

Р.Я. Швець, Ф.О. Іващишин

Національний університет «Львівська політехніка», Львів, Україна

### ЕЛЕКТРОПРОВІДНІ ВЛАСТИВОСТІ МУЛЬТИПОШАРОВОГО ІНТЕРКАЛАТУ InSe<ПРОПОЛІС>

*Представлено результати дослідження характеристик розширеної матриці InSe з інтеркальованими між її шари прополісом. Встановлено характер змін частотної поведінки імпедансу за нормальних умов, в постійному магнітному полі і при освітленні. Встановлено, що впровадження прополісу між шари монокристалу InSe приводить до 4-кратного зменшення дійсної частини опору. Для інтеркалату InSe<прополіс> зафіксовано додатний магнітоопір та аномальний додатний фоторезистивний ефект. Інтеркалат InSe<прополіс> характеризується квазінеперервним домішковим спектром, як засвідчують зареєстровані струми термостимульованого розряду. Використавши теорію перескокової провідності запропоновану М. Pollack і Т.Н. Geballe, яка враховує перескоки носіїв заряду між локалізованими у просторі станами за рахунок їх взаємодії із фононами розраховано густину станів на рівні Фермі, густину глибоких пасток, розкид пасткових рівнів поблизу рівня Фермі та середню відстань перескоку.*

*Ключові слова:* інтеркалат, InSe, прополіс, магніторезистивний ефект, перескокова провідність.

R. Ya. Shvets, F.O. Ivashchyn

### ELECTRICAL PROPERTIES OF MULTILAYER INTERCALATE InSe<PROPOLIS>

*The results of studying the characteristics of an expanded InSe matrix with propolis intercalated between its layers are presented. The nature of changes in the frequency behavior of the impedance under normal conditions, in a constant magnetic field and under illumination is determined. It was found that the introduction of propolis between the layers of InSe single crystal leads to a 4-fold decrease in the real part of the impedance. A positive magnetoresistance and an anomalous positive photoresistive effect were recorded for the InSe<propolis> intercalate. The intercalate InSe<propolis> is characterized by a quasi-continuous impurity spectrum as evidenced by the recorded currents of the thermally stimulated discharge. Using the theory of hopping conductivity proposed by M. Pollack and T.H. Geballe, which takes into account the hopping of charge carriers between states localized in space due to their interaction with phonons, the density of states at the Fermi level, the density of deep traps, the scattering of trap levels near the Fermi level and the average hopping distance were calculated.*

*Keywords:* intercalate, InSe, propolis, magnetoresistive effect, jump conductivity.

**Постановка проблеми.** Формування різноманітних композиційних матеріалів на основі наночастинок сьогодні становить потужний інструмент створення фізичних систем із потрібними властивостями та неординарними ефектами. Велике зацікавлення в даному випадку привертають різного роду анізотропні матеріали та сформовані на їх основі неорганічно/неорганічні, орґано/неорґанічні та біо/неорґанічні гібридні структури. В даному контексті особливо виділяються різного роду 2D-матеріали на основі яких можна формувати багат шарові композити, які завдяки сформованій  $\delta$ -топології компонент проявляють унікальні фізичні властивості та цінні функціональні можливості [1-3]. На цьому шляху важливу роль відіграють інтеркаляційні технології, застосування яких дозволяє використовуючи широку варіабельність гетероінґредієнтів формувати комплекси типу господар-гість. Відповідні комплекси завдяки слабкій взаємодії між матеріалом господарем та гостем дають можливість досягнути функціональної гібридності пристроям на їх основі та відкривають нові сфери їх практичного застосування [4, 5].

Серед 2D-матеріалів-господарів особливе місце посідають шаруваті напівпровідникові кристали групи  $A^3B^6$  – InSe та GaSe. Завдяки своїй просторовій анізотропії вони проявляють унікальні (2D) електронні властивості, такі, як велика електронна рухливість, квантовий ефект Холла, аномальний оптичний відгук чи індуковані стани нульового опору [6, 7]. За рахунок слабкої взаємодії (ван дер ваальсовий зв'язок) між шарами в кристалі існує можливість інтеркаляції іншорідних атомів чи молекул формуючи мультипошарову гібридну 2D структуру [8-11].

