

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА

**ГОРБЕНКО ЮЛІЯ ЮРІЇВНА**

УДК 541.64; 541.13

**ГІБРИДНІ НАНОСТРУКТУРИ НА ОСНОВІ ПОЛІАРЕНІВ ТА ОКСИДНИХ,  
КАРБОНОВИХ І СИЛІЦІЄВИХ КЛАСТЕРІВ**

02.00.04 – фізична хімія

**Автореферат**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук



Львів – 2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі фізичної та колоїдної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України, м. Львів

**Науковий керівник:**

доктор хімічних наук, професор  
**Аксіментьєва Олена Ігорівна,**  
Львівський національний університет  
імені Івана Франка  
Міністерства освіти і науки України,  
головний науковий співробітник  
кафедри фізичної та колоїдної хімії

**Офіційні опоненти:**

доктор хімічних наук, доцент  
**Макота Оксана Іванівна,**  
Національний університет  
“Львівська політехніка”  
Міністерства освіти і науки України,  
професор кафедри фізичної, аналітичної та  
загальної хімії

кандидат хімічних наук  
**Курись Ярослав Іванович,**  
Інститут фізичної хімії  
ім. Л. В. Писаржевського НАН України,  
старший науковий співробітник  
відділу вільних радикалів

Захист дисертації відбудеться “3” березня 2021 року о 14<sup>00</sup> на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.051.10 з хімічних наук у Львівському національному університеті імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України за адресою: м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6, хімічний факультет, ауд. № 2.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Львівського національного університету імені Івана Франка (м. Львів, вул. Драгоманова, 5).

Автореферат розісланий “\_\_\_” \_\_\_\_\_ 2021 року

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради



З. М. Яремко

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Гібридні органо-неорганічні системи завдяки нанорозмірам компонентів та особливостям їхньої фізико-хімічної взаємодії займають проміжне положення між хімічними сполуками та композиційними матеріалами. Характерною рисою таких систем є те, що в них спостерігаються нові, відмінні від властивих окремим компонентам, фізичні та хімічні явища, виявлення і дослідження яких є фундаментальною науковою задачею. З іншого боку, сучасні нанотехнології зумовили розвиток “органічної” (або полімерної) електроніки, перевагами якої є застосування недорогих безвакуумних технологій формування функціональних матеріалів з розчинів, розплавів, термопластичних сумішей, полімеризацією на поверхні або самоорганізацією полімерних шарів. На сьогодні у провідних наукових центрах світу розробляють методи отримання гібридних матеріалів, вивчають їхні фізико-хімічні та електрооптичні властивості, впроваджують сенсори біомедичного призначення.

Актуальною проблемою науки і технології у цей час є дослідження механізму формування і розробка нанорозмірних композиційних матеріалів на основі полімерів, легованих або наповнених неорганічними кластерами, зокрема карбоновими (графени, фулерени, нанотрубки), силіційовими (силіцій (IV) оксид, нанокристали кремнію, поруватий кремній), а також ферумвмісними (кластери заліза та його оксидів, магнетит, комплекси феруму тощо). Завдяки наноструктурі (розмір частинок складає від декількох одиниць до десятків нм), такі композити виявляють унікальні магнітні, спектральні і електрохімічні властивості.

Важливим науковим завданням при створенні високодисперсних та плівкових полімерних композитів з неорганічними наночастинками є розуміння природи взаємодії компонентів. Для цього необхідним є дослідження фізико-хімії як вихідних сполук, так і одержаних композитів, що може забезпечити контроль параметрів синтезованих матеріалів. Такі знання можуть бути одержані комплексним дослідженням кристалічної, молекулярної, надмолекулярної і електронної структури, виявлення взаємозв'язку структури з магнітними, електричними і оптичними властивостями наноматеріалів, пошуку шляхів застосування в системах експресного контролю і хімічного розпізнавання біологічних молекул, хімічної інженерії активних центрів протеїнів, які містять металічні іони. На вирішення таких завдань скеровані дослідження цієї роботи.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами.** Дисертаційна робота виконана у Львівському національному університеті імені Івана Франка на кафедрі фізичної та колоїдної хімії і відповідає пріоритетному напрямку “Фундаментальні наукові дослідження з найбільш важливих проблем розвитку науково-технічного, соціально-економічного, суспільно-політичного, людського потенціалу для забезпечення конкурентноспроможності України у світі та сталого розвитку суспільства і держави” Міністерства освіти і науки України в межах держбюджетних тем: “Механізм взаємодії компонентів, електронні та транспортні процеси у гібридних наносистемах полімер-напівпровідник” (2010–2011, 0109U002086), “Фізико-хімія гібридних наноструктур на основі спряжених полімерів, карбонових, магнітних нанокластерів та просторово-неоднорідних напівпровідників” (2012–2014, 0112U001294), “Гібридні наносистеми на основі

кон'югованих полімерів та неорганічних напівпровідників з оптоелектронними і сенсорними властивостями” (2015–2017, 0115U003262), “Розроблення нових сенсорних середовищ для аналізу газів у харчовій і переробній промисловості” (2016–2017, 0116U004740), “Розроблення інтелектуальних сенсорних середовищ на основі спряжених полімерних систем для моніторингу стану довкілля” (2017–2018, 0117U001237), “Розроблення органо-неорганічних тонкоплівкових реверсивних структур для багатофункціональних газових сенсорів” (2018–2019, 0118U003496), “Механізм формування поліфункціональних наноматеріалів на основі спряжених полімерів та оксидних і карбонових нанокластерів” (2018–2020, 0118U003613), “Вплив структурної організації напівпровідників органічної природи на люмінесцентні та фотоелектричні параметри приладів органічної електроніки” (2019–2020, 0119U100259), “Оптимізація процесів формування полімер-напівпровідникових структур для пристроїв моніторингу газових середовищ” (2020, 0120U102283), в яких здобувач була виконавцем та відповідальним виконавцем. Дослідження підтримані міжнародними грантами: Грант Польської Академії Наук № 507492438 для спільних досліджень в рамках співробітництва Україна-Польща, за програмою “Nauka o materiałach i Inżynieria materiałowa”, проект “Синтез, транспортні і магнітні властивості нанокмпозитів спряжених полімерів, легованих магнітними частинками” (01.03.2011–01.03.2013); Грант Німецького Федерального Міністерства з освіти і науки № 01DS13013 Project “POLYCON”: New materials and devices based on conducting polymers and their composites (01.10.2013–30.09.2014, 01.09.2015–30.01.2016) та Стипендією Кабінету Міністрів України для молодих вчених (10.2016–10.2018).

**Мета і завдання дослідження.** Метою роботи є встановлення особливостей процесу формування, структури, електронних та сенсорних властивостей гібридних наноструктур на основі поліаренів різної будови та їхніх композитів з оксидними, карбоновими і силіцієвими кластерами. На цій основі запропонувати ефективні методи отримання органо-неорганічних структур з модульованими електронними властивостями для застосування в електрооптичних і сенсорних пристроях для екологічних і біомедичних досліджень.

Для досягнення поставленої мети потрібно було вирішити такі **завдання**:

- вивчити умови формування органо-неорганічних структур на основі оксидних нанокластерів (магнетит, барій цирконат) в матрицях поліаренів та розробити методи поверхневої модифікації полімер-магнітних наночастинок люмінесцентними та електропровідними включеннями;
- встановити ефект легування ферумвмісними сполуками на кристалічну структуру, оптичні і електричні властивості, температурну динаміку парамагнітних центрів у спряжених полімерних системах;
- дослідити вплив матриці поліарену на кристалічну структуру і випромінювальні властивості оксидних нанокристалів у гібридних структурах полімер-напівпровідник;
- вивчити оптичні, електричні, сенсорні властивості поліаренів, легованих або наповнених карбоновими нанокластерами (фулерен, графен оксид, нанотрубки);

- створити чутливі елементи сенсорних пристроїв на поверхні поруватого кремнію та на основі поліаренів, наповнених силіцієвими нанокластерами;
- розробити методи отримання органо-неорганічних структур для застосування в сенсорних пристроях моніторингу газових середовищ у промисловості і довікллі та біомедичних досліджень.

**Об'єкт дослідження** – фізико-хімічні процеси утворення і властивості органо-неорганічних наносистем на основі поліаренів різної будови та оксидних, карбонових і силіцієвих кластерів.

**Предмет дослідження** – закономірності формування, структура, електричні, оптичні, люмінесцентні, електронні, сенсорні властивості гібридних наноструктур на основі поліаренів – поліаніліну, поліортотолуїдину, поліортоанізидину, полі-3,4-етилендіокситіофену, поліфенілацетилену, поліамінотіазолу та оксидних ( $\text{BaZrO}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), карбонових (фулерен, графен оксид, нанотрубки) і силіцієвих ( $\text{SiO}_2$ , нанокристали кремнію, поруватий кремній) кластерів.

**Методи дослідження** – скануюча електронна, атомно-силова та оптична мікроскопія, ІЧ-спектроскопія з перетворенням Фур'є, оптична спектроскопія в УФ-видимому діапазоні, ЕПР-спектроскопія, елементний аналіз, X-променева дифрактометрія, двоконтактний метод вимірювання питомого опору, циклічна вольтамперометрія, вольтамперні характеристики, фото- і катодолюмінесценція, спектроелектрохімічні дослідження.

#### **Наукова новизна одержаних результатів.**

1. Вперше реалізовано нові підходи до створення органо-неорганічних матеріалів з поліфункціональними властивостями шляхом використання електроактивних полімерних матриць та кластерів з просторово-неоднорідною структурою. Вперше запропоновано метод поверхневої модифікації полімер-магнітних частинок люмінесцентними мітками та електропровідними оболонками.
2. Вперше виявлено вплив полімерної матриці полістирену на випромінювальні характеристики нанокристалів барій цирконату. Доведено, що зміна енергетичних характеристик спектрів випромінювання пов'язана зі змінами підструктури нанокристалів внаслідок взаємодії з матрицею полістирену.
3. Встановлено особливу спінову динаміку парамагнітних центрів у модельних наносистемах на основі поламінотіазолу і поліортоанізидину, легованих ферумвмісними сполуками, що виявляється у перерозподілі інтенсивності ЕПР спектрів зі зміною температури.
4. Показано, що карбонові нанокластери можуть впливати на структуру і електронні властивості провідних полімерів унаслідок розділення зарядів, делокалізації носіїв чи діяти як електропровідні домішки в гібридних наноструктурах. Модифікація поверхні поруватого кремнію графен оксидом (ГО) та відновленням ГО зумовлює зміну спектрів фотолюмінесценції та вольтамперних характеристик.
5. Виявлено, що введення нанокристалів поруватого кремнію в гібридні композити сприяє зростанню адсорбційної здатності та, відповідно, сенсорної чутливості наноструктур.

