

## ДОСЛІДЖЕННЯ ШАРУВАТИХ КРИСТАЛІВ GaSe ТА InSe, ІНТЕРКАЛЬОВАНИХ У ПАРАХ ЙОДУ

З.Д. КОВАЛЮК, В.Й. ДУПЛАВИЙ, М.М. ПИРЛЯ, В.В. НЕТЯГА,  
О.М. СИДОР

УДК 539.2  
©2010

Інститут проблем матеріалознавства НАН України, Чернівецьке відділення  
(Вул. І. Вільде, 5, Чернівці 58001; e-mail: [chimsp@ukrpost.ua](mailto:chimsp@ukrpost.ua))

Отримано йодні інтеркаляти шаруватих кристалів GaSe та InSe. Для (I)GaSe та (I)InSe проведено дослідження екситонних спектрів пропускання при 77 К. Встановлено, що в процесі сорбції йоду відбувається зміщення енергетичного положення екситонного максимуму і півширини екситонної смуги, при цьому для (I)GaSe зміщення мають немонотонний характер. Для (I)GaSe досліджено частотні залежності імпедансу та побудовано еквівалентну схему. На основі (I)GaSe створено ізотопний гетероперехід, досліджено вольт-амперні та вольт-фарадні характеристики, а також спектральні залежності квантової ефективності фотоперетворювача.

### 1. Вступ

Шаруваті кристали типу  $A^3B^6$ , типовими представниками яких є моноселеніди галію та індію, стають об'єктом пристальної уваги науковців, оскільки є перспективними матеріалами для використання у багатьох галузях. Наявність слабкого ван-дер-ваальсівського зв'язку між шарами робить можливим отримати різноманітні інтеркаляційні сполуки на основі GaSe та InSe при цьому, залежно від вибраного методу інтеркаляції вихідної матриці шаруватого кристала, можна впроваджувати атоми, іони або молекули [1–6]. У роботі [7] представлено результати по вивченню можливості електрохімічної інтеркаляції шаруватих кристалів GaSe, InSe електронегативним елементом – йодом, а також встановлення зміни електрохімічних, електрокінетичних та оптичних властивостей вихідних кристалічних матриць внаслідок впровадження даного інтеркалянта. Представляє інтерес вивчення процесу впливу (сорбції) парів йоду в закритому об'ємі на властивості GaSe та InSe, що може мати наукове значення та практичне використання: напівпровідникові матеріали з наперед заданими властивостями, електроди для вторинних джерел живлення [8].

### 2. Методика експерименту

Зразки GaSe та InSe було вирошено методом Бриджмена (Bridgman). Процес сорбції молекул йоду монокристалами GaSe та InSe (розміром  $10 \times 5 \times 2$  мм<sup>3</sup>) проведено в закритому скляному (кварцовому) об'ємі, де утримували при кімнатній температурі кристалічний йод та кристал GaSe (InSe), що давало змогу здійснити впровадження йоду в монокристалічну матрицю під дією тиску парів останнього впродовж 1–6 тижнів для GaSe та 1–3 тижнів для InSe. Проведено дослідження спектрів пропускання інтеркальованих йодом GaSe та InSe, досліджено властивості (I)GaSe на змінному струмі, а також можливість створення на його основі випростовуючих структур. Спектри пропускання кристалів досліджували на спектрометричній установці, зібраній на базі модифікованого спектрометра ІКС-31 (при напрямку поширення світла перпендикулярно до базової площини кристала). Роздільний спектральний інтервал приладу у спектральних ділянках 2,095–2,14 меВ становив 0,6–1,2 меВ (дифракційні ґратки 1200 та 600 шт/мм відповідно). Використання криостатної системи “УТРЕКС-РТР” дало можливість провести дослідження спектрів пропускання в температурному діапазоні 77 К. Контроль температури зразка проведено германієвим термометром опору ТПК-1.1, при цьому точність стабілізації температури зразка становила 0,5 К. Досліджено залежність спектрального положення екситонного максимуму і його півширини у сполуках (I)GaSe та (I)InSe від тривалості процесу сорбції йоду при температурі 77 К. Для (I)GaSe було досліджено температурні залежності вольт-амперних характеристик (ВАХ) у діапазоні 243–290 К, вольт-фарадні характеристики (ВФХ) на частотах 100, 250 і 500 кГц. Імпедансні властивості зразків (I)GaSe до і після їх інтеркалювання у парах йоду. Вимірювання проводили методом імпедансної спектроскопії в інтервалі частот  $10^{-1} - 10^4$  Гц при кім-