З іншої сторони застосування різноманітних орґанічних речовин дозволяє значно розширити функціональність традиційних пристроїв надаючи їм функціональну гібридність. Цікавим в цьому контексті матеріалом є прополіс, який є біологічно активною орґанічною речовиною, яка веде себе аналогічно напівпровіднику. В роботі [12] показано, що електричні властивості та діапазон фоточутливості структур напівпровідник/прополіс залежать, як від агрегатного стану речовини (рідке чи тверде), способу його нанесення на пластини напівпровідника, так і від матеріалу

підкладки. В роботі [13] зроблено припущення, що незважаючи на надзвичайно складний хімічний склад прополісу, плівкам цієї речовини притаманна своєрідна упорядкованість (по аналогії із деякими неорганічними напівпровідниками присутній дальній порядок). Це припущення ґрунтувалося на тому, що температурна енергія активації провідності таких плівок в певному температурному інтервалі корелювала із шириною забороненої зони [13].

**Постановка завдань.** Розуміння закономірностей електропровідності та поляризаційних властивостей інтеркаляційних органо/неорганічних наноконструкцій є далеко не повним. Незаперечним є лише те, що фізичні властивості наночастинок в умовах обмеженої гостьової геометрії значно відрізняються від властивостей відповідних об'ємних матеріалів, як за рахунок квантово-розмірних ефектів, так і за рахунок взаємодії зі стінками матриць. Вивчення викликаних наноконструкціями змін властивостей матеріалів є необхідною умовою для їх успішного застосування. Саме у цьому ракурсі вдається спостерігати нові унікальні явища і ефекти. Тому в даній роботі буде досліджено інтеркаляційно сформовану мультипошарову структуру InSe<прополіс> та встановлено механізми струмопроходження та поляризації в ній.

**Методологія досліджень.** Для формування мультипошарової 2D органо/неорганічної структури було вирізано монокристал InSe із геометричними розмірами 5,6x6,9x0,14 мм та масою 24,8 мг. Вирощений методом Бріджмена-Стокбаргера монокристал InSe характеризується n-типом провідності, а ширина забороненої зони (за оптичними даними) складає 1,22 еВ [6, 7]. Даний монокристал характеризується наявністю так званих гостьових позицій – орієнтованих перпендикулярно до кристалографічної осі С областей дій слабких ван-дер-ваальсових сил. Особливості кристалічної будови цього матеріалу не вимагають прецизійної механічної і хімічної обробки поверхні і зумовлюють підвищену інертність до адсорбції сторонніх атомів чи молекул. Відсутність об'ємних зв'язків на його поверхні забезпечує дуже малу швидкість поверхневої рекомбінації. Крім того, їм властива висока фоточутливість у видимій області спектру.

У якості органічного гостьового компоненту використовувався прополіс. Тонкі плівки даного матеріалу проявляють напівпровідникові властивості та фоточутливість у видимій області спектру. Відповідно для досліджень було виготовлено 10 % спиртовий розчин прополісу.

Формування інтеркаляційної структури проводили в два етапи. На першій стадії у вихідну матрицю впроваджується нітрит натрію методом прямого експонування в його розплаві напівпровідникового монокристалу InSe при температурі 300 °С впродовж 5÷10 хвилин. В результаті n-стадійного упорядкування відстань між відповідними шарами суттєво зростає [26]. Процес інтеркаляції тривав до досягнення розширення матриці InSe в 3,5 рази після чого його товщина становила 0,49 мм. Після цього нітрит натрію вимивався водою до повного видалення із розширеної матриці InSe. На другому етапі розширену матрицю InSe поміщали в 10 % спиртовий розчин прополісу та витримували в ній протягом 24 год. Після цього зразок виймався і висушувався при кімнатній температурі. Вміст гостьового контенту контролювався прецизійними гравіметричним і хімічним аналізами.