**Практичне значення отриманих результатів.** На основі отриманих результатів запропоновано і захищено 7 патентами України (2 на винахід) нові

методи формування органо-неорганічних структур для застосування в сенсорних і електрооптичних пристроях. На модельних об'єктах показана можливість застосування спряжених полімерних систем, легованих ферумвмісними сполуками як парамагнітних зондів або люмінесцентних міток для розробки новітніх діагностичних методів у медицині і біології.

Основні технологічні прийоми отримання газочутливих плівок на основі органічних і неорганічних напівпровідників пройшли успішну апробацію в макетах оптичних сенсорів в НУ “Львівська політехніка”, використовуються в ЛНУВМБТ ім. С. З. Гжицького у розробці сенсорів свіжості продуктів тваринництва. Отримані наукові результати і розроблені методики використовуються у навчальному процесі при викладанні курсів “Електропровідні полімери”, “Синтез і властивості полімерів і композитів” та для постановки нових лабораторних робіт.

**Особистий внесок здобувача.** Основні результати дисертаційної роботи отримані автором особисто. Постановка завдань, вибір об'єктів і методів дослідження здійснювалися разом з науковим керівником проф. Аксіментьєвою О. І. при безпосередній участі дисертанта. Пошук, аналіз і систематизацію літературних даних, експериментальні роботи з вивчення умов синтезу і отримання зразків, дослідження структури та електропровідності проведено дисертантом самостійно. Вольтамперні характеристики зразків (дослідження газоадсорбційних властивостей) виміряно спільно з к. ф.-м. н., доц. Оленичем І. Б. на факультеті електроніки ЛНУ ім. І. Франка. Х-променеий дифракційний аналіз проведено разом з к. х. н., ст. досл. Демченком П. Ю. у міжфакультетській лабораторії структурних досліджень ЛНУ ім. І. Франка. Спектри катодолюмінесценції отримано разом з проф. Савчиним В. П. на факультеті електроніки ЛНУ ім. І. Франка. Оптичні спектри отримано разом з к. ф.-м. н., доц. Конопельник О. І. на фізичному факультеті ЛНУ ім. І. Франка. Спектри ЕПР записано в Інституті Фізики Польської АН, м. Варшава, в групі доктора С. Пехоти. Планування експериментальних досліджень, обговорення одержаних результатів та підготовку наукових публікацій виконано за участі всіх співавторів.

**Апробація матеріалів дисертації.** Основні результати роботи доповідались і обговорювались на: International Freik Conference “Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems” (Ivano-Frankivsk, 2011, 2015, 2019); PolishUkrainian Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Application (Kyiv, Ukraine, 2012; Zakopane, Poland, 2014; Lviv, Ukraine, 2016; Lublin, Poland, 2018); International Meeting “Clusters and Nanostructured Materials” (Uszgorod, 2015); International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (Lvi v, 2012); First Baltic School on Application of Neutron and Synchrotron Radiation in Solid State Physics and Material Science (Riga, Latvia, 2012); International Conference “Electronic processes in organic materials” (Lviv, 2013; Ternopil, 2016, Ivano-Frankivsk, 2018, Kamyanets-Podilskyi, 2020); International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (Lviv, 2013); International research and practice conference: “Nanotechnology and Nanomaterials” (Yaremche, 2014; Lviv, 2015, 2016, 2019; 2020, Chernivtsi, 2017); Українсько-польській науково-практичній конференції “Електроніка та інформаційні технології” (Чинадієво, 2014), International Scientific

and Technical Conference “Sensors electronics and microsystem technologies” (Odessa, 2018); Українській науковій конференції з фізики напівпровідників (Ужгород, 2018).

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано 10 статей, з них – 7 у виданнях, які включені до міжнародної наукометричної бази даних Scopus, 3 – у фахових виданнях України, 1 розділ монографії у закордонному видавництві, 27 тез і матеріалів конференцій, а також 6 статей і 7 патентів, які додатково відображають наукові положення дисертації.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, 5-ти розділів з викладом результатів теоретичних і експериментальних досліджень, висновків, списку використаних літературних джерел, що містить 248 найменувань. Матеріали викладено на 183 сторінках. Робота містить 11 таблиць та 88 рисунків.

## ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність та тематику дослідження, сформульовано мету та завдання. Зазначено зв'язок дисертаційної роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами кафедри фізичної та колоїдної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка. Наведено перелік методів досліджень. Охарактеризовано новизну та практичне значення отриманих результатів.

У **першому розділі** проведено огляд літературних відомостей про сучасний стан досліджень гібридних наноструктур на основі спряжених полімерів та неорганічних кластерів, а також їхнє застосування як чутливих елементів сенсорних пристроїв. Узагальнено класифікацію та методи одержання нанокластерів. Здійснено аналіз відомостей про наносистеми на основі кон'югованих полімерів та ферумвмісних сполук, а також силіцієвих нанокластерів. Узагальнено відомості про фулерени, карбонові нанотрубки та графени як компоненти гібридних наноструктур. Проаналізовано електронні властивості кон'югованих полімерних систем.

У **другому розділі** наведено фізико-хімічні характеристики основних вихідних речовин і матеріалів та описано методика експериментальних досліджень. Для отримання зразків полімерних нанокомпозитів використано методики полімеризаційного наповнення, в основі яких – окиснювальна полімеризація аміноарену за наявності у реакційному середовищі нанорозмірного наповнювача – багатостінних карбонових нанотрубок (КНТ), ферумвмісних нанокластерів або частинок  $\text{SiO}_2$ . Модифікацію поверхні полімер-магнітних капсул нанокристаллами  $\text{BaZrO}_3$  проводили адсорбційним методом. Для одержання полімерних і композитних плівок на поверхні оптично прозорих  $\text{SnO}_2$  електродів використовували методи електрохімічної полімеризації та хімічного осадження. Описано методи дослідження структури та властивостей синтезованих матеріалів: ІЧ-спектроскопія з перетворенням Фур'є, трансмісійна електронна мікроскопія, Х-променевиї порошоквиї дифракційний аналіз, енергодисперсійна дифракційна спектроскопія, скануюча електронна та атомно-силова мікроскопія, ЕПР-спектроскопія, УФ-видима оптична спектроскопія, циклічна вольтамперометрія, двоконтактний метод вимірювання питомого опору, фотолюмінесценція та катодолюмінесценція, вольтамперні характеристики, оптична мікроскопія. Товщини плівок визначали мікроінтерферометричним методом.

**Третій розділ** присвячений дослідженню умов синтезу, структури і властивостей композитів на основі кон'югованих полімерних матриць різного типу, а саме – поліаніліну (ПАН), поліортоанізидину (ПоА), поліортотолуїдину (ПоТ), поліамінотіазолу (ПАТ) та магнітних ферумвмісних сполук ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Встановлено, що введення ферумвмісної сполуки на стадії синтезу суттєво змінює кристалічну структуру полімерів. Характер впливу допанта у значній мірі залежить від типу полімерної матриці і може приводити як до утворення повністю аморфної гібридної структури (ПоА/ $\text{FeCl}_3$ ), так і до формування острівків кристалічної фази та навіть появи нової фази (ПАН/ $\text{FeCl}_3$ ).

Для X-променевої дифрактограми зразка ПоА характерне аморфне гало і декілька слабких, невиразних максимумів при  $2\theta = 5,6$  та  $24,5^\circ$ , що свідчить про утворення практично аморфної фази (рис. 1, а). Для ПоА/ $\text{FeCl}_3$  спостерігається підсилення інтенсивності другого піку та поява широкого аморфного гало при  $2\theta = 18\text{--}40^\circ$  (рис. 1, б). Середній розмір доменів когерентного розсіювання (середній лінійний розмір кристалітів) становить  $5,79 \text{ \AA}$ . Оскільки на дифрактограмах ПоА/ $\text{FeCl}_3$  відсутні максимуми, характерні для  $\text{FeCl}_3$ , а також зафіксована суттєва зміна форми дифракційного спектра, порівнюючи з нелегованим ПоА, можна стверджувати про формування гібридної структури.

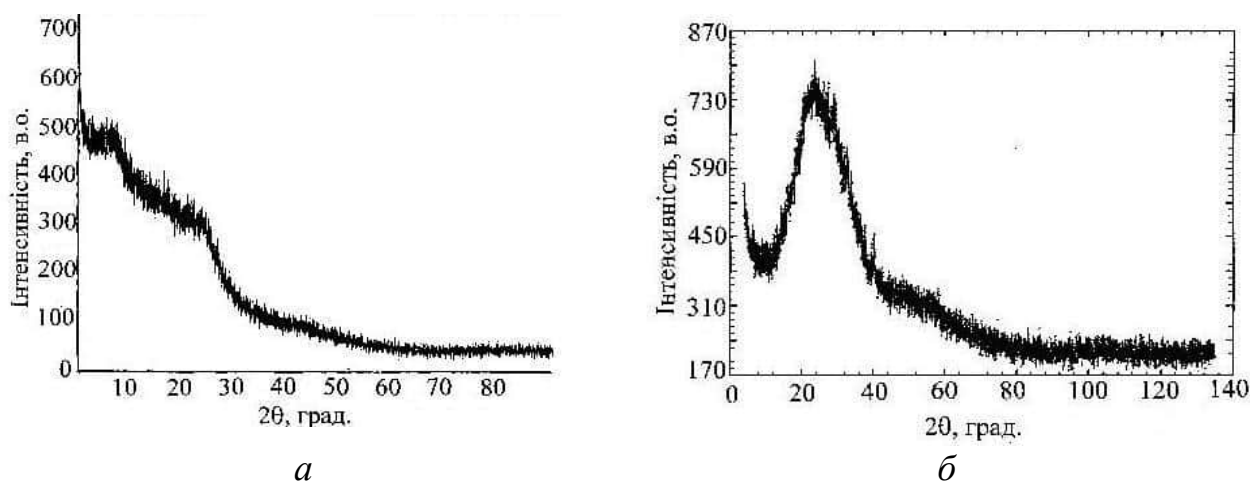


Рис. 1 – X-променеві дифрактограми: (а) ПоА, (б) ПоА/ $\text{FeCl}_3$

Перенесення заряду в спряжених полімерних системах відбувається за стрибковим механізмом через малопровідні аморфні прошарки, що створюють певний енергетичний бар'єр, мірою якого є енергія активації перенесення заряду  $E_a$ . Кон'юговані поліарени, леговані  $\text{FeCl}_3$ , як типові органічні напівпровідники, виявляють зменшення питомого опору зі зростанням температури. За лінійною ділянкою залежності  $\lg(R/R_0)$  від  $1/T$  в інтервалі  $T = 294\text{--}404 \text{ K}$  розраховано значення енергії активації провідності яке залежно від типу допанта і спряженого поліарену знаходиться в межах  $E_a = 0,27\text{--}0,80 \text{ eV}$ .

Спектри оптичного поглинання поліаміноаренів є типовими для спряжених систем, що містять як сильно локалізовані, так і делокалізовані носії заряду. При дії ферумвмісних допантів відбуваються зміни положення максимумів оптичного поглинання і, відповідно, забарвлення плівок. Модифікація електронних властивостей спряжених поліаміноаренів під впливом ферумвмісних допантів

здійснюється як внаслідок акцепторного легування, так і утворення комплексів з перенесенням заряду.