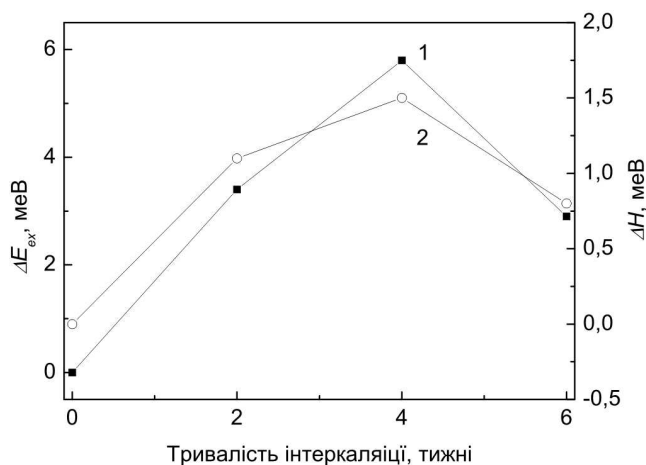


Рис. 1. Залежність зміщень енергетичного положення екситонного максимуму  $\Delta E_{ex}$  (1) та півширини екситонної смуги  $\Delta H$  (2) від тривалості процесу інтеркаляції для сполуки  $\langle I \rangle GaSe$  при  $T = 77$  К

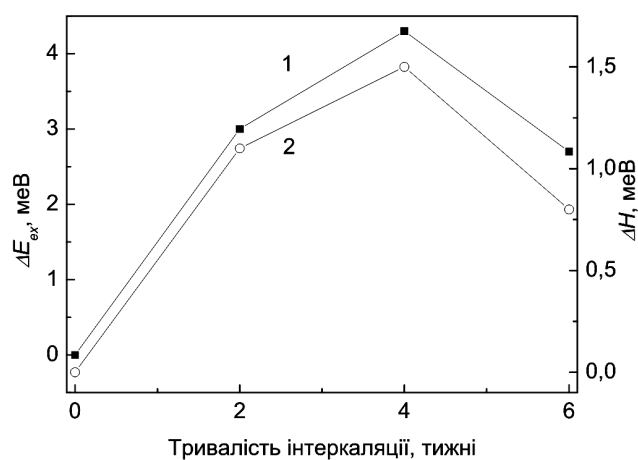


Рис. 3. Залежність зміщень енергетичного положення екситонного максимуму  $\Delta E_{ex}$  (1) та півширини екситонної смуги  $\Delta H$  (2) від тривалості процесу інтеркаляції для сполуки  $\langle I \rangle GaSe$  при  $T = 77$  К, вимірювання проведено через 21 добу

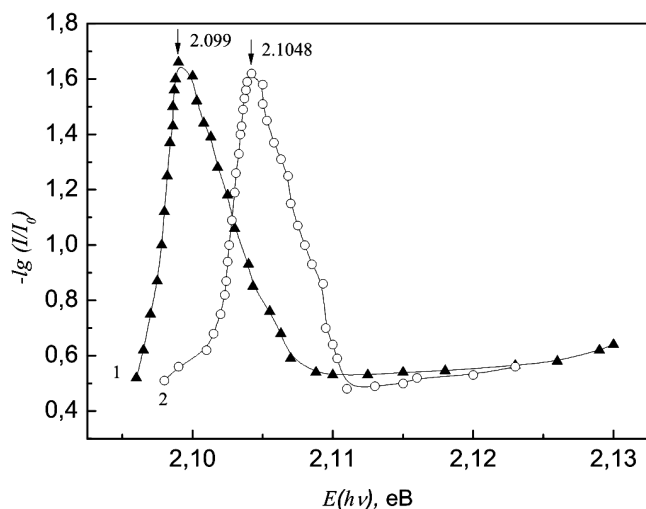


Рис. 2. Спектри оптичної густини вихідного GaSe (1) та  $\langle I \rangle GaSe$  (2) (тривалість витримки  $t = 4$  тижні) при  $T = 77$  К

натній температурі за допомогою комплексної установки Solartron 1255 FRA та Solartron 1286. Амплітуда синусоїдного сигналу становила 300 мВ. Частотну залежність комплексного імпедансу аналізували графоаналітичним методом з використанням програмного пакета Zview 3.1 (Scribner Associates).

### 3. Результати та їх обговорення

#### 3.1. Екситонні спектри пропускання $\langle I \rangle GaSe$ та $\langle I \rangle InSe$

Концентраційні залежності зміщення енергетичного положення екситонного максимуму ( $\Delta E_{ex}$ ) і півширини екситонної смуги ( $\Delta H$ ) йодного інтеркаляту  $\langle I \rangle GaSe$  характеризуються при азотній температурі немонотонною поведінкою (рис. 1): при витримці GaSe в парах йоду 2 і 4 тижні відбувається збільшення цих характеристик ( $t = 2$  тижні:  $\Delta E_{ex} = 3,2$  меВ,  $\Delta H = 1,2$  меВ;  $t = 4$  тижні:  $\Delta E_{ex} = 5,8$  меВ,  $\Delta H = 1,5$  меВ), при подальшому зростанні  $t$  до 6 тижнів спостерігається обернений хід кривих  $\Delta E_{ex}(t)$  та  $\Delta H(t)$  ( $t = 6$  тижнів:  $\Delta E_{ex} = 2,9$  меВ,  $\Delta H = 0,6$  меВ). На рис. 2 зображено спектри оптичної густини  $-lg(I/I_0)(h\nu)$  при  $T = 77$  К для вихідного та підданого сорбції йоду протягом чотирьох тижнів кристалла GaSe.