Імпедансні виміри проводилися в напрямку кристалографічної осі С в діапазоні частот  $10^{-3} \div 10^6$  Гц за допомогою вимірювального комплексу "AUTOLAB" фірми "ECO CHEMIE" (Нідерланди), укомплектованого комп'ютерними програмами FRA-2 та GPES. Вимірювання імпедансних залежностей проводили за нормальних умов, а також у постійному магнітному полі (напруженістю 2,75 кОе) та полі світлової хвилі (імітатор сонячного випромінювання потужністю 65 Вт) в напрямку їх прикладання, а саме вздовж кристалографічної осі С. Така геометрія вимірювань вибиралася для того, щоб можна було абстрагуватися від сили Лоренца. Спектри термостимульованого розряду записувалися в режимі короткозамкнутих контактів при лінійному нагріві зі швидкістю 5° С /хв.

**Викладення основного матеріалу.** Розглянемо спочатку залежність дійсної частини комплексного опору від частоти  $\text{Re}Z(\omega)$  представлену на рис. 1. Для вихідної матриці InSe спостерігається типова поведінка  $\text{Re}Z(\omega)$  (крива 1 на рис. 1) – частотонезалежна ділянка від  $10^{-3}$  до  $10^2$  Гц, що відображає провідність, яка зумовлена рівноважними носіями за даної температури. Дана провідність є активаційного типу і її можна представити наступним чином:

$$\sigma_0 = e n \mu \quad (1)$$

де  $e$  – заряд електрона,  $n$  – їх концентрація за даної температури,  $\mu$  – рухливість. Наступне збільшення частоти ( $\omega > 10^2$  Гц) приводить до монотонного зменшення  $\text{Re}Z$  за рахунок зростання вкладу перескокової провідності яка зумовлена стрибками нерівноважних носіїв по локалізованих станах біля рівня Фермі. При цьому носії заряду перескакують із одного центра, локалізованого у

забороненій зоні напівпровідника, до іншого із випусканням, або поглинанням фонуна. Провідність вказаного типу є активаційною, тобто

$$\sigma \sim \exp\left[-\frac{\Delta W}{kT}\right] \quad (2)$$

Дана провідність при змінному струмі буде залежати від частоти

$$\sigma(\omega) \sim \omega^n \quad (3)$$

де показник  $n$  може приймати значення у межах  $0.64 \leq n \leq 1.0$ . В результаті загальна провідність розширеної матриці InSe визначатиметься як сума (1) та (3) визначатиметься співвідношенням

$$\sigma'(\omega) = e n \mu + A \omega^n \quad (4)$$

Впровадження між шари розширеної матриці InSe органічного гостя прополісу за нормальних умов (крива 4 на рис. 1) приводить до більше як 4-кратного зменшення  $\text{Re}Z(\omega)$ . Поряд із цим значно розширюється частотнезалежна ділянка  $\text{Re}Z(\omega)$  до  $10^4$  Гц. Така поведінка  $\text{Re}Z(\omega)$  для інтеркалату InSe<прополіс> може бути пояснена формуванням гостя із n-типом провідності, який характеризується значно вищою концентрацією рівноважних носіїв струму.