Спектри ЕПР поліаренів в інтервалі  $T = 4.2\text{--}300\text{ К}$  дають стійкий в часі ЕПР-сигнал вже за кімнатної температури. На спектрах ЕПР ПАТ простежується широка асиметрична лінія – синглет без тонкої структури з  $g_1 = 2,010 \pm 0,001$ . В спектрах ЕПР комплексів ПАТ/ $\text{Fe}^{3+}$  та ПоА/ $\text{Fe}^{3+}$  за  $T < 78\text{ К}$  виникає друга резонансна лінія, відмінна від лінії полімерної матриці, з ефективним значенням  $g_2 = 4,09 \pm 0,02$ , властива йонам  $\text{Fe}^{3+}$  (рис. 2, а).

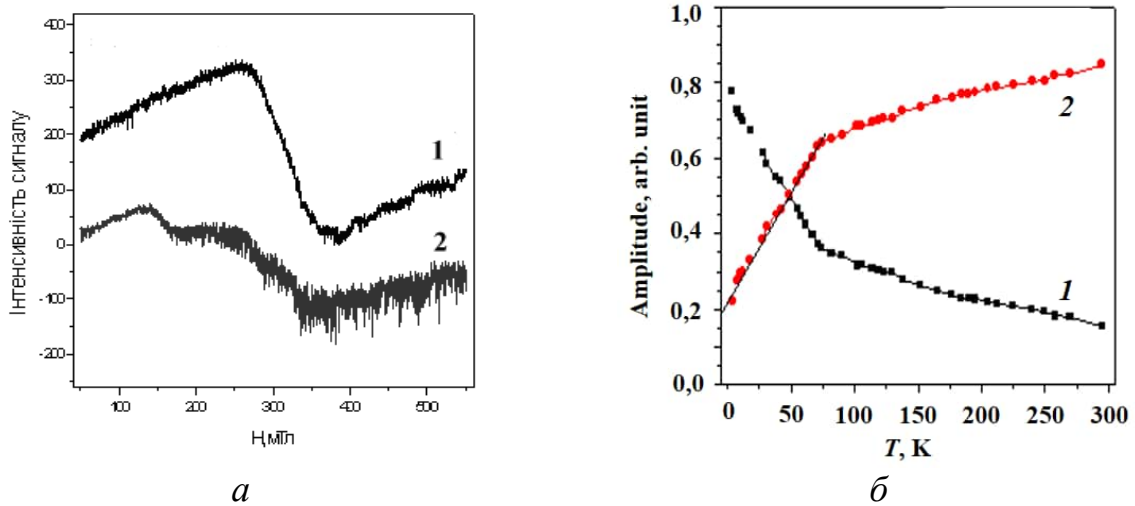


Рис. 2 – ЕПР спектри: (а) ПАТ/ $\text{FeCl}_3$  при 1 – 295 К, 2 – 77 К; (б) Температурна трансформація інтенсивностей ліній 1 і 2 спектра ЕПР іонів феруму в ПоА

Зі зниженням температури інтенсивність першої лінії не змінюється (ПАТ) або зменшується (ПоА), тоді як другої – зростає (рис. 2, б), тобто відбувається перерозподіл інтенсивності поглинання ліній. При цьому іон  $\text{Fe}^{3+}$  діє як парамагнітний зонд, оскільки виявляє власну, відмінну від полімерної матриці, температурну поведінку. Чутливість ЕПР сигналу до найменших кількостей парамагнітних частинок може бути використана для дослідження полімерних та біоорганічних нанооб'єктів.

Можливість використання квантових точок як флуоресцентних зондів для маркування конкретних біомолекул зумовлює перспективи застосування нових типів наносистем на їхній основі для візуалізації з високою роздільною здатністю клітин і тканин *in vitro* та *in vivo*. Саме тому у роботі вивчено умови одержання, структуру, випромінювальні і електричні властивості полімер-магнітних композитів на основі нанодисперсного магнетиту, інкапсульованого полімерними оболонками, і модифікованого люмінесцентними нанокристаллами барій цирконату та електропровідними включеннями.

Виявлено, що більшість досліджених полімерів несуттєво впливають на характер випромінювання нанокластерів  $\text{BaZrO}_3$  ( $d = \sim 22,6\text{ нм}$ ); положення максимуму катодолюмінесценції (КЛ)  $E = 2,83 \pm 0,02\text{ еВ}$  і форма лінії змінюються мало (рис. 3, а). Водночас впровадження нанокристалів у полістиренову (ПС) матрицю спричиняє появу нових смуг випромінювання при  $E = 1,9; 2,15; 2,45\text{ еВ}$  та високоенергетичної смуги при  $E = 4\text{ еВ}$  (рис. 3, б).

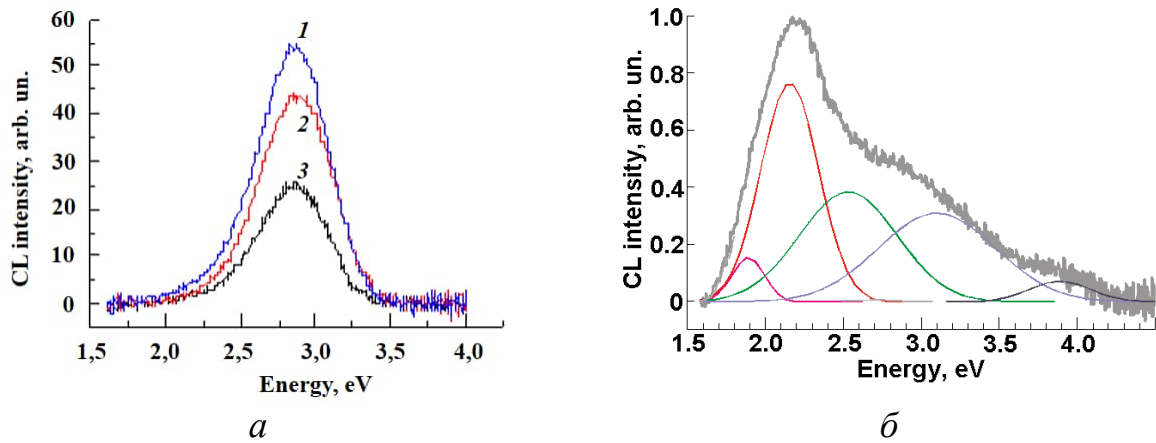


Рис. 3 – Спектри КЛ: (а) ПФА/ $\text{BaZrO}_3$  за вмісту  $\text{BaZrO}_3$ , %: 1 – 100, 2 – 90, 3 – 80; (б) композитів ПС/ $\text{BaZrO}_3$ , вміст  $\text{BaZrO}_3$  10 %

XRD дослідженнями (рис. 4, а) встановлено, що модифікація КЛ спектру в композитах, ймовірно, викликана змінами субструктури нанокристалів під дією ПС – зменшенням параметра ґратки  $a$  від 4,19083(6) Å до 4,1879(2) Å у композиті зумовленого, за даними ІЧ спектроскопії (рис. 4, б), взаємодією залишкових R'R''C=O груп з наночастинками  $\text{BaZrO}_3$ .

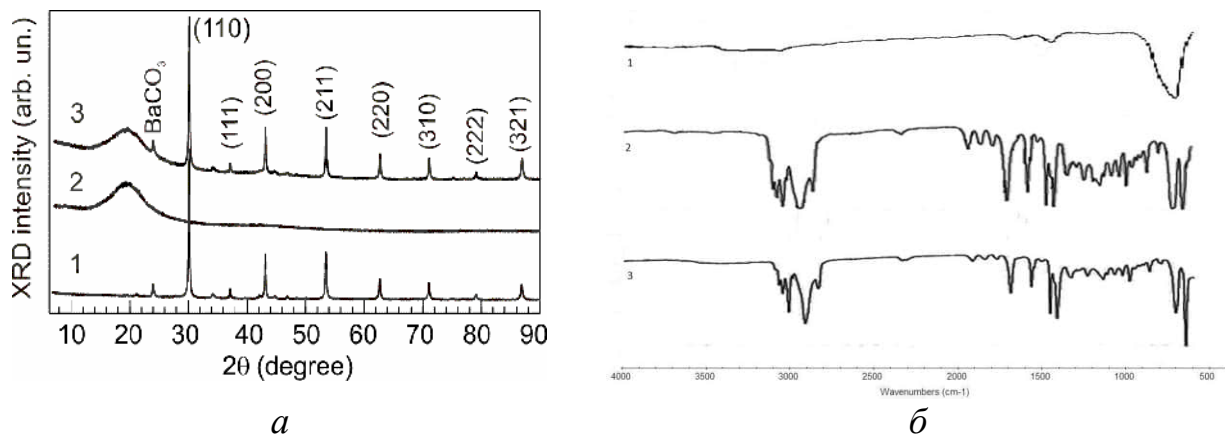


Рис. 4 – (а) Дифрактограми: 1 –  $\text{BaZrO}_3$ , 2 – ПС, 3 – ПС/ $\text{BaZrO}_3$ , вміст  $\text{BaZrO}_3$  20%; (б) ІЧ- спектри: 1 –  $\text{BaZrO}_3$ , 2 – ПС, 3 – ПС/ $\text{BaZrO}_3$ , вміст  $\text{BaZrO}_3$  10%

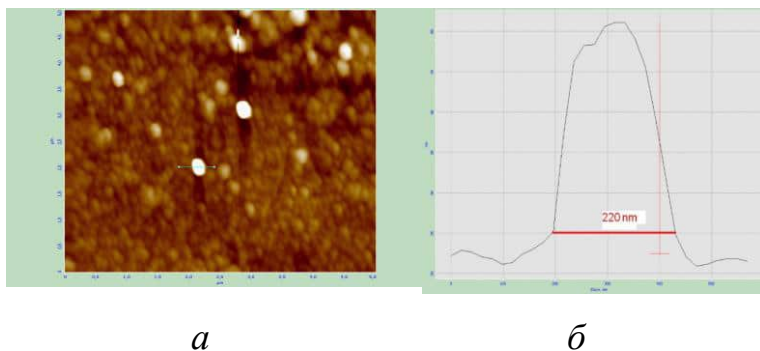


Рис. 5 – (а) АСМ зображення і (б) гістограма розподілу за розмірами частинок композитів  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /кополімер

Під час суспензійної полімеризації стирену (або Ст-БА) за наявності кластерів магнетиту формуються інкапсульовані полімером гранули сферичної форми  $d = 200\text{--}320$  нм (рис. 5). Модифікація поверхні гранул здійснена адсорбцією  $\text{BaZrO}_3$  з дисперсії, стабілізованої ТСК. EDAX аналізом поверхні доведено впровадження люмінесцентних міток у полістиренову оболонку.

