

Міністерство освіти і науки України
Львівський національний університет імені Івана Франка

Міністерство освіти і науки України
Львівський національний університет імені Івана Франка

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Горбенко Юлія Юріївна

УДК 541.64; 541.13

ДИСЕРТАЦІЯ

Гібридні наноструктури на основі поліаренів та оксидних, карбонових і силіцієвих кластерів

02.00.04 – фізична хімія

Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ Ю. Ю. Горбенко

Науковий керівник – Аксіментьєва Олена Ігорівна, доктор хімічних наук,
професор

Львів – 2020

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. – Львівський національний університет імені Івана Франка.

Вивчено фізико-хімічні закономірності формування і синтезовано зразки поліфункціональних органо-неорганічних наноконструктивів на основі кон'югованих полімерів і неорганічних наночастинок різної природи. Методами X-променевого фазового аналізу, оптичної та скануючої електронної мікроскопії встановлено параметри структури і досліджено морфологію наноматеріалів, отриманих на основі поліортотолуїдину (ПоТ), полі-3,4-етилendioкситіофену (ПЕДОТ), поліаніліну (ПАН), поліфенілацетилену (ПФА), поліортоанізидину (ПоА), поліамінотіазолу (ПАТ) та карбонових, силіцієвих і оксидних кластерів (карбонові нанотрубки (КНТ), графен оксид (ГО), SiO_2 , BaZrO_3 , Fe_xO_y тощо). Вивчено оптичні та електричні властивості отриманих зразків та встановлено їхній зв'язок зі структурою композитів.

Знайдено, що введення ферумвмісної сполуки на стадії синтезу суттєво змінює кристалічну структуру полімерів поліанілінового ряду, проте вплив допанта у значній мірі залежить від типу полімерної матриці, характеру комплексоутворення або кислотно-основної взаємодії. Це може зумовити як утворення повністю аморфної гібридної структури (ПоА/ FeCl_3), так і створення острівків кристалічної фази та навіть появи нової фази (ПАН/ FeCl_3). Вперше отримано гібридні композити одночасно з магнітною, люмінесцентною і електропровідною функціями шляхом поверхневої модифікації полімер-магнітних наноконструктивів магнетит/полістирен (ПС) люмінесцентними

нанокристалами BaZrO_3 і ПАн як електропровідним субстратом.

Виявлено вплив полімерної матриці на емісійні властивості нанокристалів BaZrO_3 , а саме – появу нових смуг випромінювання, зокрема при $E = 1,9; 2,15$ і $2,45$ еВ та високоенергетичної смуги при $E = 4$ еВ. Показано, що модифікація спектру катодолюмінесценції в композитах може бути викликана модифікацією субструктури нанокластерів під дією матриці ПС – зміною стану поверхні і зменшенням параметра ґратки від $4.19083(6)$ до $4.1879(2)$ Å внаслідок хімічної взаємодії між матрицею ПС і наногранулами BaZrO_3 , що доведено ІЧ спектроскопією.

Досліджено динаміку магнітних центрів в наносистемах на основі ПоА та ПАТ, які при легуванні утворюють комплекси феруму з гетероатомами – N і O (ПоА) та N і S (ПАТ) подібно до процесів у біологічних об'єктах. Встановлено, що в спектрах ЕПР комплексів ПАТ/ Fe^{3+} та ПоА/ Fe^{3+} за $T < 78$ К виникає друга резонансна лінія, відмінна від лінії полімерної матриці. Зі зниженням температури відбувається перерозподіл інтенсивності поглинання ліній, при цьому іон Fe^{3+} діє як парамагнітний зонд, оскільки в утвореному полімерному комплексі виявляє власну, відмінну від полімерної матриці, температурну поведінку. Це явище може бути використане в біології і медицині для структурного аналізу протеїнів та їхніх комплексів, а також розробки екзогенних парамагнітних зондів – “молекулярних шпигунів” для отримання фізіологічно важливої інформації.

Вивчено вплив карбонових нанокластерів різної будови (C_{60} , КНТ, ГО) 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/ C_{60} . Досліджено структуру і температурну залежність провідності спряжених полімерів – ПАн і ПЕДОТ, легованих багатостінними карбоновими нанотрубками з їхнім вмістом близьким до порогу перколяції. У системах електропровідний полімер/КНТ виявлено значне упорядкування структури та зниження енергії активації перенесення заряду, зумовлене КНТ.

Вперше знайдено, що модифікація поверхні поруватого кремнію ГО та відновленим ГО (вГО) зумовлює зміщення спектрів фотолюмінесценції та суттєву зміну вольт-амперних характеристик. Розраховано параметри перенесення заряду в електрохромних плівках ПЕДОТ/ГО та доведено покращення швидкодії електрооптичних переходів внаслідок легування полімеру ГО. Отримано спектроелектрохімічні криві, що описують зв'язок електричного потенціалу та оптичної густини функціональних плівок при різній довжині хвилі видимого світла.

Досліджено сенсорні властивості гібридних структур на основі провідних полімерів та неорганічних наночастинок до дії газів різної природи. Виявлено, що пари аміаку суттєво впливають на вигляд та параметри оптичних спектрів тонких плівок ПАН, отриманих методами електрохімічної та хімічної полімеризації, що зумовлює газохромний ефект. Встановлені концентраційні і кінетичні особливості зміни параметрів оптичних спектрів під дією аміаку та хлороводню, що може бути використано для моніторингу стану довкілля та свіжості харчових продуктів.

Використовуючи метод полімеризаційного наповнення "in situ" отримано гібридні композити поліаніліну з наночастинами кремнезему SiO_2 , модифікованого сполуками титану і фосфору, вивчено їхню морфологію, електричні та водопоглинаючі властивості. Показана можливість використання хімічно осаджених тонких плівок нанокompозиту ПАН/ SiO_2 для оптичних газових сенсорів моніторингу стану атмосфери та інших газових середовищ. Вперше встановлено, що введення 1–4% нанокластерів SiO_2 спричиняє підвищення електропровідності поліаніліну та забезпечує стабілізацію його властивостей до дії вологи, а також чутливість до дії парів хлороводню. Встановлено, що характер оптичних змін в плівках ПОТ залежить від кислотно-основних властивостей газів, які детектуються, і це може стати основою для конструювання датчиків селективного розпізнавання газів різної природи з можливістю контролю концентрації шкідливих викидів у атмосферу.

Вивчено структуру, електричні та газочутливі властивості плівкових

композитів ПЕДОТ/КНТ/вГО. Встановлено, що їхні електричні характеристики залежать від складу нанокompозиту та стану навколишнього середовища. Збільшення вмісту КНТ спричиняє зниження опору гібридних плівок. Для оцінки сенсорних властивостей нанокompозиту проаналізовано його адсорбційну чутливість до дії аміаку та вологи.

Показано, що модифікація полі-3,4-етилендіокситіофену графен оксидом приводить до формування композиційної структури ПЕДОТ/ГО. За даними ТЕМ відбувається збільшення розміру упорядкованих структурних елементів плівки від 60 до 200 нм, при цьому значно покращується сенсорна чутливість плівок до дії NO_2 і ДМФА (у 5–10 разів). Створено гнучкі сенсорні елементи на основі плівок ПЕДОТ з нанокристаллами поруватого кремнію та карбоновими нанотрубками, виявлено значні зміни їхніх електричних властивостей під впливом водяної пари та аміаку за кімнатної температури.

Отримані результати є базою для пошуку новітніх матеріалів на основі електропровідних полімерів, оксидних, карбонових і силіцієвих нанокластерів з метою їх використання в інтелектуальних електронних пристроях – реверсивних газових датчиках, електрооптичних системах, а також матеріалах біомедичного застосування.

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

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

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 Fe₃O₄/ПС/BaZrO₃/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-BaZrO₃ 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 нано- та мікрокристалів BaZrO₃*)
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. Opaunych, 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, легованого 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/FeCl₃*)
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 FeCl₃ на спектри оптичного поглинання та провідність ПоА і ПоТ*)

Наукові праці, які засвідчують 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. Opainych, 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 BaZrO₃ nanocrystals in the polymer matrix / O. I. Aksimentyeva, V. P. Savchyn, P. Yu. Demchenko, I. Ye. Opainych, **Yu. Yu. Horbenko**, A. Popov // The XVIIIth 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 – BaZrO₃ 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. Opainych, 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. Opainych, 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 1st 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 BaZrO₃ 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-етилендіоксітіофен – вуглецеві нанотрубки / І. Оленич, О. Аксіментьєва, І. Карбовник, Ю. Оленич, **Ю. Горбенко** // VI Українсько-польська науково-практична конференція “Електроніка та інформаційні технології”: матеріали конф. Львів-Чинадієво, Україна, 28-31 серпня 2014. – Чинадієво, 2014. – С. 163–164. (*заочна участь*)
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. (*стендова доповідь*)
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. (*стендова доповідь*)
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. (*стендова доповідь*)
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. (*стендова доповідь*)
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. (*стендова доповідь*)
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. (*стендова доповідь*)
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. (*стендова доповідь*)
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 (ICEPOM-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 Юріївна** (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 пошарового формування наноплівки полі-3,4-етилендіокситіофену / Аксіментьєва Олена Ігорівна (UA); Конопельник Оксана Ігорівна (UA); Опайнич Ірина Євгенівна (UA); **Горбенко Юлія Юріївна** (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 тонких плівок ПАН*)
9. Монастирський Л. С. Сенсорні властивості гібридних композитів полі-3,4-етилєндіоксітіофен – 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). – С. 121–125. (*Особистий внесок дисертанта: вивчено оптичні характеристики плівок ПАН, отриманих хімічною окисною полімеризацією на прозорих поверхнях під впливом NH_3*)
11. Ціж Б. Р. Газочутливість плівок поліортоотолуїдину / 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 тонких плівок ПоТ на прозорих поверхнях під впливом газів NH_3 , HCl , H_2S*)
12. **Horbenko Yu. Yu.** Effect of the modified silica on the conductivity and sensory properties of polyaniline nanocomposites / Yu. Yu. Horbenko, B. R. Tszih, 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/P-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/C₆₀)

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.

Physicochemical regularities of formation have been studied and samples of polyfunctional organo-inorganic nanocomposites based on conjugated polymers and inorganic nanoparticles of different nature have been synthesized. The structure parameters and the morphology of nanomaterials based on polyorthoaniline (PoT), poly-3,4-ethylenedioxythiophene (PEDOT), polyaniline (PAn), polyorthoanisidine (PoA), polyaminothiazole (PAT) and carbon, silicon, oxide clusters (carbon nanotubes (CNT), graphene oxide (GO), SiO₂, BaZrO₃, Fe_xO_y, etc.) were investigated by X-ray phase analysis, optical and scanning electron microscopy. The optical and electrical properties of the obtained samples were studied and their connection with the structure of composites was established.

It has been found that the introduction of a ferrum-containing compound at the synthesis stage significantly changes the crystal structure of polyaniline series polymers, but the effect of dopant largely depends on the type of polymer matrix, the nature of complexation or acid-base interaction. This can lead to the formation of a completely amorphous hybrid structure (PoA/FeCl₃), as well as the creation of islands of the crystalline phase and even the appearance of a new phase, as in the case of PAn/FeCl₃. 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 BaZrO₃ and PAn as a conductive substrate.

The influence of the polymer matrix on the emission properties of BaZrO₃ nanocrystals, namely, the appearance of new radiation bands, in particular, at $E = 1,9$; $2,15$ i $2,45$ eV and the high-energy band at $E = 4$ eV, was revealed. It is shown that the modification of the cathodoluminescence spectrum in composites can be caused by modification of the substructure of nanoclusters under the action of the PS matrix – a change in the state of the surface and a decrease in the lattice parameter from 4.19083 (6) to 4.1879 (2) Å owing to chemical interaction between the PS matrix and BaZrO₃ nanoparticles, that was proved by FTIR spectroscopy.

The dynamics of magnetic centers in nanosystems based on PoA and PAT, which when doped form complexes of iron with heteroatoms – N and O (PoA), N and S (PAT) similar to the processes in biological objects, have been investigated. It is established that in the EPR spectra of PAT/Fe³⁺ and PoA/Fe³⁺ complexes at $T < 78$ K there is a second resonance line, different from the polymer matrix line. As the temperature decreases, the absorption intensity of the lines is redistributed, and the Fe³⁺ ion acts as a paramagnetic probe, because in the formed polymer complex it exhibits its own temperature behavior different from that of the polymer matrix. This phenomenon can be used in biology and medicine for structural analysis of proteins and their complexes, as well as the development of exogenous paramagnetic probes – “molecular spies” to obtain physiologically important information.

The influence of carbon nanoclusters (C₆₀, CNT, GO) on the structure, electrical and optical properties of hybrid composites has been studied. 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/C₆₀. 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.

The sensory properties of hybrid structures based on conductive polymers and inorganic nanoparticles to the gases of different nature have been studied. It was found that ammonia vapors significantly affect the appearance and parameters of the optical spectra of PAn thin films obtained by electrochemical and chemical polymerization, which causes the gasochromic effect. The concentrational and kinetic features of changes in the parameters of the optical spectra under the action of ammonia and hydrogen chloride were established, that can be used to monitor the environment and the freshness of food.

Using the in situ polymerization method, hybrid composites of polyaniline with nanoparticles of silica SiO_2 , modified with titanium and phosphorus compounds, were obtained, and their morphology, electrical, and water-absorbing properties were studied. The possibility of using chemically deposited thin films of PAn/ SiO_2 nanocomposite for optical gas sensors for monitoring the atmosphere and other gaseous media is shown. It was found for the first time that the introduction of 1–4% of SiO_2 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 established that the nature of optical changes in PoT films depends on the acid-base properties of the detected gases, and this can be the basis for designing sensors for selective recognition of gases of different nature with the ability to control the concentration of harmful emissions.

The structures, electrical and gas-sensitive properties of PEDOT/CNT/rGO composite films have been studied. It was established that its electrical characteristics depend on the content of the nanocomposite and the state of the environment. Increasing the CNT content 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.

It was shown that the modification of PEDOT with graphene oxide leads to the formation of the composite structure of PEDOT/GO. According to TEM, there is an increase in the size of the ordered structural elements of the film from 60 to 200 nm, while significantly improving the sensory sensitivity of the films to the action of NO₂ and DMF (5–10 times). 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.

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.

LIST OF PUBLICATIONS

Publications in which the main scientific results of the thesis are published:

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. Opainych, P. Yu. Demchenko, A. Popov, H. Szymczak // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2014. – Vol. 590. – P. 35–42. doi: 10.1080/15421406.2013.873646.
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.
3. Savchyn V. P. Cathodoluminescence characterization of polystyrene-BaZrO₃ 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.
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.
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.
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.
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: Proceedings. – 2017. – doi: 10.1109/UkrMiCo.2017.8095388.

8. **Horbenko Yu.** Structure and physicochemical properties of poly-ortho-anisidine doped with ferric chloride / Yu. Horbenko, O. Aksimentyeva // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. – 2013. – Vol. 54. – P. 353–357. [in Ukrainian]
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. // Chem. Met. Alloys. – 2013. – Vol. 6. – P. 72–76.
10. **Горбенко Ю.** Electronic paramagnetic resonance of polyaminothiazole complexes doped with ferric chloride / Yu. Horbenko, O. Aksimentyeva // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. – 2015. – Vol. 56. – P. 334–338. [in Ukrainian]
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.

