

УДК: 53.043; 537.3

DOI 10.36910/775.24153966.2023.75.29

**В. М. Максимич***Національний університет «Львівська політехніка», Львів, Україна*

**ІЄРАРХІЧНА ГЕТЕРОСТРУКТУРА, СИНТЕЗОВАНА НА ОСНОВІ  
НАШІВПРОВІДНИКОВОЇ МАТРИЦІ СЕЛЕНІДУ ІНДІЮ І СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОГО  
КОМПЛЕКСУ ТІОСЕЧОВИНА<ДИХЛОРИД КОБАЛЬТУ>: ВИГОТОВЛЕННЯ ТА  
ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ**

*Сформовано клатрат  $InSe<CH_4N_2S<CoCl_2>>$  за допомогою інтеркаляційної технології із ієрархічним типом розміщення компонентів за принципом субгосподар<господар<гість>>. Методом імпедансної спектроскопії досліджено електропровідні та поляризаційні властивості отриманого клатрату в діапазоні частот  $10^3 - 10^6$  Гц. Вимірювання проводилися за нормальних умов, за накладання постійного магнітного поля напруженістю 220 кА/м та за освітлення (освітлення проводилося імітатором сонячного спектру потужністю 982 Вт/м<sup>2</sup>). Методом термостимульованого розряду в температурному інтервалі від 240 до 340 К досліджено будову домішкового енергетичного спектру біля рівня Фермі. У клатраті  $InSe<CH_4N_2S<CoCl_2>>$  зафіксовано прояв мемристормого ефекту, додатний магнітоємнісний ефект та фотоелектричний ефект величиною 25 мВ.*

*Ключові слова:* інтеркаляція, селенід індію, клатрат, ієрархічна архітектура, система господар-гість.

**V. M. Maksymych**

**HIERARCHICAL HETEROSTRUCTURE SYNTHESIZED ON THE BASIS OF AN  
INDIUM SELENIDE SEMICONDUCTOR MATRIX AND SUPRAMOLECULAR COMPLEX  
THIOUREA<COBALT(II) CHLORIDE>: FABRICATION AND PHYSICAL PROPERTIES**

*The  $InSe<CH_4N_2S<CoCl_2>>$  clathrate was formed using intercalation technology with a hierarchical arrangement of components according to the principle of subhost<host<guest>>. Conductive and polarizing properties of the obtained clathrate in the frequency range of  $10^3 - 10^6$  Hz were investigated using impedance spectroscopy. Measurements were carried out under normal conditions, with the application of a permanent magnetic field with a strength of 220 kA/m and under illumination (illumination was carried out by a solar spectrum simulator with a power of 982 W/m<sup>2</sup>). The structure of the impurity energy spectrum near the Fermi level was investigated using the thermostimulated discharge method in the temperature range from 240 to 340 K. In the  $InSe<CH_4N_2S<CoCl_2>>$  clathrate, the manifestation of the memristor effect, the positive magnetocapacitive effect and the photoelectric effect of 25 mV were recorded.*

*Keywords:* intercalation, indium selenide, clathrate, hierarchical architecture, host-guest system.

**Постановка проблеми.** Стрімкий розвиток електроніки спонукав до пошуку нових функціонально-гібридних неорганічно/органічних матеріалів збудованих на рівні нанорозмірних об'єктів. Перспективним напрямом формування заданих наногібридизованих композитів є, зокрема, поєднання у них неорганічних та органічних речовин. Найефективніше таке поєднання компонент можна реалізувати за допомогою побудови відповідних супрамолекулярних комплексів. Такий підхід дозволяє будувати складні структури типу господар-гість, у яких молекулярні центри господаря налаштовані на селективне зв'язування певного визначеного гостя за так званим принципом «замок-ключ», зберігаючи при цьому ідентичність обох компонент. Властивості сформованих клатратів визначаються хімічним складом компонент, їхнім просторовим розподілом, «архітектурою» і типом міжмолекулярного зв'язку. Оскільки супрамолекулярні зв'язки між гетероінгредієнтами слабкі (зв'язок нековалентних сил, водневий зв'язок, галогенний зв'язок, електростатичний зв'язок та вандерваальсова взаємодія), то такі утворення менш стабільні, ніж молекули, що їх утворюють і є кінетично більш лабільними та динамічно гнучкішими. Тому, з такими структурами пов'язано виникнення багатьох специфічних фізичних ефектів, які можуть мати практичне застосування, зокрема, при створенні альтернативних неелектрохімічних джерел енергії.

**Методологія досліджень.** Матрицею субгосподарем було використано напівпровідниковий монокристал InSe. Вирощений методом Бріджмена-Стокбаргера, монокристал володіє яскраво вираженою шаруватою структурою і n-типом провідності, а ширина забороненої зони (за оптичними даними) складає 1,22 еВ [1, 2] (рис. 1). Кристали селеніду індію можуть служити матрицею для впровадження різного роду атомів інших матеріалів. Ними можуть бути як органічні, так і неорганічні сполуки. Наприклад, у роботі [3] в InSe інтеркалювали прополіс, в результаті чого

була сформована самоорганізована нанорозмірна структура із межею розділу InSe/прополіс. Були проведені дослідження із інтеркаляцією неорганічних елементів в InSe [4, 5].