З метою надання гібридним композитам електропровідних функцій здійснено додаткову модифікацію поверхні нанокapsул оболонками поліаніліну. Встановлено, що така модифікація приводить до суттєвого зменшення питомого опору зразків: від  $\rho_{293} = 4 \times 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{м}$  у випадку немодифікованих нанокapsул, до  $\rho_{293} = 18.2 \pm 0.5 \text{ Ом} \cdot \text{м}$  для модифікованих. Дослідження випромінювальних властивостей композитів, отриманих після обробки поверхні нанокapsул ПАН, виявили повне збереження їхньої здатності до люмінесценції (рис. 6).

Запропонований метод модифікації може бути використаний для створення матеріалів з магнітною, люмінесцентною та провідною функціями для розробки нових діагностичних методів у біології та медицині.

У **четвертому розділі** вивчено вплив карбонових нанокластерів різної будови ( $C_{60}$ , КНТ, ГО, вГО) на структуру, електричні і оптичні властивості гібридних композитів. З допомогою оптичної спектроскопії показано, що легування ПФА  $C_{60}$ , приводить до збільшення поглинання в усьому видимому діапазоні спектра, перерозподілу інтенсивності смуг та появи нової смуги (460–490 нм), що може свідчити про утворення додаткових носіїв заряду (рис. 7, а). Для ЕПР-спектру ПФА характерна лише одна смуга з  $g = \sim 2,00$ . За температур 4.2–80 К для ПФА/ $C_{60}$  простежуються дві лінії при  $g_1 = 2,0023$  і  $g_2 = 1,9910$  (рис. 7, б). Форма ЕПР-спектру ПФА/ $C_{60}$  – характерна для комплексів з розділеним зарядом між провідними полімерами та фулеренами.

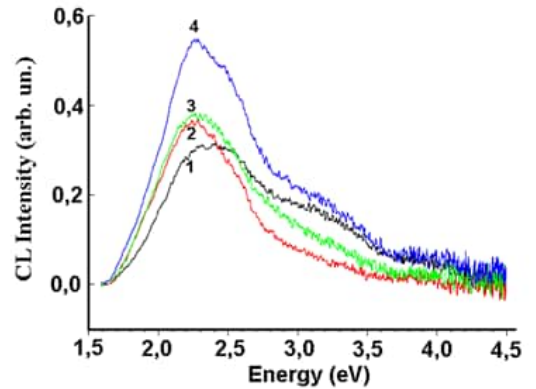
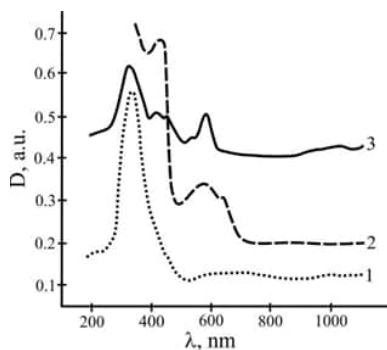
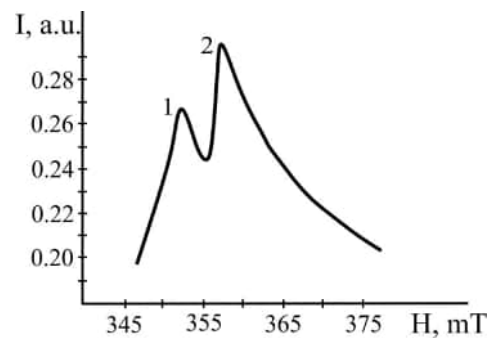


Рис. 6 – Спектри КЛ  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПС}/\text{BaZrO}_3/\text{ПАН}$  за вмісту  $\text{BaZrO}_3$ : 1 – 1 %, 2 – 5 %, 3 – 10 %, 4 – 20 %



а



б

Рис. 7 – (а) Спектри поглинання: 1 – ПФА, 2 – фулерену, 3 – ПФА/ $C_{60}$  на поверхні  $\text{SnO}_2$ ; (б) ЕПР-спектр ПФА/ $C_{60}$  при  $T = 6,6 \text{ К}$ . Смуга 1 відповідає частинці  $[\text{ПФА}]^{\bullet+}$ , смуга 2 – аніон-радикалу  $[\text{C}_{60}]^{\bullet-}$

За температурною залежністю опору (рис. 8, а) в системах електропровідний полімер/КНТ визначено параметри перенесення заряду. Інкorporація КНТ, що діють як провідна домішка, у концентрації близькій до порогу перколяції зумовлює збільшення провідності полімерних нанокomпозитів у 4,4–9,5 разів завдяки структурному упорядкуванню полімерних ланцюгів під дією КНТ (рис. 8, б).

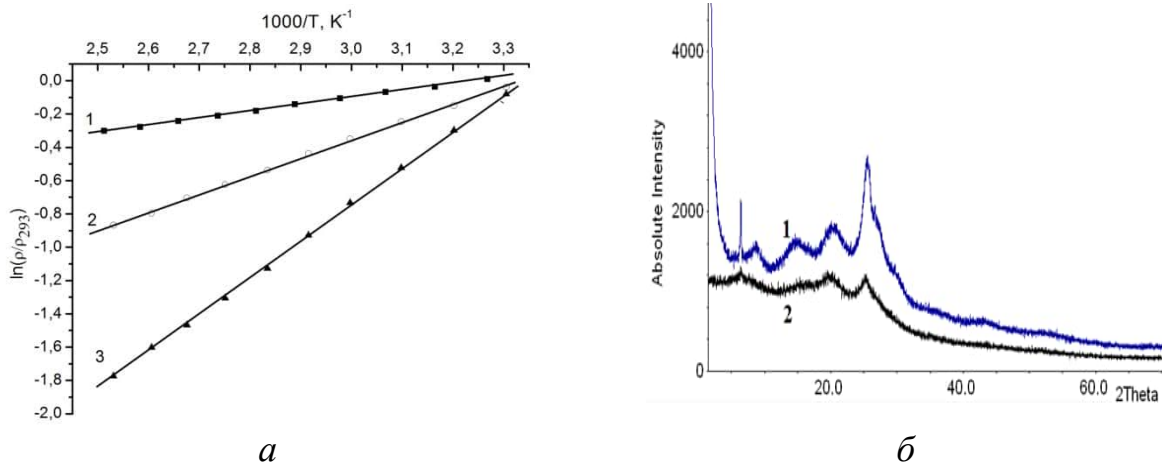


Рис. 8 – (а) Температурна залежність опору: 1 – ПАн, 2 – ПАн/КНТ (0,13 %), 3 – ПАн/КНТ (0,64 %); (б) Х-променеві дифрактограми: 1 – ПАн/КНТ, 2 – ПАн

Вивчено вплив модифікації шарів поруватого кремнію (ПК) графен оксидом та відновленим графен оксидом на електричні і фотолюмінесцентні властивості ПК.

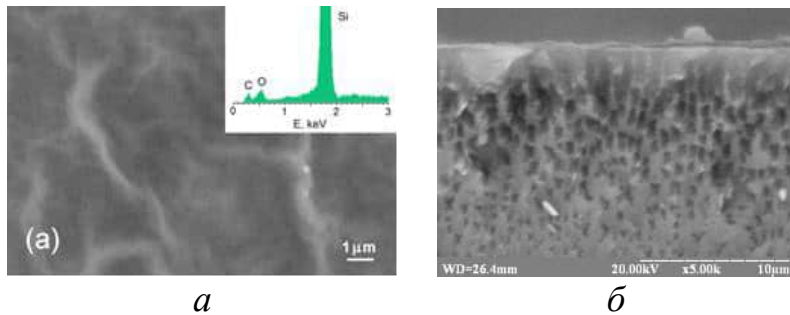


Рис. 9 – СЕМ зображення (а) поверхні та (б) поперечного перерізу ПК/вГО

Аналіз поверхні структур ПК/ГО та ПК/вГО з допомогою СЕМ виявив, що ГО формує на поверхні суцільну плівку (рис. 9, а). Поперечний переріз свідчить про утворення вузьких пор ПК, орієнтованих перпендикулярно до поверхні кремнію. Формування мікропор сприяє проникненню кластерів

ГО та вГО у поруватий шар, що підтверджено Х-променевим мікроаналізом і АСМ поверхні гібридних структур. Порівняльний аналіз ІЧ-ФП спектрів доводить пасивацію поверхні ПК. Спектри поглинання і пропускання в УФ-видимому діапазоні на скляній підкладці вказують на часткову агрегацію нанопластин вГО. Спостерігається зменшення поглинання плівки вГО, порівнюючи з ГО, у ближній УФ і синій частині спектрального діапазону, що відповідає  $n \rightarrow \pi^*$  переходу карбонільних груп ГО і свідчить про відновлення графен оксиду. Такі плівки мають високу оптичну пропускаючу здатність у видимій ділянці спектра, що дає змогу використовувати їх як захисні покриття оптично прозорого електрода. До того ж, нанесені плівки ГО є достатньо прозорими для збудження фотолюмінесценції. Можливою причиною спектрального зсуву максимуму люмінесценції є взаємодія плівки графен оксиду з центрами випромінюючої рекомбінації в нанокристалах ПК.

Досліджено вплив електричного поля на оптичні властивості полі-3,4-етилендіокситіофену, легованого графен оксидом з метою посилення контрастності електрохромних змін, та визначено параметри перенесення заряду.

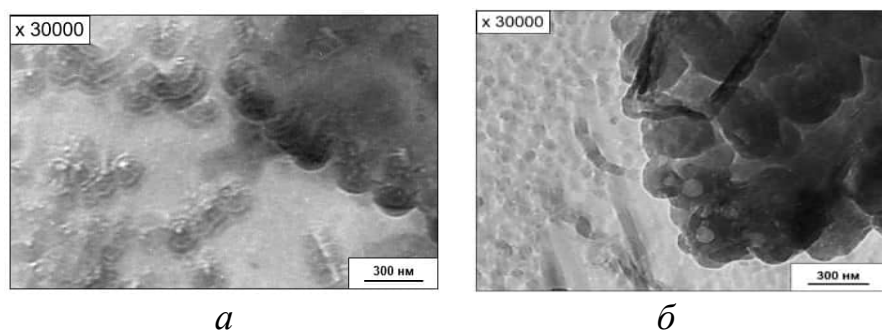


Рис. 10 – ТЕМ зображення (а) ПЕДОТ,  
(б) ПЕДОТ/ГО

Знайдено (рис. 10), що модифікація ПЕДОТ наночастинками ГО спричиняє збільшення розмірів глобул від 80–90 до 200–250 нм та утворення композитної структури полімеру з графеновими пластинками. Розраховано ефективні коефіцієнти дифузії в електрохромних

плівках ПЕДОТ:  $D_{ef} = (7,82 \pm 0,07) * 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$  та ПЕДОТ/ГО  $D_{ef} = (9,48 \pm 0,07) * 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ ), чим доведено покращення їхньої швидкодії внаслідок легування полі-3,4-етилендіокситіофену графен оксидом.

