

УДК: 537.226.8

ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНИХ АНСАМБЛІВ $\text{InSe}<\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}>$, $\text{InSe}<\text{FeSO}_4>$ ТА $\text{InSe}<\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}<\text{FeSO}_4>>$

Ф. О. Іващин, І. І. Григорчак, Д. В. Матулка
*Національний університет «Львівська політехніка»,
Львів, Україна*

Надійшла до редакції 03.03.2017

У роботі представлені результати досліджень електропровідних властивостей супрамолекулярних ансамблів $\text{InSe}<\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}>$, $\text{InSe}<\text{FeSO}_4>$ та $\text{InSe}<\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}<\text{FeSO}_4>>$ в залежності від ступеня ієрархізації гостьового контенту. Зокрема показано, що впровадження тиосечовини між шари монокрystalа InSe приводить до 3-кратного зменшення дійсної частини комплексного питомого опору інтеркалату. Розрахунки показали, що саме впровадження тиосечовини приводить до значних змін: густини станів на рівні Фермі, довжини перескоку і розкиду пасткових центрів. Підтвердження розрахунків отримано при вимірюванні струмів термостимульованої деполяризації. Натомість впровадження сульфату заліза (II) приводить до появи явища «від'ємної ємності» при освітленні, що відкриває перспективу створення фотокерованих ліній затримки. Натомість коінтеркаляція тиосечовини та сульфату заліза (II) нівелює перелічені вище ефекти. Також досліджено магнето- та фоточутливість отриманих інтеркалатів.

Ключові слова: InSe , $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$, FeSO_4 , інтеркаляція, імпедансна спектроскопія.

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ АНСАМБЛЕЙ $\text{InSe}<\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}>$, $\text{InSe}<\text{FeSO}_4>$ И $\text{InSe}<\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}<\text{FeSO}_4>>$

Ф. О. Иващин, И. И. Григорчак, Д. В. Матулка

В работе представлены результаты исследований электропроводящих свойств супрамолекулярных ансамблей $\text{InSe}<\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}>$, $\text{InSe}<\text{FeSO}_4>$ и $\text{InSe}<\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}<\text{FeSO}_4>>$ в зависимости от степени иерархии гостевого контента. В частности показано, что внедрение тиомочевини между слоями монокристалла InSe приводит к 3-кратному уменьшению действительной части комплексного удельного сопротивления интеркалата. Расчеты показали, что именно внедрение тиомочевини приводит к значительным изменениям: плотности состояний на уровне Ферми, длины перескока и разброса ловушек. Подтверждение расчетов получено при измерении токов термостимулированной деполяризации. Однако внедрение сульфата железа (II) приводит к появлению эффекта «отрицательной емкости» при освещении, что открывает перспективу к созданию фотоуправляемых линий задержки. Вместе с тем коинтеркаляция тиомочевини и сульфата железа (II) нивелирует вышеперечисленные эффекты. Также исследованы магнето- и фоточувствительность полученных интеркалатов.

Ключевые слова: InSe , $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$, FeSO_4 , интеркаляция, импедансная спектроскопия.

ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF SUPRAMOLECULAR ENSEMBLES

$\text{InSe}<\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}>$, $\text{InSe}<\text{FeSO}_4>$ AND $\text{InSe}<\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}<\text{FeSO}_4>>$

Ф. О. Иващин, И. И. Григорчак, Д. В. Матулка

The dependence of electric conductivity properties of supramolecular ensembles $\text{InSe}<\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}>$, $\text{InSe}<\text{FeSO}_4>$ and $\text{InSe}<\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}<\text{FeSO}_4>>$ on the hierarchization degree of guest component was established in the work. It was shown in particular, the insertion of thiourea into interlayer space of single crystal InSe results in 3 folded decrease in real component of specific complex impedance of intercalate in the work. As it was approved by calculation, the thiourea insertion leads to drastic changes in density of states at Fermi level, jump length and trap centers dispersion. Experimental results of thermodepolarizing current investigation confirmed calculations as well. At the same time Iron (II) Sulfate insertion leads to the negative capacitance effect at lighting, what opens a new view on photoregulated delay lines technologies. But the cointercalation of thiourea and Iron II Sulfate does not lead to above listed effects. Magneto- and photo- sensitivity of obtained intercalates was investigated.

Keywords: InSe , $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$, FeSO_4 , intercalation, impedance spectroscopy.

ВСТУП

Розвиток досліджень в області супрамолекулярної хімії вказує на важливість і перспективність цієї галузі науки. Вивченню фізичних властивостей супрамолекулярних архітектур і зокрема клатратів присвячена значно менша кількість робіт. Однак, їх аналіз дав змогу зробити висновок, що найбільш наближеними до практичного використання є результати досліджень напівпровідникових клатратів — фононних стекло, котрі є одними з найбільш перспективних термоелектричних матеріалів. В цьому випадку практично знайдено вирішення гіпотези Слека [1, 2] про формування структур, в яких слабозв'язані атоми, або молекули (гості) можуть коливатися в обмеженому об'ємі з частотою, яка забезпечує резонансне розсіювання фононів, забезпечуючи низьку теплопровідність при високій електропровідності по зв'язках господаря [3]. Що ж стосується інших фізичних аспектів супрамолекулярних ансамблів «господар-гість», то, насамперед, слід відзначити роботи присвячені розрахункам електронної структури (див., наприклад, [4]), або ж системам з перенесенням енергії шляхом збудження електронів (excitation energy transfer) [5].