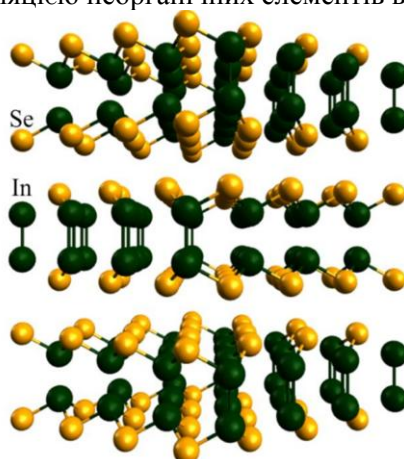


Рис. 1. Просторове зображення структури InSe.

Гостьовим компонентом, як проміжний господар, був вибраний органічний кавітанд тіосечовина ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ ) (рис. 2). Тіосечовину також називають тіокарбамідом, 2-тіосечовиною, ізотіосечовиною [6]. Відстань зв'язку  $\text{C}=\text{S}$  становить 17,1 нм, відстані  $\text{C}-\text{N}$  в середньому 13,3 нм [7]. Господар-тіосечовина утворюється водневим зв'язком, і він може включати різноманітні гості-молекули відповідного розміру та форми [8]. Тіосечовина може виступати як проміжний господар завдяки міцним міжмолекулярним водневим зв'язкам між кислотними протонами груп  $\text{NH}_2$  і атомами кисню або сірки сусідніх молекул. В результаті з молекул сечовини утворюється хіральна спіральна порожниста трубка з мінімальним ван-дер-ваальсовим діаметром  $55\div 58$  нм. Дипольний момент тіосечовини становить  $18,86 \cdot 10^{-30}$  Кл\*м, відносна діелектрична проникність 2,224 [9]. Тіосечовина широко використовується в різних електрохімічних процесах [10]. У цю трубку можуть увійти гості з невеликим перерізом [11, 12].

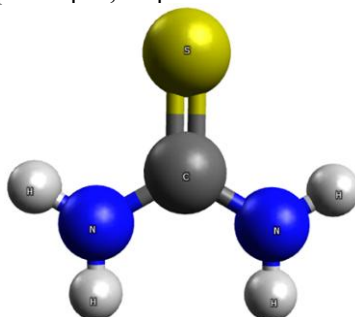


Рис. 2. Молекулярна структура тіосечовини.

Гостем було обрано неорганічний компонент дихлорид кобальту ( $\text{CoCl}_2$ ) [13, 14] (рис.3).

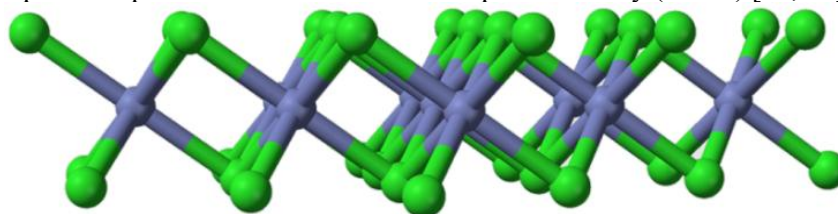


Рис. 3. Молекулярна структура дихлориду кобальту.

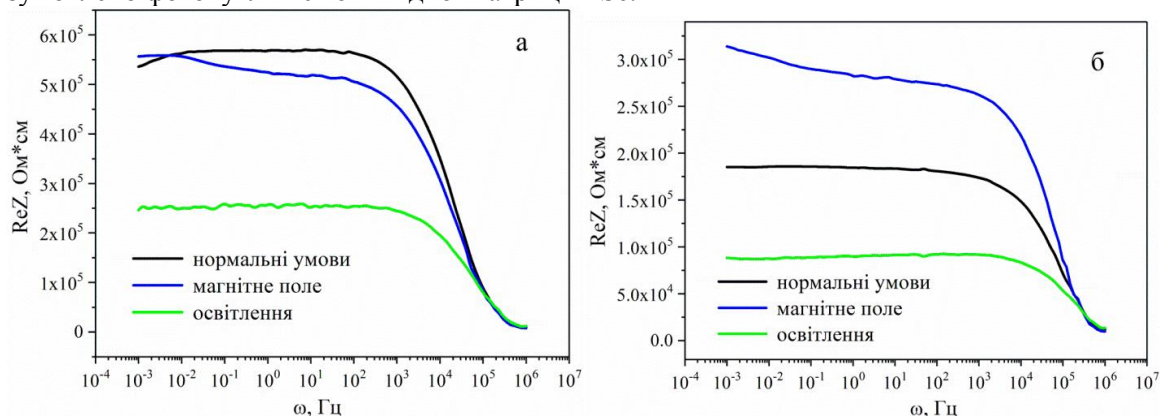
З метою дослідження механізмів струмопроходження та їх зміни при впровадженні супрамолекулярного комплексу  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S} \langle \text{CoCl}_2 \rangle$  в напівпровідникову матрицю InSe, були виміряні імпедансні спектри за допомогою вимірювального комплексу "AUTOLAB" фірми "ECO CHEMIE" (Нідерланди) в напрямку кристалографічної осі  $\text{C}$  монокристалу в діапазоні частот  $10^{-3} \div 10^6$  Гц. Вимірювання імпедансних спектрів проводили за нормальних умов, в постійному магнітному полі (220 кА/м), та за освітлення (для стандартного сонячного спектру AM 1,5G загальна доступна