Згідно з представленими результатами очевидне високо енергетичне зміщення енергетичного положення екситонного максимуму від 2,099 еВ для вихідного GaSe до 2,1048 еВ для сполуки  $\langle I \rangle GaSe$ , а також зростання півширини екситонної смуги поглинання  $\Delta H$  від 3,6 меВ (GaSe) до 5,1 меВ ( $\langle I \rangle GaSe$ ,  $t = 4$  тижні). На рис. 3 наведено немонотонні залежності  $\Delta E_{ex}(t)$  та  $\Delta H(t)$  для сполуки  $\langle I \rangle GaSe$  при 77 К через 21 добу зберігання кристалічних зразків на повітрі ( $t = 2$  тижні:  $\Delta E_{ex} = 2,9$  меВ,  $\Delta H = 1,2$  меВ;  $t = 4$  тижні:  $\Delta E_{ex} = 4,1$  меВ,  $\Delta H = 1,4$  меВ;

$t = 6$  тижнів:  $\Delta E_{\text{ex}} = 2,6$  меВ,  $\Delta H = 0,65$  меВ), тобто можна зробити висновок, що після зберігання зразків  $\langle I \rangle \text{GaSe}$  21 добу на повітрі при кімнатній температурі відбувається зменшення параметрів  $\Delta E_{\text{ex}}$  та  $\Delta H$  у напрямку до “чистого” GaSe. Результати експериментальних вимірювань спектрів пропускання  $(-lg(I/I_0)(h\nu))$  для InSe та  $\langle I \rangle \text{InSe}$  ( $t = 2 - 3$  тижні) при 77 К дали змогу визначити високоенергетичне зміщення  $E_{\text{ex}}$  та  $H$  у результаті сорбції йоду (див. табл. 1).

Як уже відзначалося вище, під дією тиску парів йоду вдалося здійснити впровадження останнього в кристалічну матрицю (у ван-дер-ваальсівську щілину) GaSe та InSe, що привело до суттєвої зміни оптичних властивостей вихідних кристалічних матриць. Слід зазначити, що немонотонну зміну залежностей  $\Delta E_{\text{ex}}(t)$  і  $\Delta H(t)$  вже спостерігали для водневих [9, 10], лужних [11] і лужноземельних [12, 13] інтеркалітів GaSe і InSe. Наведено пояснення на основі уявлень про вплив деформації (зокрема інтеркаляції) на перебудову енергетичного спектра шаруватого кристала. У загальному випадку зміщення  $\Delta E_{\text{ex}}(t)$  у високоенергетичну область пов'язано зі зміною ширини забороненої зони  $E_g$  внаслідок міжшарових деформацій і деформацій у межах шару, які мають різні знаки деформаційного потенціалу [9–13]. До оберненого ходу залежності  $\Delta E_{\text{ex}}(t)$  для сполуки  $\langle I \rangle \text{GaSe}$  приводить ціла низка факторів, які вказані у роботах [9–13]. Існує сучасне пояснення зміни параметрів  $\Delta E_{\text{ex}}$  для GaSe та InSe при впровадженні йоду [14]. Поява йоду у ван-дер-ваальсівській щілині приводить до міжшарового тиску, в результаті чого зростає міжшаровий параметр ґратки  $c$  при зростанні тривалості інтеркалювання. Можливо, в нашому випадку, одержаних методом сорбції сполук  $\langle I \rangle \text{GaSe}$  та  $\langle I \rangle \text{InSe}$ , як і в роботах [10, 14], зміщення екситонного максимуму  $\Delta E_{\text{ex}}$  при 77 К при зростанні  $t$  виникає внаслідок зростання діелектричної сталої кристала  $\epsilon$  при появі йоду у ван-дер-ваальсівській щілині.

Для пояснення зміни параметра  $\Delta H(t)$  з часом слід відзначити, що при введенні атомів у кристал, внаслідок хаотичного розміщення інтеркалянта, потен-

**Т а б л и ц я 1.** Значення енергетичного положення екситонного максимуму  $\Delta E_{\text{ex}}$  та півширини екситонної смуги  $\Delta H$  для  $\langle I \rangle \text{InSe}$

Тривалість інтеркаляції	$\Delta E_{\text{ex}}$ , меВ	$\Delta H$ , меВ
чистий InSe	1,3275	3,8
$\langle I \rangle \text{InSe}$ , $t = 2$ тижні	1,3305	4,6
$\langle I \rangle \text{InSe}$ , $t = 3$ тижні	1,3283	5,1