Scientific works which testify the approbation of the results of the thesis:

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. (*participation by correspondence*)
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. (*participation by correspondence*)

3. Aksimentyeva O. I. Luminescent properties and structure of the hybrid composites based on BaZrO₃ nanocrystals in the polymer matrix / O. I. Aksimentyeva, V. P. Savchyn, P. Yu. Demchenko, I. Ye. Opaynych, **Yu. Yu. Horbenko**, A. Popov // The XVIIIth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids. – 13-15 September 2012. – Lviv, Ukraine. – Book of Abstracts. – P. 91. (*poster presentation*)
4. Popov A. I. Cathodoluminescence characterization of polystyrene – BaZrO₃ 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. (*participation by correspondence*)
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. Opainych, 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. (*poster presentation*)
6. Aksimentyeva O. Effect of polymer matrix on the structure and luminescence of barium zirconate nanocrystals / O. Aksimentyeva, V. Savchyn, I. Opaynych, 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. (*poster presentation*)
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. (*poster presentation*)
8. Olenych I. B. Composite sensory elements based on poly-3,4-ethylenedioxytiophene 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. (*poster presentation*)
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 1st NanoBioMat Conference. – September 9-13, 2014. – Zakopane, Poland. – P. 43. (*poster presentation*)
 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. (*poster presentation*)
 11. Horbenko Yu. Yu. Luminescent properties of BaZrO₃ 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. (*poster presentation*)
 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. (*poster presentation*)
 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. (*poster presentation*)

14. Olenych I. B. Electrical properties of composites poly-3,4-ethylenedioxythiophene - carbon nanotubes / I. B. Olenych, O. I. Aksimentyeva, I. Karbovnyk, Yu. Olenych, **Yu. Yu. Horbenko** // VI Ukrainian-Polish scientific-practical conference "Electronics and information technologies": conference proceedings. Lviv-Chinadiyevo, Ukraine, August 28-31, 2014. – Chinadiyevo, 2014. – P. 163–164. (*participation by correspondence*) [in Ukrainian]
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. (*poster presentation*)
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. (*poster presentation*)
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. (*poster presentation*)
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. (*poster presentation*)

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” (ICPTTFN-XVI): Materials. Ivano-Frankivsk, Ukraine, 15–20 May 2017. – Ivano-Frankivsk, 2017. – P. 219. (*poster presentation*)
20. **Horbenko Yu. Yu.** Features of the structure and electronic properties in conducting polymers doped by carbone 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. (*poster presentation*)
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. (*poster presentation*)
22. Konopelnyk O. I. The features of optical absorbption of polyaminoarenes doped with ferrum-containing nanoclusters / O. I. Konopelnyk, O. I. Aksimentyeva, **Yu. Yu. Horbenko** // Electronic processes in organic and inorganic materials (ICEPOM-11): Conference abstracts. Ivano-Frankivsk, Ukraine, 21–25 May 2018. – Ivano-Frankivsk, 2018. – P. 118. (*poster presentation*)
23. **Horbenko Yu. Yu.** Investigation of temperature dynamics of magnetic centers in polyaminoarenes for modeling the behavior of biological objects / Yu. Yu. Horbenko, O. I. Aksimentyeva // 8th International Scientific and Technical Conference "Sensor Electronics and Microsystem Technologies": Abstracts, Odessa, Ukraine, May 28 – June 1 2018. – Odessa, 2018. – P. 97. (*poster presentation*) [in Ukrainian]
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. (*poster presentation*)

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. (*poster presentation*)
26. Olenych I. B. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/carbon-based nanocomposite for gas sensing / I. B. Olenych, O. I. Aksimentyeva, B. R. Tszih, **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. (*poster presentation*)
27. Aksimentyeva O. I. Hybrid nanostructures semiconductor – conjugated polymer / O. I. Aksimentyeva, I. B. Olenych, **Yu. Yu. Horbenko**, V. P. Savchyn, A. I. Popov // Ukrainian Scientific Conference on Semiconductor Physics: Abstracts, Vol. 1, Uzhhorod, Ukraine, October 2–4, 2018. – Uzhhorod, 2018. – P. 188–189. (*poster presentation*) [in Ukrainian]

Scientific works that additionally reflect the scientific results of the thesis:

1. Patent № 90337 Ukraine, МПК H03K 17/878 (2006.01). The method of obtaining a polymer electrochromic material / Aksimentyeva O. I. (UA); Poliovyi D. O. (UA); Konopelnyk O. I. (UA); **Horbenko Yu. Yu.** (UA); applicant and patent owner Ivan Franko National University of Lviv. – № u201313933; appl. 02.12.2013; publ. 26.05.2014, Bull. № 10/2014. [in Ukrainian]
2. Patent № 90790 Ukraine, G02B 1/04 (2006.01), B05D 1/18 (2006.01), A61L 27/34 (2006.01). The method for layer-by-layer formation of poly-3,4-ethylenedioxythiophene nanofilms / Aksimentyeva O. I. (UA); Konopelnyk O. I. (UA); Opainych I. Ye. (UA); **Horbenko Yu. Yu.** (UA); applicant and patent owner Ivan Franko National University of Lviv. – № u201400058; appl. 08.01.2014; publ. 10.06.2014, Bull. № 11/2014. [in Ukrainian]

3. Patent № 103496 Ukraine, G02B 1/00, G01N 21/00. The method of manufacturing a sensitive element of an optical ammonia sensor / Tsizh B. R. (UA); Aksimentyeva O. I. (UA); Chokhan M. I. (UA); **Horbenko Yu. Yu.** (UA); applicants and patent owners Lviv National University of Veterinary Medicine and Biotechnology named after S. Z. Gzhytsky; Ivan Franko National University of Lviv. – № u 2015 01855; appl. 02.03.2015; publ. 25.12.2015, Bull. № 24/2015. [in Ukrainian]
4. Patent № 107110 Ukraine, G01N 27/12 (2006.01), G01N 29/00, B82Y 30/00. The method of obtaining a gas sensor based on a composite material / Olenych I. B. (UA); Aksimentyeva O. I. (UA); Monastyrsky L. S. (UA); **Horbenko Yu. Yu.** (UA); applicant and patent owner Ivan Franko National University of Lviv. – № u 2015 10669; appl. 02.11.2015; publ. 25.05.2016, Bull. № 10/2016. [in Ukrainian]
5. Patent № 111447 Ukraine, G01N 27/12, G01N 29/00, G01N 27/62, G01N 35/10. The method of manufacturing of film gas sensor / Olenych I. B. (UA); Monastyrsky L. S. (UA); Morozov L. M. (UA); Aksimentyeva O. I., (UA); **Horbenko Yu. Yu.** (UA); applicant and patent owner Ivan Franko National University of Lviv. – № a 2015 03433; appl. 14.04.2015; publ. 25.04.2016, Bull. № 8/2016. [in Ukrainian]
6. Patent № 115956 Ukraine, B82Y 40/00, C08F 2/00, C09K 11/00, B82Y 25/00, C09C 1/22, H01F 10/32. The method of surface modification of magnetite nanoparticles / **Horbenko Yu. Yu.** (UA); Kit L. Ya. (UA); Aksimentyeva O. I. (UA); applicant and patent owner Ivan Franko National University of Lviv. – № a 2017 02923; appl. 25.09.2017; publ. 10.01.2018, Bull. № 1/2018. [in Ukrainian]
7. Patent № 123712 Ukraine, C08G 73/00, C08L 61/00, G02B 1/00. The method of obtaining sensitive elements of sensors based on polyaminoarenes / **Horbenko Yu. Yu.** (UA); Dzeryn M. R. (UA); Tsizh B. R. (UA); Aksimentyeva O. I. (UA); applicant and patent owner Ivan Franko National University of Lviv. – № u 2017 07820 від 25.07.2017; appl. 25.07.2017; publ. 12.03.2018, Bull. №5. [in Ukrainian]

8. Aksimentyeva O. Influence of gaseous media on the structure of sensory films based on conjugated polyaminoarenes / O. Aksimentyeva, B. Tsizh, M. Chokhan, **Yu. Yu. Horbenko**, O. Yevchuk, R. Phylypsonov // Scientific Messenger LNUVMB. Series: Food Technologies. – 2013. – Vol. 15. – № 4 (50). – P. 144–146. [in Ukrainian]
9. Monastyrsky L. S. Sensory properties of hybrid composites poly-3,4-ethylenedioxythiophene - porous silicon / L. S. Monastyrsky, O. I. Aksimentyeva, I. B. Olenych, L. I. Yarytska, **Yu. Yu. Horbenko** // Sensor electronics and microsystem technologies. – 2014. – Vol. 11, № 1. – P. 63–69. [in Ukrainian]
10. Tsizh B. R. Sensory properties of polyaniline films obtained on optically transparent media / B. R. Tsizh, M. R. Olkhova, **Yu. Yu. Horbenko**, O. I. Aksimentyeva // Scientific Messenger LNUVMB. Series: Food Technologies. – 2016. – Vol. 18., № 2 (68). – P. 121–125. [in Ukrainian]
11. Tsizh B. R. Gas sensitivity of polyorthotoluidine films / B. R. Tsizh, M. R. Dzeryn, **Yu. Yu. Horbenko** // Scientific Messenger LNUVMB. Series: Food Technologies. – 2017. – Vol. 19, № 75. – P. 59–64. [in Ukrainian]
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.
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.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ ВИМІРЮВАННЯ, СКОРОЧЕНЬ	5
ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1 СУЧАСНИЙ СТАН ДОСЛІДЖЕННЯ ГІБРИДНИХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВІ СПРЯЖЕНИХ ПОЛІМЕРІВ ТА НЕОРГАНІЧНИХ КЛАСТЕРІВ.....	13
1.1. Класифікація та методи одержання нанокластерів	13
1.2. Наносистеми на основі кон'югованих полімерів та ферумвмісних сполук	16
1.3. Карбонові нанокластери як компоненти гібридних наноструктур.....	19
1.3.1. Фулерени.....	21
1.3.2. Карбонові нанотрубки	23
1.3.3. Графен оксид	26
1.4. Наноструктури на основі спряжених полімерів і силіцієвих нанокластерів	31
1.5. Електронні властивості кон'югованих полімерних систем.....	34
1.6. Органо-неорганічні нанокompозити як чутливі елементи сенсорних структур.....	37
РОЗДІЛ 2 МЕТОДОЛОГІЧНІ ПІДХОДИ ДО ФОРМУВАННЯ І ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИХ КОМПОЗИТІВ.....	39
2.1. Фізико-хімічна характеристика основних речовин і матеріалів	39
2.1.1. Мономери, полімери та допоміжні речовини	39
2.1.2. Напівпровідники та неорганічні нанокластери	41
2.2. Методи синтезу гібридних композитів.....	46

2.3. Формування функціональних полімерних шарів на субстратах різної природи	48
2.3.1. Електросинтез тонких плівок спряжених полімерів на поверхні оптично-прозорих напівпровідників	48
2.3.2. Хімічний синтез тонких шарів поліаренів	48
2.3.3. Формування плівкових сенсорних структур на гнучких субстратах ..	49
2.4. Фізико-хімічні методи дослідження структури і властивостей композиційних плівок та гібридних композитів.....	50
РОЗДІЛ 3 СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ФЕРУМВМІСНИХ ТА ОКСИДНИХ НАНОКЛАСТЕРІВ, ВБУДОВАНИХ У ПОЛІМЕРНІ МАТРИЦІ	
55	
3.1. Вплив легування ферумвмісними сполуками на структурні характеристики, параметри провідності і електронні спектри поглинання спряжених поліаміноаренів.....	55
3.2. Динаміка магнітних центрів у наносистемах на основі поліаміноаренів, легованих ферумвмісними сполуками.....	62
3.3. Гібридні наносистеми на основі магнетиту, інкапсульованого полімерними оболонками.....	67
3.4. Вплив полімерної матриці на структуру і люмінесцентні властивості напівпровідникових нанокристалів $BaZrO_3$	71
3.5. Модифікація поверхні магнітних мікрокапсул провідними полімерними оболонками	76
РОЗДІЛ 4 ГІБРИДНІ СТРУКТУРИ НА ОСНОВІ СПРЯЖЕНИХ ПОЛІАРЕНІВ ТА КАРБОНОВИХ НАНОКЛАСТЕРІВ.....	
80	
4.1. Розділення заряду в наноструктурах поліфенілацетилен/фулерен.....	80
4.2. Вплив багатостінних карбонових нанотрубок на структуру і провідність спряжених полімерів.....	83

4.3. Електричні і фотоелектричні властивості наноструктур на основі поруватого кремнію та графен оксиду.....	91
4.4. Електрооптичні переходи в тонких плівках ПЕДОТ, легованих графен оксидом	98
РОЗДІЛ 5 ФОРМУВАННЯ І ВЛАСТИВОСТІ СЕНСОРНИХ СТРУКТУР НА ОСНОВІ КОН'ЮГОВАНИХ ПОЛІМЕРІВ, ЛЕГОВАНИХ КАРБОНОВИМИ І СИЛІЦІЄВИМИ НАНОКЛАСТЕРАМИ	107
5.1. Газочутливі сенсорні структури на основі поліаніліну	109
5.2. Вплив нанокристалів модифікованих кремнеземів на фізико-хімічні властивості гібридних систем на основі поліаніліну	115
5.3. Газочутливість плівок поліортотолуїдину	124
5.4. Структура, оптичні та сенсорні властивості тонких плівок полі-3,4-етилендіокситіофену, легованих графен оксидом (ПЕДОТ/ГО)	127
5.5. Адсорбційна чутливість гібридних композитів ПЕДОТ/КНТ та ПЕДОТ/ПК/КНТ.....	132
ВИСНОВКИ.....	141
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	143
ДОДАТКИ.....	173

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ ВИМІРЮВАННЯ, СКОРОЧЕНЬ

АСМ – атомно-силова мікроскопія;
ВАХ – вольт-амперна характеристика;
ВГО – відновлений графен оксид;
ГО – графен оксид;
ЕДОТ – 3,4-етилендіокситіофен;
ЕПР – електронний парамагнітний резонанс;
ІТО – індій-станум оксид;
КЛ – катодолюмінесценція;
КНТ – карбонові нанотрубки;
ПК – поруватий кремній;
ПАН – поліанілін;
ПАТ – поліамінотіазол;
ПВС – полівініловий спирт;
ПДСА – амоній пероксидисульфат;
ПЕДОТ – полі-3,4-етилендіокситіофен;
ПК – поруватий кремній;
ПоА – полі-*орто*-анізидин;
ПоТ – полі-*орто*-толуїдин;
ПС – полістирен;
ПСС – полістиренсульфонова кислота;
ПФА – поліфенілацетилен;
СЕМ – скануюча електронна мікроскопія;
ТГФ – тетрагідрофуран;
ТСК – толуенсульфо кислота;
ЦВА – циклічна вольт-амперограма.

ВСТУП

Актуальність роботи. 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), силіцієвими (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 нанокompatитів 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 довкіллі 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-етилendioкситіофену, поліфенілацетилену, поліамінотіазолу та оксидних (BaZrO_3 , Fe_3O_4), карбонових (фулерен, графен оксид, нанотрубки) і силіцієвих (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. X-променевий 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” (Uzgorod, 2015); International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (Lviv, 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 конференції, а також 6 статей і 7 патентів, які додатково відображають наукові положення дисертації.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 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.

РОЗДІЛ 1

СУЧАСНИЙ СТАН ДОСЛІДЖЕННЯ ГІБРИДНИХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВІ СПРЯЖЕНИХ ПОЛІМЕРІВ ТА НЕОРГАНІЧНИХ КЛАСТЕРІВ

Останніми десятиліттями особливу увагу дослідників привертають полімерні композиційні матеріали з заданими функціональними властивостями – електричними, оптичними, магнітними, здатністю до нагромадження та перетворення заряду, каталізу ряду реакцій, сенсорики тощо [1–6]. Актуальною проблемою науки і технології наразі є дослідження механізму формування і розробка нанорозмірних гібридних матеріалів на основі кон'югованих полімерів, легованих або наповнених неорганічними кластерами: карбоновими – графени [7, 8], фулерени [9, 10], нанотрубки [11, 12], силіцієвими – силіцій (IV) оксид [13, 14], поруватий кремній [15, 16], а також сполуками перехідних металів, зокрема ферумвмісними – кластери заліза та його оксидів, магнетит, комплекси феруму [17–19]. Завдяки наноструктурі – розмір частинок складає від декількох одиниць до десятків нм, такі композити виявляють унікальні магнітні, спектральні і електрохімічні властивості.