потужність становить  $982 \text{ Вт/м}^2$ ). Дія відповідних фізичних полів була направлена в напрямку пропускання вимірювального сигналу. Така геометрія вимірювань була обрана з метою колінеарної дії постійного магнітного поля та струму вимірювального сигналу.

З метою встановлення будови електронної енергетичної топології домішкових рівнів вимірювалися спектри термостимульованого розряду в режимі короткозамкнених контактів при лінійному нагріванні зі швидкістю  $5 \text{ }^\circ\text{C/хв}$ .

Впровадження гостьового контенту відбувалося за допомогою методики інкапсуляції, описаної, наприклад, в роботі [15]. При цьому, кавітат  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}\langle\text{CoCl}_2\rangle$  формувався попередньо при змішуванні насичених розчинів відповідних компонент у молярному співвідношенні 1:1.

**Викладення основного матеріалу.** На рис. 4 наведені частотні залежності реальної складової комплексного імпедансу 4-кратно розширеної матриці InSe (а) і сформованого на її основі клатрату  $\text{InSe}\langle\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}\langle\text{CoCl}_2\rangle\rangle$  (б), виміряні за нормальних умов, у постійному магнітному полі та за освітлення. За нормальних умов поведінка залежності реальної частини комплексного опору від частоти характеризується вираженою частотною незалежністю в діапазоні  $10^{-3}$ - $10^2$  Гц, після чого переходить у спадну. Необхідно підкреслити неординарний характер  $\text{Re}Z(\omega)$  на низьких частотах – монотонний ріст із збільшенням частоти. Він може бути зумовлений дефектністю та неоднорідністю 4-кратно розширеної матриці InSe. Прикладене під час вимірювання постійне магнітне поле міняє вигляд  $\text{Re}Z(\omega)$ : крива стає частотозалежною у всьому досліджуваному діапазоні і набуває плавно спадного вигляду. При цьому, реальна частина комплексного опору починаючи із частоти  $5 \cdot 10^{-3}$  Гц зменшується за рахунок зєманівської делокалізації носіїв. Вплив освітлення на матрицю InSe, у свою чергу, призводить до 2-кратного зменшення  $\text{Re}Z$ , що зумовлено фоточутливістю вихідної матриці InSe.

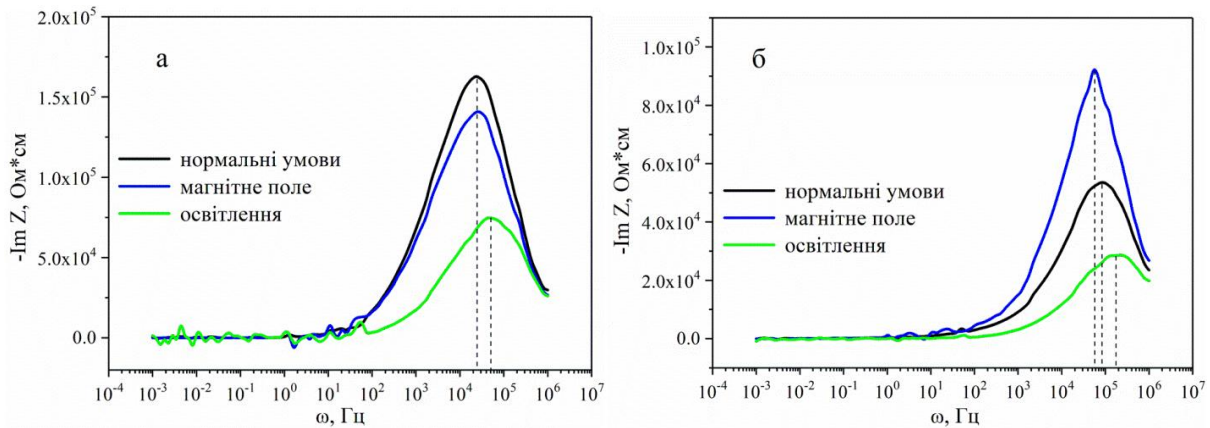


**Рис. 4. Частотні залежності дійсної складової питомого імпедансу 4-кратно розширеної матриці InSe (а) і клатрату  $\text{InSe}\langle\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}\langle\text{CoCl}_2\rangle\rangle$  (б), виміряні за нормальних умов, в магнітному полі та за освітлення.**