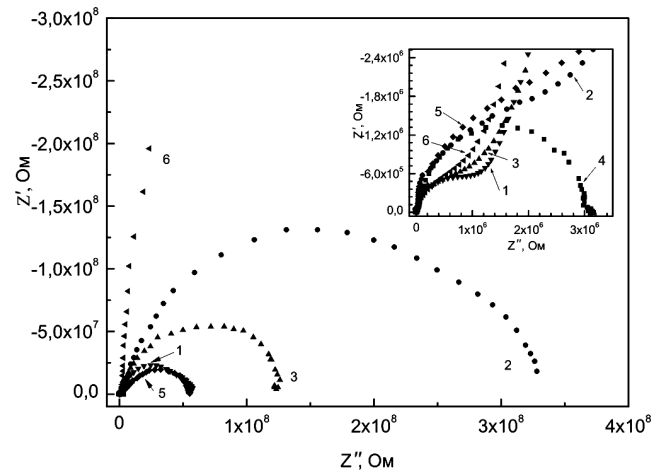


Рис. 4. Частотні залежності  $Z'$  – дійсної компоненти та  $Z''$  – уявної компоненти комплексного імпедансу  $Z^*$  зразків, що наведені в координатах Найквіста

ціальні рельєфи в інтеркалятах  $\langle I \rangle \text{GaSe}$  та  $\langle I \rangle \text{InSe}$  набувають більш аперіодичного характеру, ніж у вихідних кристалах (це впливає на розсіювання екситонів [15]), також зменшується екситонний радіус, що дещо зменшує процеси усереднення флуктуаційного рельєфу. Вказані причини і приводять до зміни значення  $\Delta H$  під час процесу сорбції. Для пояснення результатів проведених експериментальних вимірювань оптичних спектрів сполук  $\langle I \rangle \text{GaSe}$  та  $\langle I \rangle \text{InSe}$  після знаходження на повітрі протягом 21 доби (табл. 1), слід відзначити особливості аніонної інтеркаляції у шаруватих кристалах, яка полягає в тому, що при впровадженні аніонів в цілому та йоду зокрема проявляється електрична несумісність вихідного кристала та впроваджуваної домішки. Суть даної несумісності полягає в такому. Оскільки структура шаруватих кристалів  $A^3B^6$  являє собою стопу наночарів  $-BAAB-BAAB-$  (вздовж осі  $\vec{c}$  гексагональної ґратки), то атоми халькогену, які розміщені по краях кожного наночару, дещо відтягують на себе електронну хмарку, створюючи тим самим деякий від'ємний заряд вздовж ван-дер-ваальсівської щілини. Тому, потрапляючи в міжшаровий простір кристала, йод не може утворити певного стійкого зв'язку з матрицею і намагається вийти з кристала або закріпитися на заряджених дефектах кристалічної структури зразка. Несумісність інтеркалянта та матриці приводить до того, що за відсутності притоку нових іонів спостерігається певна деінтеркаляція.

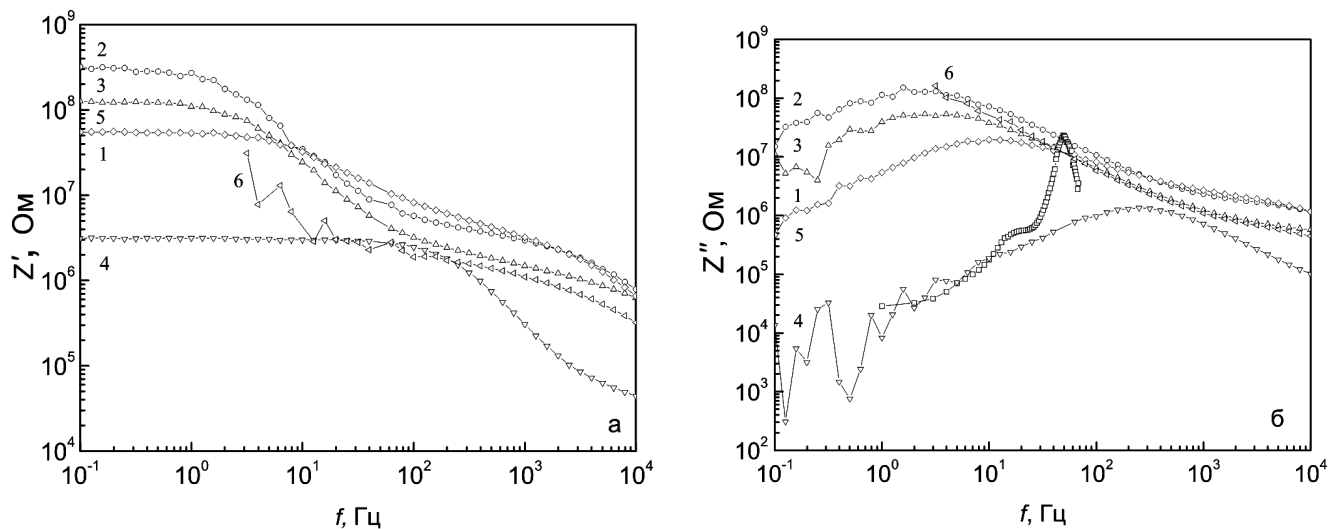


Рис. 5. Частотні залежності дійсної  $Z'$  (а) та уявної  $Z''$  (б) компонент імпедансу неінтеркальованого GaSe – 1; інтеркальованого йодом GaSeIx: 2 – один тиждень; 3 – два тижні; 4 – три тижні; 5 – чотири тижні; 6 – п'ять тижнів