Загальною науковою проблемою при створенні високодисперсних та плівкових полімерних композитів з неорганічними наночастинками є розуміння природи взаємодії компонентів. Саме тому необхідним є комплексне дослідження кристалічної, молекулярної, надмолекулярної і електронної структури, ступеня дисперсності частинок, їхнього розподілу за розмірами, виявлення взаємозв'язку структури з магнітними, електричними і оптичними властивостями наноматеріалів. На вирішення таких завдань скеровані дослідження даної роботи.

1.1. Класифікація та методи одержання нанокластерів

Нанокластери – (від англ. cluster – пучок, рій, скупчення, термін вперше введений у 1964 р.) як наноструктури, що складаються з відносно невеликої кількості атомів (від одиниць до сотен тисяч) можна розглядати як самостійні одиниці, що володіють певними властивостями. Атомні кластери виявляють

нанорозмірні ефекти, в тому числі квантово-механічної природи, і властивості, нехарактерні цьому ж матеріалу в об'ємі, які, до того ж, можна цілеспрямовано змінювати при введенні атомів інших елементів [20, 21]. Нанокластери в конденсованому стані мають параметри кристалічної ґратки, теплоємність, температуру плавлення і електропровідність відмінні від відповідних макрокристалів та аморфних зразків. Крім цього, у них з'являються нові оптичні, магнітні та електронні характеристики, змінюються реакційні та каталітичні властивості. При поглинанні електромагнітного випромінювання в оптичному та інфрачервоному діапазонах електричні і оптичні властивості наночастинок різняться від властивостей поверхні та об'ємної фази [22].

Серед методів синтезу нанокластерів виділяють [23]:

- фізичний синтез, такий як конденсація інертного газу, лазерна абляція тощо;
- хімічний синтез – золь-гель, хімічне відновлення, гідроліз і т. д.;
- біологічний синтез, який можна здійснити з допомогою водоростей, рослинних екстрактів, бактерій, грибів, дріжджів та інших.

Згідно з [21] методи одержання доцільно взяти за основу класифікації нанокластерів, що визначає також поділ на ізольовані та нанокластери, об'єднані у наноструктури. Розрізняють:

- Молекулярні кластери металів – багатоядерні комплексні сполуки, в основі молекулярної структури яких знаходиться оточений лігандами каркас з атомів металів. Утворюються з металокомплексних сполук унаслідок реакцій в розчині. Найбільш поширені методи синтезу – конденсація багатоатомних кластерів і відновлення комплексів металів.
- Газові безлігандні кластери – отримують переважно з допомогою надзвукового сопла, газової агрегації та випаровування з поверхні твердого тіла чи рідини. Методи потребують застосування спеціальної апаратури.
- Колоїдні кластери – утворюються в розчинах, можуть довго існувати в рідкій фазі, не осаджуючись і не коагулюючи, завдяки слабким міжкластерним взаємодіям, відштовхуванню заряду та пасивації поверхні. Відносно рідкої фази розділяють на ліофільні (гідрофільні), що можуть сорбувати на

поверхні молекули середовища і утворювати міцні сольватні комплекси, наприклад оксиди кремнію і заліза, та ліофобні (гідрофобні), поверхню яких можна модифікувати іонами з розчину. Для запобігання злипанню поверхню колоїдних кластерів пасивують лігандами чи ПАР.

- Тверdotільні нанокластери і наноструктури – формуються внаслідок перетворень у твердій фазі: в ході тверdotільних і механохімічних реакцій, внаслідок спікання, під дією фотохімічних реакцій і високих тисків із зсувом, в процесі переходу аморфної фази у кристалічну.
- Матричні нанокластери і супрамолекулярні наноструктури на основі полімерів та біополімерів. Використовуючи матриці, можна одержати ізольовані кластери та контролювати їхні розміри, міжкластерну взаємодію і взаємодію з матрицею, змінюючи розмір і властивості поверхні пор.
- Кластерні кристали та фулерити. Найближчим аналогом кластерних кристалів вважають молекулярні кристали, що кристалізуються за рахунок слабких вандерваальсових та водневих зв'язків. За таким же типом кристалізується більшість глобулярних білків. Фулерити отримують із газових вуглецевих кластерів унаслідок дії високих тисків і температур.
- Компактовані наносистеми і нанокомпозити – утворюються під дією пресування і наступного температурного спікання. Найбільш щільно організовані наноструктури одержують з дрібних монодисперсних кластерів.
- Тонкі наноструктуровані плівки – організовані наносистеми, в яких нанорозмір проявляється лише в одному вимірі. Отримують методами епітаксії (на орієнтовану поверхню монокристала наносять лазерним випаровуванням чи з допомогою молекулярних пучків), хімічного парового осадження, молекулярного нашаровування, осадження і випаровування колоїдних розчинів, Ленгмюра-Блоджет.

Нанокластери мають значний потенціал застосування як активні високоселективні каталізатори при проведенні хімічних реакцій, флюоресцентні мітки для зондування та біовізуалізації, елементи сенсорних

пристроїв, паливних комірок, світлодіодів, а також як наповнювачі композиційних матеріалів у біомедицині [23–27].

1.2. Наносистеми на основі кон'югованих полімерів та ферумвмісних сполук

Наносистеми – такі об'єкти, в яких принаймні один компонент має нанорозміри [21, 22]. Коли ж ми розглядаємо кон'юговані полімери, то маємо справу з цілою низкою нанорозмірних елементів, які залежно від методу синтезу можуть розглядатись як мезо- або нанометали з середнім розміром частинок 10–20 нм або менше [28], утворювати глобулярні або фібрилярні наноструктури – полімерні дроти і нанотрубки діаметром 5–20 нм [29, 30]. Легування спряжених полімерів ферумвмісними сполуками теж пов'язане з формуванням нанокластерів допанта, який потім входить до структури спряженого полімерного ланцюга. Наприклад, ферум (III) хлорид унаслідок взаємодії з полімером і розчинником утворює кластери ферум оксиду [21]. Колоїдні кластери утворюються у розчинах в результаті хімічної реакції і можуть мати розміри від 1 до 100 нм. Розміри наночастинок магнетиту згідно X-променевого дослідження становлять до 10 нм [31].

Наносистеми на основі спряжених полімерів та ферумвмісних сполук можуть бути основою створення нових полімерних матеріалів з магнітними функціями – парамагнітними, суперпарамагнітними, ферро- та феррі-магнітними. Полімерні магнітні матеріали викликають зростаючий науковий інтерес у зв'язку з їхнім практичним використанням у найсучасніших технологіях. Гнучкість, малі втрати при перемагнічуванні, здатність до утворення плівок, мала питома вага зумовлюють важливу роль цих матеріалів у різноманітних галузях, таких як молекулярна електроніка, системи запису та збереження інформації, сенсорика, біологічні дослідження, нові діагностичні методи в медицині [31–33]. Композити на основі електропровідних полімерів і оксидів перехідних металів є перспективними для виготовлення електродних матеріалів хімічних джерел струму [34]. Потенційне застосування в

аккумуляторних батареях можуть мати гібридні матеріали на основі поліаміноаренів, легованих $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ [35]. Феромагнітні композити ферум оксидів, наприклад магнетиту, з полімерами лежать в основі виробництва тонерів для електронного друку [36]. Окрім цього, поєднання з флуоресцентними та електропровідними полімерами дає змогу отримати композити з двома функціями – магнітною і люмінесцентною [32], або магнітною і електричною [37, 38].

Згідно з літературними даними, найпростішим способом введення у структуру поліаміноаренів магнітних іонів є їхнє легування ферум (III) хлоридом під час хімічної окисної полімеризації чи внаслідок витримки полімеру в розчині допанта [18, 39]. Ферум (III) хлорид використовують для легування провідних полімерів, зокрема поліпарафенілену або поліацетилену, починаючи з 1980-х років [39, 40]. Відомо, що під час легування відбуваються змішані окисно-відновні і кислотно-основні реакції, при чому половина молекул FeCl_3 діє як окисник, зумовлюючи формування полікарбонієвих катіонів, а друга половина – інкорпорує аніони Cl^- , утворюючи домішки FeCl_4^- (рис. 1.1) [13]. Такий же тип процесу описаний для поліпіролу, політіофену та їхніх похідних [41].

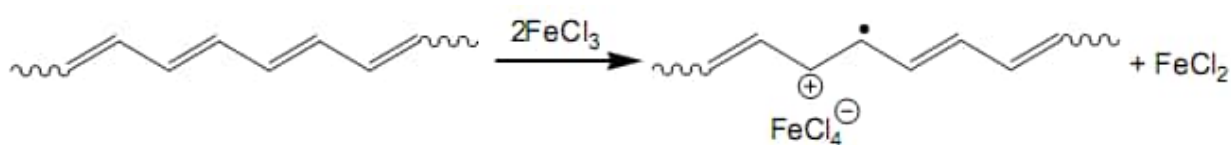


Рисунок 1.1. Схема легування поліацетилену FeCl_3 [40]

Подібне легування відбувається в лейкоемeraldині – найбільш відновленій формі поліаніліну. Ферум (III) хлорид не є достатньо сильним окисником, щоб окиснити легований емеральдин – напівокиснену форму поліаміноарену. Натомість, розглядаючи FeCl_3 як кислоту Льюїса, можна постулювати, що в цьому випадку відбувається кислотно-основне легування через реакції комплексоутворення FeCl_3 з основними центрами полімеру і

допанта. Такий тип легування сполукою FeCl_3 для незаміщеного поліаніліну вперше був описаний в [42]. Згідно з даними ІЧ-спектроскопії, а також описаних в літературі структур, для легування поліортоанізідину можна запропонувати таку схему:

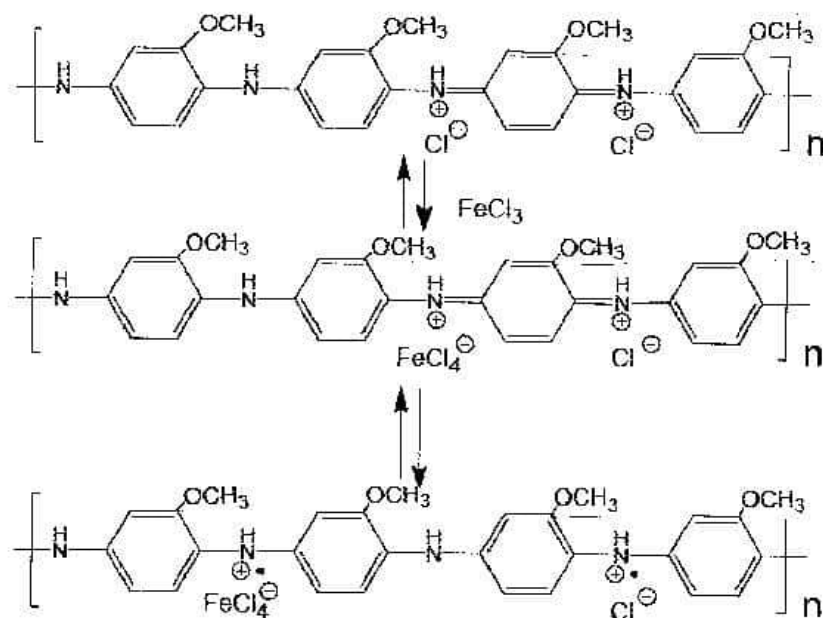


Рисунок 1.2. Схема процесу легування ПоА емеральдин хлориду FeCl_3

Легований ферум (III) хлоридом емеральдин виявляє відмінні властивості, ніж встановлено для основної (нелегованої) форми цього полімеру, що зумовлено як структурними особливостями отриманого матеріалу, так і його електронними властивостями.

Встановлено, що нелеговані матриці поліаніліну, як і більшість кислотно-легованих поліаміноаренів, при кімнатній температурі переважно виявляють діамагнітні властивості [43, 44]. Проте після легування такої матриці йодом [44] або сильними протонними кислотами [45] спостерігається парамагнітна поведінка – зростання магнітної сприйнятливості в магнітному полі, яку можна описати законом Кюрі-Вейса при $T < 120 \text{ K}$.

Температурні і частотні перетворення ЕПР спектрів магнітних центрів в органічних матрицях досліджено на модельних органометалічних структурах та

кон'югованих матрицях поліпарафенілену, поліаніліну, легованих магнітними кластерами [45–47]. Однак, мало вивченим залишається вплив легування магнітними йонами на парамагнітні властивості інших полімерів, зокрема поліамінотіазолу, поліортоанізидину, а також вплив полімерної матриці на найближче оточення магнітного центра.

Разом з інтенсивними дослідженнями молекулярних полімерних магнетиків [47, 48], велика увага приділяється вивченню гібридних полімер-магнітних композитів [17, 37, 49, 50]. Перспективним є використання функціоналізованих полімер-магнітних нанокapsул, як систем доставки лікарських препаратів, що дозволяє локалізувати лікування раку і проводити його з обмеженими побічними ефектами [17]. Маркування капсул люмінесцентними речовинами, наприклад, напівпровідниковими нанокристаллами (колоїдно синтезованими квантовими точками) дає можливість простежити їхній шлях в тканинах, капілярах, в той час як завантаження капсул магнітними наночастинками дозволяє керувати їхнім рухом за допомогою зміни градієнту зовнішнього магнітного поля. Щоб зменшити небажані наслідки гасіння люмінесценції нанокристалів, між магнітними частинками і люмінесцентними мітками необхідно створити проміжні шари полімеру [32], що досягається інкапсуляцією магнітних частинок полімерними оболонками [51]. Фізико-хімічні основи такої модифікації вивчались в ході виконання даної наукової роботи.

1.3. Карбонові нанокластери як компоненти гібридних наноструктур

Одна з найважливіших переваг органічних напівпровідників над неорганічними аналогами полягає в можливості керованої зміни (тунінгу) їхніх фізичних та хімічних властивостей завдяки використанню сили міжмолекулярних взаємодій, що дозволяє отримувати нові функціональні матеріали шляхом створення низькорозмірних наноструктур чи легування атомами інших елементів. Однак, щоб оптимізувати можливі застосування,

важливо отримати детальне розуміння взаємодії та організації карбонових матеріалів у наномасштабі.

Карбон – унікальний хімічний елемент, що вирізняється здатністю з'єднуватися з більшістю елементів і утворювати молекули найрізноманітнішого складу і будови. Фулерен, карбонові нанотрубки, графен (рис. 1.3) – алотропні модифікації карбону, що складаються з sp^2 -гібридизованих атомів та інтенсивно досліджуються завдяки своїм особливим електричним, оптичним, механічним та хімічним властивостям, які зумовлюють перспективи їхнього використання у сенсоріці, оптоелектроніці та біомедицині [52–56]. Значимість цих сполук підтверджена Нобелівськими преміями за відкриття фулерену (Н. W. Kroto, R. F. Curl, R. E. Smalley) у 1996 році і графену (А. К. Geim, К. S. Novoselov) у 2010 році.