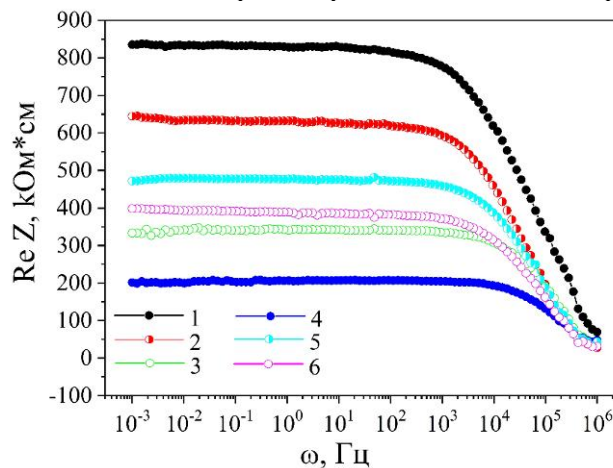


Рис. 1. Частотні залежності дійсної складової питомого імпедансу вихідної розширеної матриці InSe (1, 2, 3) та інтеркалату InSe<прополіс> (4, 5, 6), виміряні за нормальних умов (1, 4), в магнітному полі (2, 5) та при освітленні (3, 6).

Поміщення розширеної матриці InSe у постійне магнітне поле не змінює характеру поведінки  $\text{Re}Z(\omega)$  (крива 2 на рис. 1) та приводить до появи від'ємного магніторезистивного ефекту. Така поведінка  $\text{Re}Z$  під дією постійного магнітного поля може бути пояснена зесманівським перерозподілом стану електронної підсистеми в результаті чого відбувається делокалізація додаткових носіїв струму. Дія постійного магнітного поля на інтеркалат InSe<прополіс> є протилежною (крива 5 на рис. 1) – візуалізується додатний магніторезистивний ефект ( $\delta_H = \frac{\rho_H}{\rho_0}$ ) величиною 2,35 рази. Даний результат може бути пов'язаний із гостьовою підсистемою дія постійного магнітного поля на яку буде перешкоджати міжзонному тунелюванню в результаті знижуючи 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 гостьової підсистеми.

Освітлення розширеної матриці InSe приводить до очікуваного більше як 2-кратного зменшення  $\text{Re}Z$  залишаючи без змін характер частотної поведінки (крива 3 на рис. 1). Від'ємний фоторезистивний ефект пов'язаний безпосередньо із фоточутливістю монокристалу InSe. Проте абсолютно неординарну поведінку отримуємо при освітленні інтеркалату InSe<прополіс> – 2-кратне зростання  $\text{Re}Z$  (крива 6 на рис. 1). Даний результат може бути пояснений, якщо допустити, що власне для інтеркалату InSe<прополіс> реалізується умова близькості валентної зони господаря і незаповненої смуги станів гостьового контенту, так, що при освітленні білим світлом буде відбуватися просторове розділення заряду, в результаті чого нерівноважні електрони будуть накопичуватися у квантових ямах, створюючи, тим самим, фотоіндуковані центри прилипання

дірок на гетеромежі господар-гість. Локалізація на них основних носіїв струму і викличе зменшення концентрації делокалізованих носіїв струму, тобто спостережуваний ріст  $\text{Re}Z$ .

Для детального аналізу електропровідності розглянемо частотну поведінку уявної складової комплексного імпедансу  $-\text{Im}Z(\omega)$  представленого на рис. 2. Основний результат на який варта звернути увагу, що для всіх вимірних залежностей  $-\text{Im}Z(\omega)$  основний релаксаційний максимум проявляється у досліджуваному частотному діапазоні – у його високочастотній частині. Для вихідної розширеної матриці InSe основний релаксаційний максимум знаходиться в околі частоти  $4 \cdot 10^4$  Гц, що відповідає рухливості носіїв заряду за даної температури (крива 1 на рис. 2). Накладання постійного магнітного поля не змінює положення основного релаксаційного максимуму (крива 2 на рис. 2), але приводить до невеликого зниження його інтенсивності та до його значного звуження. Це підтверджує вище наведене припущення про зєсманівське модифікування структури домішкових рівнів в смугах локалізованих станів звуження яких приводить до перерозподілу домішкових рівнів над і під рівнем Фермі. Освітлення приводить не тільки до значного зменшення інтенсивності та ширини основного релаксаційного максимуму (крива 3 на рис.2), але і до зміщення його положення в сторону вищих частот ( $1,5 \cdot 10^5$  Гц), що свідчить про зростання рухливості основних носіїв заряду.