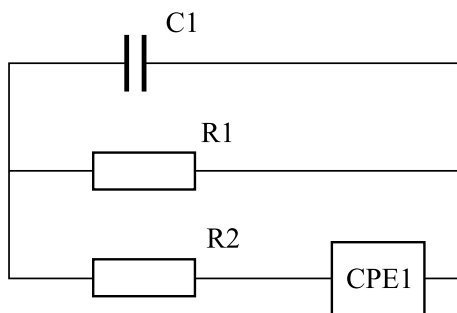


Рис. 6. Еквівалентна схема

### 3.2. Імпедансні дослідження $\langle I \rangle$ GaSe

На частотних залежностях дійсної та уявної компонент імпедансу в досліджуваному діапазоні частот спостерігаються дві лінійні ділянки з різними кутами нахилу та ділянка перехідного процесу між ними. Такий розподіл зберігається для вихідного та всіх інтеркальованих з різним часом зразків  $\langle I \rangle$  GaSe. Перехід від першої до другої дисперсних ділянок відповідає максимуму на частотних залежностях уявної компоненти  $\text{Im}(z)$  комплексного імпедансу (рис. 5). Кожна з ділянок відповідає окремому дисперсному процесу, які в еквівалентній схемі з'єднані між собою паралельно (рис. 6). На рис. 6 CPE1 – елемент постійної фази, імпеданс якого відповідає такому виразу:

$$Z_{\text{CPE}} = 1/[Y_0(j\omega)^n], \quad (1)$$

де  $Y_0$  – частотно-залежний множник,  $n$  – показник степеня, що визначає характер частотної залежності

імпедансу. Для цілих значень  $n = 1, 0$  – елемент CPE перетворюється у звичайні елементи із зосередженими  $RCL$ -параметрами. При  $n < 1$  описує зосереджений частотно-залежний елемент  $C(\omega)$ . При створенні даної моделі враховували, що обидва контакти є симетричними, і, таким чином, структура моделі складається з двох основних компонент – імпедансу об'єму матеріалу і імпедансу контактних бар'єрів, яким відповідають два напівкола, наведених на графіку Найквіста (рис. 4) у високочастотній (на вставці) та низькочастотній областях відповідно.

Виходячи з головного принципу у імпедансному моделюванні, який полягає в моделюванні потоків (струмів), фізичний зміст даної моделі інтерпретується як зображення паралельних явищ, які протікають одночасно. У діапазоні частот 0,1–100 Гц дисперсний процес відповідає бар'єрним ємностям біля контактів з нахилом кривих  $\simeq 0$ , і тому він представлений паралельним з'єднанням ємності  $C1$  і опору  $R1$ , які відображають вплив паразитної ємності внаслідок двох площин вимірних електродів до отриманих зразків та наявності опору об'ємної електронної провідності відповідно. Друга ділянка на частотах  $10^2$ – $10^4$  Гц відповідає електронейтральному об'єму зразка. Вона має різні кути нахилу, залежно від часу інтеркалювання, і тому складається з дисперсної ємності CPE1 і опору  $R2$ , які враховують неоднорідність розподілу інтеркалянта у процесі інтеркаляції. CPE1, для яких  $n \approx 0,5$  модулюють імпеданс ідеальної дифузії для  $n$  від 0,5 до 1 з деформованою дифузією. Для  $n$  від 0 до 0,5 CPE1 описує імпеданс чистого або

Т а б л и ц я 2. Зміна параметрів елементів еквівалентної схеми в процесі інтеркаляції

Тривалість інтеркаляції	$R1$ , Ом	$C1$ , Ф	$Y_0$ , См·с	$n$	$R2$ , Ом
чистий GaSe	$5,7609 \cdot 10^7$	$1,569 \cdot 10^{-17}$	$2,5858 \cdot 10^{-11}$	0,9263	17544
1 тиждень	$3,2143 \cdot 10^8$	$8,72 \cdot 10^{-18}$	$1,8742 \cdot 10^{-11}$	0,94017	12455
2 тижні	$1,3275 \cdot 10^8$	$7,437 \cdot 10^{-17}$	$4,6574 \cdot 10^{-11}$	0,87874	10765
3 тижні	$3,069 \cdot 10^6$	$3,849 \cdot 10^{-11}$	$5,1312 \cdot 10^{-12}$	1,1	37536
4 тижні	$5,8082 \cdot 10^7$	$1,0117 \cdot 10^{-11}$	$2,1369 \cdot 10^{-11}$	0,92594	0,72874
5 тижнів	$1,6524 \cdot 10^{19}$	$2,0416 \cdot 10^{-12}$	$1,8615 \cdot 10^{-10}$	0,80975	0,14529

розподільного резистивного елемента. Основні параметри імпедансу досліджуваних зразків наведено у табл. 2.