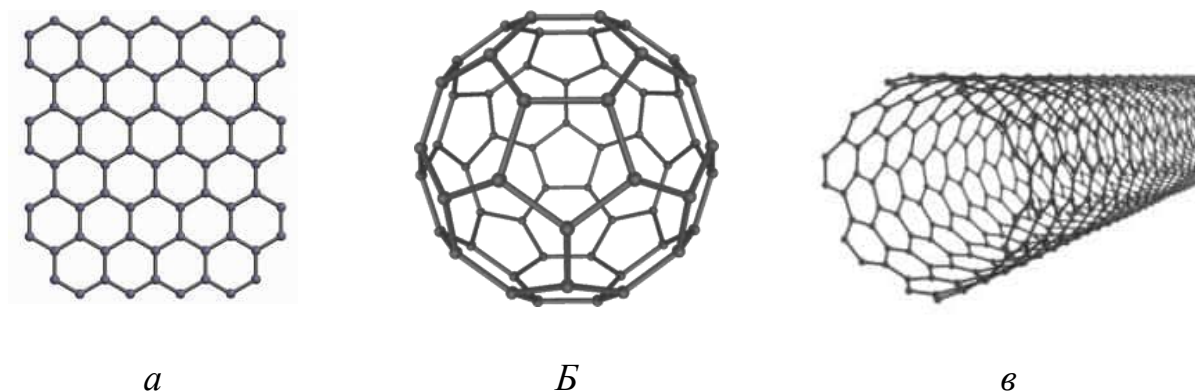


Рисунок 1.3. Алотропні модифікації карбону: графен (а), фулерен C_{60} (б), карбонові нанотрубки (в)

Гібридні матеріали на основі кон'югованих полімерів та нанокластерів карбону привертають надзвичайну увагу дослідників, завдяки захоплюючим особливостям, які з'являються внаслідок з'являються внаслідок фундаментальної електронної взаємодії між компонентами. На сьогодні розроблено велику кількість різноманітних методів отримання композитів кон'югований полімер/вуглецевий наноматеріал, які можна класифікувати як нековалентний та ковалентний підходи відповідно до взаємодії двох компонентів у композитах [54]. Багато дослідників віддають перевагу

нековалентним підходам завдяки відносній простоті процедури. До того ж, такий спосіб дозволяє синтезувати гібридні композити без зміни хімічної структури карбонових наноматеріалів. Отже, у композитах зберігаються внутрішні властивості нанокластерів карбону, такі як висока електропровідність, оптичні властивості та механічна міцність. До нековалентних підходів відносять:

- Безпосереднє змішування у розчині чи розплаві [11, 57].
- Пошарове складання – полягає у почерговому осадженні карбонового наноматеріалу та кон'югованого полімеру, що мають протилежні заряди, на поверхню субстрату. Необхідна умова: стабільні дисперсії обидвох компонентів у воді [58].
- Полімеризація *in situ*. Метод особливо зручний для одержання композитів погано розчинних кон'югованих полімерів. Каталізатори та/або ініціатори полімеризації додають безпосередньо у суміш мономерів з нанокластерами карбону [11, 57].
- Електрохімічна полімеризація. Характеристиками гібридного наноматеріалу можна керувати, змінюючи величини прикладеного потенціалу, густину струму та час полімеризації [59].

На противагу, гібридні нанокомпозити на основі провідних полімерів та нанокластерів карбону, отримані з допомогою ковалентних підходів, мають деякі переваги, а саме – більшу структурну стабільність та сприятливіший процес перенесення енергії чи електрона між компонентами [11, 57].

1.3.1. Фулерени

Третя, після графіту та алмазу, стабільна і чиста алотропна модифікація карбону несподівано була виявлена в 1985 році Крото та колегами внаслідок випаровування графіту лазерним випромінюванням під час експерименту для імітації стану утворення зірки червоного гіганта [60]. Фулерени, як правило, представлені формулою C_n , де n – ціле число, яке позначає кількість атомів карбону, що поєднані ковалентним зв'язком у сферичну молекулу, де кожен

атом поєднаний із трьома іншими, утворюючи п'яти- та шестикутники на поверхнях. Теоретичні розрахунки передбачають, що фулерени, більші за C_{76} , повинні мати принаймні дві ізомерні форми [61].

C_{60} – найбільш вивчена і найменша стійка молекула фулерену, оскільки складається з 12 п'яти- і 20 шестикутників, що відповідає правилу ізольованого п'ятикутника [62]. Закриті карбонові гратки, менші за C_{60} , складаються з суміжних п'ятикутників. Передбачається, що такі менші фулерени матимуть незвичні електронні, магнітні та механічні властивості, які виникають, в основному, внаслідок значної кривизни молекулярної поверхні. Додекаедр, що складається з 20 атомів карбону – топологічно найменший можливий фулерен. При температурі та тиску навколишнього середовища кристали C_{60} мають гранульовану кубічну структуру з конфігурацією гратки 14,17 Å, середній діаметр становить 7 Å [61].

Однією з привабливих особливостей фулеренів, властивих їхній структурі з замкнутою граткою, є можливість їх використання як надійних контейнерів для інших сполук [61, 63]. Нанокapsули фулерену захищають наповнювач від дії молекул води та кислоти [61]. У хімічних реакціях фулерени поведуться як поліалкени, що уможливує численні реакції приєднання і дозволяє проводити функціоналізацію різноманітними методами, в тому числі реакціями циклоприєднання, електрофільного типу, галогенування, алкілування, арилювання, окиснення, відновлення, приєднання вільних радикалів та полімеризації з використанням реагентів різної природи [63]. Хоча одиничний кластер C_{60} є гідрофобним і, головним чином, розчинний у неполярних розчинниках, в тому числі на основі бензолу, він має тенденцію утворювати агрегати у водних середовищах і діяти як гідроколоїди [62].

Нанорозмірність і специфічна морфологія зумовлюють фізичні та хімічні властивості C_{60} , такі як висока електропровідність, хороша теплопровідність та особливі механічні властивості, які вигідно відрізняються від інших традиційно використовуваних карбонових матеріалів. Крім того, можна контролювати

структуру пор і змінювати хімічні функціональні групи фулерену, що дозволяє моделювати їхні характеристики.

Поєднання відмінних рис фулеренів з фізичними властивостями полімерів дозволяє отримати вдосконалені полімерні матеріали з новими фізико-хімічними характеристиками. Серед молекул фулеренів C_{60} та його похідні розглядають як наповнювачі для зміцнення полімерів. Синтезовані нанокompозити полімер/фулерен виявляють покращені механічні, електричні, теплові, оптичні та фотоелектричні властивості [64, 65]. Завдяки особливим характеристикам – високій електрохімічній стабільності, малим розмірам, специфічній морфології та добре упорядкованій структурі, фулерени є перспективним матеріалом для застосування у системах перетворення енергії [67–68]. Більше того, матеріали на основі полімерів, легованих фулеренами, використовують як елементи оптичних та температурних сенсорів, а також проявляють антимікробну активність [64]. Одним з основних недоліків нанокompозитів полімер/фулерен є їхня погана розчинність у більшості органічних розчинників і тенденція до агрегування. Тому для подолання проблеми технологічності та налагодження великомасштабного виробництва застосовують модифіковані форми фулерену [64].

1.3.2. Карбонові нанотрубки

Перспективними електропровідними наповнювачами є карбонові нанотрубки (КНТ) – спряжені системи з власною електронною провідністю, переважно напівкристалічні матеріали з невисокими фізико-механічними показниками [21]. Водночас цінні електричні, оптичні, сенсорні властивості таких матеріалів можуть виявитись досить яскраво і навіть посилюються внаслідок утворення композитів з еластичними полімерними матрицями або високоміцними термопластиками [57].

Відкриття карбонових нанотрубок у 1991 році стало одним з визначних етапів розвитку нанотехнології [69]. Структура КНТ утворена гексагональними графітовими площинами – графенами, згорнутими у безшовний циліндр

діаметром нанометрового порядку [70]. За кількістю графенових листів карбонові нанотрубки поділяють на одностінні та багатостінні. Одностінні КНТ мають менший діапазон розподілу за діаметром і високу однорідність [71]. Багатостінні КНТ мають більше дефектів у стінках, які модифікують хімічними методами. Загалом, усі характеристики нанотрубок залежать від їх типу, діаметру та хіральності. Типові властивості КНТ наведено у табл. 1.1 [11]. Карбонові нанотрубки розглядають як одновимірні структури відповідно до великого значення відношення довжини до діаметру. Для усіх структур характерне значення відстані між сусідніми графеновими шарами, близьке до величини 0,34 нм, що відповідає площинам кристалічного графіту. Одношарові трубки ближчі до молекул, багатшарові – до вуглецевих волокон.

Таблиця 1.1

Типові властивості КНТ

Властивості	Одностінні КНТ	Багатостінні КНТ
Границя міцності, Гпа	50–500	10–60
Модуль пружності, ТПа	~1	0,3–1
Подовження при розриві, %	5,8	–
Густина, г/см ³	1,3–1,5	1,8–2,0
Провідність, См/м	~10 ⁶	
Термічна стабільність, °С	>700 (на повітрі)	
Діаметр, нм	1	~20
Питома площа поверхні, м ² /г	10–20	

Відповідно до орієнтації графенового листа виділяють [70]:

- зигзагоподібні (zigzag), $m = 0$, $\theta = 30^\circ$;
- “крісло” (armchair), $n = m$, $\theta = 0^\circ$;
- хіральні, $n \neq m$, $0^\circ < \theta < 30^\circ$,

де n , m – цілі числа, що визначають вектор хіральності і впливають на механічні, оптичні та електричні властивості нанотрубок. Структурні типи КНТ бачимо на рис. 1.4.

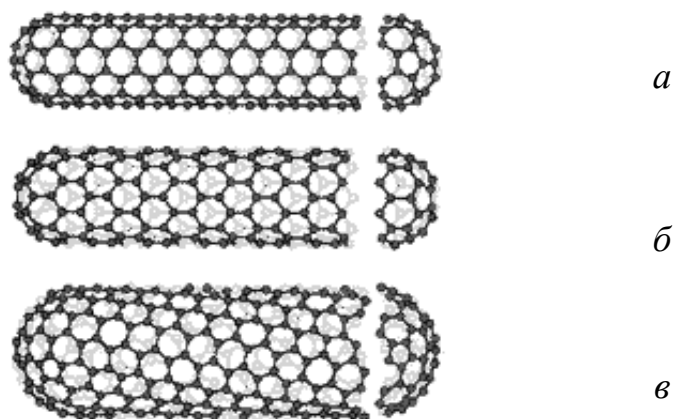


Рисунок 1.4. Структури КНТ з різною хіральністю: “крісло” (а), зигзаг (б) та хіральні (в) [70]

Для одержання карбонових нанотрубок загалом використовують три основні технології: дуговий розряд, лазерну абляцію та хімічне парове осадження [70]. У першому випадку внаслідок дугового розряду між двома карбоновими електродами з каталізатором чи без нього утворюється карбонова пара, з якої самозбираються КНТ. При лазерній абляції потужний лазерний промінь діє на об’єм вихідної сировини – карбон-вмісного газу (наприклад, метану чи карбон монооксиду). Цей метод дозволяє отримати невеликі кількості чистих КНТ, в той час як методом дугового розряду одержують великі кількості матеріалу з домішками. Хімічне парове осадження продукує багатостінні КНТ або одностінні КНТ низької якості та великого діаметру, що погано піддається контролю.

Оскільки КНТ зазвичай агломерують завдяки силам Ван дер Ваальса, їх надзвичайно важко диспергувати та вирівняти у полімерній матриці, що є проблемою при розробці високоефективних композитів полімер/КНТ. Ефективним способом запобігання агрегації, що допомагає краще диспергувати та стабілізувати КНТ у матриці полімеру, є функціоналізація. Ковалентна

функціоналізація забезпечує стабільні зв'язки та може значно покращити дисперсність нанотрубок, проте порушує симетрію, змінюючи sp^2 атоми карбону на sp^3 і, такими чином, негативно впливає на термічні та електричні властивості [11, 71]. Ковалентну функціоналізацію можна здійснити або модифікацією поверхневих карбоксильних груп або прямою дією реагентів на бічні стінки нанотрубок. Як правило, функціональні групи -COOH або -OH утворюються на поверхні КНТ внаслідок окиснення киснем повітря, концентрованою сульфатною кислотою, нітратною кислотою, пероксидом водню та сумішшю кислот [11]. На противагу, методи нековалентної функціоналізації, переважно з використанням поверхнево-активних речовин, біомакромолекул чи обгортання полімерами, не погіршують характеристики КНТ, але покращують розчинність та технологічність [11, 71].

Карбонові нанотрубки потенційно можуть бути використані в різних галузях, у тому числі нанотехнології, біоінженерії та біосенсоричці. Встановлено, що додавання КНТ до кон'югованих полімерів покращує квантову ефективність внаслідок взаємодії між сильно делокалізованими π -електронами КНТ та π -електронами ґратки полімерного каркаса [11]. Такі композити широко використовують у фотоелектричних приладах та світлодіодах [68]. Продуктивність суперконденсаторів на їхній основі залежить головним чином від вмісту КНТ в композитному електроді [52, 71]. Наноккомпозити полімер/КНТ мають покращені механічні властивості та вищу електропровідність, що робить їх перспективним матеріалом для виготовлення біосенсорів [72]. Також композити на основі багатостінних карбонових нанотрубок, інкорпорованих у полімерну матрицю, досліджують для застосування як антикорозійні та антиблікові покриття, поглиначі мікрохвиль і для електромагнітного екранування [52, 73].

1.3.3. Графен оксид

Графен – двовимірна алотропна модифікація карбону, утворена моношаром sp^2 -гібридизованих атомів, з'єднаних σ - та π -зв'язками у

гексагональну кристалічну гратку. Графен є основним будівельним блоком для матеріалів усіх інших розмірностей – згорнутий у 0D фулерени, скручений у 1D нанотрубки або укладений в 3D графіт [74, 75]. Носії заряду графену поведуться як “релятивістські” електрони – безмасові ферміони Дірака, що рухаються зі швидкістю близькою до швидкості світла [7]. Такі квантові електродинамічні властивості зумовлюють його виняткові особливості [75]. Насамперед, графен – 2D-напівпровідник з нульовою шириною забороненої зони та вузьким перекриттям валентної і зони провідності. До того ж, графен виявляє сильний амбіполярний ефект електричного поля, виміряні концентрації носіїв заряду становлять до 10^{13} см^{-2} і рухливість за кімнатної температури $\sim 10000 \text{ см}^{-2} \times \text{с}^{-1}$. Незвичайний напівцілий квантовий ефект Холла одночасно для електронних і діркових носіїв у графені спостерігається при регулюванні хімічного потенціалу дією електричного поля [75, 76].

Вперше одержаний у 2004 р. з допомогою клейкої стрічки для багаторазового відшарування кристала графіту (~ 6 разів) та наступним виділенням графену шляхом перенесення залишку на окиснену кремнієву пластину [7]. Згодом розроблені інші способи отримання графену високої якості та у кількостях достатніх для досліджень і можливих застосувань:

- механічне відшарування графіту;
- хімічне відшарування та інтеркаляція малих молекул;
- електрохімічна ексfolіація (відшарування) графіту;
- хімічне осадження з парової фази – використовують для отримання високоякісного графену для великомасштабного виробництва моно- або багат шарових графенових плівок на металевій підкладці;
- епітаксiальний ріст.

“Ідеальний графен”, необхідний для фундаментальних досліджень, можна отримати механічним відшаруванням та методом епітаксії, проте ці способи обмежують вихід продукту [7].

Стабільна структура, велике значення відношення площі поверхні до об’єму та висока рухливість носіїв заряду – переваги графену для застосування

у високочутливих сенсорних пристроях [8, 77, 78]. Значення теплопровідності є високим і становить $\sim 5000 \text{ Вт}\times\text{м}\times\text{К}^{-1}$ для одношарового листа графену за кімнатної температури. Окрім цього, графен володіє високою прозорістю, з поглинанням $\sim 2,3\%$ відносно видимого світла [75]. Вузькі стрічки графену товщиною 1–2 нм, однак, є напівпровідниками з відмінною шириною забороненої зони, і можуть бути використані для отримання високочастотних транзисторів, а також замінити ламки і хімічно нестабільні індій та станум оксиди для виготовлення гнучких сенсорних дисплеїв [75, 79]. Велика площа поверхні, електропровідність, біосумісність та керована структурна морфологія графена, а також відмінна механічна міцність роблять графен перспективним матеріалом для застосування у приладах біомедичного призначення. Більше того, велика площа поверхні, що полегшує молекулярне зв'язування, та індукована ділокалізацією π -електронів розчинність графену, дозволяє розробку на його основі систем доставки лікарських препаратів [79].

