

УДК: 537.312.52; 537.312.8

DOI 10.36910/775.24153966.2021.72.28

В.М. Максимич

Національний університет «Львівська політехніка», Львів, Україна

ЕЛЕКТРОПРОВІДНІ ТА ПОЛЯРИЗАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ГЕТЕРОФАЗНОГО КОМПОЗИТУ ІЄРАРХІЧНОЇ АРХІТЕКТУРИ ДІОКСИД КРЕМНІЮ<ТІОСЕЧОВИНА<ДИХЛОРИД КОБАЛЬТУ>>

Сформовано клатрат $MCM-41<CH_4N_2S<CoCl_2>>$ із ієрархічною архітектурою типу субгосподар<господар<гість>> та досліджено його електропровідні властивості. Методом імпедансної спектроскопії досліджено частотну поведінку дійсної та уявної частини комплексного опору в діапазоні $10^{-3} - 10^6$ 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/м²). Методом термостимульованого розряду в температурному інтервалі від 240 до 340 К досліджено будову домішкового енергетичного спектру біля рівня Фермі. Встановлено, що ВАХ одержаного інкапсуляту $MCM-41<CH_4N_2S<CoCl_2>>$ вказує на здатність накопичувати електричну енергію, яке має важливе практичне значення і свідчить про перспективність даної структури для створення квантового акумулятора

Ключові слова: клатрат, ієрархічна архітектура, кремнеземна матриця, діелектрична проникність, система «господар-гість».

V.M. Maksymych

ELECTRICAL CONDUCTIVITY AND POLARIZATION PROPERTIES OF HETEROPHASE COMPOSITE OF HIERARCHICAL ARCHITECTURE SILICON DIOXIDE<THIOUREA<COBALT(II) CHLORIDE>>

MCM-41<CH₄N₂S<CoCl₂>> clathrate with a hierarchical subhost<host<guest>> type architecture was formed and its electrically conductive properties were studied. The method of impedance spectroscopy studied the frequency behavior of the real and imaginary parts of the complex total impedance in the range of $10^{-3} - 10^6$ Hz. The measurements were performed under normal conditions, in a permanent magnetic field (220 kA/m), or under light illumination (lighting was performed by a solar spectrum simulator with a power of 982 W/m²). The structure of the impurity energy spectrum at the Fermi level was investigated by the method of thermostimulated discharge in the temperature range from 240 to 340 K. It was found that the voltage-current characteristic of the obtained incapsulate of MCM-41<CH₄N₂S<CoCl₂>> indicates the ability to accumulate electrical energy, which has important practical value and indicates the prospects of this structure for the creation of a quantum accumulator.

Keywords: clathrate, hierarchical architecture, silica matrix, dielectric constant, host-guest system.

Постановка проблеми. Останнім часом формування неорганічно/органічних наногібридів вийшло на чільне місце у дослідженнях як один із перспективних способів отримання структур з унікальними фізико-хімічними властивостями та характеристиками. Дані комплекси можуть формуватися за інтеркаляційною технологією, яка дозволяє інкапсулювати гостьові компоненти у порожнини матеріалів-«господарів», в яких молекулярні центри налаштовані на селективне зв'язування певного визначеного «гостя» за так званим принципом «замок-ключ». Також, за допомогою цієї методики можна синтезувати клатрати із складною ієрархічною архітектурою, типу субгосподар<господар<гість>>, що відкриває абсолютно нові можливості у формуванні наноструктурованих систем та розвитку наноінженерії в цілому. У сформованих таким чином клатратах всі компоненти зв'язуються між собою слабкими силами взаємодії, що дозволяє зберегти унікальні властивості кожної з них. Використання неорганічних матриць не тільки дозволяє структурувати супрамолекулярні комплекси, а й дозволяє забезпечити надійну антикоагуляційну матричну ізоляцію наносистем та стабілізацію їх властивостей [1, 2]. Підтвердженням перспективності такого підходу є те, що у сформованих структурах можуть проявлятися досить цікаві з практичної точки зору ефекти, такі як: «від'ємна» ємність, магніторезистивний та магнітоємнісний ефекти [3, 4], високі значення діелектричної проникності з поєднанням тангенса кута електричних втрат меншим за 1 при низьких частотах. Останнє може свідчити про можливість накопичення електричної енергії і використання даної структури для виготовлення квантового акумулятора [5, 6].

