Drapak, V. B. Orletskii, Z. D. Kovalyuk, V. V. Netyaga, *Fiz. Tech. Poluprovodnikov* **37** (2003), 196–202.

45. V. V. Egorov, L. N. Kurbatov, N. V. Soroko-Novitskii, *Fiz. Tech. Poluprovodnikov* **10** (1976), 703–706.
46. S. M. El-Sayed, *Vacuum* **65** (2002), 177–184.
47. H. T. El-Shair, A. E. Bekheet, *J. Physics: Applied Physics* **25** (1992), 1122–1130.
48. J. Y. Emery, L. Brahim-Ostmane, C. Hirlimann, A. Chevy, *J. Appl. Phys.* **71** (1992), 3256–3259.
49. J. Y. Emery, L. Brahim-Ostmane, M. Jouanne, C. Julien, M. Balkanski, *Materials Science and Engineering* **B3** (1989), 13–17.
50. M. Emziane, S. Marsillac, J. Ouerfelli, J. C. Bernede, R. L. Ny, *Vacuum* **48** (1997), 871–878.
51. S. Erkoç, S. Katircioglu, T. Yilmaz, *J. Molecular Structure (Theochem)* **542** (2001), 101–105.
52. D. Errandonea, A. Segura, V. Munoz, *Phys. Rev. B* **60** (1999), 15866.
53. F. E. Faradev, N. M. Gasanly, B. N. Marvin, N. N. Melkin, *Phys. Stat. Sol. (b)* **85** (1978), 381.
54. Ch. Ferrer-Roca, A. Segura, M. V. Andres, J. Pellicer, V. Munoz, *Phys. Rev. B* **55** (1997), 6981.
55. N. M. Gasanly, B. M. Yaralov, V. I. Tagirov, *Phys. Stat. Sol. (b)* **89** (1978), K43.
56. Yu. P. Gnatenko, Yu. I. Zhirko, *Phys. Stat. Sol. (b)* **142** (1987), 595.
57. Yu. P. Gnatenko, Yu. I. Zhirko, *Phys. Stat. Sol. (b)* **180** (1993), 147.
58. P. Gomes da Costa, R. G. Dandrea, R. F. Wallis, M. Balkanski, *Phys. Rev. B* **48** (1993), 14135–14141.
59. G. Gordillo, C. Calderon, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **77** (2003), 163–173.
60. V. Grasso, P. Perillo, *Solid State Communications* **21** (1977), 323–325.
61. V. V. Gridin, C. Kasl, J. D. Comins, R. Besermana, *J. Appl. Phys.* **71** (1992), 6069–6072.
62. J. P. Guedson, C. Julien, M. Balkanski, A. Chevy, *Phys. Stat. Sol. (a)* **101** (1987), 495.

63. J. P. Guesdon, B. Kobbi, C. Julien, M. Balkanski, *Phys. Stat. Sol. (a)* **102** (1987), 327.
64. J. Herrero, J. Ortega, *Solar Energy Materials* **16** (1987), 477–485.
65. J. H. C. Hogg, H. H. Sutherland, D. J. Williams, *Acta Crystallographica* **B29** (1973), 1590–1593.
66. Y. Igasaki, T. Fujiwara, *J. Crystal Growth* **158** (1996), 268–175.
67. T. Ikari, Y. Koga, *J. Phys. Soc. Japan Letters* **47** (1979), 1017–1018.
68. K. Imai, K. Suzuki, T. Haga, Y. Hasegawa, Y. Abe, *J. Crystal Growth* **54** (1981), 501–506.
69. T. Ishii, *J. Crystal Growth* **89** (1988), 459–462.
70. C. Julien, N. Benramdane, J. P. Gueadson, *Semicond. Sci. Technol.* **5** (1990), 905–910.
71. C. Julien, A. Chevy, D. Siapakas, *Phys. Stat. Sol. (a)* **118** (1990), 553.
72. C. Julien, M. Eddrief, M. Balkanski, *Phys. Rev. B* **46** (1992), 2435.
73. C. Julien, M. Eddrief, K. Kambas, M. Balkanski, *Thin Solid Films* **137** (1986), 27–37.
74. C. Julien, A. Khelfa, N. Benramdane, J. P. Guesdon, *Materials Science and Engineering* **B27** (1994), 53–60.
75. K. Kambas, *Physica B* **160** (1989), 103–107.
76. K. Kambas, J. Fosting, E. Hatzikraniotis, C. Julien, *Phys. Scripta* **37** (1988), 397–400.
77. V. N. Katerinchuk, Z. D. Kovalyuk, T. V. Betsa, V. M. Kaminskii, V. V. Netyaga, *Pisma v Zurnal Tech. Fiz.* **27** (2001), 62–66.
78. V. N. Katerinchuk, Z. D. Kovalyuk, A. V. Zaslonkin, *Pisma v Zurnal Tech. Fiz.* **25** (1999), 34–36.
79. M. A. Kenavy, A. F. El-Shazly, H. A. El-Zahid, *Thin Solid Films* **200** (1991), 203–210.
80. N.-O. Kim, H.-J. Lim, Ch.-I. Lee, M.-S. Jin, Ch.-S. Yoon, W.-T. Kim, *J. Korean Phys. Soc.* **38** (2001), 405–408.
81. M. S. Kitsa, N. P. Gavaleshko, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorganiceskie Materialy* **13** (1977), 111–114.