Беззаперечно встановлено, що властивості графену пов'язані з його одношаровою структурою. Проте, виготовлення одношарового графену за температури навколишнього середовища є складним процесом. Якщо графенові листи не цілком відокремлені один від одного, то внаслідок великої площі поверхні проявляють тенденцію до незворотнього утворення агрегатів і упакування в графіт, зумовлене p - p і взаємодією Ван дер Ваальса [75]. Запобігти агрегації можна завдяки приєднанню інших невеликих молекул або полімерів до графенових листів. Хімічна інертність графену ускладнює отримання багатофункціональних та модифікованих гібридних наноматеріалів, тому хімічно модифікований графен, зокрема графен оксид (ГО) та відновлений графен оксид (вГО), привертає значну увагу останніми роками як матеріал для ефективно функціоналізації [8].

Графен оксид утворює стійкі однорідні суспензії світло-коричневого кольору у воді та інших полярних розчинниках. Листи ГО вкриті низкою функціональних кисневмісних груп – карбоксильними по краях, гідроксильними та епоксидними групами на базальній площині (рис. 1.5) [80].

Ці групи, разом з вуглецевими вакансіями і дефектами, набутими внаслідок окиснення, виявляють властивості активних центрів у каталітичних реакціях та при взаємодії з наночастинками різної природи [81].

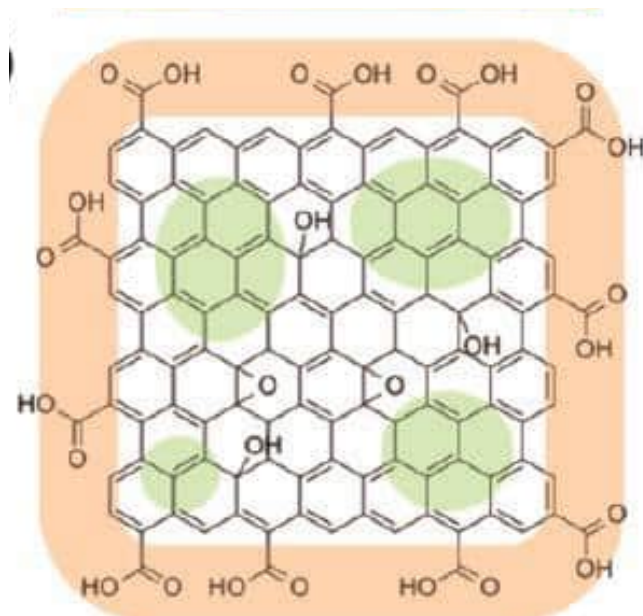


Рисунок 1.5. Модель структури ГО [80]

Вивчення графен оксиду зумовлене особливими фізичними та хімічними властивостями: простий і легкий матеріал, з якого можна одержати широкий спектр наноматеріалів – від функціональних гнучких плівок та композитів до біомедичних приладів [7, 83–85]. Вихідної сировини для синтезу ГО в природі є вдосталь і, за умов оптимального одержання це буде недорогий, а завдяки високій питомій поверхні ($\sim 2600 \text{ м}^2/\text{г}$) – перспективний матеріал для застосування в хімії поверхні [85].

До того ж, завдяки зростаючому інтересу до високоякісних та доступних за цінами графенових матеріалів, ГО привернув увагу як прекурсор для його масового виробництва [80]. На сьогодні найзручнішим методом, що дозволяє отримати окремі листи графену в значних кількостях є хімічна конверсія графіту до графен оксиду, що потребує застосування таких сильних окисників як концентровані сульфатна і нітратна кислоти, калій перманганат, та подальше його відновлення [75]. На властивості продукту значно впливають умови

окиснення та розмір міжшарових відстаней графіту, що використали як вихідний матеріал [86]. Залежно від методу зазвичай одержують ГО із співвідношенням атомів C/O = 4:1–2:1, яке після відновлення у більшості випадків змінюється до 12:1 [75, 87]. Відомо декілька методів відновлення графен оксиду: термічний відпал, мікрохвильове і фотовідновлення, хімічне з використанням токсичних або “зелених” відновлювальних реагентів, а також багатоступеневе – сольвато-термічне, електрохімічне, фото каталітичне [87]. Як відновники використовують натрій гідросульфід та натрій борогідрид, йодидну, оксалатну та цитратну кислоти, вітамін С і найчастіше гідразин, що ефективно відновлює ГО у різних середовищах, у тому числі органічних розчинниках [75]. Внаслідок відновлення суттєво покращується провідність ГО, завдяки збільшенню концентрації і рухливості носіїв заряду, а також змінюється колір з коричневого на чорний.

Створення функціональних нанокompозитів на основі кон'югованих полімерів та відновленого графен оксиду приводить до отримання матеріалів з новими непередбачуваними властивостями [7, 89, 90]. У таких системах відбувається взаємодія високо-кон'югованої структури вГО та делокалізованих електронів в ланцюзі спряжених полімерів. Встановлено, що композити ПАН/вГО виявляють донорно-акцепторну взаємодію внаслідок переходу електронів з однієї спряженої системи на іншу [91]. ПАН/вГО, допований натрій полістиренсульфонатом, виявляє покращену електроактивність навіть у лужних розчинах [92]. Нанокompозити ПАН/вГО, зокрема з CdSe, виявляють електрохемілюмінесценцію, що використовують для створення чутливих імуносенсорів [90, 93]. На основі поверхнево-стабілізованих графен-поліанілінових композитних нановолокон виготовляють гнучкі суперконденсатори [94].

На сьогодні найбільш перспективним полімером для розробки органічних електронних пристроїв є високопровідний та електрохімічно стабільний полі-3,4-етилendioкситіофен (ПЕДОТ). Опір ПЕДОТ можна змінювати в широких межах – від 0,1 до 10^8 Ом*см шляхом допування-дедопування спряженого

полімерного ланцюга частинками донорного або акцепторного типу, в тому числі молекулами газів. Перенесення електронів між ПЕДОТ та вГО через π - π спряження суттєво покращує сенсорні характеристики гібридних плівок [8].

Для практичного застосування в біосенсорах, акумуляторах та суперконденсаторах важливо отримувати компактні та стабільні плівки ПЕДОТ/вГО. Одночасно осаджувати полімер та наночастинки зручно, використовуючи циклічну вольтамперометрію. Як бачимо на рис. 1.6, процес росту плівок під час електрохімічної полімеризації етилендіокситіофену за наявності графен оксиду можна умовно розділити на чотири етапи [95]:

- формування центрів зародження полімеризації у молекулах мономеру, що проникають між шари графен оксиду під час обробки ультразвуком;
- окиснення мономеру та початок полімеризації внаслідок прикладеного потенціалу;
- одночасне відновлення графен оксиду до нерозчинної форми;
- пролонгація (ріст) полімерних ланцюгів зі збільшенням кількості циклів сканування потенціалу.

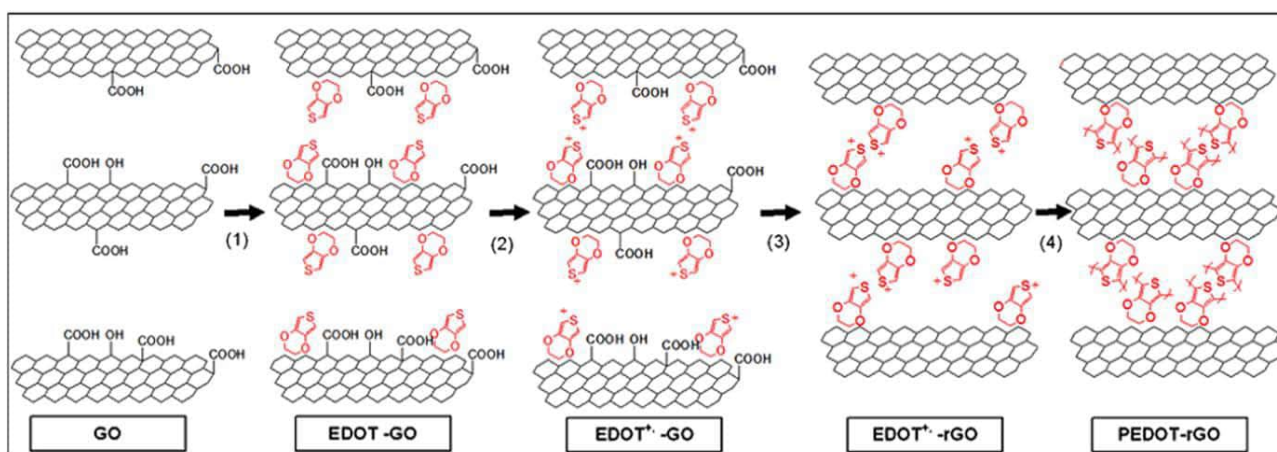


Рисунок 1.6. Механізм росту плівки ПЕДОТ/ГО [95]

1.4. Наноструктури на основі спряжених полімерів і силіцієвих нанокластерів

Поруватий кремній (ПК) –наноструктурований матеріал з просторово-неоднорідною структурою, технологія виготовлення якого достатньо проста,

дешева і сумісна з кремнієвою інтегральною технологією [96]. Характерною особливістю ПК є висока хімічна активність та велика сумарна площа його внутрішньої поверхні, що, залежно від величини поруватості та геометрії пор, становить $10\text{--}100\text{ м}^2/\text{см}^3$ для макропоруватого кремнію, $100\text{--}300\text{ м}^2/\text{см}^3$ для мезопоруватого і $300\text{--}800\text{ м}^2/\text{см}^3$ для нанопоруватого [97]. Завдяки цьому ПК має великі перспективи для створення чутливих датчиків вологості, а також газових, хімічних і біологічних сенсорів [98–101]. Такі датчики фіксують зміну ємнісних, провідних, люмінесцентних властивостей ПК внаслідок впливу молекул заданих хімічних сполук на електронний стан поверхні нанокристалів.

Особливу цікавість викликають фоточутливі структури поруватого кремнію, принцип роботи яких ґрунтується на ефекті зміни фотопровідності у випадку адсорбції газів за умов освітлення сенсора світлом [102]. Для проектування таких пристроїв необхідно знати залежності фотопровідності від типу газового середовища, його концентрації, від властивостей поверхні поруватого кремнію – геометрії і радіуса пор, середньої відстані між ними. Зміни швидкості поверхневої рекомбінації фотоносіїв внаслідок адсорбції молекул газу забезпечує чутливість ПК як до типу газу, так і до його концентрації [101].

З іншого боку, контрольованою адсорбцією хімічно активних чи полярних молекул можна цілеспрямовано модифікувати електричні параметри кремнієвих наноструктур. Спостерігається інверсія діркового типу провідності мезопоруватого кремнію на електронний у випадку адсорбції молекул NH_3 [103], які виявляють донорні властивості, та електронного на дірковий при адсорбції молекул I_2 з акцепторними властивостями [104].

Змінюючи технологічні умови виготовлення ПК, його електронні параметри можна варіювати в широкому діапазоні [97]. Таким чином, малі розміри нанокристалів ПК, велика площа їх поверхні, збільшена ширина забороненої зони, порівнюючи з об'ємним кремнієм, зумовлюють широкі перспективи застосування цього матеріалу в мікро-, нано-, і оптоелектроніці, сенсоріці та енергетиці [96–101].

Крім того, ПК може слугувати матрицею для впровадження наночастинок різної природи або органічних макромолекул, що дозволяє створювати на його основі нанокompозити з керованими функціональними властивостями. Встановлено, що нанесення на поверхню поруватого кремнію чи інкорпорація у пори наночастинок металів, Au, Pd, Ni, Cu тощо, сприяє підвищенню ефективності прояву оптичних, люмінесцентних та каталітичних властивостей матеріалу [97, 105]. Колективне збудження електронів провідності в металевих наночастинках – поверхневий плазмонний резонанс, під впливом електромагнітного випромінювання зумовлює підсилення оптичних ефектів композиційного середовища. Низькорозмірні системи на основі ПК з вбудованими наночастинками феромагнітного металу мають цікаві магнітооптичні властивості [106].

Великий науковий і практичний інтерес викликають гібридні наносистеми, створені на основі ПК і поверхневих органічних шарів, серед яких досить активно досліджують електропровідні полімери, зокрема функціоналізовані поліфеніленвінілени, політіофен, поліанілін та поліпірол. [107–110]. На їхній основі розробляють хімічні та біомедичні сенсори та детектори електромагнітного випромінювання. Наявність плівки електропровідного полімеру на поверхні ПК може служити як каталітичним шаром, який сприяє підвищенню чутливості та селективності таких сенсорів, так і електропровідним контактом. До того ж, пасивація поверхні ПК полімером забезпечує захист від механічного і атмосферного впливів, що дозволяє зменшити деградацію кремнієвих нанокристалів.

Останнім часом широко використовують також наночастинки кремнезему для розробки розумних сенсорних систем для численних застосувань в аналітичній хімії та біоаналізі, у медичній діагностиці та терапії, екологічному та харчовому аналізі, безпеці [111–113]. Така увага зумовлена великим співвідношенням площі поверхні до об'єму, чудовою хімічною стабільністю, низькою вартістю синтезу та низькою токсичністю, а також можливістю зручної модифікації поверхні [114–116].

Для отримання наночастинок і нанокластерів SiO_2 застосовують різноманітні методи, зокрема лазерну абляцію, плазмовий розряд, окиснення летких сполук кремнію в воднево-кисневому чи вуглеводнево-кисневому полум'ї та темплатний синтез [114]. Особливо зручною є техніка золь-гель завдяки нескладній процедурі та можливості контролю морфології наночастинок з допомогою ПАР та інших прекурсорів [117].

Втнятковою особливістю SiO_2 є поліморфізм, спричинений особливостями силоксанового зв'язку, що забезпечує широкі можливості зв'язування кремній-кисневих тетраедрів між собою [114]. Відомо, що для структури більшості форм кремнезему характерна нескінченна тривимірна сітка Si-O зв'язків, утворена SiO_4 -тетраедрами, що об'єднані вершинами у 6- і 8-членні цикли [114].

Більшість відомих робіт у галузі отримання композитів полімер/ SiO_2 присвячені дослідженню пірогенних аеросильних наночастинок кремній (IV) оксиду як наповнювача з немодифікованою поверхнею [118, 119]. У той же час, показано, що використання наночастинок SiO_2 , модифікованих оксидами металів, у гібридних полімерних композитах може не тільки змінити їх структуру, але й покращити механічні властивості [120]. До того ж, SiO_2 та його модифікації дуже активно поглинають воду завдяки гідрофільним поверхневим функціональним групам, таким як Si-OH [114, 119], що важливо при виготовленні приладів наноелектроніки та наномедицини.

1.5. Електронні властивості кон'югованих полімерних систем

Кон'юговані полімери з власною електронною провідністю є одним з найбільш цікавих класів низькорозмірних (1D) матеріалів, які можна використовувати як один з компонентів органо-неорганічних наносистем [3–6]. Прості методи синтезу та легування дозволяють суттєво змінювати їхню провідність та ширину забороненої зони [121]. Проте, для досягнення потрібного значення деяких параметрів не достатньо змінювати лише умови

синтезу. З такою метою полімерну плівку легують сполуками іншого типу, щоб отримати гібридний матеріал із бажаними властивостями.

Наявність кон'югованої системи π -електронних зв'язків та ароматичних фрагментів зумовлює оптичне поглинання кон'югованих полімерних систем у видимій частині спектра, а також ближніх УФ та ІЧ ділянках спектра. Ці властивості можуть бути використані для створення функціональних пристроїв різноманітного призначення, таких як оптичні сенсори, світлові клапани, кольорові індикатори. Останнім часом зростає інтерес до полімерних матеріалів як активних компонентів дисплейних покриттів, світловипромінюючих діодів, систем запису та збереження інформації. Важливе значення мають як лінійні, так і нелінійні оптичні властивості полімерів, їхня здатність до зміни спектра під дією зовнішніх чинників (електрохромність, термохромність, фотохромність), випромінювання під дією електромагнітного поля, наявність фотоструму [4–6].