Зовсім недавно нашій лабораторії вдалось успішно синтезувати супрамолекулярний ансамбль нової архітектури: субгосподар<господар<гість>> [6]. Ряд неординарних властивостей ієрархічних клатратів, безперечно актуалізували подальший розвиток досліджень, і вивчення залежності перебігу фізичних процесів від виду матриці субгосподаря, а також з'ясування впливу на них власне ієрархічності архітектури. Цьому і присвячена дана робота.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Беручи до уваги сьогоденний всезростаючий інтерес до нанофотоелектроніки і квантової когерентної спінтроніки поставлена мета роботи досягалася шляхом заміни молекулярно-граткового діелектричного SiO_2 -субгосподаря на фоточутливий напівпровідниковий квазі-двовимірний селенід індію (InSe).

Вирощені методом Бріджмена-Стокбаргера монокристали InSe (рис. 1) володіли

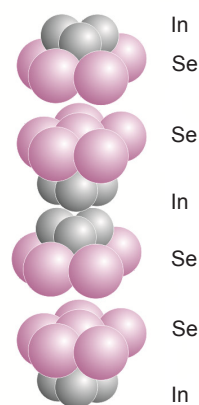


Рис. 1. Просторове зображення структури InSe

яскраво вираженою шаруватою структурою і n -типом провідності. Ширина забороненої зони селеніду індію складає 1,32–1,45 eВ, завдяки чому монокристал є фоточутливим у видимій області спектру. З іншої сторони, як добре відомо [7], InSe характеризуються шаруватою структурою і наявністю так званих «гостьових» позицій — орієнтованих перпендикулярно до кристалографічної осі C областей дії слабких сил Ван-дер-Ваальса. Така шарувата будова дозволяє шляхом інтеркаляції впровадити в означені «гостьові» позиції чужорідні іони, молекули чи атоми [8].

В якості проміжного господаря було обрано тіосечовину ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$), яка є одним з найпростіших тіоамідів (рис. 2). Завдяки нелінійним оптичним властивостям тіосечовина в даний час широко використовується в електронній промисловості, наприклад, як поляризаційні фільтри, електронні оптичні затвори, електронні модулятори, а також в якості компонент в електрооптичних і електроакустичних пристроїв. Крім того, тіосечовина широко використовується в різних електрохімічних процесах. [9].

В сполуках включення молекула тіосечовини утворює кристалічну структуру

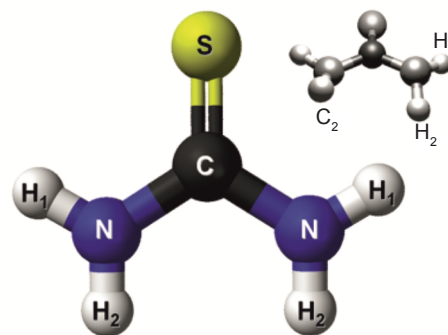


Рис. 2. Молекулярна структура тіосечовини

господаря, який має однонаправлені канали, що не перетинаються. Гостьові молекули можуть розташовуватись всередині цих тунелів. Для більшості молекул гостя структура ромбоєдрична (рис. 3) і гостьові молекули орієнтуються неупорядковано. У багатьох випадках ця ромбоєдрична структура перетворюється в моноклінну структуру при низьких температурах. Внутрішня поверхня тунелю тіосечовини далека від циліндричної, вздовж тунелів є звуження (діаметром $<5,8 \text{ \AA}$) і потовщення (діаметр $<7,1 \text{ \AA}$). Часто доцільно розглядати структуру тіосечовини, як господаря типу «клітки», а не типу «тунелю». Сполуки включення тіосечовини співмірні з гостьовими молекулами переважно розташованими в клітках, що відповідає двом молекулам гостей за одиницю повтору відстані структури тіосечовини вздовж тунелю і молярним відношенням гість/тіосечовина 1:3. [10]. Дипольний момент тіосечовини становить $18,86 \times 10^{-30} \text{ Кл}\cdot\text{м}$, а відносна діелектрична проникність тіосечовини — 2,224 [11].

Магніточутливим гостьовим компонентом використовували сульфат заліза (II) (рис. 4) [12]. Вибір FeSO_4 в якості гостьового компонента ґрунтувався на тому, що він є відомим прекурсором для синтезу наномагнетиту, а також тим, що його катіонна складова має великий спіновий магнітний момент. Це дає можливість для керування властивостями інкапсулатів (наприклад, поєднання фотоелектричних і феромагнітних властивостей), головним чином для забезпечення їх високої чутливості до зовнішніх фізичних полів.