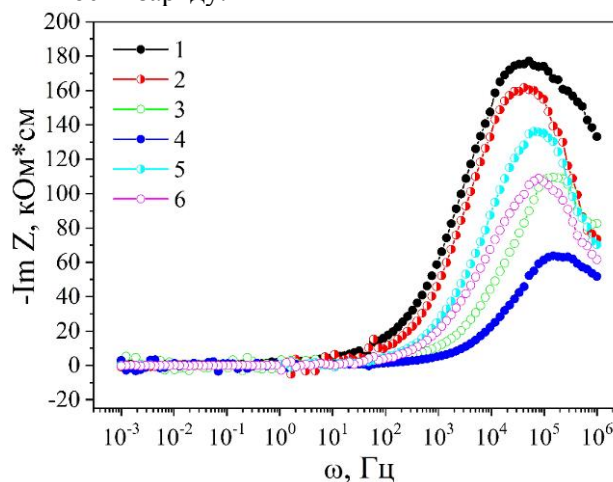


Рис. 2. Частотні залежності уявної складової питомого імпедансу вихідної розширеної матриці InSe (1, 2, 3) та інтеркалату InSe<прополіс> (4, 5, 6), виміряні за нормальних умов (1, 4), в магнітному полі (2, 5) та при освітленні (3, 6).

Для інтеркалату InSe<прополіс> даний максимум зміщується в сторону вищих частот ( $2 \cdot 10^5$  Гц) (крива 4 на рис. 2), що свідчить про зростання рухливості основних носіїв заряду. Також при цьому зменшується майже в тричі інтенсивність основного релаксаційного максимуму. Такий результат може бути спричинений формуванням після інтеркаляції в забороненій зоні широкого квазінеперервного спектру енергетичних станів за рахунок гостьової підсистеми. Постійне магнітне поле приводить до зміщення положення основного релаксаційного максимуму в сторону нижчих частот ( $7 \cdot 10^4$  Гц) та до зростання його інтенсивності (крива 5 на рис. 2), що підтверджує висунуте вище припущення про зменшення рухливості носіїв заряду в постійному магнітному полі. Подібного характеру зміни спостерігаються і при освітленні інтеркалату InSe<прополіс> (крива 6 на рис. 2) – зміщення максимуму в сторону нижчих частот ( $7 \cdot 10^4$  Гц), що свідчить про зменшення рухливості основних носіїв заряду.

Для підтвердження отриманих результатів були виміряні спектри струмів термостимульованого розряду для вихідної розширеної матриці та інтеркалату InSe<прополіс> (рис. 3а, 3б). Як можемо бачити спектр для вихідної розширеної матриці InSe представляє собою дві яскраво виражені вузькі смуги локалізованих станів. Натомість для інтеркалату InSe<прополіс> цей спектр переходить до квазінеперервного вигляду, що підтверджує висунуті вище припущення.

Використавши теорію перескокової провідності запропоновану М. Pollak і Т.Н. Geballe, яка враховує перескоки носіїв заряду між локалізованими у просторі станами за рахунок їх взаємодії із фононами отримаємо наступний вираз для дійсної частини електропровідності:

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi}{96} e^2 k_B T \alpha^{-5} N_F^2 \omega \left[ \ln \left( \frac{V_{\Phi}}{\omega} \right) \right]^4, \quad (5)$$

де  $e$  – заряд електрона;  $N_F$  – Густина станів на рівні Фермі;  $\alpha$  – постійна спаду хвильової функції локалізованого носія;  $\nu_\Phi$  – фононна частота. Використовуючи формулу та маючи експериментально виміряні значення  $\sigma(\omega)$  ми визначили густину станів на рівні фермі  $N_F$ .