Постановка завдань. Квантові механізми дозволяють накопичувати електричну енергію значно вищої густини, що дасть поштовх до значного розвитку систем відновлювальної енергетики та підвищення характеристик існуючих автономних джерел енергії. А такі, вище

наведені, неординарні властивості ієрархічних клатратів безперечно актуалізують подальше розвинення досліджень, насамперед – вивчення залежності перебігу фізичних процесів від виду матриці субгосподаря та супрамолекулярного гостя, а також з'ясування впливу на них власне ієрархічності архітектури. Цьому і присвячена дана робота.

Методологія досліджень. В експериментах як матеріал субгосподар була використана кремнеземна порожниста матриця МСМ-41 [7] (рис.1). Вона має гексагональну структуру типу бджолиних сот з товщиною стінок 0,6—0,8 нм і каліброваним розміром пор, який можна направлено змінювати в діапазоні 3—10 нм.

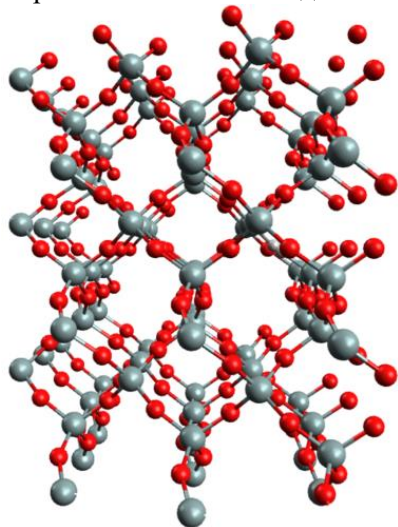


Рис.1. Просторове представлення структури МСМ-41.

Згідно з даними електронної мікроскопії, діаметр пор становив $\sim 37 \text{ \AA}$, питома поверхня каналів становить $984 \text{ м}^2/\text{г}$. Стінки пор МСМ-41 аморфні, але на великих масштабах молекулярні ґратки володіють далекосяжним порядком. Гостьовим контентом, як проміжний господар, був вибраний органічний кавітанд тіосечовина ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) (рис.2).

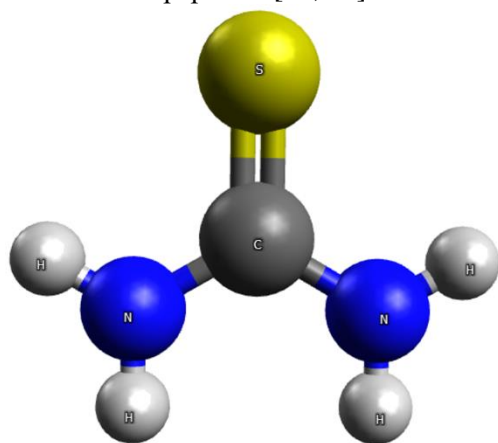


Рис.2. Молекулярна структура тіосечовини.

Тіосечовину також називають тіокарбамідом, 2-тіосечовиною, ізотіосечовиною [8]. Відстань зв'язку $\text{C}=\text{S}$ становить $1,71 \text{ \AA}$, відстані $\text{C}-\text{N}$ в середньому $1,33 \text{ \AA}$ [9]. «Господар»-тіосечовина утворюється водневим зв'язком, і він може включати різноманітні «гості»-молекули відповідного розміру та форми [10]. Він може виступати як проміжний «господар» завдяки міцним міжмолекулярним водневим зв'язкам між кислотними протонами груп 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 $5,5 \div 5,8 \text{ \AA}$. Дипольний момент тіосечовини становить $18,86 \cdot 10^{-30} \text{ С*m}$, відносна діелектрична проникність тіосечовини становить $2,224$ [11]. Тіосечовина широко використовується в різних електрохімічних процесах [12]. У цю трубку можуть увійти «гості» з невеликим перерізом. [13, 14].

«Гостем» був неорганічний компонент дихлорид кобальту (CoCl_2) [15, 16] (рис.3).

З метою дослідження механізмів струмопроходження та їх зміни при впровадженні супрамолекулярного комплексу $\text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{C}_{14}\text{H}_{10}$ в напівпровідникову матрицю GaSe , були виміряні імпедансні спектри за допомогою вимірювального комплексу «AUTOLAB» фірми «ECO CHEMIE» (Нідерланди) в напрямку кристалографічної осі C монокристалів в діапазоні частот $10^{-3} \div 10^6 \text{ Гц}$. Вимірювання імпедансних спектрів проводили за нормальних умов, в постійному магнітному полі (220 кА/м), та за освітлення (для стандартного сонячного спектру $1,5\text{G}$ загальна доступна потужність становить 982 Вт/м^2). Дія відповідних фізичних полів була направлена в напрямку пропускання

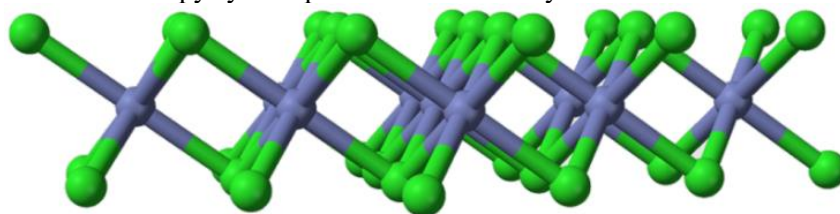


Рис.3. Молекулярна структура дихлориду кобальту.