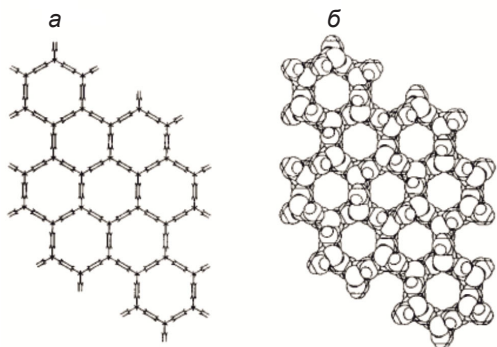


Рис. 3. Ромбоєдрична структура господаря тіосечовини без гостьових молекул: *a* — дев'ять повних тунелів із атомними радіусами, що дорівнюють нулю; *b* — дев'ять повних тунелів із Ван-дер-Ваальсовими радіусами атомів. Відстань між центрами сусідніх тунелів становить близько $9,2 \text{ \AA}$

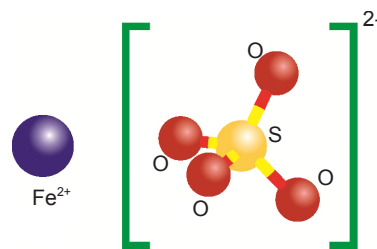


Рис. 4. Хімічна формула сульфату заліза (II)

На основі обраних компонентів з метою порівняння властивостей синтезували як звичайні супрамолекулярні ансамблі ($\text{InSe}\langle\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}\rangle$, $\text{InSe}\langle\text{FeSO}_4\rangle$), так і клатрати з ієрархічною архітектурою $\text{InSe}\langle\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}\langle\text{FeSO}_4\rangle\rangle$, сформованою кавітатизацією гостьових контентів за типом «господар-гість». Для формування супрамолекулярних ансамблів була застосована детально описана нами в роботі [13] тристадійна інтеркаляційно-деінтеркаляційна технологія, в результаті якої досягалася 4-кратна ступінь розширення вихідної матриці для кожного виду гостьового контенту, вміст якого контролювався прецизійними гравіметричним і хімічним аналізами.

Імпедансні виміри проводилися в напрямку кристалографічної осі *C* в діапазоні частот 10^{-3} – 10^6 Гц за допомогою вимірювального комплексу «AUTOLAB» фірми «ECO CHEMIE» (Голандія), укомплектованого комп'ютерними програмами FRA-2 та GPES. Видалення сумнівних точок проводилося фільтром Діріхле [14, 15]. Частотні залежності комплексного імпедансу *Z* аналізувалися в середовищі програмного пакету ZView 2.3 (Scribner Associates). Похибки апроксимації не перевищували 4%. Адекватність побудованих імпедансних моделей пакету експериментальних даних була підтверджена повністю випадковим характером частотних залежностей залишкових різниць першого порядку [14, 15]. Імпедансні дослідження отриманих зразків проводилися за нормальних умов, при освітленні імітатором сонячного випромінювання потужністю 65 Вт та при накладанні постійного магнітного поля напруженістю 2,75 кОе. Фізичні поля прикладалися в напрямку кристалографічної осі *C* монокристалу InSe .

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 5 наведені частотні залежності дійсної частини питомого комплексного імпедансу вихідної 4-хкратно розширеної матриці InSe до та після інтеркаляції тіосечовини, сульфату заліза та їх коінтеркаляції. Вимірювання проводилися за нормальних умов. Для вихідної матриці маємо типову поведінку — частотнезалежна вітка в діапазоні частот 10^{-3} – 10^4 Гц.

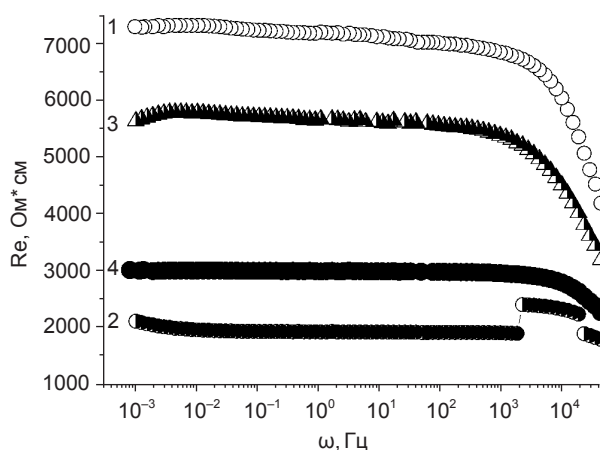


Рис. 5. Частотні залежності дійсної складової питомого комплексного імпедансу, перпендикулярного до шарів розширеного InSe (1), $\text{InSe}<\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}>$ (2), $\text{InSe}<\text{FeSO}_4>$ (3) та $\text{InSe}<\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}<\text{FeSO}_4>>$ (4)

Впровадження тіосечовини між шари вихідної матриці InSe суттєво зменшує значення реальної складової питомого комплексного імпедансу в понад 3 рази. Також міняється характер залежності $\text{Re } Z(\omega)$ — з'являється спадаюча ділянка в області низьких частот та, що більш цікавіше, аномальна частотна поведінка в інтервалі 2×10^3 – 2×10^4 Гц. Така аномальна поведінка може бути пов'язана з тим, що зазначений інтервал енергій носіїв струму є наближеним до умов інтерференційної блокади резонансного тунелювання. Однак, без додаткових досліджень не може бути відхилена і гіпотеза щодо закидання носіїв струму у резонансні стани [16] і утримуванні їх впродовж часу помітно більшого від періоду синусоїдального вимірювального сигналу.