Отже, проведені імпедансні дослідження у частотному діапазоні  $10^{-1}$ – $10^4$  Гц свідчать про те, що після інтеркалювання йодом у зразках GaSe не спостерігаються додаткові механізми транспорту носіїв заряду, при цьому зміни провідності можуть бути пов'язані зі збільшенням наскрізної провідності, яка відіграє визначальну роль в релаксаційному процесі [16, 17]. За даними частотної залежності імпедансу побудовано еквівалентну схему, яка виявляє наявність двох різних областей: об'ємної частини зразків і бар'єрної частини біля контактів, які характеризуються різними значеннями постійної часу релаксаційних процесів внаслідок можливого неоднорідного розподілу впровадженого інтеркаляту.

### 3.3. Властивості гетеропереходів на основі $\langle I \rangle$ GaSe

Для створення ізотипного гетеропереходу  $\langle I \rangle$  GaSe–GaSe нижня частина зразка GaSe впродовж інтеркалювання знаходилась у рідкоподібному йоді. Внаслідок специфіки вибраного методу інтеркаляції спостерігався значний розподіл впровадженої домішки у кристалі. Для GaSe встановлено, що впровадження домішки в шари матриці, що безпосередньо знаходилися у рідкоподібному йоді відбувається значно інтенсивніше, ніж у решту об'єму напівпровідника. Для підтвердження у інтеркальованого кристала сколювали верхню і нижню частини.

Таким чином, при даному методі інтеркаляції утворюються приповерхневі, збагачені йодом шари, а отриману систему можна розглядати як ізотипний гомоперехід  $\langle I \rangle$  GaSe–GaSe. Існування потенціального бар'єра в ньому викликано зсувом рівня Фермі ближче до середини забороненої зони (внаслідок компенсації носіїв струму у напівпровідниковій матриці) для  $\langle I \rangle$  GaSe у порівнянні з GaSe. Для отриманих інтеркалятів було досліджено температурні залежно-

сті вольт-амперних характеристик (ВАХ) у діапазоні 243–290 К, вольт-фарадні характеристики (ВФХ) на частотах 100, 250 і 500 кГц та спектральні залежності фотоструму. Дослідження обмежено 290 К внаслідок значної деінтеркаляції йоду при зростанні температури (явище термостимульованої деінтеркаляції). Крім того, для інтеркальованих кристалів додатково досліджено структури, створені методом посадки на оптичний контакт [18] інтеркальованого і чистого селенідів галію.

На рис. 7 наведено температурні залежності прямих гілок ВАХ інтеркальованого йодом моноселеніду галію (а) та оптичного контакту  $\langle I \rangle$  GaSe–GaSe (б). Обидві структури володіли яскравими діодними властивостями. Так, коефіцієнт випростовування при  $V = 2$  В становив  $k \sim 300$  та  $k \sim 1000$  відповідно. Як видно з рис. 7, на початкові ділянки ВАХ при малих зміщеннях впливають шунтуючі струми. Для напруг  $V > 0,1$  В нахил прямолінійних ділянок залежностей оптичного контакту  $\langle I \rangle$  GaSe–GaSe (рис. 7, б) змінюється з температурою, а визначений з нього діодний коефіцієнт  $n = 2,4$  вказує на існування тунельно-рекомбінаційної складової у механізмі струмоперенесення. Відсутність аналогічної ділянки на ВАХ інтеркальованого йодом моноселеніду галію (рис. 7, а), вочевидь, пов'язана з “розмиттям” переходу у структурі. При великій густині струму ВАХ для обох типів досліджуваних структур відхиляються від прямолінійного закону та відображають в основному перенесення заряду через послідовний опір, а не справжній механізм проходження струму через потенціальний бар'єр.

На рис. 8 наведено спектральну залежність відносної квантової ефективності фотоперетворення селеніду галію, інтеркальованого йодом. Слід відзначити відсутність короткохвильового спаду, який, зазвичай, пов'язують із поверхневими станами та зростанням швидкості поверхневої рекомбінації [19]. Це свідчить про інертність та стабільність поверхні напівпровідника до йоду. Водночас, характер поведінки довгохвильового краю фотовідгуку визначається такими позиціями. Поява молекул йоду у ван-дер-