Спектроелектрохімічними дослідженнями встановлено зв'язок електродного потенціалу та оптичної густини функціональних плівок для різної довжини хвилі видимого світла ( $\lambda = 700 \text{ нм}$  і  $500 \text{ нм}$ ). Показано, що найбільша зміна оптичної густини спостерігається на анодній частині ЦВА, і при наближенні до потенціалу окиснення відбувається зміна забарвлення полімерної плівки. Після зняття поляризації оптична густина ПЕДОТ/ГО і колір плівки майже не змінюються, що доводить здатність гібридної структури до оптичної пам'яті.

У п'ятому розділі досліджено сенсорні властивості гібридних структур на основі провідних полімерів та неорганічних наночастинок до дії газів різної природи. Згідно з даними ІЧ-спектроскопії для зразків композитів поліаніліну з модифікованими кремнеземом простежуються смуги поглинання, властиві легованій формі ПАН. Піки при  $\sim 1100 \text{ см}^{-1}$  характерні для коливань Si–O, що доводить інкорпорацію наночастинок кремнеземів у матрицю ПАН. Вимірювання питомого опору отриманих композитів за кімнатної температури показало, що при вмісті  $\text{SiO}_2$  в межах 0,8–2,4 мас. % відбувається зменшення опору композиту, порівнюючи з ПАН, а при 3,2–4 мас. % – деяке його зростання. За концентрацій  $\text{SiO}_2$  понад 4 % простежується різке збільшення опору. Введення наночастинок модифікованих кремнеземів (сполуками титану – ТАС-7 та фосфору – Р-2.1) у полімерну матрицю забезпечує стабільність опору композитів в умовах дії вологи.

При дослідженні впливу газів різної природи на оптичні спектри хімічно осаджених плівок ПоТ на поверхні  $\text{SnO}_2$  виявлений відмінний характер газохромного ефекту для основних та кислотних газів. При дії аміаку встановлений значний,  $\Delta\lambda = 250\text{--}270 \text{ нм}$ , зсув максимуму оптичного поглинання в бік менших довжин хвиль та не менш суттєвий,  $\Delta\lambda = 210 \text{ нм}$ , зсув максимуму поглинання у бік більших довжин хвиль при дії  $\text{HCl}$ . При цьому інтенсивність поглинання у всьому дослідженому діапазоні залежить від часу контакту газу з сенсорним середовищем. Такий ефект можна використати для селективного розпізнавання газів різної природи.

Показано, що модифікація ПЕДОТ наночастинками ГО зумовлює зростання сенсорної чутливості полімерних плівок (у 10 разів) до дії нітроген (IV) оксиду (рис. 11, а). Водночас випари толуену практично не впливають на характер

оптичного поглинання гібридної плівки ПЕДОТ/ГО. При дії парів ДМФА простежуються суттєві зміни (рис. 11, б), зокрема, зростання інтенсивності смуги  $\pi$ - $\pi^*$  переходу при  $\lambda = 490$ – $500$  нм.

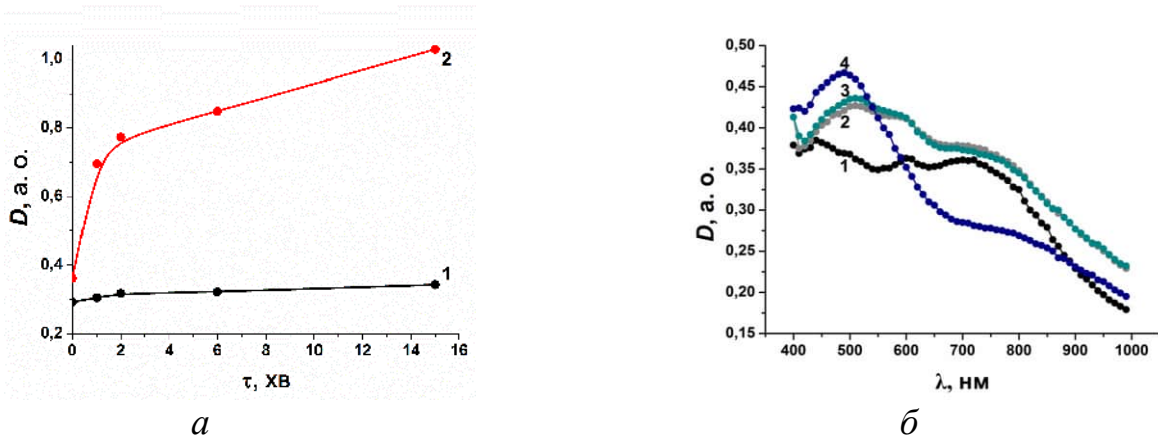


Рис. 11 – (а) Залежність оптичної густини від часу дії  $\text{NO}_2$ : 1 – ПЕДОТ та 2 – ПЕДОТ/ГО,  $\lambda = 700$  нм; (б) Спектри оптичного поглинання: 1 – ПЕДОТ/ГО після дії ДМФА упродовж 2 – 1 хв, 3 – 2 хв, 4 – 15 хв

Створено гнучкі сенсорні елементи на основі полі-3,4-етилендіокситіофену з нанокристаллами поруватого кремнію та карбоновими нанотрубками. Виявлено, що збільшення концентрації водяної пари в атмосфері зумовлює зростання опору плівок ПЕДОТ і ПЕДОТ/КНТ удвічі в режимі постійного струму та монотонного зменшення ємності в режимі змінного струму. Натомість у разі ПЕДОТ/ПК/КНТ збільшення відносної вологості приводить до зменшення електричного опору у понад 5 разів та збільшення ємності сенсорних елементів. Взаємодія з парою води має характер фізичної адсорбції і є зворотним безактиваційним процесом, про що свідчить відновлення початкових значень електропровідності та ємності гібридних плівок після відкачування водяної пари з експериментальної камери. Аналіз часових залежностей чутливих елементів показує, що сенсори на основі ПЕДОТ/ПК/КНТ працюють швидше. Час відгуку становить близько 30 с і є достатньо малим для мікроелектронних сенсорів вологості.

Адсорбція молекул аміаку впливає на електричні характеристики плівкових сенсорних елементів подібно до адсорбції молекул води. Збільшення концентрації  $\text{NH}_3$  у вимірювальній камері приводить до зростання опору плівок ПЕДОТ і ПЕДОТ/КНТ та зменшення опору ПЕДОТ/ПК/КНТ. До того ж, чутливість досліджених сенсорних елементів на основі ПЕДОТ до молекул  $\text{NH}_3$  у 2–4 рази більша, порівнюючи з чутливістю до водяної пари. Плівки майже повністю відновлюють початкові значення електричних параметрів у разі, коли концентрація молекул  $\text{NH}_3$  не перевищує 10 %, що створює перспективи для розробки реверсивних газових сенсорів на їхній основі.

## ВИСНОВКИ

1. Встановлено особливості процесу формування, структури та властивостей гібридних наносистем на основі поліаренів різної будови та їхніх композитів з оксидними, карбоновими і силіцієвими кластерами. В отриманих композитах виявлено нові фізичні і фізико-хімічні властивості, зумовлені структурними перетвореннями та взаємодією компонентів у гібридних наносистемах.
2. Вперше запропоновано і реалізовано метод поверхневої модифікації полістирен-магнітних нанокapsул люмінесцентними нанокристаллами  $\text{BaZrO}_3$  і поліаніліном як електропровідним субстратом. Доведено, що зміна енергетичних характеристик випромінювання  $\text{BaZrO}_3$  відбувається внаслідок взаємодії нанокристалів з матрицею полістирену.
3. У наносистемах на основі спряжених полімерів, легованих ферумвмісними сполуками, суттєво змінюється структура полімерів, що може приводити як до утворення повністю аморфної гібридної структури, так і нової кристалічної фази. Методом ЕПР встановлено, що легуючий парамагнітний йон виявляє власну, відмінну від полімерної матриці, температурну поведінку.
4. Досліджено вплив карбонових нанокластерів різної будови ( $\text{C}_{60}$ , КНТ, ГО, вГО) на структуру, електричні і оптичні властивості гібридних композитів. Показано, що фулерен може виступати активним акцептором електронів і діє як допант, що збільшує концентрацію вільних носіїв в структурах ПФА/ $\text{C}_{60}$ . Інкorporація КНТ у концентрації близькій до порогу перколяції спричиняє структурне упорядкування полімерних ланцюгів та збільшення провідності нанокomпозитів у 4,4–9,5 разів. Модифікація поверхні поруватого кремнію графен оксидом та відновленим ГО зумовлює зміну спектрів фотолюмінесценції та електричних властивостей ПК.
5. Розраховано параметри перенесення заряду в електрохромних плівках ПЕДОТ/ГО та доведено покращення їхньої швидкодії внаслідок легування графен оксидом. Описано зв'язок потенціалу електрода та оптичної густини функціональних плівок при різній довжині хвилі видимого світла. Модифікація ПЕДОТ графен оксидом, за даними електронної мікроскопії, приводить до збільшення розміру структурних елементів від 80 до 200 нм і значно покращує (у 10 разів) сенсорні властивості плівок до дії нітроген (IV) оксиду.
6. Вперше встановлено, що введення 1–4% нанокластерів модифікованого  $\text{SiO}_2$  зумовлює підвищення електропровідності поліаніліну та забезпечує стабілізацію його властивостей до дії вологи, а також чутливість до дії парів хлороводню. Характер оптичних змін в плівках поліортотолуїдину залежить від кислотно-основних властивостей газів, що детектуються.
7. Створено гнучкі сенсорні елементи на основі полі-3,4-етилендіокситіофену з нанокристаллами поруватого кремнію та КНТ, виявлено значні зміни їхніх електричних властивостей під впливом водяної пари та аміаку за кімнатної температури. Запропоновано шляхи використання тонких плівок гібридних структур на основі провідних полімерів, модифікованих карбоновими та силіцієвими нанокластерами, як чутливих елементів в резистивних та оптичних сенсорних пристроях.