Впровадження тіосечовини та дихлориду кобальту не призвело до суттєвих змін електропровідних властивостей досліджуваного клатрату  $\text{InSe}\langle\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}\langle\text{CoCl}_2\rangle\rangle$  порівняно із 4-кратно розширеною матрицею InSe. Після інкапсуляції гостьових компонентів провідність в найнижкочастотнішій області (що відповідає струмопроходженню, зумовленому переважно делокалізованими носіями) збільшується майже втричі, що спричинено зростанням вільних носіїв заряду за рахунок гостьової підсистеми. У постійному магнітному полі для клатрату  $\text{InSe}\langle\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}\langle\text{CoCl}_2\rangle\rangle$  спостерігається абсолютно протилежна до матриці InSe поведінка: зафіксований додатній магніторезистивний ефект у всьому спостережуваному частотному діапазоні, який, найімовірніше, пов'язаний із зєманівським перерозподілом станів електронної підсистеми. Проте, характер поведінки  $\text{Re}Z(\omega)$  залишається незмінним. Як відомо, магнітне поле перешкоджає міжзонному тунелюванню і, таким чином, знижує провідність матеріалу. При відповідних параметрах перехід носіїв з валентної зони або домішкових мінізон у зону провідності може бути значно ускладнений. Крім того, магнітне поле знижує рухливість основних носіїв. Освітлення, як і для 4-кратно розширеної матриці InSe, призводить до 2-кратного зменшення дійсної частини комплексного опору, яке спричинено фоточутливістю селеніду індію у видимій області спектру.

Наступним кроком були проаналізовані результати вимірювань уявної частини комплексного імпедансу (рис. 5). Для вихідної 4-кратно розширеної матриці InSe спостерігається

характерний яскраво виражений основний релаксаційний максимум в околі частоти  $22 \cdot 10^3$  Гц, що відповідає рухливості носіїв заряду за даної температури. Постійне магнітне поле призводить до незначного зменшення (на 16%) за висотою основного релаксаційного максимуму. Під впливом освітлення спостерігається значно більше зменшення інтенсивності основного релаксаційного максимуму (більш як вдвічі) та його зміщення у сторону вищих частот. Такий результат викликаний фотоелектричним ефектом та зростанням при цьому рухливості носіїв.



**Рис. 5. Частотні залежності уявної складової питомого імпедансу 4-кратно розширеної матриці InSe (а) і клатрату InSe<CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<CoCl<sub>2</sub>>> (б), виміряні за нормальних умов, в магнітному полі та за освітлення.**

Впровадження гостьового компонента та формування клатрату InSe<CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<CoCl<sub>2</sub>>> призводить до 2-кратного зменшення  $-\text{Im}Z(\omega)$  із невеликим зміщенням основного релаксаційного максимуму (рис. 5б). Магнітне поле впливає на клатрат абсолютно протилежним чином, ніж на 4-кратно розширену матрицю. Накладання постійного магнітного поля призводить до зростання інтенсивності основного релаксаційного максимуму на 70 % та незначного його зміщення в сторону нижчих частот. Дане явище, як вже було сказано раніше, може бути пов'язане з тим, що магнітне поле перешкоджає тунелюванню через потенціальний бар'єр між напівпровідником та феромагнетиком. Вимірювання частотної залежності уявної складової комплексного імпедансу за освітлення показали, що пік релаксації зменшується на 90 % і він не набагато зміщується в сторону вищих частот. Також, за таких умов зникають низько- та середньочастотні осциляції, які були у випадку вихідної матриці.

Підтвердження вище наведених результатів бачимо і на діаграмах Найквіста (рис. 6). Спектри імпедансних вимірювань для усіх умов вимірювань мають форму незавершених півкіл, що пов'язано із обмеженістю частотного діапазону вимірювального обладнання. За нормальних умов крива годографу вихідної матриці InSe набуває звичного вигляду у формі півкола з низькочастотною ділянкою, паралельною до осі дійсної частини комплексного опору і напрямлена в сторону його зменшення (рис. 6а). Магнітне поле трансформує вигляд імпедансного спектру – комплексний опір зменшується за рахунок ефекту Зеємана, а низькочастотна ділянка паралельна до реальної частини комплексного опору змінює свій напрямок на протилежний – в сторону його зростання. Така поведінка годографу імпедансу при моделюванні є скінченним елементом постійної фази (BCPE), який відображає струмопроходження у просторово-обмеженій області з комплексною електропровідністю. Під дією освітлення дійсна та уявна складова комплексного опору зменшується більш як вдвічі. При цьому гілка годографу не змінює свого вигляду.