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

Впровадження гостьового контенту відбувалося за допомогою методики інкапсуляції, описаної, наприклад, в роботі [17]. При цьому, кватат $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}\langle\text{CoCl}_2\rangle$ формувався попередньо при змішуванні насичених розчинів відповідних компонент у молярному співвідношенні 1:1.

Викладення основного матеріалу. Для вихідної десорбованої матриці МСМ-41 отримуємо спадну поведінку $\text{Re}Z(\omega)$, яка характеризується частотозалежністю у всьому досліджуваному частотному діапазоні (крива 1 на рис. 4). Після інкапсуляції тіосечовини та дихлориду кобальту незвичним чином міняється електропровідність (крива 2 на рис. 4). В інтервалі частот $0,001\div 0,002$ Гц зафіксоване невелике зростання реальної складової комплексного імпедансу, після якого відбувається її зменшення у 5 раз; в діапазоні $0,003\div 1$ Гц крива $\text{Re}Z(\omega)$ паралельна до аналогічної ділянки вихідної матриці МСМ-41. В середньочастотному діапазоні $1\div 200$ Гц реальна частина комплексного імпедансу набуває осциляційної поведінки, що, як свідчать роботи [18, 19] є властиве даному типу клатратів. В діапазоні $200\div 10^4$ Гц $\text{Re}Z(\omega)$ зростає більш як в 4 рази. Це може бути зумовлено тим, що супрамолекулярний «гість» $\langle\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}\langle\text{CoCl}_2\rangle$ призводить до перебудови домішкового енергетичного спектру, який, окрім широких смуг енергетичних рівнів, формує також глибокі квантові ями та більш дрібні рівні прилипання в забороненій зоні. Останні спричиняють середньочастотні осциляції $\text{Re}Z(\omega)$ за рахунок захоплення та утримування носіїв заряду протягом часу співмірного з півперіодом синусоїдального вимірювального сигналу [20].

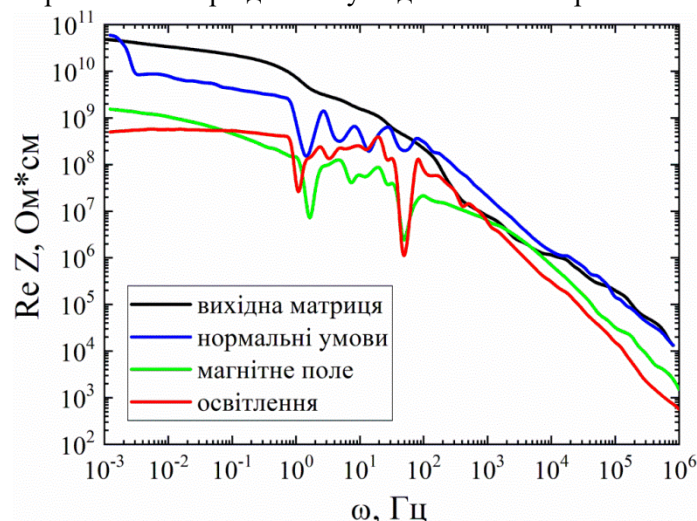


Рис. 4. Частотні залежності дійсної складової питомого імпедансу вихідної десорбованої матриці МСМ-41 та кватрату МСМ-41 $\langle\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}\langle\text{CoCl}_2\rangle$, виміряні за нормальних умов, в магнітному полі та за освітлення.