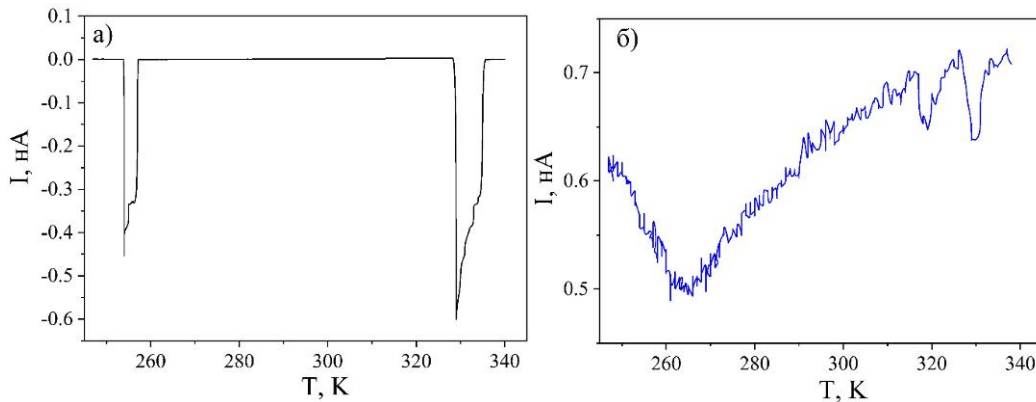


Рис. 3. Струми термостимульованого розряду, виміряні для вихідної розширеної матриці InSe (а) та інтеркалату InSe<прополіс> (б).

Згідно з теорією перескокової провідності на змінному струмі, середній час перескоку  $\tau$  носія із поглинанням, або випусканням фонона визначається за виразом:

$$\tau^{-1} = \nu_\Phi \exp(-2\alpha R), \quad (6)$$

де  $R$  – відстань перескоку. Експериментально  $\tau^{-1}$  являє собою середню частоту, при якій виконується закон  $\omega^{0.5}$ . Визначивши значення  $\tau^{-1}$  експериментально, можна вирахувати за формулою середню відстань перескоку  $R$ .

Знаючи величини  $N_F$  та  $R$  із співвідношення

$$, \quad (7)$$

Можна оцінити розкид пасткових рівнів поблизу рівня Фермі  $I$ . Це в свою чергу дає можливість за формулою

$$N_t = N_F I \quad (8)$$

оцінити реальну густину глибоких пасток  $N_t$ .

Отримані значення відповідних величин згідно представлених розрахунків наведені у таблиці 1. Як можемо бачити для вихідної розширеної матриці InSe дія постійного магнітного поля приводить до значного зростання густини станів на рівні Фермі  $N_F$ , значного зменшення розкиду пасткових рівнів поблизу рівня Фермі  $I$  та невеликого зменшення густини глибоких пасток  $N_t$ . Впровадження прополісу між шари розширеної матриці InSe приводить до значного зростання густини станів на рівні Фермі  $N_F$  у 1,6 рази та зменшення розкиду пасткових рівнів поблизу рівня Фермі  $I$  у 1,6 рази. Накладання постійного магнітного поля на інтеркалат InSe<прополіс> приводить до помітного зменшення густини станів на рівні Фермі  $N_F$ , а освітлення помітно зменшує розкид пасткових рівнів поблизу рівня Фермі  $I$ . Загалом радіус перескоку  $R$  та густина глибоких пасток  $N_t$  залишаються змінюються ідентично як для вихідної розширеної матриці так і для інтеркалату InSe<прополіс>.

Наступним кроком розглянемо поведінку годографу імпедансу на діаграмах Найквіста, які представлені на рис. 4. Діаграми Найквіста, як для вихідної розширеної матриці InSe, так і для інкапсуляту InSe<прополіс> виміряні за нормальних умов, в магнітному полі та при освітленні представляють собою яскраво виражені два півкола, які відображають перенесення електричного заряду через саму матрицю InSe та шару прополіуса.

При моделюванні такої імпедансній картини можна представити послідовним підключенням двох паралельних R||C ланок.