Для інтерпретації спектрів оптичного поглинання необхідно мати дані про електронну структуру і тип носіїв заряду. Переходи електронів з валентної зони в зону провідності зумовлюють формування дірок у валентній зоні, а рух електронів в свою чергу спричиняє появу викривлення у матриці полімеру, яке супроводжує рух електрона. Електрон і поляризоване поле, яке він утворює, називають поляроном. Коли ще один електрон з'являється в матриці полімеру, то внаслідок димеризації у парі з поляроном утворює біполярон [122]. Наявність полярона і біполярна напряму залежить від рівня легування спряженого полімеру. На рис. 1.7 наведена електронна структура електропровідного полімеру з поляронними рівнями до і після легування [43].

Дослідження оптичного поглинання, зокрема форми і зміщення краю поглинання, дає краще розуміння основного механізму оптично індукованих переходів в кристалічних і некристалічних матеріалах. Полімер може поглинати фотони з енергією більшою, ніж енергія забороненої зони, носій зазнає переходів із зайнятих станів валентної зони у незаповнені стани зони провідності. Можуть відбуватися два типи переходів: прямий і непрямий. У

прямому переході електрона його хвильовий вектор не змінюється, немає фононної взаємодії, в той час як у непрямому переході взаємодія фонона є необхідною для збереження імпульсу і зміни хвильового вектора електрона.

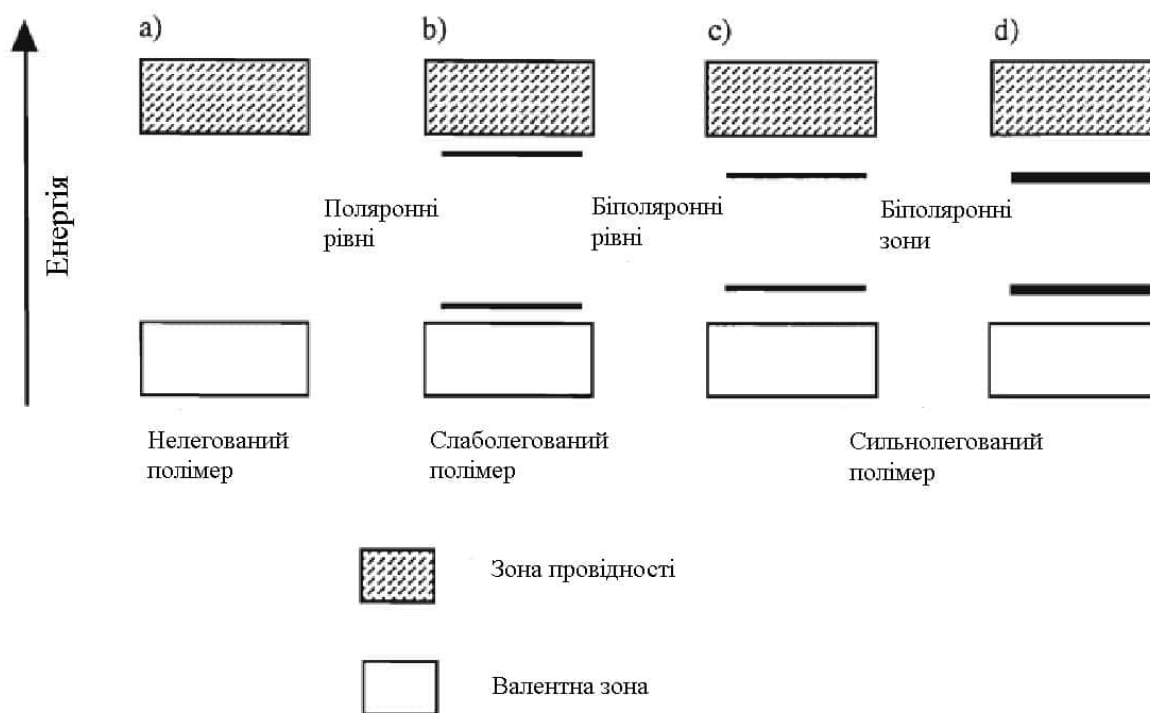


Рисунок 1.7. Електронна структура *a* – нелегованого, *б* –слабологованого, *в* – сильнолегованого полімеру [43]

Електропровідні полімери легко піддаються відновленню – *n*-легування або окисненню – *p*-легування. При цьому сама полімерна матриця може виступати як донором, так і акцептором електронів. Порівнюючи з хімічним методом легування, електрохімічний має декілька вагомих переваг. По перше, точний контроль рівня легування, який можна забезпечити керуючи струмом. По друге, процес електрохімічного легування є зворотним, тобто можна повернутися до попереднього нелегованого стану без видалення продуктів хімічної реакції. Крім того, електрохімічно можна досягти легування домішками, якими хімічно легувати не вдасться [43, 122–124]. Зовнішні фізичні та хімічні чинники – температура, опромінення, електричне чи магнітне поле, адсорбція газів, розчинників або йонів змінюють електронні властивості

спряжених полімерних систем – енергію забороненої зони, концентрацію носіїв заряду та їхню рухливість. Під дією зовнішнього впливу хромогенний матеріал індукує забарвлений центр, здатний поглинати світло у видимій частині спектру. Здатність до генерації кольору визначається енергетичними характеристиками молекул в основному та збудженому станах і чинниками, що характеризують перехід від одного стану до іншого.

1.6. Органо-неорганічні нанокompозити як чутливі елементи сенсорних структур

Сучасні світові тенденції у розвитку газової сенсорики спрямовані на створення нових сенсорних середовищ на основі гібридних наносистем, а саме – впроваджених у полімерну матрицю металевих [125] або оксидних [112] наночастинок, карбонових нанотрубок та графену [53, 126, 127]. Інтегрувати оптичні і електричні масиви чутливих елементів сенсорів дає змогу використання наноструктурованих плівок і напівпровідникових матриць з просторово-неоднорідною структурою, зокрема поруватого кремнію [100, 101].

При поєднанні різних компонентів в одному матеріалі можна отримати композиційну тонкоплівкову структуру з новими властивостями, використовуючи промислове вакуумне устаткування, методи літографії, пошарового складання, полімеризації “in situ”, золь-гель синтезу тощо. Багато спроб здійснюється для створення газочувливих композитів ПАН з оксидними матеріалами [128]. Введення наночастинок діоксиду титану в плівку ПАН дає змогу підвищити чутливість до аміаку в два рази, досягнувши 500 % зміни електричного опору при вмісті аміаку 100 ppm [129]. Композити ПАН/ZnO чутливі до парів аміаку, ПАН/SnO₂ – етанолу і ацетону, а ПАН/WO₃ – вологості повітря [128].

Показано, що введення КНТ у полімерні матриці дає змогу створити чутливі до дії вологи та етанолу композиційні плівки [125]. Графен-полімерні композити є високоселективними щодо токсичних випарів нітробензену [130] і толуену [131] з порогом чутливості 0.2 ppm, а також до шкідливих газів CO,

NO_x, ароматичних вуглеводнів [132]. Однак мало даних про їхню структуру, електропровідність, оптичні властивості та закономірності зміни цих характеристик внаслідок дії полярних газів, відсутні практичні розробки засобів експрес-контролю свіжості продуктів тваринництва, чистоти повітря тощо.

Перспективними для газової сенсорики є гібридні наносистеми, створені на основі неорганічних напівпровідників з просторово-неоднорідною структурою (поруватою, шаруватою, дисперсною). Завдяки великій площі поверхні наноструктурованих матеріалів та її особливого енергетичного стану, такі системи особливо привабливі для використання у газовій сенсоріці.

Створення ефективних гетерогенних систем забезпечує появу низки фізичних та хімічних властивостей, поєднання яких відкриває нові технологічні можливості і конструктивні підходи до створення на їхній основі нового покоління пристроїв з важливими функціональними властивостями – електричними, оптичними, магнітними. Розуміння фізико-хімічних процесів, що відбуваються в таких системах, дозволяє зробити технологію виготовлення надійною і керованою.

Аналізуючи літературні джерела, можна зробити висновок, що актуальною проблемою для розвитку фізико-хімії гібридних органо-неорганічних наносистем є встановлення взаємозв'язку між умовами синтезу, структурою і властивостями наноматеріалів, а також створення на цій основі нових матеріалів для сучасної електроніки, сенсорики, альтернативної енергетики. З цією метою необхідно дослідити фізико-хімічні закономірності та механізм формування нових типів гібридних наноструктур на основі π-спряжених полімерів, магнітних, карбонових та силіцієвих нанокластерів.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДОЛОГІЧНІ ПІДХОДИ ДО ФОРМУВАННЯ І ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИХ КОМПОЗИТИВ

2.1. Фізико-хімічна характеристика основних речовин і матеріалів

Для створення гібридних наносистем полімер-напівпровідник як основні компоненти були використані полімери з власною електронною провідністю – поліарени з різноманітними замісниками бензольного кільця, а саме: полі-3,4-етилендіокситіофен (ПЕДОТ), поліфенілацетилен (ПФА), поліамінотіазол (ПАТ), поліанілін (ПАН) і його похідні – поліортотолуїдин (ПоТ), поліртоанізидин (ПоА), структурні формули яких наведені у табл. 2.1. А також діелектрична полімерна матриця на основі суспензійного полістирену (ПС).

2.1.1. Мономери, полімери та допоміжні речовини

Анілін ($C_6H_5NH_2$) – масляниста, безбарвна в чистому вигляді рідина, яка під впливом повітря та світла швидко темніє, стає коричневою. $M = 93,13$ г/моль, $T_{пл.} = -6,3$ °С, $T_{кип.} = 184,13$ °С, $\rho = 1,022$ г/см³, $n_D^{20} = 1,5863$. Розчиняється в спирті, етиловому етері.

Анілін сульфат ($C_6H_5NH_2HSO_4$) – білий кристалічний порошок марки „хч” використовували без додаткової очистки, $M = 180,34$ г/моль, $T_{пл.} = -6$ °С, $T_{кип.} = 184,4$ °С, $\rho = 1,38$ г/см³.

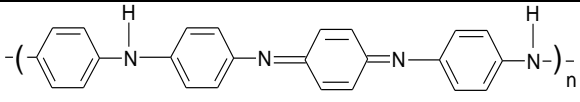
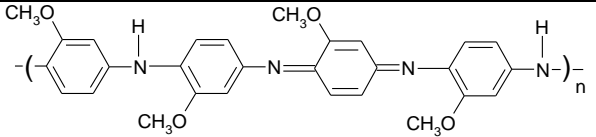
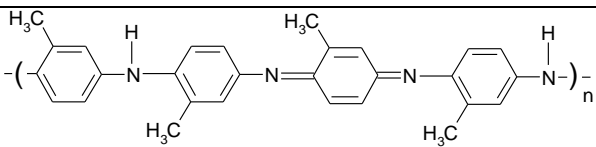
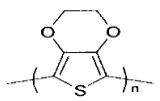
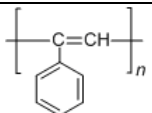
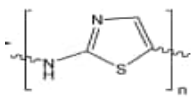
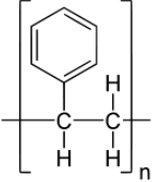
о-толуїдин (о-метиланілін, $H_3CC_6H_4NH_2$) – марки „хч” очищували перекристалізацією з кислого водного розчину. $M = 107,17$ г/моль, $T_{пл.} = -23$ °С, $T_{кип.} = 199,7$ °С, $\rho = 1,00$ г/см³.

о-анізидин (метоксианілін, $CH_3OC_6H_4NH_2$) – безбарвна прозора рідина, на повітрі окиснюється і набуває темно-коричневого забарвлення, двічі переганяли у вакуумі, погано розчинна у воді (3 % при 293 К), але розчиняється в органічних розчинниках, $M = 123,14$ г/моль, $T_{пл.} = 5,2$ °С, $T_{кип.} = 225$ °С, $\rho = 1,092$ г/см³, $n_D^{20} = 1,5754$.

2-амінотіазол ($C_3H_4N_2S$) – світло-жовтий кристалічний порошок, розчинний у воді, спиртах та ді етиловому етері, $M = 100,14$ г/моль, $T_{кип} = 117$ °C, $T_{пл} = 86-89$ °C.

Таблиця 2.1

Структура елементарної ланки полімерів

Поліанілін	
Поліортоанізидин	
Поліортотолуїдин	
Полі-3,4-етилендіокситіофен	
Поліфенілацетилен	
Поліамінотіазол	
Полістирен	

3,4-етилендіокситіофен (2,3-дигідротієно[3,4-b]-1,4-діоксан, $C_6H_6O_2S$) – виробництва Sigma-Aldrich Chemie GmbH (Німеччина), використовували без додаткової очистки (рідина, 99,6 % основної речовини), $M = 142,18$ г/моль, $T_{кип} = 193$ °C, $\rho = 1,331$ г/см³, $n_D^{20} = 1,5765$.

Полі-3,4-етилендіокситіофен – використовували у вигляді водної суспензії полімеру з вмістом основної речовини 1,3–1,7 %, стабілізованої

аніонною ПАР – полістиренсульфоною кислотою (ПСС), виробництва Sigma-Aldrich Chemie GmbH (Німеччина).

Поліфенілацетилен – синтезували методом електрохімічної полімеризації фенілацетилену в ацетонітрилі при наявності солей літію. Отриманий полімер осаджували метанолом і сушили у вакуумі при $T = 323$ К. Молекулярна маса становила 7000–8000.

Кислоти: сульфатна кислота (H_2SO_4) марки “ос. ч”, $M = 98,079$ г/моль, $T_{\text{пл}} = 10$ °С, $T_{\text{кип}} = 337$ °С, $\rho = 1,8356$ г/см³, $\sigma^{20} = 10$ См/м; хлоридна кислота (HCl) – “ч”, $M = 36,46$ г/моль, $\rho = 1,1740$ г/см³; толуенсульфонова кислота (ТСК, $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3\text{S}$) – “хч”, $M = 172,2$ г/моль, $T_{\text{пл}} = 38$ °С, $T_{\text{кип}} = 140$ °С, $\rho = 1,24$ г/см³; фторидна кислота (HF) – “х.ч”, $M = 20$ г/моль.

Окисник: амоній пероксидисульфат ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) марки “чда” очищували перекристалізацією з водних розчинів, вміст основного компонента за даними йодометричного титрування становив не менше 99,0 %, $M = 228,18$ г/моль, $T_{\text{пл}} = 120$ °С, $\rho = 228,18$ г/моль.

2.1.2. Напівпровідники та неорганічні нанокластери

Напівпровідникові матеріали. Як прозорі підкладки для отримання нанометрових плівок і формування гетеро структур використовували скляні пластини, вкриті станум оксидом SnO_2 (розміри, мм: $10 \times 25 \times 1$), поверхневий опір 20-40 Ом/□. Оптичне пропускання у видимій ділянці спектра > 80 %.

Для отримання поруватого кремнію (ПК) методом фотоелектрохімічного травлення використовували пластини монокристалічного кремнію (100), (111) *n*- і *p*- типу провідності, товщиною 460 мкм, з питомим опором $0,01 \div 10$ Ом*см.

Попередні дослідження топології поверхні монокристалічного кремнію методом атомно-силової мікроскопії (АСМ) показали, що на полірованій та однорідній поверхні монокристалу існує певна кількість поверхневих дефектів – виступів висотою до 2 нм, які можуть слугувати центрами формування структурних неоднорідностей під час анодизації зразка (рис. 2.1). При вивченні хімічного складу поверхні зразків виявлено смуги поглинання: при 1100 см⁻¹,

що відповідає валентним коливанням Si-O-Si, та 620 cm^{-1} – деформаційній моді Si-H₂ [133, 134].