82. M. S. Kitsa, N. P. Gavaleshko, R. N. Simchuk, A. I. Savchuk, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorganicheskie Materialy* **14** (1978), 955–957.
83. A. Klein, O. Lange, R. Schlaf, C. Pettenkofer, W. Jaegermann, *Phys. Rev. Letters* **80** (1998), 361–364.
84. W. Klemm, H. U. v. Vogel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **219** (1934), 45.
85. B. Kobbi, D. Ouadjaout, N. Kesri, *Vacuum* **62** (2001), 321–324.
86. Z. D. Kovalyuk, V. N. Katerinchuk, T. V. Betsa, *Optical Materials* **17** (2001), 279–281.
87. D. V. Krishna Sastry, P. Jayarama Reddy, *Solid State Communications* **45** (1983), 199–201.
88. N. Kuroda, I. Munakata, Y. Nishina, *Solid State Communications* **33** (1980), 687–691.
89. N. Kuroda, Y. Nishina, *Solid State Communications* **34** (1980), 481–484.
90. O. Lang, A. Klein, R. Schlaf, T. Loher, C. Pettenkofer, W. Jaegermann, *J. Crystal Growth* **146** (1995), 439–443.
91. O. Lang, R. Rudolph, A. Klein, C. Pettenkofer, W. Jaegermann, J. Sanchez, A. Segura, A. Chevy, *Proc. 13th European Photovoltaic Solar Energy Conference* (1995), 2023–2026.
92. P. K. Larsen, S. Chiang, N. V. Smith, *Phys. Rev. B* **15** (1977), 3200.
93. L. Lelidis, D. Siapkas, C. Julien, M. Balkanski, *Materials Science and Engineering* **B3** (1989), 133–137.
94. R. Lewandowska, R. Bacewicz, J. Filipowicz, W. Paszkowicz, *Materials Research Bulletin* **36** (2001), 2577–2583.
95. A. Likforman, D. Carre, *Acta Crystallographica* **B34** (1978), 1–5.
96. A. Likeforman, D. Carre, J. Etienne, B. Bachet, *Acta Crystallographica B* **B31** (1975), 1252.
97. A. Likeforman, M. Guittard, *C. R. Acad. Sc. Paris serie C* **33** (1974), 279.
98. V. P. Makhniy, O. I. Yanchuk, *Fiz. Tech. Poluprovodnikov* **37** (2003), 1435–1437.