ВАХ як для вихідної розширеної матриці InSe, так і для інкапсуляту InSe<прополіс> виміряні за нормальних умов, в магнітному полі та при освітленні представляють собою прямі лінії, які тільки при освітленні не проходять через початок координат (рис. 5). Це свідчить про реєстрацію фотоЕРС. У випадку вихідної розширеної матриці InSe фотоЕРС становить 75 мВ, а у випадку інкапсуляту InSe<прополіс> величина зменшується майже в два рази і становить 43 мВ.

Таблиця 1.

Параметри домішкового спектру для вдосліджуваних зразків

Зразок	Умови вимірювання	$Nf \cdot 10^{44}, J^{-1}m^{-1}$	$R \cdot 10^{-8}, m$	$J \cdot 10^{-22}, J$	$Nt \cdot 10^{22}, m^{-3}$
InSe	НУ	0,76	2,42	4,43	3,36
	МП	1,07	2,52	2,80	3,00
	С	1,14	2,52	2,62	3,00
Інтеркалат InSe<прополіс>	НУ	1,21	2,42	2,78	3,36
	МП	1,11	2,52	2,70	3,00
	С	1,21	2,52	2,47	3,00

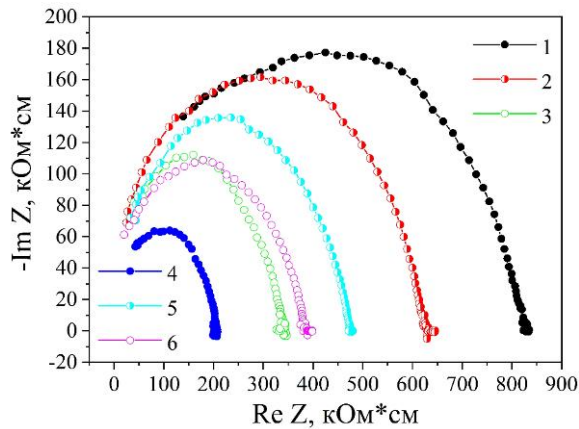


Рис. 4. Діаграми Найквіста виміряні для вихідної розширеної матриці InSe (1, 2, 3) та інтеркаляту InSe<прополіс> (4, 5, 6), виміряні за нормальних умов (1, 4), в магнітному полі (2, 5) та при освітленні (3, 6).

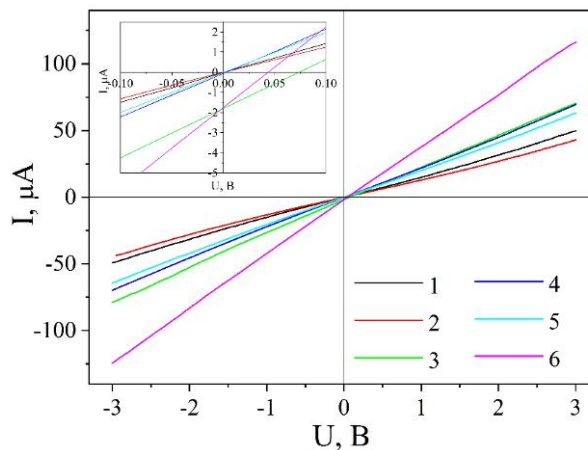


Рис. 5. ВАХ вихідної розширеної матриці InSe (1, 2, 3) та інтеркаляту InSe<прополіс> (4, 5, 6), виміряні за нормальних умов (1, 4), в магнітному полі (2, 5) та при освітленні (3, 6).

**Висновки:**

1. Вперше інтеркаляційною методикою сформовано органічно/неорганічний інкапсулят InSe<прополіс>.
2. Сформовані тонкі плівки прополісу між шари монокристалу InSe характеризуються n-типом провідності, як і вихідна матриця.

3. Інкапсулят InSe<прополіс> проявляє додатній магніторезистивний ефект величиною 2,35 рази на відміну від вихідної розширеної матриці.

4. Для інкапсуляту InSe<прополіс> зафіксовано аномальний ріст опору при освітленні видимим світлом, на відміну від вихідних прекурсорів, які є фоточутливими за даних умов.