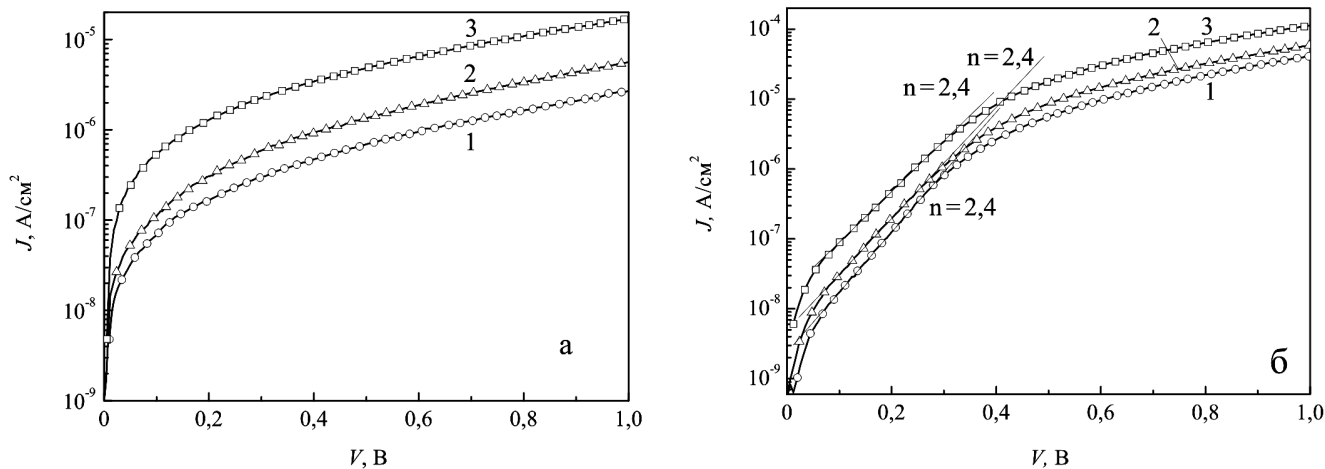


Рис. 7. ВАХ інтеркальованого йодом селеніду галію (а) і оптичного контакту GaSe(I)-GaSe (б) при температурах: 1 – 243 К, 2 – 262 К, 3 – 290 К

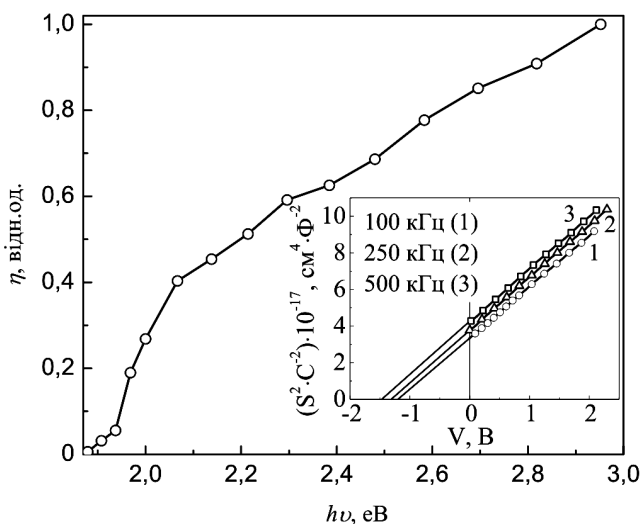


Рис. 8. Спектральна залежність відносної квантової ефективності фотоперетворення GaSe, інтеркальованого йодом. На вставці: ВФХ оптичного контакту GaSe(I)-GaSe, побудовано на різних частотах

ваальсівській щілині приводить до міжшарового тиску, у результаті чого відбувається зростання міжшарового параметра ґратки, що експериментально спостерігалось при дослідженні водневої інтеркаляції у шаруватих кристалах InSe та GaSe [9]. Зважаючи на специфіку кристалічної структури селеніду галію можна стверджувати, що під впливом інтеркаляту відбувається суттєве збільшення деформаційних напружень у шаруватому кристалі. У той же час у досконалих кристалах GaSe при кімнатній температурі пови-

нен легко рееструватися крайовий пік фотовідгуку. Натомість у неякісних, дефектних кристалах тонка структура екситонних спектрів поглинання не проявляється, що характерно для рис. 8. Таке співставлення вказує на механізм процесів, що відбуваються у шаруватих кристалах селеніду галію при інтеркалюванні йодом.

Для підтвердження існування потенціального бар'єра у досліджуваних структурах було виміряно ВФХ. Лінійність частотних ВФХ для оптичного контакту (I)GaSe-GaSe вказувала на різкий характер утвореного переходу (вставка на рис. 8). Величину вбудованого потенціалу визначали аналогічно [20], вона становила ~ 1,2 еВ. Для іншого типу досліджуваних структур спостерігали відмінну картину. Найявність протяжної перехідної області між йодним інтеркалятом GaSe та неінтеркальованою частиною напівпровідника у випадку інтеркальованого йодом моноселеніду галію спотворювала лінійність ВФХ. Упродовж місяця було помічено деградацію випростовуючих характеристик досліджуваних структур, що зв'язано з деінтеркаляцією йоду. Так, параметр *k* зменшився на два порядки. Однак герметизація зразків епоксидним компаундом дозволила зберегти всі параметри незмінними з часом.

#### 4. Висновки

Отже, проведено дослідження GaSe та InSe, інтеркальованих у парах йоду, встановлено можливість використання даного методу інтеркаляції для впливу на фізичні характеристики інтеркаляційної матриці,

побудовано схему заміщення інтекаляту  $\langle I \rangle$ GaSe та досліджено зміну параметрів елементів еквівалентної схеми у процесі інтеркалювання. Досліджено можливість створення ізотипних гетеропереходів на основі  $\langle I \rangle$ GaSe.

19. С. Зи, *Физика полупроводниковых приборов. Кн. 2* (Мир, Москва 1984).