Впровадження комплексу CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<CoCl<sub>2</sub>> в InSe не змінює кардинально вигляд діаграми Найквіста (рис. 6б). Вона залишається у формі незавершеного півкола, але вже без низькочастотної паралельної до реальної складової опору ділянки та з у 2,5 рази меншим значенням комплексного опору. При моделюванні дану діаграму можна представити як паралельне підключення опору R та ємності C, що характеризують відповідно опір стадії перенесення електричного заряду та його накопичення. При поміщенні клатрату у постійне магнітне поле його комплексний опір зростає, а низькочастотна паралельна до реальної частини імпедансу ділянка направлена в сторону його зростання залишається як і для вихідної матриці. Освітлення ж, у свою чергу, призводить до 2-кратного зменшення комплексного опору із збереженням вигляду діаграми Найквіста.

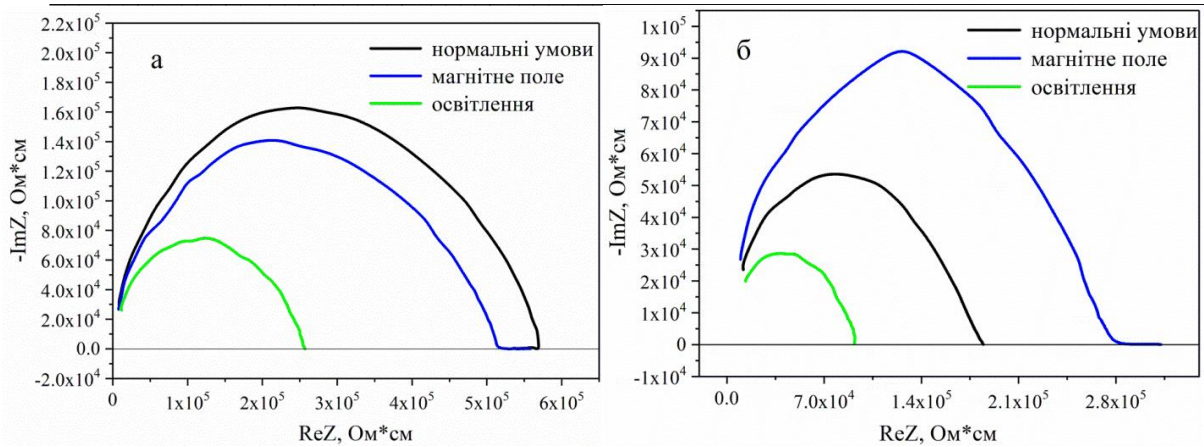


Рис. 6. Діаграми Найквіста 4-кратно розширеної матриці InSe (а) і клатрату InSe<CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<CoCl<sub>2</sub>>> (б), виміряні за нормальних умов, в магнітному полі та за освітлення.

Також, були проміряні поляризаційні властивості 4-кратно розширеної матриці InSe, та клатрату InSe<CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<CoCl<sub>2</sub>>> (рис. 7). Виходячи із практичних міркувань, будемо розглядати умови, за яких тангенс кута діелектричних втрат приймає значення менші за 1. Як видно з рис. 8, незалежно від умов вимірювання для вихідного кристалу тангенс кута діелектричних втрат приймає значення менші за 1 у вузькому високочастотному діапазоні:  $5 \cdot 10^4$ - $10^6$  Гц. Діелектрична проникність, виміряна для матриці InSe набуває значень  $10^3$ . Можна констатувати, що магнітне поле не сильно впливає на вигляд та значення діелектричної проникності. Вплив світла дещо вагоміший. Зафіксований від'ємний фотодіелектричний ефект, який, найімовірніше, пов'язаний із безпосередньою взаємодією світла з напівпровідниковою матрицею InSe. У цьому випадку діелектрична проникність становить  $5 \cdot 10^2$ .