#### Список використаних джерел:

1. Tan, C., Cao, X., Wu, X.-J., He, Q., Yang, J., Zhang, X., ... Zhang, H. (2017). *Recent Advances in Ultrathin Two-Dimensional Nanomaterials*. *Chemical Reviews*, 117(9), 6225–6331. doi:10.1021/acs.chemrev.6b00558
2. Oh, S. M., Patil, S. B., Jin, X., & Hwang, S.-J. (2018). *Recent Applications of 2D Inorganic Nanosheets for Emerging Energy Storage System*. *Chemistry - A European Journal*, 24(19), 4757–4773. doi:10.1002/chem.201704284
3. Gu, T., Jin, X., Park, S., Kim, M. G., & Hwang, S. (2021). *Molecular - Level Control of the Intersheet Distance and Electronic Coupling between 2D Semiconducting and Metallic Nanosheets: Establishing Design Rules for High - Performance Hybrid Photocatalysts*. *Advanced Science*, 8(7), 2004530. doi:10.1002/advs.202004530
4. Stark, M. S., Kuntz, K. L., Martens, S. J., & Warren, S. C. (2019). *Intercalation of Layered Materials from Bulk to 2D*. *Advanced Materials*, 1808213. doi:10.1002/adma.201808213
5. Wu, Y., Xing, H., Lian, C.-S., Lian, H., He, J., Duan, W., ... Liu, Y. (2019). *Ion intercalation engineering of electronic properties of two-dimensional crystals of 2H-TaSe<sub>2</sub>*. *Physical Review Materials*, 3(10). doi:10.1103/physrevmaterials.3.104003
6. Iñárrrea, J. (2017). *Microscopic theory for radiation-induced zero-resistance states in 2D electron systems: Franck-Condon blockade*. *Applied Physics Letters*, 110(14), 143105. doi:10.1063/1.4979830
7. Bandurin, D. A., Tyurnina, A. V., Yu, G. L., Mishchenko, A., Zólyomi, V., Morozov, S. V., ... Cao, Y. (2016). *High electron mobility, quantum Hall effect and anomalous optical response in atomically thin InSe*. *Nature Nanotechnology*, 12(3), 223–227. doi:10.1038/nnano.2016.242
8. Huang, W., Gan, L., Li, H., Ma, Y., & Zhai, T. (2016). *2D layered group IIIA metal chalcogenides: synthesis, properties and applications in electronics and optoelectronics*. *CrystEngComm*, 18(22), 3968–3984. doi:10.1039/c5ce01986a
9. Chabecki, P., Całus, D., Ivashchyshyn, F., Pidluzhna, A., Hryhorchak, O., Bordun, I., ... 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
10. Maksymych, V., Całus, D., Ivashchyshyn, F., Pidluzhna, A., Chabecki, P., & Shvets, R. (2021). *Quantum energy accumulation in semiconductor < ionic liquid > layered clathrates*. *Applied Nanoscience*. doi:10.1007/s13204-021-01763-1
11. Ivashchyshyn, F., Pidluzhna, A., Całus, D., Hryhorchak, O., Chabecki, P., Makarchuk, O. (2021). *Multivoltaic GaSe<SmCl<sub>3</sub>> clathrate as new hybrid functional nanostructure*. *Bulletin of the Polish Academy of Sciences: Technical Sciences*. 39(2), e136726-1-5. doi: 10.24425/bpasts.2021.136726
12. Juliano, C., Pala, C. L., & Cossu, M. (2007). *Preparation and characterisation of polymeric films containing propolis*. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 17(3), 177–181. doi:10.1016/s1773-2247(07)50033-x
13. Brus, V. V., Pidkamin, L. J., Ilashchuk, M. I., & Maryanchuk, P. D. (2014). *11th International Conference “Correlation Optics”: Propolis films for hybrid biomaterial-inorganic electronics and optoelectronics*. *Applied Optics*, 53(10), B121. doi:10.1364/ao.53.00b121