Впровадження сульфату заліза (II) між шари вихідної матриці слабо зменшує значення реальної складової питомого комплексного імпедансу в 1,25 рази. Проте на відміну від попереднього інтеркалянту приводить до протилежного характеру частотної поведінки реальної частини питомого комплексного

імпедансу у низькочастотній області спектру. Аномалія, що спостерігалася в попередньому випадку — відсутня.

Коінтеркаляція тіосечовини та сульфату заліза (II) нівелює усі вище згадані ефекти та приводить до зменшення значень дійсної частини питомого імпедансу у 2,5 рази.

Підтвердження вище сказаного також бачимо на діаграмах Найквіста (рис. 6). Слід відмітити, що 3-х дуговий характер діаграм Найквіста яскраво виражений для наноструктур, що містять тіосечовину. Це свідчить про зміну енергетичної топології сформованої наноструктури, що привносить інтеркаляція тіосечовини. З метою з'ясування вище сказаного твердження за теорією Джебола-Поллака [17] були проаналізовані і представлені залежності густини станів на рівні Фермі, довжини перескоку і розкид пасткових центрів за нормальних умов для вихідного 4-хкратно розширеного селеніду індію (InSe), $\text{InSe}<\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}>$, $\text{InSe}<\text{FeSO}_4>$ та $\text{InSe}<\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}<\text{FeSO}_4>>$ (рис. 7). Бачимо, що найбільшої зміни набувають вищезгадані параметри саме для зразка інтеркальованого тіосечовиною. Експериментальним підтвердженням отриманих теоретичних розрахунків є вигляд залежностей струму термостимульованої деполаризації (ТСД) представлених на рис. 8.

Наступним етапом роботи було дослідження впливу поля світлової хвилі та постійного магнітного поля на вищеописані властивості наноструктур.

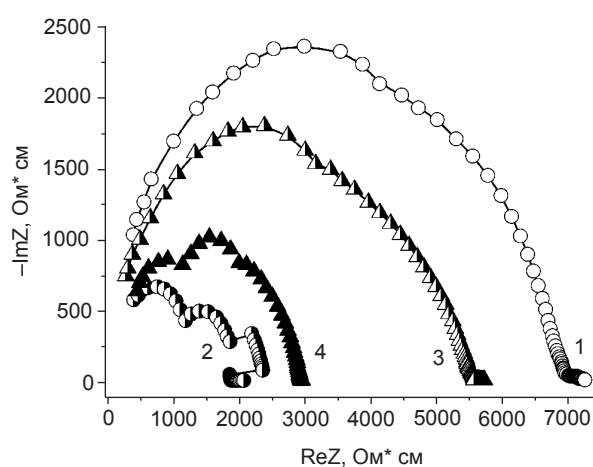


Рис. 6. Частотні залежності уявної складової питомого комплексного імпедансу, перпендикулярного до шарів розширеного InSe (1), $\text{InSe}<\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}>$ (2), $\text{InSe}<\text{FeSO}_4>$ (3) та $\text{InSe}<\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}<\text{FeSO}_4>>$ (4)