## ПУБЛІКАЦІЇ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ

### *Наукові праці, в яких опубліковані основні результати дисертації:*

1. Aksimentyeva O. I. Modification of polymer-magnetic nanoparticles by luminescent and conducting substances / O. I. Aksimentyeva, V. P. Savchyn, V. P. Dyakonov, S. Piechota, **Yu. Yu. Horbenko**, I. Ye. Orainych, P. Yu. Demchenko, A. Popov, H. Szymczak // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2014. – Vol. 590. – P. 35–42. doi: 10.1080/15421406.2013.873646. (*Особистий внесок дисертанта: встановлено умови одержання та досліджено структуру і температурні залежності опору гібридних композитів  $Fe_3O_4$ /ПС/BaZrO<sub>3</sub>/ПАН*)
2. Olenych I. B. Sensory properties of hybrid composites based on poly(3,4-ethylenedioxythiophene) – porous silicon – carbon nanotubes / I. B. Olenych, O. I. Aksimentyeva, L. S. Monastyrskii, **Yu. Yu. Horbenko**, L. I. Yarytska // Nanoscale Res. Lett. – 2015. – 10:187. doi: 10.1186/s11671-015-0896-1. (*Особистий внесок дисертанта: виготовлено гнучкі плівкові сенсорні елементи на основі ПЕДОТ/ПК/КНТ, проаналізовано сенсорні властивості композиту*)
3. Savchyn V. P. Cathodoluminescence characterization of polystyrene-BaZrO<sub>3</sub> hybrid composites / V. P. Savchyn, A. I. Popov, O. I. Aksimentyeva, H. Klym, **Yu. Yu. Horbenko**, V. Serga, A. Moskina, I. Karbovnyk // Low Temp. Phys. – 2016. – Vol. 42, Iss. 7. – P. 597–600. – doi:10.1063/1.4959020. (*Особистий внесок дисертанта: досліджено вплив матриці ПС на люмінесцентні властивості нанота мікрочастини BaZrO<sub>3</sub>*)
4. Olenych I. B. Effect of graphene oxide on the properties of porous silicon / I. B. Olenych, O. I. Aksimentyeva, L. S. Monastyrskii, **Yu. Yu. Horbenko**, M. V. Partyka, A. P. Luchechko, L. I. Yarytska // Nanoscale Res. Lett. – 2016. – Vol. 11, Iss. 1. – P. 1–7. doi: 10.1186/s11671-016-1264-5. (*Особистий внесок дисертанта: вивчено оптичні та електричні характеристики гібридних структур ПК/ГО*)
5. Konopelnyk O. I. Temperature dependence of conductivity in conjugated polymers doped by carbon nanotubes / O. I. Konopelnyk, O. I. Aksimentyeva, **Yu. Yu. Horbenko** // J. Nano- Electron. Phys. – 2017. – Vol. 9, Iss. 5. – 05011. doi: 10.21272/jnep.9(5).05011. (*Особистий внесок дисертанта: досліджено температурні залежності провідності та розраховано параметри перенесення заряду ПАН/КНТ та ПЕДОТ/КНТ*)
6. Olenych I. B. Electrical and photoelectrical properties of reduced graphene oxide – porous silicon nanostructures / I. B. Olenych, O. I. Aksimentyeva, L. S. Monastyrskii, **Yu. Yu. Horbenko**, M. V. Partyka // Nanoscale Res. Lett. – 2017. – Vol. 12, Iss. 1. – 272. doi:10.1186/s11671-017-2043-7. (*Особистий внесок дисертанта: досліджено електричні характеристики гібридних структур ПК/вГО*).
7. Olenych I. Flexible humidity sensor based on PEDOT films / I. Olenych, O. Aksimentyeva, **Yu. Horbenko**, B. Tsizh // 2nd International Conference on Information and Telecommunication Technologies and Radio Electronics, UkrMiCo. – 2017. – Proceedings. – doi: 10.1109/UkrMiCo.2017.8095388. (*Особистий внесок дисертанта: виготовлено гнучкі сенсорні елементи на основі ПЕДОТ/КНТ*)
8. **Горбенко Ю.** Структура і фізико-хімічні властивості полі-орто-анізидину, легованого ферум (Ш) хлоридом / Ю. Горбенко, О. Аксіментьєва // Вісник ЛНУ.

- Сер. хім. – 2013. – Вип. 54. – Ч. 2. – С. 353–357. (*Особистий внесок дисертанта: вивчено вплив легування  $FeCl_3$  на спектри оптичного поглинання і провідність ПоА*)
9. Aksimentyeva O. Effect of polymer matrix on the structure and luminescence properties of barium zirconate nanocrystals / O. Aksimentyeva, V. Savchyn, I. Opaynych, P. Demchenko, **Yu. Horbenko**, V. Pankratov, A. I. Popov. // Chemistry of Metals & Alloys. – 2013. – Vol. 6. – P. 72–76. (*Особистий внесок дисертанта: досліджено вплив полімерних матриць ПФА, ПЕДОТ, ПВС, ПС на структуру та люмінесцентні властивості  $BaZrO_3$* )
  10. **Горбенко Ю.** Електронний парамагнітний резонанс комплексів поліамінотіазолу, легуваного ферум (III) хлоридом / Ю. Горбенко, О. Аксіментьєва // Вісник ЛНУ. Сер. хім. – 2015. – Вип. 56. – Ч. 2. – С. 334–338. (*Особистий внесок дисертанта: досліджено температурну динаміку магнітного центра в комплексах ПАТ/ $FeCl_3$* )
  11. Aksimentyeva O. I. Chapter 13. Hybrid nanosystems based on conjugated polyaminoarenes doped by ferrum-containing compounds / O. I. Aksimentyeva, **Yu. Yu. Horbenko**, O. I. Konopelnyk, eds.: O. V. Reshetnyak, G. E. Zaikov // Computational and Experimental Analysis of Functional Materials. – Toronto: Apple Academic Press, 2017. – P. 473–496. – ISBN: 978-1-771883-42-9. (*Особистий внесок дисертанта: досліджено вплив легування  $FeCl_3$  на спектри оптичного поглинання та провідність ПоА і ПоТ*)
- Наукові праці, які з асвідчують апробацію матеріалів дисертації:**
1. **Horbenko Yu. Yu.** Charge transport in the nanosystems based on conducting polymers / Yu. Yu Horbenko, O. I. Konopelnyk, O. I. Aksimentyeva // XIII Int. Conf. “Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems”, 16-21 May, 2011, Ivano-Frankivsk. – Vol. 2. – P. 125. (*заочна участь*)
  2. Aksimentyeva O. I. Hybrid polymer-magnetic nanocomposites with conductive and luminescent functions / O. I. Aksimentyeva, V. P. Savchyn, I. Ye. Opaynych, V. P. Dyakonov, S. Piechota, **Yu. Yu. Horbenko**, A. Popov. // 13th Polish-Ukrainian Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Application: 11-14 September 2012. – Kiev, Ukraine. – Book of Abstracts. – P. 1. (*заочна участь*)
  3. Aksimentyeva O. I. Luminescent properties and structure of the hybrid composites based on  $BaZrO_3$  nanocrystals in the polymer matrix / O. I. Aksimentyeva, V. P. Savchyn, P. Yu. Demchenko, I. Ye. Opaynych, **Yu. Yu. Horbenko**, A. Popov // The XVIII<sup>th</sup> International Seminar on Physics and Chemistry of Solids. – 13-15 September 2012. – Lviv, Ukraine. – Book of Abstracts. – P. 91. (*стендова доповідь*)
  4. Popov A. I. Cathodoluminescence characterization of polystyrene –  $BaZrO_3$  hybrid composites / A. I. Popov, V. Savchyn, O. Aksimentyeva, **Yu. Horbenko**, P. Savchyn, V. Pankratov // “BSANS – 2012”. – October 1-4, 2012. – Riga, Latvia. – P. 52. (*заочна участь*)
  5. Aksimentyeva O. I. Surface modification of polymer-magnetic nanoparticles by luminescent and conducting substances / O. I. Aksimentyeva, V. P. Savchyn, V. P. Dyakonov, S. Piechota, **Yu. Yu. Horbenko**, I. Ye. Opaynych, P. Yu. Demchenko,

- A. Popov, H. Szymczak // 9-th International Conference “Electronic processes in organic materials”. – 20-24 May 2013. – Lviv, Ukraine. – P. 95–96. (*стендова доповідь*)
6. Aksimentyeva O. Effect of polymer matrix on the structure and luminescence of barium zirconate nanocrystals / O. Aksimentyeva, V. Savchyn, I. Opraynych, P. Demchenko, **Yu. Horbenko**, A. Popov and V. Pankratov. // XII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds. – Lviv, Ukraine, September 22-26, 2013. – Coll. Abstracts. – P. 168. (*стендова доповідь*)
  7. Konopelnyk O. I. Parameters of charge transport in the nanosystems based on conducting polymers and carbon nanotubes / O. I. Konopelnyk, O. I. Aksimentyeva, **Yu. Yu. Horbenko**, I. V. Lytvyn // International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2014): 23-30 August 2014, Yaremche – Lviv, Ukraine: Book of abstracts. – Lviv, 2014. – P. 193. (*стендова доповідь*)
  8. Olenych I. B. Composite sensory elements based on poly-3,4-ethylenedioxythiophene doped by carbon and silicon nanoparticles / I. B. Olenych, O. I. Aksimentyeva, L. S. Monastyrskii, **Yu. Yu. Horbenko**, L. I. Yarytska // International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2014): 23-30 August 2014, Yaremche-Lviv, Ukraine: Book of abstracts. – Lviv, 2014. – P. 245. (*стендова доповідь*)
  9. **Horbenko Yu. Yu.** Sensor properties of hybrid structures based on poly-3,4-ethylenedioxythiophene doped by carbon or silicon nanoclusters / Yu. Yu. Horbenko, I. B. Olenych, O. I. Aksimentyeva, Ya. S. Rymarchuk // XIV Polish-Ukrainian Symposium Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological applications and 1<sup>st</sup> NanoBioMat Conference. – September 9-13, 2014. – Zakopane, Poland. – P. 43. (*стендова доповідь*)
  10. Aksimentyeva O. I. Hybrid nanostructures with magnetic, luminescent and conductive functions for biomedical applications / O. I. Aksimentyeva, **Yu. Yu. Horbenko**, I. I. Soronovych, V. P. Dyakonov // XV International conference “Physics and technology of thin films and nanosystems”: Proceedings. Ivano-Frankivsk, Ukraine, 11-16 May 2015. – Ivano-Frankivsk, 2015. – P. 7. (*стендова доповідь*)
  11. Horbenko Yu. Yu. Luminescent properties of BaZrO<sub>3</sub> nanocrystals embedded in the polymer matrices / **Yu. Yu. Horbenko**, O. I. Aksimentyeva, V. P. Savchyn, P. Yu. Demchenko // International research and practice conference: “Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2015)”: Abstract book. Lviv, Ukraine, 26-29 August 2015. – Lviv, 2015. – P. 76. (*стендова доповідь*)
  12. Olenych I. B. Effect of graphene oxide on the properties of porous silicon / I. B. Olenych, O. I. Aksimentyeva, L. S. Monastyrskii, **Yu. Yu. Horbenko**, M. V. Partyka, L. I. Yarytska // International research and practice conference: “Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2015)”: Abstract book. Lviv, Ukraine, 26-29 August 2015. – Lviv, 2015. – P. 164. (*стендова доповідь*)
  13. Savytsky N. Dynamics of paramagnetic centers in polyorthotoluidine doped by ferric nanoclusters / N. Savytsky, O. I. Aksimentyeva, O. I. Konopel’nyk, V. P. Dyakonov, **Yu. Yu. Horbenko**, V. A. Shapovalov // IV International Meeting “Clusters and Nanostructured Materials”: Abstracts. Uzgorod, Ukraine, 12-16 October, 2015. – Uzgorod, 2015. – P. 54. (*заочна участь*)