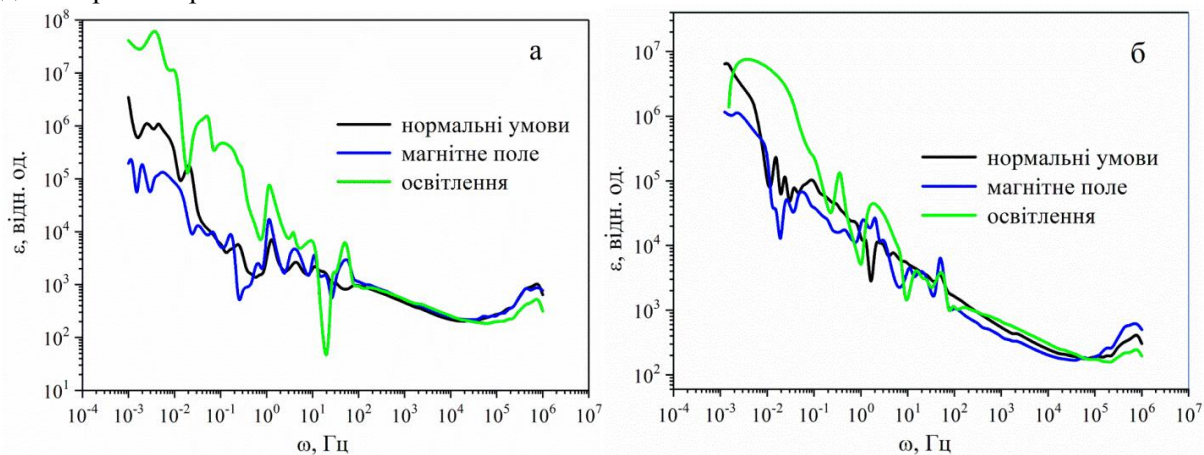
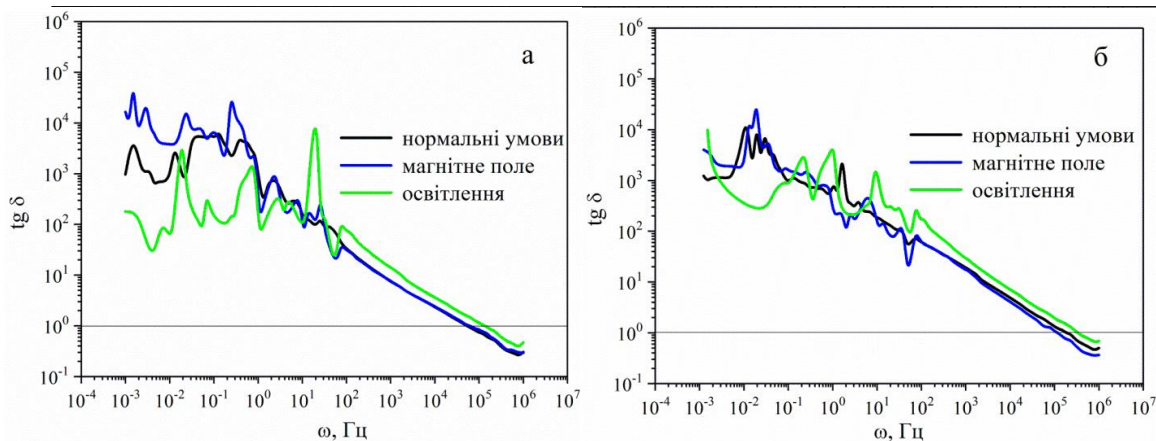


Рис. 7. Частотні залежності діелектричної проникності 4-кратно розширеної матриці InSe (а) і клатрату InSe<CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<CoCl<sub>2</sub>>> (б), виміряні за нормальних умов, в магнітному полі та за освітлення.

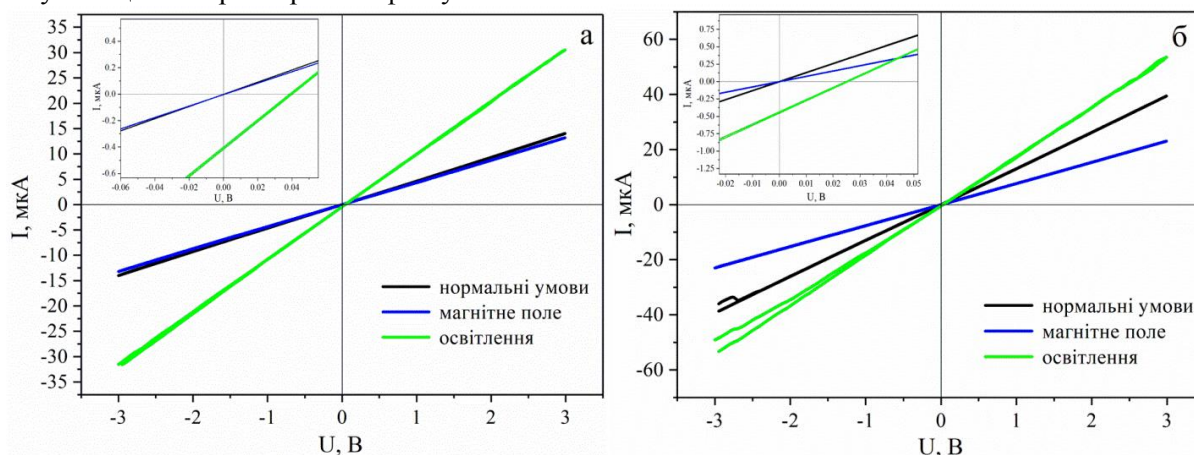
Інкапсуляція CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<CoCl<sub>2</sub>> в InSe звужує і зміщує діапазон частот в якій виконується умова  $\text{tg } \delta < 1$  у високочастотнішу, за якої діелектрична проникність набуває значень у 2,5 рази менших у порівнянні з вихідною 4-кратно розширеною матрицею InSe і становить  $4 \cdot 10^2$ . Світло, як і для вихідної 4-кратно розширеної матриці InSe, призводить до зменшення діелектричної проникності на 70 %. У магнітному полі для синтезованої структури InSe<CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<CoCl<sub>2</sub>>>

виявлено додатний магнітосмнісний ефект  $\varepsilon_H = \frac{\varepsilon_H - \varepsilon_0}{\varepsilon_H} \cdot 100\% = 30\%$ , а діелектрична проникність становить  $\varepsilon = 6 \cdot 10^2$ .