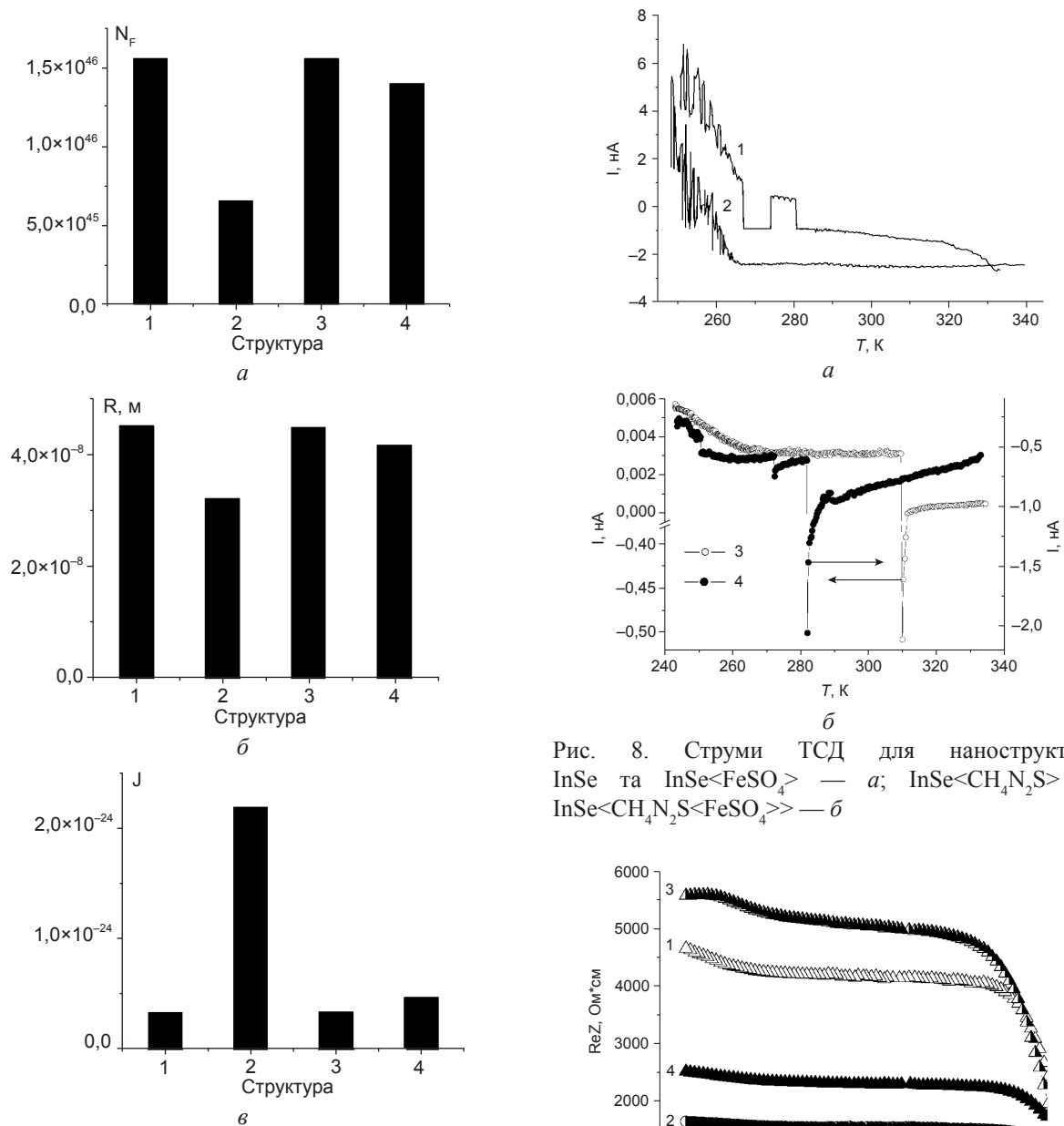


Рис. 7. Густина станів на рівні Фермі — *a*, довжина перескоку — *б* і розкид пасткових центрів — *в* для InSe (1), $\text{InSe}\langle\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}\rangle$ (2), $\text{InSe}\langle\text{FeO}_4\rangle$ (3) та $\text{InSe}\langle\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}\langle\text{FeSO}_4\rangle\rangle$ (4)

На рис. 9 представлені частотні залежності дійсної частини питомого імпедансу та залежність уявної частини питомого імпедансу від реальної для вимірювань проведених у магнітному полі. Як бачимо постійне магнітне поле не сильно міняє величину значень як реальної так і уявної частини комплексного питомого імпедансу. Дещо розширюються низькочастотні частотонезалежні ділянки реальної частини комплексного імпедансу.

Однак більш радикальних змін набувають характеристики під дією світлової хвилі. Як бачимо з представлених залежностей реальної частини комплексного імпедансу

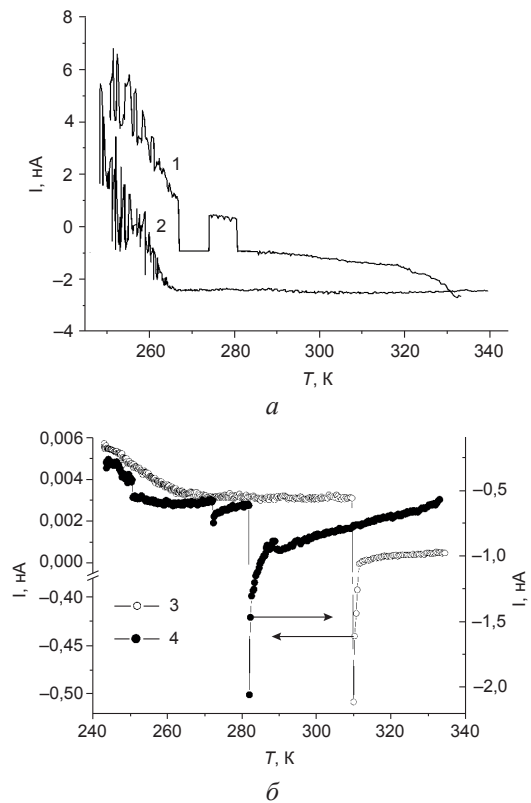


Рис. 8. Струми ТСД для наноструктури InSe та $\text{InSe}\langle\text{FeSO}_4\rangle$ — *a*; $\text{InSe}\langle\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}\rangle$ та $\text{InSe}\langle\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}\langle\text{FeSO}_4\rangle\rangle$ — *б*

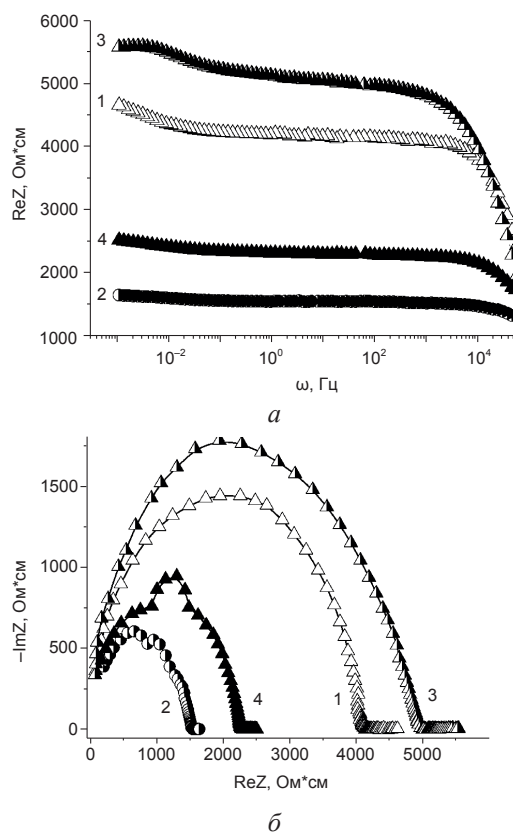


Рис. 9. Частотна залежність дійсної складової питомого імпедансу — *a*, залежність дійсної складової питомого імпедансу від уявної — *б* для вимірювань проведених у магнітному полі для InSe (1), $\text{InSe}\langle\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}\rangle$ (2), $\text{InSe}\langle\text{FeO}_4\rangle$ (3) та $\text{InSe}\langle\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}\langle\text{FeSO}_4\rangle\rangle$ (4)