У постійному магнітному полі реальна частина комплексного імпедансу зменшується у 40 раз (крива 3 на рис.4). Також, зникає незвична поведінка $\text{Re}Z(\omega)$ в низькочастотному діапазоні, що може бути зумовлено зсувом енергетичного спектру відносно рівня Фермі постійним магнітним полем, в результаті якого відбувається делокалізація значної частини носіїв, а також їхнє вивільнення з глибоких квантових ям. Швидше за все, асиметрія густини станів зумовлена супрамолекулярним «гостем», який містить магнітоактивний компонент, оскільки вихідна десорбована матриця нечутлива до магнітного поля. Важливим в даному випадку є отриманий магніторезистивний ефект, який на практиці може бути використаний для виготовлення надчутливих головок зчитування в магнітних запам'ятовуючих пристроях. Це дозволить записувати інформацію із набагато більшою густиною. Під час освітлення реальна частина комплексного опору зменшується на 2 порядки (крива 4 на рис. 4), яке спричинене фоточутливістю впроваджених тіосечовини та дихлориду кобальту. При цьому, також згладжується низькочастотна ділянка $\text{Re}Z(\omega)$ та зростає амплітуда середньочастотних осциляцій за рахунок активації додаткових пасткових центрів. Фоторезистивний ефект теж представляє великий інтерес з точки зору практичного застосування.

Впровадження в пори МСМ-41 супрамолекулярного гостьового компоненту $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}\langle\text{CoCl}_2\rangle$ призводить до неординарних змін електропровідності (крива 2 на рис. 4). В найнижкочастотному діапазоні $0,001\div 0,002$ Гц спостерігається незначне зростання $\text{Re}Z$, після чого відбувається різке 5-кратне зменшення $\text{Re}Z$ та встановлення в частотному діапазоні $0,003\div 1$ Гц ділянки, яка практично паралельна аналогічній ділянці для вихідної десорбованої матриці МСМ-41. Наступний, середньочастотний інтервал $1\div 200$ Гц, характеризується осциляційною поведінкою $\text{Re}Z(\omega)$, що, як свідчать роботи [18, 19] притаманно даному типу клатратів. В частотному інтервалі $200\div 10^4$ Гц спостерігається зростання $\text{Re}Z$, яке досягає більш як 4-кратного значення. Така поведінка $\text{Re}Z(\omega)$ клатрату $\text{MSM-41}\langle\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}\langle\text{CoCl}_2\rangle\rangle$ спричинена значною перебудовою домішкового енергетичного спектру за рахунок впровадження саме супрамолекулярної гостьової підсистеми, яка, окрім широких смуг енергетичних рівнів, формує також глибокі квантові ями та більш дрібні рівні прилипання в забороненій зоні. Останні спричиняють середньочастотні осциляції $\text{Re}Z(\omega)$ за рахунок захоплення та утримування носіїв протягом часу співмірного з півперіодом синусоїдального вимірювального сигналу [20].

Накладання постійного магнітного поля призводить до максимально 40-кратного зменшення $\text{Re}Z$ (крива 3 на рис.4). При цьому, повністю зникає неординарна низькочастотна ділянка спектру. Це може свідчити про певний зсув енергетичного спектра відносно рівня Фермі постійним магнітним полем, в результаті якого відбувається делокалізація значної частини носіїв, а також вивільнення носіїв з глибоких квантових ям. Так як вихідна матриця є нечутливою до магнітного поля, то можна припустити, що асиметрія густини станів відбувається саме за рахунок супрамолекулярного компоненту, який містить магнітоактивний гість. Можемо припустити, що саме він і є відповідальним за низькочастотну ділянку $\text{Re}Z(\omega)$, яка в магнітному полі повністю згладжується, натомість середні осциляції $\text{Re}Z(\omega)$ зберігаються. Важливим в даному випадку є отриманий магніторезистивний ефект, який на практиці може бути використаний для виготовлення надчутливих головок зчитування в магнітних запам'ятовуючих пристроях. Це дозволить записувати інформацію із набагато більшою густиною. Дія освітлення призводить до зменшення $\text{Re}Z$ на два порядки величини (крива 4 на рис. 4), що в даному випадку є результатом високої fotocутливості супрамолекулярного компоненту $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}\langle\text{CoCl}_2\rangle$. При цьому, також згладжується низькочастотна ділянка $\text{Re}Z(\omega)$ та зростає амплітуда середньочастотних осциляцій за рахунок активації додаткових пасткових центрів. Фоторезистивний ефект теж представляє великий інтерес з точки зору практичного застосування.

З метою більш детального дослідження енергетичної будови домішкових рівнів було виміряно струми термостимульованого розряду (рис. 5). Як бачимо, за низьких температур спектр представляє собою вузькі смуги з суттєво вищою густиною станів і добре вираженим мінізонним характером. Однак, за кімнатної температури спектр переходить до квазінеперервного вигляду. В даному випадку спостерігається релаксація гомозаряду.