99. D. Manno, G. Micocci, R. Rella, P. Siciliano, A. Tepore, *Vacuum* **46** (1995), 997–1000.
100. B. Mari, A. Segura, A. Chevy, *Phys. Stat. Sol. (b)* **130** (1985), 793.
101. S. Marsillac, J. C. Bernede, *Thin Solid Films* **315** (1998), 5–8.
102. S. Marsillac, J. C. Bernede, M. Emziane, J. Wery, E. Faulques, P. Le Ray, *Applied Surface Science* **151** (1999), 171–179.
103. S. Marsillac, A. M. Combot-Marie, J. C. Bernede, A. Conan, *Thin Solid Films* **288** (1996), 14–20.
104. J. Martinez-Pastor, A. Segura, C. Julien, A. Chevy, *Phys. Rev. B* **46** (1992), 4607.
105. J. Martinez-Pastor, A. Segura, J. L. Valdes, A. Chevy, *J. App. Phys.* **62** (1987), 1477–1483.
106. S. Massaccesi, S. Sanchez, J. Vedel, *J. Electroanalytical Chemistry* **412** (1996), 95–101.
107. T. Matsushita, T. T. Nang, M. Okuda, A. Suzuki, S. Yokota, *Japanese J. Appl. Phys.* **15** (1976), 901–902.
108. J. V. McCanny, R. B. Murray, *J. Phys. C: Solid State Physics* **10** (1977), 1211–1221.
109. J. McEvoy, A. Parkers, K. Solt, R. Bichsel, *Thin Solid Films* **69** (1980), L5–L8.
110. J. C. Merle, R. Bartiromo, E. Borsella, M. Piacentini, A. Savoia, *Solid State Communications* **28** (1978), 251–255.
111. A. M. Mezzasalma, G. Mondio, F. Neri, *Solid State Communications* **34** (1980), 635–638.
112. S. Mori, *J. Phys. Soc. Japan* **35** (1973), 310.
113. V. P. Munshinskii, V. I. Kobolev, I. Ya. Andronik, *Fiz. Tech. Poluprovodnikov* **5** (1971), 1251–1254.
114. T. Nang, T. Matsushita, M. Okuda, A. Suziuki, *Japanese J. Appl. Phys.* **16** (1977), 253–257.
115. N. Narita, S. Nagai, S. Saito, K. Nakao, *J. Phys. Soc. Japan* **60** (1991), 1279–1285.

116. N. Narita, S. Nagai, S. Saito, K. Nakao, *J. Phys. Soc. Japan* **64** (1995), 1622–1828.
117. T. Nishida, M. Terao, Y. Miyauchi, S. Horigome, *Appl. Phys. Letters* **50** (1987), 667–669.
118. T. Okamoto, A. Yamada, M. Konagai, *J. Crystal Growth* **175/176** (1997), 1045–1050.
119. D. Olugin, A. Cantarero, C. Urlich, K. Syassen, *Phys. Stat. Sol. (b)* **235** (2003), 456–463.
120. A. B. Onyskiv, Yu. M. Oriszin, V. C. Savchin, I. M. Stachira, I. M. Fe-yuch, *Fiz. Tech. Poluprovodnikov* **24** (1990), 423–426.
121. M. Parlak, C. Ercelebi, *Thin Solid Films* **322** (1998), 334–339.
122. M. Persin, A. Persin, B. Celustka, B. Etlinger, *Thin Solid Films* **11** (1972), 153–160.
123. M. Piacentini, E. Doni, R. Girlanda, V. Grasso, A. Balzarotti, *Nuovo Cimenti* **54 B** (1979), 269–293.
124. S. Popovic, B. Celustka, D. Bidjin, *Phys. Stat. Sol. (a)* **6** (1971), 301.
125. V. Riede, H. Neumann, F. Levy, H. Sobotta, *Phys. Stat. Sol. (b)* **109** (1982), 275.
126. J. Rigoult, A. Rimsky, *Acta Crystallographica B* **B36** (1980), 916–918.
127. V. Yu. Rud, Yu. V. Rud, V. X. Shpunt, *Pisma v Zurnal Tech. Fiz.* **25** (1999), 76–80.
128. K. Z. Rushchanskii, *Fiz. Tverdogo Tela* **46** (2004), 177–184.
129. S. N. Sahu, *Thin Solid Films* **261** (1995), 98–106.
130. J. F. Sanchez-Royo, A. Segura, O. Lang, C. Pettenkofer, W. Jaegermann, A. Chevy, L. Roa, *Thin Solid Films* **307** (1997), 283–287.
131. R. Schwarcz, M. A. Kanehisa, M. Jouanne, J. F. Morhange, M. Ed-drief, *J. Phys. Condens. Matter* **14** (2002), 967–973.
132. A. Segura, J. M. Besson, A. Chevy, M. S. Martin, *Nuovo Cimento* **38B** (1977), 345–351.
133. A. Segura, J. Bouvier, M. V. Andres, F. J. Manjon, V. Munoz, *Phys. Rev. B* **56** (1997), 4075–4084.