приведених на рисунку 10а, залежності носять повністю немонотонний частотозалежний характер. Така поведінка може бути зумовлена захопленням та утриманням носіїв струму пастковими центрами прилипання в продовж часу співмірного із півперіодом синусоїдального вимірювального сигналу. Описане явище на діаграмах Найквіста приймає вигляд від'ємної ємності, або носить індуктивний характер. Останнє яскраво видно із представлених результатів на рис. 10б. Описаний ефект має важливе практичне значення з точки зору оптично керованої індуктивності [18, 19]. Відношення питомого опору під дією поля до питомого опору за нормальних умов на найнижчій частоті представлено на рис. 11.

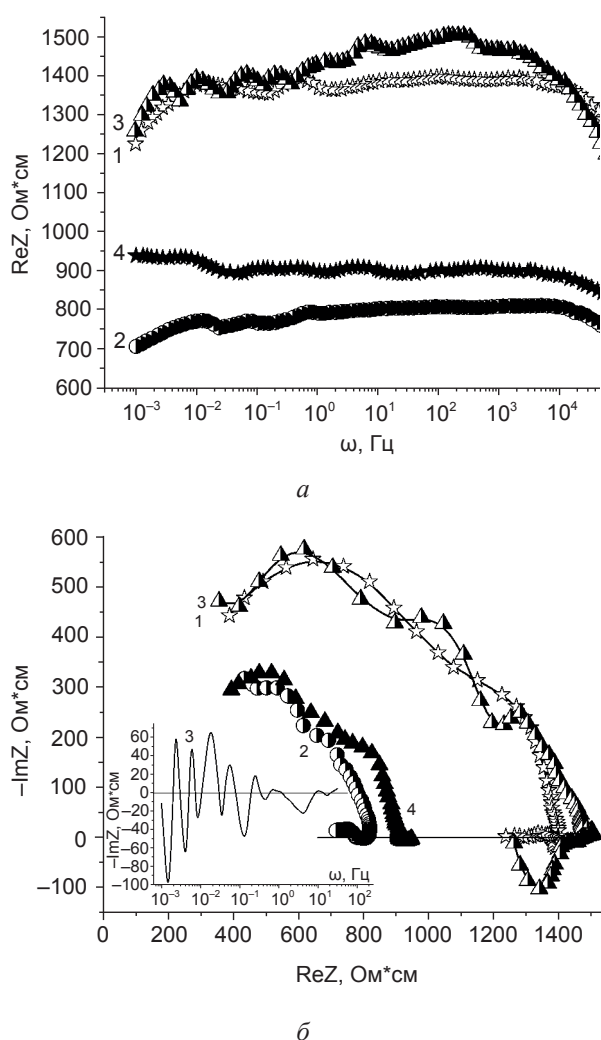


Рис. 10. Частотна залежність дійсної складової питомого імпедансу — а, залежність дійсної складової питомого імпедансу від уявної — б для вимірювань проведених при світлі для InSe (1), InSe<CH₄N₂S> (2), InSe<FeSO₄> (3) та InSe<CH₄N₂S<FeSO₄>> (4)

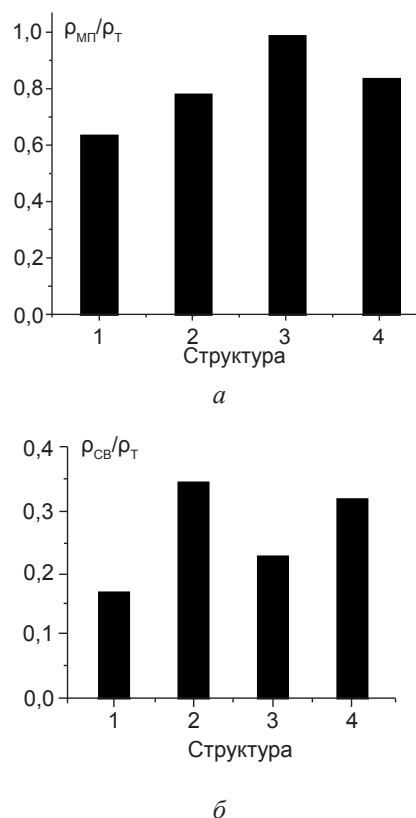


Рис. 11. Магнеторезистивний — а і фоторезистивний — б ефекти для InSe (1), InSe<CH₄N₂S> (2), InSe<FeSO₄> (3) та InSe<CH₄N₂S<FeSO₄>> (4)

ВИСНОВКИ

1. Інтеркаляція InSe тіосечовиною приводить до трьохкратного зменшення реальної складової питомого комплексного опору та появи ефекту інтерференційної блокади резонансного тунелювання в частотному інтервалі $2 \times 10^3 - 2 \times 10^4$ Гц.
2. Впровадження тіосечовини між шари монокристалу InSe значним чином змінює густину станів на рівні Фермі, довжину перескоку і розкид пасткових центрів на відміну від сульфату заліза (II) та їх коінтеркаляції.
3. При освітленні інтеркалату InSe<FeO₄> візуалізується ефект «від'ємної ємності», який є важливий з точки зору практичного використання в якості оптично керованої індуктивності.
4. Коінтеркаляція тіосечовини та сульфату заліза (II) між шари монокристалу InSe практично нівелює вище перелічені ефекти.