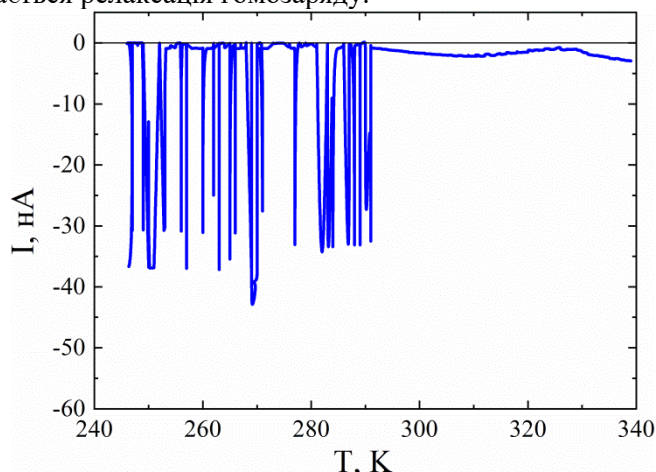


Рис. 5. Струми термостимульованого розряду, виміряні для клатрату $\text{MSM-41}\langle\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}\langle\text{CoCl}_2\rangle\rangle$.

Беручи до уваги вищенаведені результати слід очікувати неординарних поляризаційних властивостей сформованого клатрату $\text{MSM-41}\langle\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}\langle\text{CoCl}_2\rangle\rangle$. Розглянемо поведінку годографу імпедансу на діаграмах Найквіста, які представлені на рис. 6. Діаграма Найквіста як для вихідної матриці МСМ-41, так і для інкапсуляту $\text{MSM-41}\langle\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}\langle\text{CoCl}_2\rangle\rangle$ (криві 1 та 2 на рис. 6) представляють собою яскраво виражені два півкола, які відображають перенесення електричного заряду через саму матрицю МСМ-41 та між частинками матриці. При моделюванні таку імпедансу

картину можна представити послідовним підключенням двох паралельних $R||C$ ланок (вставка до рис. 6). Для наногібриду $MCM-41<CH_4N_2S<CoCl_2>>$ діаграма Найквіста теж зберігає дводуговий характер, проте менш яскраво виражений.

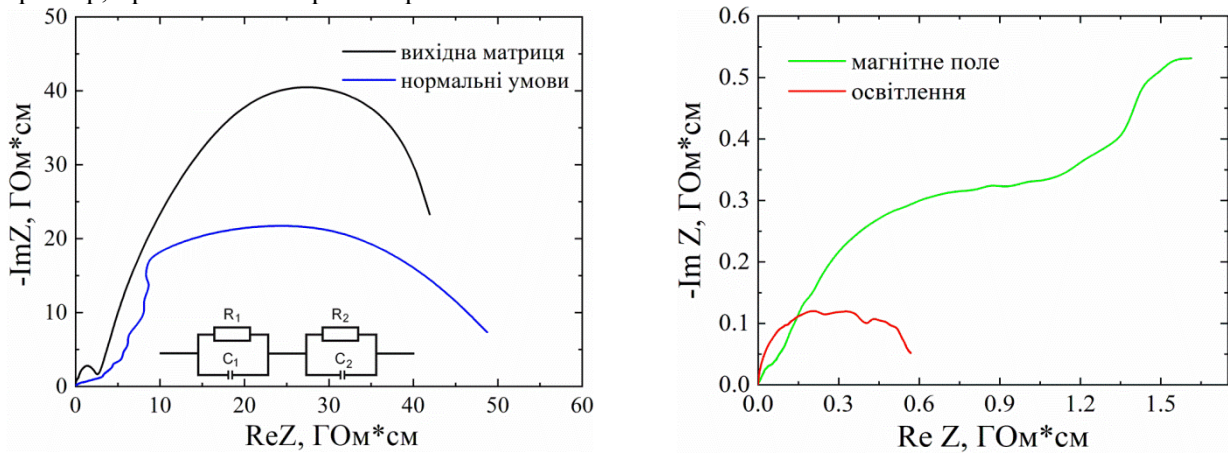


Рис. 6. Діаграми Найквіста виміряні для вихідної десорбованої матриці МСМ-41 та клатрату $MCM-41<CH_4N_2S<CoCl_2>>$ за нормальних умов, в магнітному полі та за освітлення.

Перше від початку координат півколо ($R_1||C_1$), що відповідає височастотній частині спектру, представляє процеси струмопроходження через об'єм частинок матеріалу, а друге півколо ($R_2||C_2$), що відповідає низькочастотній частині спектру, представляє процеси струмопроходження в просторі між частинками. Провівши моделювання відповідних діаграм Найквіста відповідними еквівалентними електричними схемами були отримані наступні значення відповідних величин (таблиця 1). Як можемо бачити, інтеркаляція тіосечовини та дихлориду кобальту призводить до зростання опору R_1 та зменшення R_2 . Невеликий ріст спостерігається C_1 . Однак, великої зміни набуває ємності C_2 величина якої зростає на два порядки. Це свідчить про зростання поляризації частинок та накопичення електричного заряду на їх межах.