**Рис. 8. Частотні залежності тангенса кута діелектричних втрат 4-кратно розширеної матриці InSe (а) і клатрату InSe<CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<CoCl<sub>2</sub>>> (б), виміряні за нормальних умов, в магнітному полі та за освітлення.**

ВАХ, виміряні за нормальних умов і в постійному магнітному полі, як для вихідної матриці InSe, так і для клатрату InSe<CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<CoCl<sub>2</sub>>> мають лінійний вигляд і проходять через початок координат (рис. 9). Проте, цікавіша поведінка зафіксована за освітлення. Так, для вимірювань за освітлення для вихідної 4-кратно розширеної матриці InSe ВАХ перетинає вісь напруг у точці 40 мВ, а для клатрату InSe<CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<CoCl<sub>2</sub>>> – у точці 25 мВ. Це свідчить про прояв фотоелектричного ефекту. Крім того, ВАХ мають гістерезисний вигляд, що також вказує на візуалізацію мемристорного ефекту.



**Рис. 9. ВАХ 4-кратно розширеної матриці InSe (а) і клатрату InSe<CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<CoCl<sub>2</sub>>> (б), виміряні за нормальних умов, в магнітному полі та за освітлення.**

З метою більш детального дослідження структури домішкового енергетичного спектру досліджуваного клатрату InSe<CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<CoCl<sub>2</sub>>> були виміряні спектри термостимульованого розряду (рис. 10). Для вихідної 4-кратно розширеної матриці спостерігається квазінеперервна крива. В діапазоні температур 168 – 172 К спектр набуває мінізонного характеру з найбільш глибокими пастковими центрами. У всій досліджуваній температурній області відбувається релаксація гомозаряду, яка зумовлена інжекцією носіїв заряду та їх локалізацією на центрах прилипання. Після інкапсуляції гостей компонентів в InSe бачимо, що візуалізується спектральна смуга, що відповідає практично неперервному набору часів релаксації у всьому температурному інтервалі. При цьому, для клатрату InSe<CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<CoCl<sub>2</sub>>> притаманним є релаксація гетерозаряду. Глибокі пасткові центри, зафіксовані для вихідної матриці зберігаються і для клатрату, але із значно меншими струмами та зміщенням в температурному діапазоні до 163 – 165 К. Релаксація гетерозаряду зумовлена перерозподілом носіїв заряду між напівпровідниковою матрицею та гостьовим компонентом таким чином, що сусідні пари різних фаз будуть заряджатися зарядом протилежного знаку і їх можна тоді розглядати як диполі.

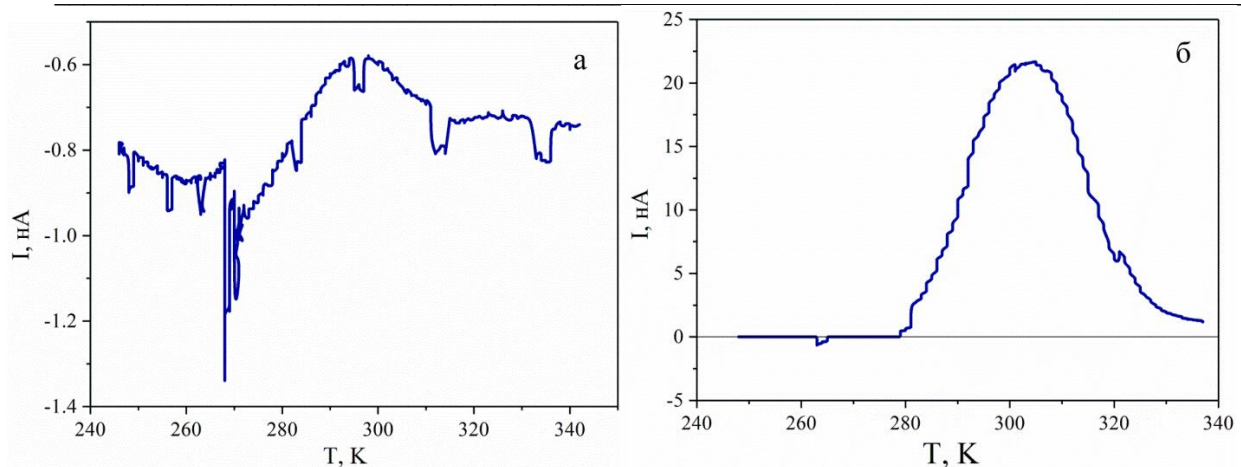


Рис. 10. Струми термостимульованого розряду 4-кратно розширеної матриці InSe (а) і клатрату InSe<CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<CoCl<sub>2</sub>>> (б).

### Висновки:

1. Вперше сформовано клатрат з ієрархічною конструкцією компонентів типу субгосподар<<господар>гість> на основі n-провідної матриці InSe та інтеркальованими компонентами: тіосечовиною та дихлоридом кобальту.