ЛІТЕРАТУРА

- Slack G. A. New materials and performance limits for thermoelectric cooling, in CRC handbook of thermoelectrics (ed: D. M. Rowe) // CRC Press, Boca Raton. — 1995. — P. 407–440.
- Slack G. A. Design concepts for improved thermoelectric materials (ed T. M. Tritt, M. G. Kanatzidis, H. B. Lyon Jr and G. D. Mahan) // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Warrendale. — Pennsylvania: MRS Press. — 1997. — Vol. 478. — P. 47–54.
- Шевельков А. В. Аномально низкая теплопроводность и термоэлектрические свойства новых катионных клатратов в системе Sn-In-As-I / А. В. Шевельков, Е. А. Кельм, А. В. Оленев, В. А. Кульбачинский, В. Г. Кытин // Физика и техника полупроводников. — 2011. — Т. 45. — С. 1454–1458.
- Борщ Н. А. Электронная структура Zn-замещенных германиевых клатратов / Н. А. Борщ, Н. С. Перславцева, С. И. Курганский // Физика и техника полупроводников. — 2009. — Т. 43, вып. 5. — С. 590–594.
- Moustafa Sh. Ibrahim. Etaiw Supramolecular host-guest systems as frameworks for excitation energy transfer / Sh. Ibrahim. Moustafa, El-din H. Safaa // Spectrochimica Acta. — 2002. — Part A 58. — P. 373–378.
- Bishchaniuk T. M. Colossal magnetocapacitance effect at room temperature / T. M. Bishchaniuk, I. I. Grygorchak // Applied Physics Letters. — 2014. — Vol. 104. — P. 203104-1–203104-3.
- Puzzarini C. Molecular Structure of Thiourea / C. Puzzarini // J. Phys. Chem. A. — 2012. — Vol. 116. — P. 4381–4387.
- Jones M. J. Molecular dynamics of cyclohexane guest molecules in the cyclohexane / thiourea inclusion compound: an incoherent quasielastic neutron scattering investigation / M. J. Jones, F. Guillaume, K. D. M. Harris, A. E. Aliev, P. Girard, A. -J. Dianoux // Molecular Physics. — 1998. — Vol. 93. — P. 545–554.
- Pluta T. Electric properties of urea and thiourea / T. Pluta, A. J. Sadlej // J. Chem. Phys. — 2001. — Vol. 114. — P. 136–146.
- Seidell, Atherton, Linke, William F. Solubilities of Inorganic and Organic Compounds (2nd ed.) // NY: D. Van Nostrand Company, 1919. — 343 p.
- Lies R. M. A. III–VI Compounds / R. M. A. Lies // Preparation and cryst. growth material with layered structure. — Dordrecht-Boston, 1977. — P. 225–254.
- Friend R. H. Electronic Properties of intercalation complexes of the transition metal dichalcogenides / R. H. Friend, A. D. Yoffe // Adv. Phys. — 1987. — Vol. 1. — P. 1–94.
- Grygorchak Ivan. Intercalated Nanostructure Consisting of Inorganic Receptor and Organic Ambipolar Semiconductor / Ivan Grygorchak, Fedir Ivashchyshyn, Pavlo Stakhira, Renji R. Reghu, Vladyslav Cherpak, and Juozas Vidas Grazulevicius // Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics. — 2013. — Vol. 8. — P. 1–5.
- Стойнов З. Б. Электрохимический импеданс / З. Б. Стойнов, Б. М. Графов, Б. Савова-Стойнова, В. В. Елкин. — Москва: Наука, 1991. — 336 с.
- Impedance spectroscopy. Theory, experiment and application / Ed. E. Barsoukov and J. R. Macdonald // Wiley interscience (Canada), 2005. — 585 p.
- Алешкин В. Я. Примесные резонансные состояния в полупроводниках / В. Я. Алешкин, Л. В. Гавриленко, М. А. Одноблюдов, И. Н. Яссиевич // Физика и техника полупроводников. — 2008. — Т. 42. — С. 899–922.
- Pollak M. Low frequency conductivity due to hopping processes in silicon / M. Pollak, T. H. Geballe // Phys. Rev. — 1961. — Vol. 6. — P. 1743–1753.
- Bisquert J., Randriamahazaka H., Garcia-Belmonte G. Inductive behaviour by charge-transfer and relaxation in solid-state electrochemistry / J. Bisquert, H. Randriamahazaka, G. Garcia-Belmonte // Electrochimica Acta. — 2005. — Vol. 51. — P. 627–640.
- Mora-Sero I. Implications of the Negative Capacitance Observed at Forwards Bias in Nanocomposite and Polycrystalline Solar Cells / I. Mora-Sero, J. Bisquert // Nano Letters. — 2006. — Vol. 6. — No. 4. — P. 640–650.