20. A.M. Goodman, *J. Appl. Phys.* **34**, 2 (1963).

Одержано 21.05.10

1. З.Д. Ковалюк, Т.П. Прокипчук, А.И. Середюк, К.Д. Товстюк, *ФТТ* **29**, 2191 (1987).
2. V.A. Kulbachinski, M.Z. Kovalyuk, and M.N. Pyrlja, *J. Phys. I France* **4** 975 (1994).
3. З.Д. Ковалюк, М.Н. Пырля, А.И. Середюк, К.Д. Товстюк, *Изв. АН СССР. Неорган. материалы* **21**, 1625 (1985).
4. В.В. Драгомерецкий, З.Д. Ковалюк, М.Н. Пырля, А.И. Середюк, К.Д. Товстюк, *Доклады АН УССР* **9**, 77 (1987).
5. С.С. Ищенко, М.Л. Иванийчук, Д.В. Корбутяк и др., *ФТП* **15**, 2045 (1981).
6. Д.В. Корбутяк, Л.А. Демчина, В.Г. Литовченко, З.Д. Ковалюк, *ФТП* **17**, 814 (1983).
7. В.Б. Боледзюк, З.Д. Ковалюк, М.М. Пирля, *УФЖ* **54**, 6 (2009).
8. В.В. Драгомерецкий, З.Д. Ковалюк, М.Н. Пырля, А.И. Середюк, К.Д. Товстюк, *Авт. свид.* 1318124.
9. З.Д. Ковалюк, М.М. Пирля, В.Б. Боледзюк, *ЖФД* **6**, 2 (2002).
10. В.Б. Боледзюк, З.Д. Ковалюк, М.Н. Пырля, *Альтернативная энергетика и экология* **31**, 11 (2005).
11. V.K. Lukyanuk, S.P. Voronyuk, and Z.D. Kovalyuk, *Phys. Stat. Sol.* **B 155** (1988).
12. З.Д. Ковалюк, М.Н. Пырля, А.И. Середюк, В.И. Витковская, *Изв. вузов. Сер. физика.* **10** (1992).
13. В.Б. Боледзюк, З.Д. Ковалюк, М.Н. Пырля, *Неорган. матер.* **45**, 11 (2009).
14. Yu.I. Zhirko, Z.D. Kovalyuk, M.M. Pyrlja, and V.B. Boledyuk, in *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials*, edited by T.N. Veziroglu et al. (Kluwer, Dordrecht, 2004), p. 172.
15. В.Л. Бонч-Бруевич, И.Л. Звягин, Р. Кайлер и др. *Электронная теория неупорядоченных полупроводников* (Наука, Москва, 1987).
16. A.K. Jonscher, C. Pickup and Sh.H. Zaidi, *Semicond. Sci. Technol.* **1**, 71 (1986).
17. A.K. Jonscher, *Solid-State Electron.* **33**, 737 (1990).
18. S. Shigetomi and T. Ikari, *J. Appl. Phys.* **88**, 3 (2000).

ИССЛЕДОВАНИЕ СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛОВ GaSe И InSe, ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ В ПАРАХ ЙОДА

*З.Д. Ковалюк, В.Й. Дулавий, М.М. Пырля, В.В. Нетяга, О.М. Сидор*

Р е з ю м е

Получено йодные интеркалаты слоистых кристаллов GaSe и InSe. Для  $\langle I \rangle$ GaSe и  $\langle I \rangle$ InSe проведены исследования экситонных спектров пропускания при 77 К. Установлено, что в процессе сорбции йода происходит смещение энергетического положения экситонного максимума и полуширины экситонной полосы, при этом для  $\langle I \rangle$ GaSe смещения имеют немонотонный характер. Для  $\langle I \rangle$ GaSe исследованы частотные зависимости импеданса и построена эквивалентная схема. На основе  $\langle I \rangle$ GaSe создан изотопный гетеропереход, исследованы вольт-амперные и вольт-фарадные характеристики, а также спектральные зависимости квантовой эффективности фотопреобразователя.

STUDIES OF InSe AND GaSe LAYERED CRYSTALS INTERCALATED IN IODINE VAPOR

*Z.D. Kovalyuk, V.Y. Duplavyu, M.M. Pyrlja, V.V. Netyaga, O.M. Sydor*

I.M. Frantsevych Institute for Problems of Materials Science, Chernivtsi Subdivision, Nat. Acad. of Sci. of Ukraine (5, Iryna Vilde Str., Chernivtsi 58001, Ukraine; e-mail: chimps@ukrpost.ua)

S u m m a r y

Iodine intercalates of InSe and GaSe layered single crystals have been obtained. Excitonic transmission spectra are studied for insertion compounds  $\langle I \rangle$ GaSe and  $\langle I \rangle$ InSe at a temperature of 77 K. In the course of iodine absorption, the energy position of the excitonic maximum is found to shift and the half-width of the excitonic band to vary. For  $\langle I \rangle$ GaSe, both changes are found to be nonmonotonous. The frequency dependences of the impedance have been measured for  $\langle I \rangle$ GaSe intercalates, and the corresponding equivalent circuit has been proposed. An isotype heterojunction on the basis of  $\langle I \rangle$ GaSe is fabricated, and its current-voltage and capacitance-voltage characteristics, as well as the spectral dependences of the quantum efficiency of a phototransducer, are measured.