Табл. 1.

Параметри еквівалентної електричної схеми отримані при моделюванні імпедансних спектрів.

	R_1 , Ом	C_1 , Ф	R_2 , Ом	C_2 , Ф
MCM-41	$2.978 \cdot 10^9$	$1.379 \cdot 10^{-12}$	$6.650 \cdot 10^{10}$	$1.024 \cdot 10^{-11}$
$MCM-41<TS<CoCl_2>>$	$3.816 \cdot 10^9$	$1.586 \cdot 10^{-12}$	$3.968 \cdot 10^{10}$	$1.080 \cdot 10^{-9}$

Більш детально дослідити поляризаційні властивості інкапсуляту $MCM-41<CH_4N_2S<CoCl_2>>$ можна при розгляді частотних залежностей діелектричної проникності ϵ (рис. 7). З точки зору практичного значення отриманих результатів нас цікавили високі значення ϵ в частотних інтервалах, в яких тангенс кута діелектричних втрат менший за 1 (рис. 8). Такій умові відповідає низькочастотна ділянка частотного спектру. Як можемо бачити, впровадження гостьового компонента призводить до зростання $\epsilon(\omega)$ частотному діапазоні $10^{-3} \div 2 \cdot 10^{-2}$ Гц приймаючи максимальні значення більші за $2.8 \cdot 10^5$ (крива 2 на рис. 15). Така поведінка $\epsilon(\omega)$, найімовірніше, виникає за рахунок максвелл-вагнерівської сегментарної поляризації та додаткової поляризації, що виникає при перескоках носіїв заряду по локалізованих станах поблизу рівня Фермі. Підтвердження цього отримуємо за накладання постійного магнітного поля, в результаті чого сильно зростає значення ϵ (крива 3 на рис. 7), проте, перестає виконуватися умова $\tan \delta < 1$ (крива 3 на рис. 8). Те ж саме спостерігаємо і за освітлення (крива 4 на рис. 7 та 8). Отриманий результат свідчить про перспективність даного інкапсуляту $MCM-41<CH_4N_2S<CoCl_2>>$ як матеріалу для виготовлення квантового акумулятора електричної енергії.

Підтвердження здатності інкапсуляту $MCM-41<CH_4N_2S<CoCl_2>>$ накопичувати електричну енергію отримуємо при вимірюванні ВАХ (рис.9).

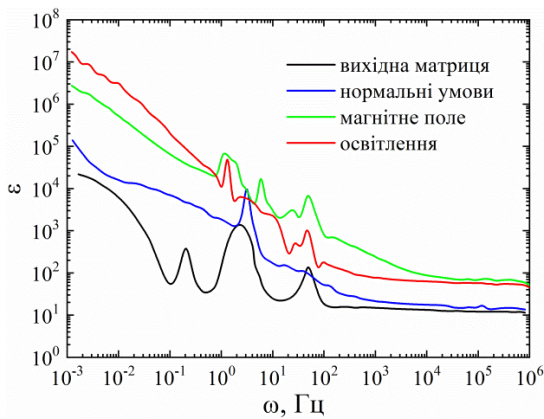


Рис. 7. Частотні залежності діелектричної проникності вихідної десорбованої матриці MCM-41 та клатрату MCM-41<CH₄N₂S<CoCl₂>>, виміряні за нормальних умов, в магнітному полі та за освітлення.

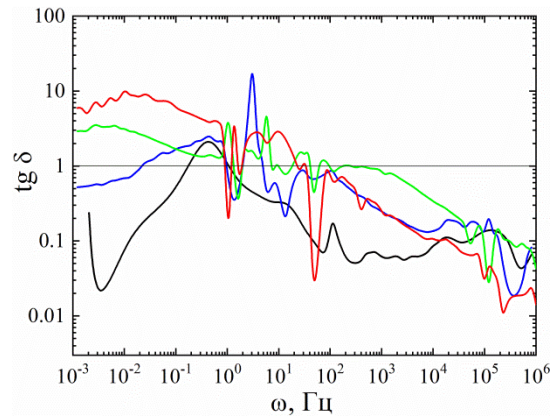


Рис. 8. Частотні залежності тангенса кута діелектричних втрат вихідної десорбованої матриці MCM-41 та клатрату MCM-41<CH₄N₂S<CoCl₂>>, виміряні за нормальних умов, в магнітному полі та за освітлення.