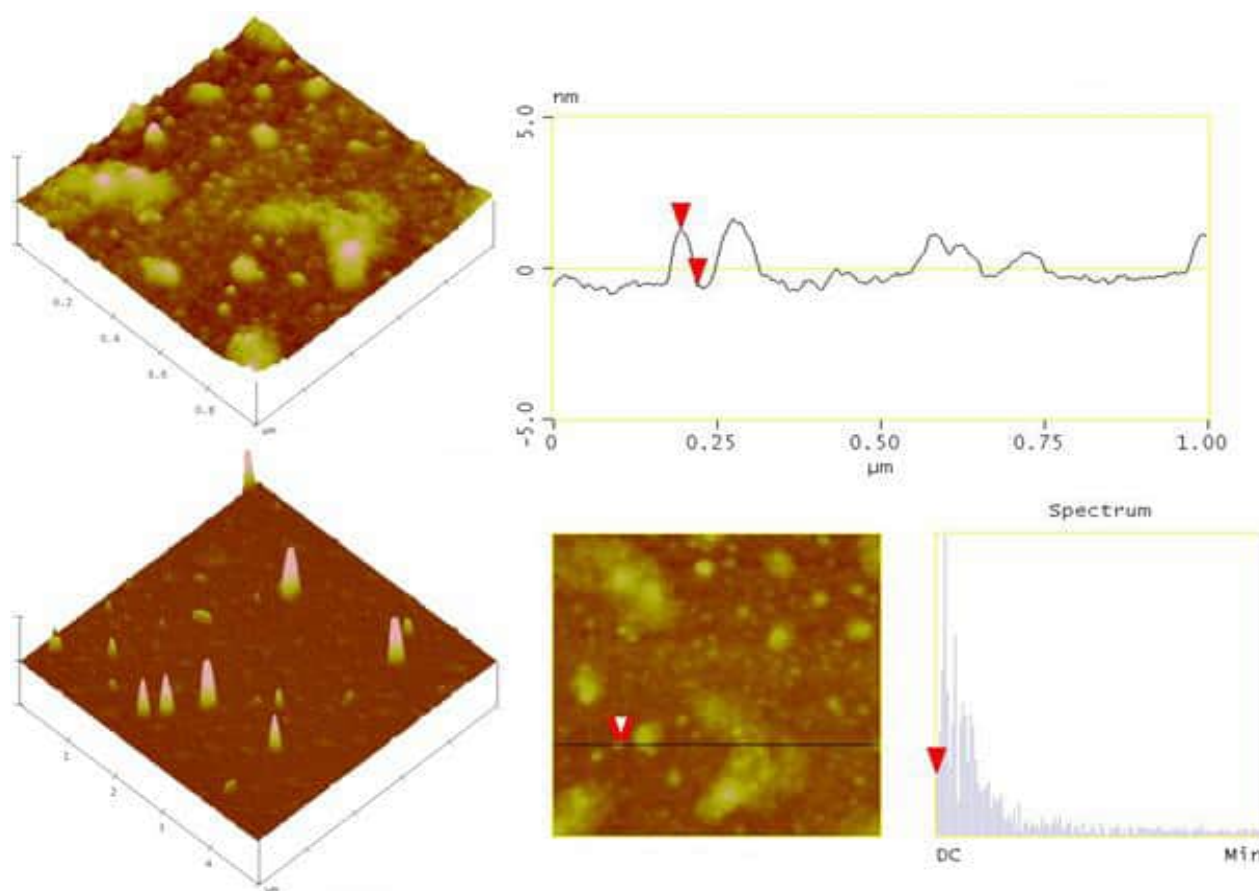


Рисунок 2.1. АСМ зображення і профіль поверхні монокристалічного кремнію

Після анодизації поверхня ПК має вигляд вертикальних циліндричних виступів, глибиною 45–50 нм при загальній товщині протравленого шару приблизно 5 мкм (рис. 2.2). В ІЧ-спектрі ПК спостерігаються смуги коливання С-С зв'язку при 1188 cm^{-1} та груп СН₂-ОН, СН-ОН, С-ОН при 1050, 1072 і 1097 cm^{-1} , відповідно. Широка смуга при $2900\text{--}3620\text{ cm}^{-1}$ відповідає поглинанню коливань О-Н зв'язків у молекулах води, які адсорбувалися на поверхні ПК [134]. Смуга при $835\text{--}890\text{ cm}^{-1}$ пов'язана з адсорбцією фтору та молекул води, смуги при 940 і 980 cm^{-1} – ймовірно, з наявністю атомів гідрогену та гідроксильної групи.

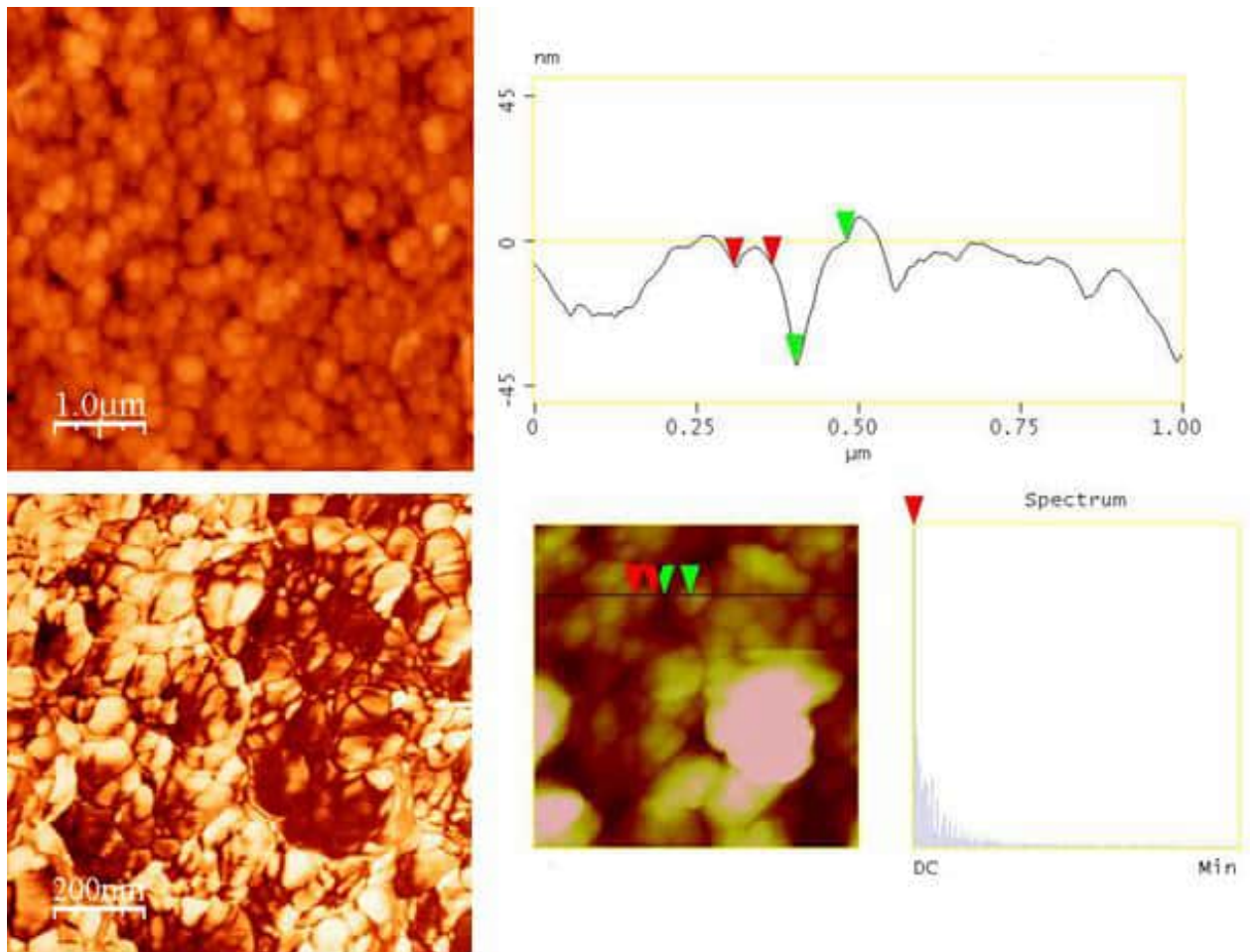


Рисунок 2.2. АСМ зображення і профіль поверхні поруватого кремнію

Високодисперсний магнетит (Fe_3O_4) синтезований шляхом лужного гідролізу солей феруму (II) і феруму (III) і стабілізований олеатом натрію. Типові порошкові дифрактограми отриманого магнетиту (рис. 2.3) з розширеними дифракційними піками, властивими напіваморфним зразкам Fe_3O_4 , вказують на присутність кубічної фази Fe_3O_4 зі структурою типу шпінелі, структурний тип MgAl_2O_4 , просторова група $Fd-3m$, параметр ґратки $a = 8.3490(3) \text{ \AA}$. Мікроструктурний аналіз дав можливість обчислити середній розмір зерен Fe_3O_4 , що становить $75.5(\pm 7.3) \text{ \AA}$.

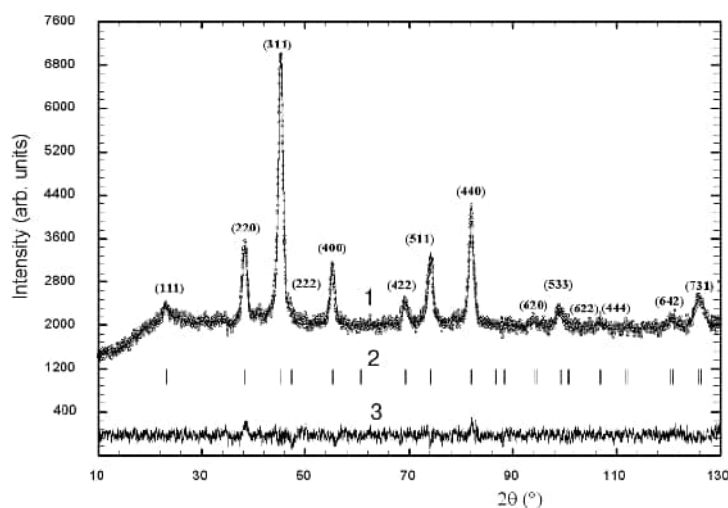


Рисунок 2.3. Експериментальний (1), розрахований (2) і різницевий (3) рентгенівські порошкові профілі з індексами hkl для зразків Fe_3O_4

Порошок нанокристалів барій цирконату ($BaZrO_3$), виробництва Sigma-Aldrich Chemie GmbH (Німеччина), використовували для отримання гібридних композитів. $M = 276,55$ г/моль, $\rho = 5,52$ г/см³, розмір частинок <50 нм. Як бачимо на рис. 2.4, порошок $BaZrO_3$ містив дві фази: головна – $BaZrO_3$, структурний тип – перовскит $CaTiO_3$, просторова група $Pm-3m$, параметр елементарної комірки $a = 4.19083(6)$ Å, середній розмір когерентного розсіювання доменів (у наближенні – середній розмір зерен фази) – 22.6 нм, середній максимум внутрішнього напруження в зернах – 3.9×10^{-3} [135]. Додаткова фаза – $BaCO_3$, структурний тип – кальцит $CaCO_3$, вміст 13.5%, що пов'язано з методами синтезу барій цирконату [136].

Кластери кремнезему – використовували наночастинки силіцій (IV) оксиду у вигляді аеросилу та його модифікацій титаном (ТАЕ-7) та фосфором (Р-2.1). Зразки отримані в Інституті хімії поверхні ім. О. О. Чуйка Національної академії наук України. Модифікований діоксид кремнію синтезували шляхом взаємодії пірогенного кремнезему (ВО “Хлорвініл”, Калуш, Україна) з парою $TiCl_4$ та PCl_3 , відповідно, з наступною обробкою водяною парою [137]. Вміст модифікуючого елемента становив 1,6 мас.% для ТАЕ-7 та 2,1 мас.% для Р-2.1, питома площа поверхні – 174 м²/г та 160 м²/г, відповідно.

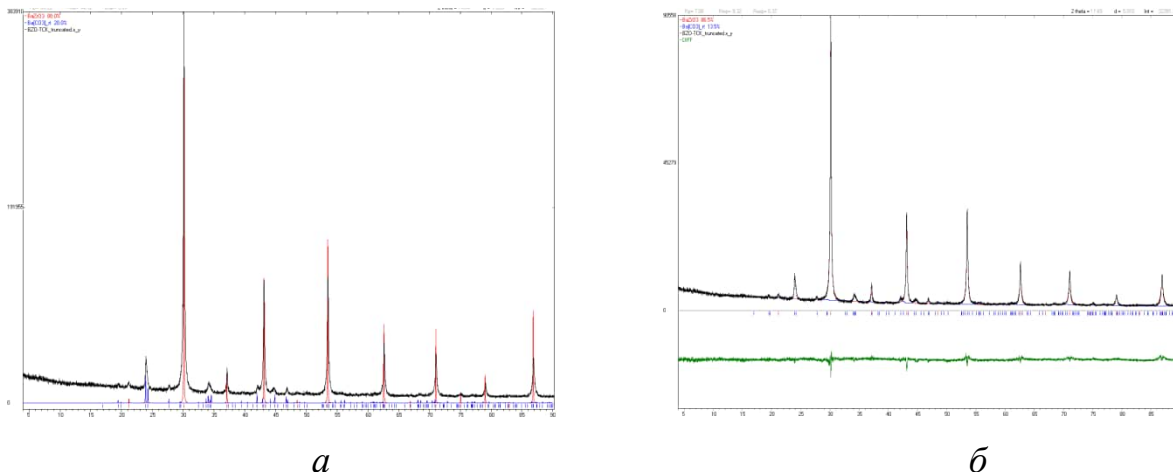


Рисунок 2.4. (а) Якісні результати X-променевого фазового аналізу для зразка комерційного порошку BaZrO_3 . Експериментальна дифрактограма чорним кольором (починаючи з $2\theta = 4000^\circ$), BaZrO_3 – червоним, BaCO_3 – блакитним; (б) Кількісні результати (за методом Рітвельда), $R_p = 7.08\%$, $R_{wp} = 9.32\%$

Карбонові нанотрубки (КНТ) – в роботі використані багатостінні КНТ, ступінь очистки $> 95\%$, виробництва Sigma-Aldrich Chemie GmbH (Німеччина), $d = 8\text{--}15$ нм, $l = 30$ мкм, вміст гідроксильних груп ($-\text{OH}$) становив близько 5% . Функціоналізацію нанотрубок здійснювали шляхом ультразвукової обробки у суміші неорганічних кислот нітратної і сульфатної у співвідношенні 3:1 [22] за механізмом, показаним на рис. 2.5.

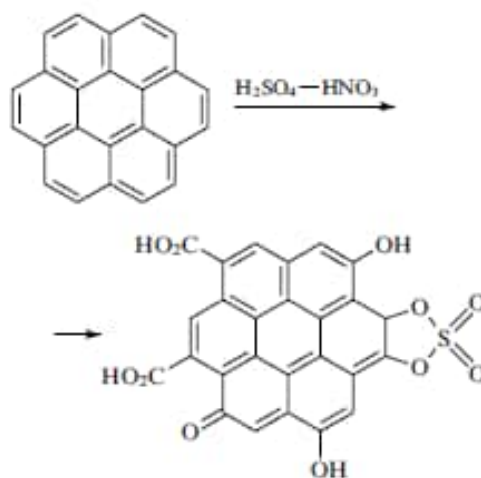


Рисунок 2.5. Механізм утворення функціональних груп КНТ

Фулерен C₆₀ – одержаний в електричній дузі і очищений за відомими методиками в Фізико-технічному інституті низьких температур імені Б. І. Веркіна Національної академії наук України, м. Харків. Вміст фулерену становив 98,5 % [138].

Графен оксид (ГО) – у вигляді водної дисперсії, виробництва Biotool (Німеччина), з концентрацією основної речовини 2 мг/мл. Ромір частинок 50–200 нм. Стабільну однорідну суспензію відновленого графен оксиду (вГО) отримували відновленням водної дисперсії ГО під дією гідразину та обробкою в ультразвуковій ванні [139].