14. Оленич І. Електричні властивості композитів полі-3,4-етилєндіоксїтіофєн – вуглецевї нанотрубки / І. Оленич, О. Аксїментьєва, І. Карбовник, Ю. Оленич, **Ю. Горбенко** // VI Українськo-польськa науковo-практичнa конференцїя “Електронїкa та інформaцїйнї технологїї” : матерїали конф. Львїв-Чинадїєво, Українa, 28-31 серпня 2014. – Чинадїєво, 2014. – С. 163–164. (*заочнa учaсть*)
15. Savytsky N. The influence of doping on electron spin resonance in the polyorthotoluidine – ferric chloride nanosystem / N. Savytsky, O. Aksimentyeva, O. Konopelnyk, **Yu. Horbenko**, V. Shapovalov, V. P. Dyakonov // The Jubilee 10-th international conference “Electronic processes in organic and inorganic materials” (ICEPOM-10): Book of abstracts. Ternopil, Ukraine, 23-27 May 2016. – Ternopil, 2016. – P. 161. (*стендовa доповїдь*)
16. Olenych I. B. Electrical and photoelectrical properties of reduced graphene oxide – porous silicon nanostructures / I. B. Olenych, O. I. Aksimentyeva, L. S. Monastyrskii, **Yu. Yu. Horbenko**, M. V. Partyka // International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2016): Abstract book. Lviv, Ukraine, 24-27 August 2016. – Lviv, 2016. – P. 184. (*стендовa доповїдь*)
17. **Horbenko Yu.** Effect of the modified silica on the conductivity and water stability of sensor elements based on nanocomposites of conjugated polymers / Yu. Horbenko, O. Aksimentyeva, V. Bohatyrev, B. Tsizh, I. Olenych, M. Pavlyk, M. Olhova // Fifteenth Ukrainian-Polish Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interface Phenomena and their Technological Applications: Book of abstracts. Lviv, Ukraine, September 12-15, 2016. – Lviv, 2016. – P. 55. (*стендовa доповїдь*)
18. Konopelnyk O. I. Parameters of charge transport in conjugated polymers doped by carbon nanotubes / O. I. Konopelnyk, O. I. Aksimentyeva, **Yu. Yu. Horbenko** // XVI International conference dedicated to memory Prof. D. Freik “Physics and technology of thin films and nanosystems”: Materials. Ivano-Frankivsk, Ukraine, 15–20 May 2017. – Ivano-Frankivsk, 2017. – P. 74. (*стендовa доповїдь*)
19. Aksimentyeva O. I. EPR study of magnetic nanoclusters in conducting polymer matrices / O. I. Aksimentyeva, **Yu. Yu. Horbenko** // XVI International conference dedicated to memory Prof. D. Freik “Physics and technology of thin films and nanosystems”: Materials. Ivano-Frankivsk, Ukraine, 15–20 May 2017. – Ivano-Frankivsk, 2017. – P. 219. (*стендовa доповїдь*)
20. **Horbenko Yu. Yu.** Features of the structure and electronic properties in conducting polymers doped by carbene nanoclusters / Yu. Yu. Horbenko, I. B. Olenych, O. I. Konopelnyk, O. I. Aksimentyeva // Abstract book: International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2017). Chernivtsi, Ukraine, 23–26 August 2017. – Chernivtsi, 2017. – P. 54. (*стендовa доповїдь*)
21. Aksimentyeva O. I. Nanocomposites of polyaniline with modified silica / O. I. Aksimentyeva I. B. Olenych, B. R. Tsizh, M. R. Dzeryn, **Yu. Yu. Horbenko** // Abstract book: International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2017). Chernivtsi, Ukraine, 23–26 August 2017. – Chernivtsi, 2017. – P. 178. (*стендовa доповїдь*)
22. Konopelnyk O. I. The features of optical absorption of polyaminoarenes doped with ferrum-containing nanoclusters / O. I. Konopelnyk, O. I. Aksimentyeva, **Yu. Yu. Horbenko** // Electronic processes in organic and inorganic materials

- (ICEROM-11): Conference abstracts. Ivano-Frankivsk, Ukraine, 21–25 May 2018. – Ivano-Frankivsk, 2018. – P. 118. (*стендова доповідь*)
23. **Горбенко Ю. Ю.** Дослідження температурної динаміки магнітних центрів в поліаміноаренах для моделювання поведінки біологічних об'єктів / Ю. Ю. Горбенко, О. І. Аксіментьєва // 8-ма Міжнародна науково-технічна конференція “Сенсорна електроніка та мікросистемні технології”: Тези доповідей, Одеса, Україна, 28 травня – 1 червня 2018. – Одеса, 2018. – С. 97. (*стендова доповідь*)
24. Olenych I. B. Hybrid structures based on graphene / I. B. Olenych, O. I. Aksimentyeva, **Yu. Yu. Horbenko** // XVI Polish – Ukrainian Symposium Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Applications: Abstract book. Lublin, Poland, 28–31 August 2018. – Lublin, 2018. – P. 109. (*стендова доповідь*)
25. **Horbenko Yu. Yu.** Electrooptical transitions in thin films of conjugated polymers doped with graphene oxide / Yu. Yu. Horbenko, O. I. Konopelnyk, A. V. Myhalets, H. M. Matkivska // XVII International Freik conference on physics and technology of thin films and nanosystems: Abstract book, May 20–25, 2019. – Ivano-Frankivsk, 2019. – P. 149. (*стендова доповідь*)
26. Olenych I. B. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/carbon-based nanocomposite for gas sensing / I. B. Olenych, O. I. Aksimentyeva, B. R. Tsizh, **Yu. Yu. Horbenko**, Yu. I. Olenych, I. D. Karbovnyk // International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2019): Abstract book, 27–30 August 2019. – Lviv, 2019. – P. 168. (*стендова доповідь*)
27. Aksimentyeva O. I. Hybrid nanostructures semiconductor – conjugated polymer / O. I. Aksimentyeva, I. B. Olenych, **Yu. Yu. Horbenko**, V. P. Savchyn, A. I. Popov // VIII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників: Тези доповідей, Т. 1, Ужгород, Україна, 2–4 жовтня 2018. – Ужгород, 2018. – С. 188–189. (*стендова доповідь*)

***Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:***

1. Патент на корисну модель № 90337 Україна, МПК H03K 17/878 (2006.01). Спосіб отримання полімерного електрохромного матеріалу / Аксіментьєва Олена Ігорівна (UA); Польовий Дмитро Олександрович (UA); Конопельник Оксана Ігорівна (UA); **Горбенко Юлія Юрївна** (UA); заявник та патентовласник Львівський національний університет імені Івана Франка. – № u201313933; заявл. 02.12.2013; опубл. 26.05.2014, Бюл. № 10/2014.
2. Патент на корисну модель № 90790 Україна, G02B 1/04 (2006.01), B05D 1/18 (2006.01), A61L 27/34 (2006.01). Спосіб шарового формування наноплівки полі-3,4-етилendioкситіофену / Аксіментьєва Олена Ігорівна (UA); Конопельник Оксана Ігорівна (UA); Опайнич Ірина Євгенівна (UA); **Горбенко Юлія Юрївна** (UA); заявник та патентовласник Львівський національний університет імені Івана Франка. – № u201400058; заявл. 08.01.2014; опубл. 10.06.2014, Бюл. № 11/2014.
3. Патент на корисну модель № 103496 Україна, G02B 1/00, G01N 21/00. Спосіб виготовлення чутливого елемента оптичного сенсора аміаку / Ціж Богдан Романович (UA); Аксіментьєва Олена Ігорівна (UA); Чохань Марія Іванівна (UA);

- Горбенко Юлія Юріївна** (UA); заявники та патентовласники Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій ім. С. З. Гжицького; Львівський національний університет імені Івана Франка. – № у 2015 01855; заявл. 02.03.2015; опубл. 25.12.2015, Бюл. № 24/2015.
4. Патент на корисну модель № 107110 Україна, G01N 27/12 (2006.01), G01N 29/00, B82Y 30/00. Спосіб отримання газового сенсора на основі композитного матеріалу / Оленич Ігор Богданович (UA); Аксіментьєва Олена Ігорівна (UA); Монастирський Любомир Степанович (UA); Горбенко Юлія Юріївна (UA); заявник та патентовласник Львівський національний університет імені Івана Франка. – № у 2015 10669; заявл. 02.11.2015; опубл. 25.05.2016, Бюл. № 10/2016.
  5. Патент на винахід № 111447 Україна, G01N 27/12, G01N 29/00, G01N 27/62, G01N 35/10. Спосіб виготовлення плівкового газового сенсора / Оленич Ігор Богданович (UA); Монастирський Любомир Степанович (UA); Морозов Леонід Михайлович (UA); Аксіментьєва Олена Ігорівна, (UA); **Горбенко Юлія Юріївна** (UA); заявник та патентовласник Львівський національний університет імені Івана Франка. – № а 2015 03433; заявл. 14.04.2015; опубл. 25.04.2016, Бюл. № 8/2016.
  6. Патент на винахід № 115956 Україна, B82Y 40/00, C08F 2/00, C09K 11/00, B82Y 25/00, C09C 1/22, H01F 10/32. Спосіб модифікації поверхні наночастинок магнетиту / **Горбенко Юлія Юріївна** (UA); Кіт Любов Ярославівна (UA); Аксіментьєва Олена Ігорівна (UA); заявник та патентовласник Львівський національний університет імені Івана Франка. – № а 2017 02923; заявл. 25.09.2017; опубл. 10.01.2018, Бюл. № 1/2018.
  7. Патент на корисну модель № 123712 Україна, C08G 73/00, C08L 61/00, G02B 1/00. Спосіб отримання чутливих елементів сенсорів на основі поліаміноаренів / **Горбенко Юлія Юріївна** (UA); Дзерин Мар'яна Романівна (UA); Ціж Богдан Романович (UA); Аксіментьєва Олена Ігорівна (UA); заявник та патентовласник Львівський національний університет імені Івана Франка. – № у 2017 07820 від 25.07.2017; заявл. 25.07.2017; опубл. 12.03.2018, Бюл. №5.
  8. Аксіментьєва О. Вплив газових середовищ на структуру сенсорних плівок на основі спряжених поліаміноаренів / О. Аксіментьєва, Б. Ціж, М. Чохань, **Ю. Горбенко**, О. Євчук, Р. Філіпсонов // Науковий Вісник ЛНУВМ та БТ ім. С. З. Гжицького. – 2013. – Т. 15. – № 4 (50). – С. 144–146. (*Особистий внесок дисертанта: досліджено вплив аміаку на оптичні властивості плівок ПАН*)
  9. Монастирський Л. С. Сенсорні властивості гібридних композитів полі-3,4-етилendiоксигіофен – поруватий кремній / Л. С. Монастирський, О. І. Аксіментьєва, І. Б. Оленич, Л. І. Ярицька, **Ю. Ю. Горбенко** // Сенсорна електроніка і мікросистемні технології. – 2014. – Т. 11, № 1. – С. 63–69. (*Особистий внесок дисертанта: виготовлено плівкові сенсорні елементи на основі ПЕДОТ/ПК*)
  10. Ціж Б. Р. Сенсорні властивості плівок поліаніліну, отриманих на оптично-прозорих носіях / Б. Р. Ціж, М. Р. Ольхова, **Ю. Ю. Горбенко**, О. І. Аксіментьєва // Науковий вісник ЛНУВМБТ ім. С. З. Гжицького. – 2016. – Т. 18., № 2 (68). –