REFERENCES

- Slack G. A. New materials and performance limits for thermoelectric cooling, in CRC handbook of thermoelectrics (ed: D. M. Rowe) // CRC Press, Boca Raton. — 1995. — P. 407–440.
- Slack G. A. Design concepts for improved

- thermoelectric materials (ed T. M. Tritt, M. G. Kanatzidis, H. B. Lyon Jr and G. D. Mahan) // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Warrendale.* — Pennsylvania: MRS Press. — 1997. — Vol. 478. — P. 47–54.
3. Shevel'kov A. V. Anomal'no nizkaya teploprovodnost' i termoelektricheskie svojstva novyh kationnyh klatratov v sisteme Sn-In-As-I / A. V. Shevel'kov, E. A. Kel'm, A. V. Olenov, V. A. Kul'bachinskij, V. G. Kytin // *Fizika i tehnika poluprovodnikov.* — 2011. — Vol. 45. — P. 1454–1458.
 4. Borsch N. A. Elektronnaya struktura Zn-zameshennyh germanievyh klatratov / N. A. Borsch, N. S. Perslavceva, S. I. Kurganskij // *Fizika i tehnika poluprovodnikov.* — 2009. — Vol. 43, vyp. 5. — P. 590–594.
 5. Moustafa Sh. Ibrahim. Etaiw Supramolecular host-guest systems as frameworks for excitation energy transfer / Sh. Ibrahim, Moustafa, El-din H. Safaa // *Spectrochimica Acta.* — 2002. — Part A 58. — P. 373–378.
 6. Bishchaniuk T. M. Colossal magnetocapacitance effect at room temperature / T. M. Bishchaniuk, I. I. Grygorchak // *Applied Physics Letters.* — 2014. — Vol. 104. — P. 203104-1–203104-3.
 7. Puzzarini C. Molecular Structure of Thiourea / C. Puzzarini // *J. Phys. Chem. A.* — 2012. — Vol. 116. — P. 4381–4387.
 8. Jones M. J. Molecular dynamics of cyclohexane guest molecules in the cyclohexane / thiourea inclusion compound: an incoherent quasielastic neutron scattering investigation / M. J. Jones, F. Guillaume, K. D. M. Harris, A. E. Aliev, P. Girard, A. -J. Dianoux // *Molecular Physics.* — 1998. — Vol. 93. — P. 545–554.
 9. Pluta T. Electric properties of urea and thiourea / T. Pluta, A. J. Sadlej // *J. Chem. Phys.* — 2001. — Vol. 114. — P. 136–146.
 10. Seidell, Atherton, Linke, William F. *Solubilities of Inorganic and Organic Compounds* (2nd ed.) // NY: D. Van Nostrand Company, 1919. — 343 p.
 11. Lies R. M. A. III–VI Compounds / R. M. A. Lies // *Preparation and cryst. growth material with layered structure.* — Dordrecht-Boston, 1977. — P. 225–254.
 12. Friend R. H. Electronic Properties of intercalation complexes of the transition metal dichalcogenides / R. H. Friend, A. D. Yoffe // *Adv. Phys.* — 1987. — Vol. 1. — P. 1–94.
 13. Grygorchak Ivan. Intercalated Nanostructure Consisting of Inorganic Receptor and Organic Ambipolar Semiconductor / Ivan Grygorchak, Fedir Ivashchyshyn, Pavlo Stakhira, Renji R. Reghu, Vladyslav Cherpak, and Juozas Vidas Grazulevicius // *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics.* — 2013. — Vol. 8. — P. 1–5.
 14. Stojnov Z. B. Elektrohimicheskij impedans / Z. B. Stojnov, B. M. Grafov, B. Savova-Stojnova, V. V. Elkin. — Moskva: Nauka, 1991. — 336 p.
 15. Impedance spectroscopy. Theory, experiment and application / Ed. E. Barsoukov and J. R. Macdonald // *Wiley interscience (Canada),* 2005. — 585 p.
 16. Aleshkin V. Ya. Primesnye rezonansnye sostoyaniya v poluprovodnikah / V. Ya. Aleshkin, L. V. Gavrilenko, M. A. Odnoblyudov, I. N. Yassievich // *Fizika i tehnika poluprovodnikov.* — 2008. — Vol. 42. — P. 899–922.
 17. Rollak M. Low frequency conductivity due to hopping processes in silicon / M. Rollak, T. H. Geballe // *Phys. Rev.* — 1961. — Vol. 6. — P. 1743–1753.
 18. Bisquert J., Randriamahazaka H., Garcia-Belmonte G. Inductive behaviour by charge-transfer and relaxation in solid-state electrochemistry / J. Bisquert, H. Randriamahazaka, G. Garcia-Belmonte // *Electrochimica Acta.* — 2005. — Vol. 51. — P. 627–640.
 19. Mora-Sero I. Implications of the Negative Capacitance Observed at Forwards Bias in Nanocomposite and Polycrystalline Solar Cells / I. Mora-Sero, J. Bisquert // *Nano Letters.* — 2006. — Vol. 6. — No. 4. — P. 640–650.