2. Отримані результати імпедансних вимірювань важливі з точки зору практичного використання клатрату InSe<CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<CoCl<sub>2</sub>>> як високочутливого датчика магнітного поля та поля світлової хвилі в широкому діапазоні частот.

3. У сформованому клатраті InSe<CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<CoCl<sub>2</sub>>> виявлено додатний магнітоємнісний ефект  $\varepsilon_H = \frac{\varepsilon_H - \varepsilon_0}{\varepsilon_H} \cdot 100\% = 30\%$ , за якого діелектрична проникність становить  $\varepsilon = 6 \cdot 10^2$ .

4. ВАХ клатрату InSe<CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<CoCl<sub>2</sub>>> має вигляд гістерези, що свідчить про прояв мемристорного ефекту. Зареєстровано також фотоелектричний ефект величиною 25 мВ.

### Список використаних джерел:

1. Kuhn, A., Chevy, A., & Chevalier, R. (1975). *Crystal structure and interatomic distances in GaSe. Physica Status Solidi (a)*, 31(2), 469–475. doi:10.1002/pssa.2210310216;
2. Chevy, A., Kuhn, A., & Martin, M.-S. (1977). Large InSe monocrystals grown from a non-stoichiometric melt. *Journal of Crystal Growth*, 38(1), 118–122. doi:10.1016/0022-0248(77)90381-5;
3. Drapak, S. I., Bakhtinov, A. P., Gavrylyuk, S. V., Kovalyuk, Z. D., & Lytvyn, O. S. (2008). The formation of organic (propolis films)/inorganic (layered crystals) interfaces for optoelectronic applications. *Superlattices and Microstructures*, 44(4-5), 563–570. doi:10.1016/j.spmi.2007.12.019;
4. Boledzyuk, V. B., Kovalyuk, Z. D., Pyrlya, M. N., & Shevchenko, A. D. (2014). Electrochemical, optical, and magnetic properties of Ni x InSe (0 < x ≤ 1) intercalation compounds. *Inorganic Materials*, 50(10), 976–980. doi:10.1134/s0020168514100069;
5. Julien, C., & Samaras, I. (1992). Electrical characterization of lithium intercalated InSe. *Materials Science and Engineering: B*, 14(4), 408–412. doi:10.1016/0921-5107(92)90083-1
6. Huang F, Li Z & Jiang H, 1997. Analysis and control of thiourea content in ammonium containing zinc plating bath. *Cailiao Baohu* 30: 23–25;
7. Mullen, D., & Hellner, E. (1978). A simple refinement of density distributions of bonding electrons. IX. Bond electron density distribution in thiourea, CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, at 123K. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 34(9), 2789–2794. doi:10.1107/s0567740878009243;
8. Takemoto K, Sonoda N. Inclusion Compounds of Urea, Thiourea and Selenurea, Inclusion Compounds. IJ.L. Atwood, J.E.D. Davies and D.D. MacNicol (Eds.), 1984, Vol. 2, p. 47-67;
9. Pluta, T., & Sadlej, A. J. (2001). Electric properties of urea and thiourea. *The Journal of Chemical Physics*, 114(1), 136. doi:10.1063/1.1328398;
10. Puzzarini, C. (2012). Molecular Structure of Thiourea. *The Journal of Physical Chemistry A*, 116(17), 4381–4387. doi:10.1021/jp301493b;

11. Kausar, S., Ataf Ali Altaf, Hamayun, M., Badshah, A. and Razzaq, A. (2020). Supramolecular Chemistry and DNA Interaction Studies of Ferrocenyl Ureas and Thioureas. <https://cdn.intechopen.com/pdfs/65830.pdf>;
12. Shang, X., Yang, Z., Fu, J., Zhao, P., & Xu, X. (2015). The Synthesis and Anion Recognition Property of Symmetrical Chemosensors Involving Thiourea Groups: Theory and Experiments. *Sensors*, 15(11), 28166–28176. doi:10.3390/s151128166;
13. Ковалюк З., Шевчик, В., Боледзюк, В., Нетяга, В. (2014). Дослідження електричних властивостей InSe інтеркальованого кобальтом. *Журнал нано- та електронної фізики*, Т. 6, № 4, с. 04038-1-04038-5. [http://nbuv.gov.ua/UJRN/jnef\\_2014\\_6\\_4\\_40](http://nbuv.gov.ua/UJRN/jnef_2014_6_4_40);
14. Боледзюк, В., Шевченко, А., Кудринський, З. (2012). Вплив інтеркалювання кобальтом на властивості шаруватих кристалів In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. *Журн. нано- та електрон. фізики*, Т.4, № 3, с. 03017;
15. Chabecki, P., Całus, D., Ivashchyshyn, F., Pidluzhna, A., Hryhorchak, O., Bordun, I., Makarchuk, O., Kityk, A. V. (2020). Functional Energy Accumulation, Photo- and Magnetosensitive Hybridity in the GaSe-Based Hierarchical Structures. *Energies*, 13(17), 4321. doi:10.3390/en13174321.