- C. 121–125. (*Особистий внесок дисертанта: вивчено оптичні характеристики плівок ПАН на прозорих поверхнях під впливом NH<sub>3</sub>*)
11. Ціж Б. Р. Газочутливість плівок поліортотолуїдину / Б. Р. Ціж, М. Р. Дзерин, **Ю. Ю. Горбенко** // Науковий вісник ЛНУВМБТ ім. С. З. Гжицького. – 2017. – Т. 19, № 75.–С. 59–64. (*Особистий внесок дисертанта: вивчено зміну оптичних характеристик плівок ПоТ на прозорих поверхнях під впливом NH<sub>3</sub>, HCl, H<sub>2</sub>S*)
12. **Horbenko Yu. Yu.** Effect of the modified silica on the conductivity and sensory properties of polyaniline nanocomposites / Yu. Yu. Horbenko, B. R. Tsizh, O. I. Aksimentyeva, I. B. Olenych, V. M. Bogatyrev, M. R. Dzeryn // Scientific Messenger LNUVMB. Series: Food Technologies. – 2019. – Vol. 21, № 91. – P. 29–37. – doi: 10.32718/nvlvet-f9106. (*Особистий внесок дисертанта: досліджено вплив вмісту модифікованих кремнеземів на питому електропровідність, активаційні параметри провідності ПАН та їхні зміни під дією вологи, вплив HCl на спектри оптичного поглинання ПАН/Р-2.1*)
13. Aksimentyeva O. I. Charge separation in polyphenylacetylene – fullerene nanostructures / O. I. Aksimentyeva, O. I. Konopelnyk, V. P. Dyakonov, V. V. Shapovalov, **Yu. Yu. Horbenko** // Fullerenes and nanostructures in condensed matter, Minsk: Edit. Center of BSU. – 2011. – P. 184–189. (*Особистий внесок дисертанта: вивчено вплив фулерену на оптичні властивості систем ПФА/C<sub>60</sub>*)

## АНОТАЦІЯ

**Горбенко Ю. Ю. Гібридні наноструктури на основі поліаренів та оксидних, карбонових і силіцієвих кластерів.** – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 “Фізична хімія”. – Міністерство освіти і науки України, Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, 2020.

Встановлено особливості процесу формування, структури і властивостей гібридних наносистем на основі поліаренів різної будови та їхніх композитів з оксидними, карбоновими і силіцієвими кластерами. Вперше запропоновано і реалізовано метод поверхневої модифікації полімер-магнітних нанокластерів люмінесцентними нанокристаллами BaZrO<sub>3</sub> і ПАН як електропровідним субстратом. Виявлено особливу спінову динаміку парамагнітних центрів в модельних наносистемах на основі спряжених полімерів, легованих ферумвмісними сполуками. Показано, що легування поліаміноаренів FeCl<sub>3</sub> приводить як до утворення повністю аморфної гібридної структури (ПоА/FeCl<sub>3</sub>), так і до утворення острівків кристалічності нової фази (ПАН/FeCl<sub>3</sub>). Виявлено, що фулерен може виступати активним акцептором електронів і діє як допант, що збільшує концентрацію вільних носіїв в структурах ПФА/C<sub>60</sub>. Включення КНТ приводить до збільшення розміру структурних елементів завдяки упорядкуванню полімерних ланцюгів ПАН і ПЕДОТ і сприяє покращенню параметрів перенесення заряду. Знайдено, що модифікація поверхні поруватого кремнію графен оксидом та відновленим ГО зумовлює зміщення спектрів фотолюмінесценції та суттєву зміну ВАХ, а введення 1–4 % нанокластерів модифікованого SiO<sub>2</sub> спричиняє підвищення електропровідності та стабілізацію питомого опору ПАН в умовах дії вологи, а також чутливість до парів

хлороводню. Створено гнучкі сенсорні елементи на основі плівок ПЕДОТ з нанокристаллами поруватого кремнію та КНТ, показано значні зміни їхніх електричних властивостей під впливом водяної пари та аміаку за кімнатної температури. Запропоновано шляхи використання тонких плівок гібридних структур на основі провідних полімерів, модифікованих карбоновими та силіцієвими нанокластерами, як чутливих елементів в резистивних та оптичних сенсорних пристроях різноманітного призначення.

**Ключові слова:** кон'юговані полімери, наноструктуровані напівпровідники, гібридні композити, структура, електронний парамагнітний резонанс, оптичні властивості, провідність, газоадсорбційні сенсори.

## АННОТАЦІЯ

**Горбенко Ю. Ю. Гибридные наноструктуры на основе полиаренов и оксидных, карбоновых и кремниевых кластеров.** – Квалификационная научная работа на правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 "Физическая химия". – Министерство образования и науки Украины, Львовский национальный университет имени Ивана Франко, Львов, 2020.

Установлены особенности процесса формирования, структуры и свойств гибридных наносистем на основе полиаренов различного строения и их композитов с оксидными, карбоновыми и кремниевыми кластерами. Впервые предложен и реализован метод поверхностной модификации полимер-магнитных нанокapsул люминесцентными нанокристаллами  $\text{BaZrO}_3$  и полианилином как проводящим субстратом. Выявлена особенная спиновая динамика парамагнитных центров в модельных наносистемах на основе конъюгированных полимеров, легированных железосодержащими соединениями. Показано, что легирование полиаминоаренов  $\text{FeCl}_3$  приводит как к образованию полностью аморфной гибридной структуры (ПоА/ $\text{FeCl}_3$ ), так и к образованию островков кристалличности новой фазы (ПАН/ $\text{FeCl}_3$ ). Выявлено, что фуллерен может выступать в качестве активного акцептора электронов и действует как допант, увеличивая концентрацию свободных носителей в структурах ПФА/ $\text{C}_{60}$ . Включение КНТ приводит к увеличению размера структурных элементов благодаря упорядочению полимерных цепей ПАН и ПЕДОТ и способствует улучшению параметров переноса заряда. Найдено, что модификация поверхности пористого кремния графен оксидом и восстановленным ГО обуславливает смещение спектров фотолюминесценции и существенное изменение ВАХ, а введение 1–4 % нанокластеров модифицированного  $\text{SiO}_2$  вызывает повышение проводимости и стабилизацию удельного сопротивления ПАН в условиях действия влаги, а также чувствительность к парам хлороводорода. Созданы гибкие сенсорные элементы на основе пленок ПЕДОТ с нанокристаллами пористого кремния и КНТ, выявлены значительные изменения их электрических свойств под воздействием водяного пара и аммиака при комнатной температуре. Предложены пути использования тонких пленок гибридных структур на основе проводящих полимеров, модифицированных карбоновыми и кремниевыми нанокластерами, в качестве чувствительных элементов резистивных и оптических сенсорных устройствах различного назначения.

**Ключевые слова:** конъюгированные полимеры, наноструктурированные полупроводники, гибридные композиты, структура, электронный парамагнитный резонанс, оптические свойства, проводимость, газоадсорбционные сенсоры.

## SUMMARY

**Horbenko Yu. Yu. Hybrid nanostructures based on polyarenes and oxide, carbon and silicon clusters.** – Qualifying scientific work with the manuscript copyright.

Thesis for a PhD degree in chemical sciences, speciality 02.00.04 "Physical chemistry" – Ministry of Education and Science of Ukraine, Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, 2020. – Ivan Franko National University of Lviv.

The features of process of forming, structure and properties of the hybrid nanosystems based on the polyarenes of different structure and their composites with oxide, carbon and silicon nanoclusters were investigated. It has been found that the introduction of a ferrum-containing compound at the synthesis stage can lead to the formation of a completely amorphous hybrid structure (PoA/FeCl<sub>3</sub>), as well as the creation of islands of the new crystalline phase (PAn/FeCl<sub>3</sub>). For the first time, hybrid composites simultaneously with magnetic, luminescent and electrically conductive functions were obtained by surface modification of polymer-magnetic nanocapsules of magnetite/polystyrene (PS) with luminescent nanocrystals BaZrO<sub>3</sub> and PAn as a conductive substrate. It is shown that the modification of the cathodoluminescence spectrum in composites can be caused by structural changes of nanocrystals under the action of the PS matrix – a decrease in the lattice parameter from 4.19083 (6) to 4.1879 (2) Å, chemical interaction between the PS matrix and BaZrO<sub>3</sub> nanoparticles, that was proved by IR spectroscopy. The dynamics of magnetic centers in nanosystems based on PoA and PAT doped with FeCl<sub>3</sub> have been investigated.

It is shown that fullerene can act as an active electron acceptor and as a dopant, which increases the concentration of free carriers in PPA/C<sub>60</sub>. The structure and temperature dependence of the conductivity of PAN and PEDOT, doped with multiwall carbon nanotubes with their content close to the percolation threshold were studied. In the conductive polymer/CNT systems, a significant ordering of the structure and a decrease in the energy of activation of charge transfer due to CNT was revealed. It was found for the first time that the modification of the surface of porous silicon with GO and reduced GO (rGO) causes a shift in the photoluminescence spectra and a significant change in the volt-ampere characteristics. The parameters of charge transfer in electrochromic PEDOT/GO films were calculated and the improvement of the speed of electro-optical transitions due to the doping of the polymer by GO was proved. Spectroelectrochemical curves describing the relationship between the electric potential and the optical density of functional films at different wavelengths of visible light were obtained.

It was found for the first time that the introduction of 1–4% of modified SiO<sub>2</sub> nanoclusters causes an increase in the electrical conductivity of PAn and provides stabilization of its properties to the action of moisture, as well as sensitivity to the hydrogen chloride vapors. It was shown that the modification of PEDOT with GO leads to the formation of the composite structure, increasing the size of structural elements and significantly improves, 10 times, the sensory properties of films to the NO<sub>2</sub>. Flexible sensory elements based on PEDOT/pSi/CNT films have been created, and significant

changes in their electrical properties under the influence of water vapor and ammonia at room temperature have been revealed. It was established that increasing the CNT content in PEDOT/CNT/rGO composites causes a decrease in the resistance of hybrid films. To assess the sensory properties of the nanocomposite, its adsorption sensitivity to ammonia and moisture was analyzed. The obtained results are essentials for the search for new materials based on conductive polymers, oxide, carbon and silicon nanoclusters for use in intelligent electronic devices – reversible gas sensors, electro-optical systems, and biomedical applications.

**Keywords:** conjugated polymers, nanostructured semiconductors, hybrid composites, structure, electronic paramagnetic resonance, optical properties, conductivity, gas adsorption sensors.