В даному випадку ВАХ приймає відмінний від лінійного, що характерно для вихідної десорбованої матриці MCM-41, вигляд гістезези, яка характерна для нефарадеїських накопичувачів електричної енергії (крива 1 на рис. 9). Такі пристрої, як наприклад, суперконденсатори, що працюють на ефекті подвійного електричного шару, де розділення зарядів проходить на межі тверде тіло – електроліт. В нашому ж випадку накопичення електричного заряду відбувається на міжзеренних межах за рахунок поляризації. Даний результат досліджень відкриває перспективу створення неелектрохімічних джерел накопичення енергії, із значно вищими питомими енергоємнісними показниками, які можна безпосередньо інкорпорувати в структуру пристроїв мікро- та наноелектроніки.

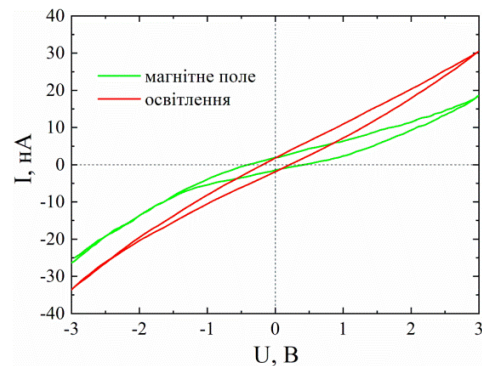
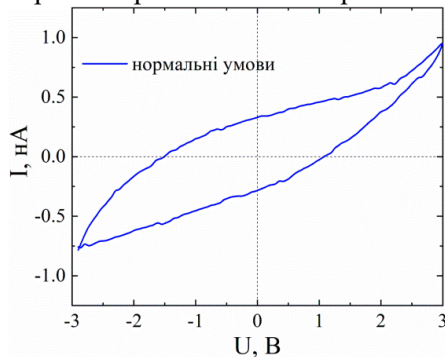


Рис. 9. ВАХ клатрату MCM-41<CH₄N₂S<CoCl₂>>, виміряні за нормальних умов, в магнітному полі та за освітлення.

Висновки:

1. Для клатрату MCM-41<CH₄N₂S<CoCl₂>> були зафіксовані фоторезистивні та магніторезистивні ефекти. Останній може мати вагоме практичне значення для виготовлення надчутливих головок зчитування в магнітних запам'ятовуючих пристроях.
2. В інкапсуляті MCM-41<CH₄N₂S<CoCl₂>> у всій досліджуваній температурній області відбувається релаксація гомозаряду. При цьому, спектр термостимульованого розряду за низьких температур набуває вузькосмугового мінізонного вигляду з високою густиною станів, який за кімнатних температур переходить до практично неперервних наборів часів релаксації.
3. ВАХ отриманого клатрату MCM-41<CH₄N₂S<CoCl₂>> має гістезисний вигляд, що свідчить про його здатність до акумулювання електричної енергії на міжзеренних межах.
4. Вимірювання поляризаційних вимірів інкапсуляту MCM-41<CH₄N₂S<CoCl₂>> зафіксували високе значення діелектричної проникності $2.8 \cdot 10^5$ у низькочастотному діапазоні, що свідчить про перспективність використання даної структури як матеріалу для виготовлення квантового акумулятора.

Список використаних джерел:

1. Choy, J.-H. Intercalative route to heterostructured nanohybrid / *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2004. 65(2-3), p. 373–383. doi:10.1016/j.jpcs.2003.10.047 ,
2. Choi, G., Eom, S., Vinu, A., & Choy, J.-H. 2D Nanostructured Metal Hydroxides with Gene Delivery and Theranostic Functions; A Comprehensive Review / *The Chemical Record*, 2018. 18(7-8), p. 1033–1053. doi:10.1002/tcr.201700091
3. Chabecki, Dariusz Calus, Fedir Ivashchyshyn, Anna Pidluzhna, Orest Hryhorchak, Ihor Bordun, Oleksandr Makarchuk and Andriy V. Kityk Functional Energy Accumulation, Photo- and Magnetosensitive Hybridity in the GaSe-Based Hierarchical Structures / *Energies*, 2020. Vol. 13(17), p. 4321(1-16). doi:10.3390/en13174321
4. I. Grygorchak, D. Calus, A. Pidluzhna, F. Ivashchyshyn, O. Hryhorchak, P. Chabecki, R. Shvets Thermogalvanic and local field effects in SiO₂<SmCl₃> structure / *Applied Nanoscience*, 2020. doi:10.1007/s13204-020-01447-2
5. Tomasz Popławski, Anna Pidluzhna, Fedir Ivashchyshyn, Piotr Chabecki, Roman Shvets Properties and Application of Nanoporous Silica Filled with Polyaniline and Iodine / *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 2019. Vol. 11(6), p. 06023(1-5). doi: 10.21272/jnep.11(6).06023
6. F. Ivashchyshyn, A. Pidluzhna, D. Calus, O. Hryhorchak, P. Chabecki, O. Makarchuk Multivoltaic GaSe clathrate as new hybrid functional nanostructure / *Bulletin of the Polish Academy of Sciences: Technical Sciences*, 2021. Vol. 69(2). doi: 10.24425/bpasts.2021.136726
7. Xuefeng Guo, Min Lai, Yan Kong, Weiping Ding, Qijie Yan and Peter C. T. Novel Coassembly Route to Cu-SiO₂ MCM-41-like Mesoporous Materials / *Langmuir*, 2004. Vol. 20, No. 7. P. 2879–2882
8. Huang F, Li Z & Jiang H, 1997. Analysis and control of thiourea content in ammonium containing zinc plating bath. *Cailiao Baohu* 30: 23–25
9. Mullen D, Hellner E.A. Simple Refinement of Density Distributions of Bonding Electrons. IX. Bond Electron Density Distribution in Thiourea, CS(NH₂)₂, at 123K *Acta Crystallogr* , 1978. (9): 2789–2794. doi:10.1107/S0567740878009243
10. Takemoto K, Sonoda N. Inclusion Compounds of Urea, Thiourea and Seleneurea, *Inclusion Compounds*. I.J.L. Atwood, J.E.D. Davies and D.D. MacNicol (Eds.), 1984, Vol. 2, p. 47-67.
11. Pluta T, Sadlej A.J. Electric properties of urea and thiourea. / *J. Chem. Phys*, 2001. 114(1): 136-146. doi:10.1063/1.1328398
12. Puzzarini C, 2012. Molecular Structure of Thiourea. / *J. Phys. Chem. A*. 116, 4381–4387. doi:10.1021/jp301493b
13. Samia Kausar, Ataf Ali Altaf, Muhammad Hamayun, Amin Badshah and Abdul Razzaq. Supramolecular Chemistry and DNA Interaction Studies of Ferrocenyl Ureas and Thioureas, 2020. doi:10.5772/intechopen.84412
14. Shang X, Yang Z, Fu J, Zhao P, & Xu XThe. Synthesis and Anion Recognition Property of Symmetrical Chemosensors Involving Thiourea Groups: Theory and Experiments. / *Sensors*, 2015. 15(11): 28166–28176. doi:10.3390/s151128166
15. З. Д. Ковалюк, В. В. Шевчик, В. Б. Боледзюк, В. В. Нетяга. Дослідження електричних властивостей InSe інтеркальованого кобальтом / *Журнал нано- та електронної фізики*, 2014. Т. 6, № 4, с. 04038-1-04038-5
16. В. Б. Боледзюк, А. Д. Шевченко, З. Р. Кудринський. Вплив інтеркалювання кобальтом на властивості шаруватих кристалів In₂Se₃ / *Журн. нано- та електрон. фізики*, 2012. Т.4, № 3, с. 03017.
17. Бішанюк, Т. М., & Григорчак, І. І. Формування та властивості МСМ-41 з інкапсульованим в його пори β-циклодекстрином, FeSO₄ та їх кавітатом. / *Журнал фізики та інженерії поверхні*, 2017. 12(2), 169-183.
18. F.O. Ivashchyshyn, G.V. Baryshnikov, R. Galagan, V. Litvin, D. Calus, R.Ya. Shvets, P. Chabecki, N.T. Pokladok. Electroconductive and polarization properties of inorganic-organic MCM-41<PTHQ> encapsulant / *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 2020. Vol. 12(3), p. 03032(1-5). doi:10.21272/jnep.12(3).03032
19. Fedir Ivashchyshyn, Dariusz Calus, Anna Pidluzhna, Piotr Chabecki Electric Properties of MCM-41 SmCl₃ Nanohybrid Encapsulate / *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 2020. Vol. 12(3), p. 03014(1-5). doi:10.21272/jnep.12(3).03014
20. Kostrobij P., Grygorchak I., Ivashchyshyn F., Markovych B., Viznovych O., Tokarchuk M. Generalized Electrodiffusion Equation with Fractality of Space-Time: Experiment and Theory. / *Journal of Physical Chemistry A*, 2018. Vol. 122(16), p. 4099-4110.

Рецензент: д.т.н., головний науковий співробітник кафедри «Прикладної фізики і наноматеріалознавства» Національного університету «Львівська політехніка» Іващишин Федір Олегович.