134. A. Segura, A. Chevy, J. P. Guesdon, J. M. Besson, *Solar Energy Materials* **2** (1979/1980), 159–165.
135. A. Segura, J. P. Guesdon, J. M. Besson, *Revue De Physique Appliquee* **14** (1979), 253–257.
136. A. Segura, J. P. Guedson, J. M. Besson, A. Chevy, *J. Appl. Phys.* **54** (1983), 876.
137. A. Segura, F. J. Manjon, D. Errandonea, J. Pellicer-Porres, V. Munoz, G. Tobias, P. Ordejon, E. Canadell, A. San Miguel, D. Sanchez-Portal, *Phys. Stat. Sol. (b)* **235** (2003), 267–276.
138. S. A. Semiletov, *Kristallografija* **3** (1958), 288–292.
139. S. A. Semiletov, *Kristallografija* **5** (1960), 704.
140. A. Serra, G. Micocci, M. Di Giulio, D. Manno, A. Tepore, *Sensors and Actuators B* **58** (1999), 356–359.
141. S. Shigetomi, T. Ikari, *J. Appl. Phys.* **93** (2003), 2301–2303.
142. S. Shigetomi, H. Ohkubo, T. Ikari, *Thin Solid Films* **199** (1991), 215–222.
143. R. Tenne, B. Theys, J. Rioux, C. Levy-Clement, *J. Appl. Phys.* **57** (1985), 141–145.
144. B. Thomas, *Appl. Phys.* **A54** (1992), 293–299.
145. B. Thomas, T. R. N. Kutty, *Phys. Stat. Sol. (a)* **119** (1990), 127.
146. C. Ulrich, D. Olguin, A. Cantarero, A. R. Goni, K. Syassen, A. Chevy, *Phys. Stat. Sol. (b)* **221** (2000), 777.
147. G. Vassilev, B. Arnaudov, *Materials Letters* **42** (2000), 356–361.
148. Y. Watanabe, S. Kaneko, H. Kawazoe, M. Yamane, *Phys. Rev. B* **40** (1989), 3133.
149. J. Weszka, Ph. Daniel, A. M. Burian, *Acta Physica Polonica A* **98** (2000), 619–623.
150. J. Weszka, Ph. Daniel, A. Burian, A. M. Burian, A. T. Nguyen, *J. Non-Crystalline Solids* **265** (2000), 98–104.
151. J. Weszka, Ph. Daniel, A. M. Burian, A. Burian, M. Zelechower, *Solid State Communications* **118** (2001), 97–102.

152. J. Weszka, Ph. Daniel, A. M. Burian, A. Burian, M. Żelechower, *Solid State Communications* **119** (2001), 533–537.
153. J. Weszka, Ph. Daniel, A. M. Burian, A. Burian, M. Żelechower, A. T. Nguyen, *J. Non-Crystalline Solids* **315** (2003), 219–222.
154. R. H. Williams, J. V. McCanny, R. B. Murray, L. Ley, P. C. Kemeny, *J. Phys. C: Solid State Physics* **10** (1977), 1223–1231.
155. S.-W. Yu, T. Lischke, N. Muller, U. Heinzmann, C. Pettenkofer, A. Klein, P. Blahak, J. Braun, *J. Phys.: Condens. Matter* **11** (1999), 6715–6723.
156. M. Yudasaka, K. Nakanishi, *Thin Solid Films* **156** (1988), 145–152.
157. V. P. Zakharov, V. P. Savchin, I. M. Stakhira, G. P. Sheremet, *Fiz. Tverdogo Tela* **23** (1981), 1831–1833.

Anna Michalewicz
Instytut Fizyki
Politechnika Śląska
Krasińskiego 8
40-019 Katowice

Abstract

In this work the methods of preparing In–Se compounds (monocrystals and thin films) were presented. There were described the crystal structure, lattice parameters, space groups of InSe, In₂Se₃, In₄Se₃, In₅Se₇ and In₆Se₇ monocrystals. Obtained electrical and optical properties were compared with those presented in the literature. There were also compared the methods of evaluation optical parameters. There was also described the application of these materials.

The properties of In–Se compounds are studied by many groups, the results are rather confusing and contradictory because most measurements have been done on multiphase materials. The main difficulty encountered in the preparation of In–Se compounds is the coexistence of several kinds of compounds with different stoichiometries.