2.2. Методи синтезу гібридних композитів

Для отримання *зразків полімерних нанокомпозитів* використано методики полімеризаційного наповнення, в основі яких – окисна полімеризація мономеру, що ґрунтується на реакції аміноарену із окисником (амоній пероксидисульфатом) в кислому електроліті при еквімолярному співвідношенні мономер:окисник. Розчин амоній пероксидисульфату при постійному перемішуванні та охолоджені невеликими порціями додавали до розчину мономеру. Суміш залишали на добу для завершення реакції, після чого отриманий осад відфільтровували, багатократно промивали дистильованою водою і ацетоном. Отриманий полімер сушили в умовах динамічного вакууму при температурі 353 К упродовж доби.

Синтез композитів здійснювали за описаною процедурою за наявності у реакційному середовищі нанорозмірного наповнювача – багатостінних карбонових нанотрубок (КНТ), ферумвмісних нанокластерів, отриманих на основі ферум (III) хлориду, або частинок аеросилу.

Магнітовмісні полімерні композити одержували в умовах суспензійної кополімеризації стирену (Ст) з бутиловим ефіром акрилової кислоти (БА) у масовому співвідношенні 85:15 за наявності бензоїл пероксиду та амоній пероксидисульфату як ініціаторів і крохмалю як стабілізатора суспензії. Як наповнювач використовували високодисперсний магнетит, вміст якого

змінювався від 0.8 до 16 % мас. Полімеризацію проводили при температурах 65–80 °С упродовж 8–10 годин. Отриманий продукт виділяли, промивали декантацією водою, і висушували до постійної маси при температурі 60 °С. Отримували високодисперсний порошок з питомою густиною від 1.05 до 1.18 г/см³ згідно [51].

Модифікацію поверхні полімер-магнітних мікрокапсул нанокристаллами BaZrO₃ проводили згідно розробленої авторами методики. Для диспергування нанокристалів у водній дисперсії як поверхнево-активну речовину використовували 1 % розчин ТСК. Ця аніон-активна ПАР завдяки наявності рухливого протона легко дисоціює у воді з утворенням аніона [(CH₃)-C₆H₄-SO₃]⁻, здатного адсорбуватись на поверхні неорганічних наночастинок, утворюючи міцели типу “ядро-оболонка”. При цьому нанокристали BaZrO₃ виступають ядром міцели, а аніони ТСК – її оболонкою. Маючи негативний поверхневий заряд, така міцела здатна адсорбуватись на поверхні полімеру, який вкриває наночастинок магнетиту, і має частково позитивний заряд. Дисперсію нанокристалів BaZrO₃ в ТСК обробляли ультразвуком упродовж 2-х годин до отримання прозорого колоїдного розчину.

Для впровадження люмінесцентних частинок на поверхню гранул полімер-магнітних композитів використано адсорбційний метод. Водну дисперсію композиту полімер-магнетит диспергували упродовж 2-х годин, після чого витримували 2 год в колоїдному розчині нанокристалів BaZrO₃ при кімнатній температурі для завершення процесу адсорбції. Частинок інкапсульованого магнетиту з адсорбованими нанокристаллами BaZrO₃-ТСК відділяли з реакційної суміші магнітною сепарацією в постійному магнітному полі і сушили при температурі 60 °С в умовах динамічного вакууму. Після цього зразки подрібнювали у фарфоровій ступці в порошок. Склад і співвідношення компонентів дисперсії наведено в таблиці 2.1. Відносний ступінь заповнення поверхні модифікованого магнетиту нанокристаллами BaZrO₃ визначали за даними аналізу СЕМ-зображень.

Склад компонентів дисперсії магнетит/барій цирконат

Полімер-магнетит, мг	BaZrO ₃ , мг	% BaZrO ₃	Ступінь заповнення, %
100	0,1	0,1	0,3
100	1	1	0,8
100	5	5	2,1
100	10	10	6
100	20	20	7,8

2.3. Формування функціональних полімерних шарів на субстратах різної природи

2.3.1. Електросинтез тонких плівок спряжених полімерів на поверхні оптично-прозорих напівпровідників

Для одержання органічних напівпровідників в тонкому шарі на поверхні оптично прозорих SnO₂, ІТО електродів використовували метод електрохімічної полімеризації, при якому полімерна плівка формується в процесі полімеризації безпосередньо на поверхні електроду. Одержання зразків проводили в стандартній трисекційній термостатованій електрохімічній чарунці ЯСЕ-2. Як робочий електрод використовували скляні пластинки розміром 1×2,5 см² вкриті з одного боку провідним шаром SnO₂, як допоміжний електрод – платинову дротину або сітку, як електрод порівняння – насичений хлорсрібний. Як джерело живлення застосовували потенціостат ПІ-50 в парі з цифровим контролером MTechCON-PI-50-2. Після нанесення плівок електроди промивали дистильованою водою та сушили у вакуумній шафі до постійної маси при температурі 360–380 К.

2.3.2. Хімічний синтез тонких шарів поліаренів

Для формування плівок поліаренів методом хімічного синтезу в роботі використали пластинки скла з покриттям SnO₂ розмірами 10×20×0,1 мм, поверхневий опір 20 Ом/см². Очищену і знежирену пластинку поміщали в

скляний реактор, який містив 0,1 М розчин відповідного мономера, та фіксували спеціальним тримачем. Після цього порційно додавали 0,1 М розчин амоній пероксидисульфату у 0,5 М сульфатній кислоті при неперервному перемішуванні магнітною мішалкою. Після невеликого індукційного періоду (3–5 хв) на поверхні пластинки SnO₂ спостерігали утворення тонкого полімерного шару, товщина якого зростала з часом осадження. Через 60 хв пластинку зі сформованою плівкою поліаміноарену виймали, промивали водою для видалення залишків мономера і окисника, висушували при кімнатній температурі упродовж доби [140].

2.3.3. Формування плівкових сенсорних структур на гнучких субстратах

Тонкоплівкових сенсорні структури на гнучкій підкладці виготовляли на основі гібридних наноконкомпозитів ПЕДОТ:ПСС з карбоновими нанотрубками та пористим кремнієм. Як субстрат використовували фторопластові плівки розміром 8×15×0,4 мм³, попередньо витримані упродовж 30 хв у 0,5 М H₂SO₄ для кращого змочування гідрофобної поверхні. Завдяки значній площі поверхні ПК і КНТ очікувалось зростання адсорбційної чутливості отриманих сенсорних структур. Дисперсію КНТ, попередньо функціоналізованих, додавали у розчин ПЕДОТ:ПСС і обробляли ультразвуком упродовж 8 год. Одержану суспензію наносили на фторопластову підкладку та висушували за кімнатної температури 2 доби. На підкладці отримували плівку гібридного наноконкомпозиту ПЕДОТ/КНТ, вміст нанотрубок у якому становив ~7 %.

Порошок ПК одержували методом фотоелектрохімічного анодування кремнієвих пластин товщиною 400 мкм кристалографічної орієнтації (100), електронного типу провідності. Питомий опір вихідних кремнієвих пластин становив 4,5 Ом×см. Як електроліт використовували етанольний розчин фторидної кислоти у співвідношенні HF:C₂H₅OH = 1:1. Для забезпечення наявності в приповерхневому шарі напівпровідника носіїв заряду позитивного знаку, необхідних для перебігу хімічних реакцій, кремнієву пластину

освітлювали білим світлом (лампою розжарення потужністю 500 Вт). Густина анодного струму становила 40 mA/cm^2 , тривалість анодизації – 20 хв. Після промивання зразків дистильованою водою та висушування на повітрі з поверхні пластини механічним методом знімали поруватий шар у вигляді дрібнодисперсного порошку.

Одержаний порошок ПК змішували із отриманою суспензією ПЕДОТ з КНТ в об'ємному співвідношенні 3:2. Суміш наносили на фторопластовий субстрат і витримували за кімнатної температури упродовж 3 діб для випаровування розчинника, гелеутворення та формування монолітної плівки. У результаті на підкладці отримували плівку гібридного нанокompозиту ПЕДОТ/ПК/КНТ товщиною $\sim 20 \text{ мкм}$.

Для вивчення газoadсорбційних властивостей на поверхню гібридних композитних плівок ПЕДОТ/КНТ і ПЕДОТ/ПК/КНТ термовакуумним методом наносили Ш-подібні контакти товщиною $\sim 0,5 \text{ мкм}$ (рис. 2.6).

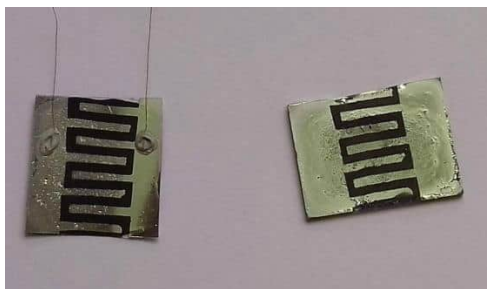


Рисунок 2.6. Зображення гнучких сенсорних елементів на основі ПЕДОТ/ПК/КНТ

2.4. Фізико-хімічні методи дослідження структури і властивостей композиційних плівок та гібридних композитів

Молекулярну структуру полімерів та сформованих гібридних композитів вивчали (або підтверджували) методом ІЧ-спектроскопії з перетворенням Фур'є (FT-IR спектроскопія) на спектрометрі AVATAR 320 в діапазоні хвильових чисел $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$. Полімери осаджували на монокристали KBr або перетирали в агатовій ступці з дисперсним калій бромідом. Диспергування

полімеру в середовищі KBr проводили шляхом ретельного розтирання в агатовій ступці, таблетки пресували під тиском 700 МПа. Для одержання ІЧ-спектрів використовували також спектрофотометр “Specord M-80”, вимірювання проводили в діапазоні частот 400–4000 cm^{-1} .

Дослідження *морфології* полімерних плівок проводили на трансмісійному електронному мікроскопі (ТЕМ) JEM-200A фірми “JEOL”, з напругою прискорення 200 кВ методом двохстадійних реплік з роздільною здатністю методу 2-5 нм. Репліку (відбиток поверхні) з фрагментами екстрагованого матеріалу отримували накладанням рентгенівської плівки на зразок (первинний відбиток), потім проводили напиленням вуглецем, плівку розчиняли і отримували матеріал зразка і відбиток поверхні, як показано на рис. 2.7.

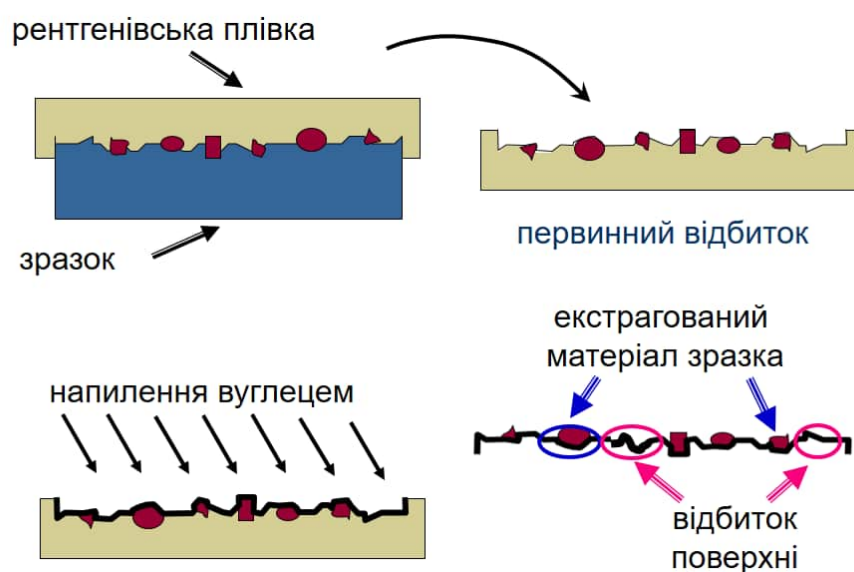


Рисунок 2.7. Схематичне зображення зразка для дослідження методом ТЕМ

X-променевий порошковий дифракційний аналіз проводили на автоматичному дифрактометрі DRON-2.0M (геометрія Брегга – Брентано, $\lambda/2\lambda$ -сканування; Fe K α випромінювання, 2θ -діапазон $15.00 \leq 2\theta \leq 130.00$ $^\circ 2\theta$ з кроком 0.025 $^\circ 2\theta$, час сканування 1.5 с/крок). *X*-променевий фазовий аналіз проведений з використанням програм Powder Cell та LATCON. Кристалічна структура визначена методом Рітвельда за програмою FullProf.2k.

Мікроструктурний аналіз, визначення середнього розміру кристалітів і їх середнього максимального напруження здійснено спрощеними методами інтегрування, описаними в [107, 141]. Інструментальне розширення визначалось використовуючи NIST SRM 1976 (Al_2O_3) як еталон.

Скануюча електронна мікроскопія (СЕМ). Дифракційний мікроаналіз зразка здійснювали за допомогою енергодисперсійної дифракційної спектроскопії (ЕДС) на основі растрового скануючого електронного мікроскопа РЕММА-102-02. Для дослідження рельєфу поверхні зразків, визначення розмірів і форми окремих частинок сканування поверхні зразків здійснювали за допомогою електронного пучка діаметром до 5 нм з енергією електронів 20 кВ. Кратність зображення становила 80–800 разів, роздільна здатність – 5 нм. Зображення отримували у пружновідбитих електронах у режимі СОМРО. При цьому досліджували два типи зразків. Для встановлення форми і розмірів полімер-магнітних мікрокапсул дисперсію композиту наносили на поверхню кремнієвого монокристала КЕФ (111) і висушували у вакуумі до повного випаровування розчинника. Хімічного склад поверхні встановлювали методом ЕДС на зразках полімер-магнітного композиту, запресованих в таблетки діаметром 2 мм із шліфованою зовнішньою поверхнею.

ЕПР-спектри порошкових зразків полімерних композитів, поміщених у кварцові ампули, знімали на спектрометрі, що оперує у мікрохвильовому діапазоні при $T = 4–300$ К, як еталон використовували ДФПГ. Вимірювання проводили в Інституті Фізики Польської академії наук.

Спектри оптичного поглинання плівок, отриманих на основі гібридних композитів, знімали на спектрофотометрах “Specord M-40” та СФ-46 на зразках, нанесених на кварц або на оптично-прозорих у видимій області спектру в діапазоні довжин хвиль 380–1100 нм скляних пластинах (фірми “Corning”), або скляних пластинах, вкритих шаром оксиду стануму. Поверхневий опір пластин від 1 до 20 Ом/см².

Електрохімічні та електрооптичні вимірювання проводили, застосовуючи циклічну вольтамперометрію (ЦВА) на стаціонарному

платиновому ($S = 0,2 \text{ см}^2$) та на станум оксидному електродах ($S = 2\text{--}3 \text{ см}^2$) в термостатованій трьохсекційній електрохімічній чарунці при $T = 295 \text{ К}$. Електроди порівняння: платиновий, насичений хлорсрібний електрод.

Вимірювання питомого опору і температурної залежності провідності гібридних композитів здійснювали в умовах динамічної зміни температури. Зразок у вигляді спресованої під тиском 10 кг/см^2 таблетки ($d = 2 \text{ мм}$, $h = 2 \text{ мм}$) поміщали у кварцевий циліндр між двома нікелевими дисковими контактами з вмонтованою термопарою. Під час вимірювань зразок знаходився під навантаженням 100 кг/см^2 , при якому опір органічних напівпровідників наближається до значення власного питомого опору.

Для спектрів фотолюмінесценції (ФЛ) джерелом збудження був азотний лазер, що працював в імпульсному режимі генерації випромінення з $\lambda = 370,1 \text{ нм}$ при піковій потужності 40 кВт , тривалістю імпульсів 20 нс і частоті 60 Гц .

Катодолюмінесценцію (КЛ) збуджували імпульсним потоком електронів з енергією до $E_p = 9 \text{ кеВ}$. Частота повторення імпульсів $f = 50 \text{ Гц}$, тривалість $\tau_{imp} = 3 \text{ мкс}$. Густина струму в електронному пучку досягала $j = 1500 \text{ А/м}^2$. Температура вимірів КЛ становила 78 К .

Вольтамперні характеристики (ВАХ) зразків вимірювали за допомогою приладу AUTOLAB з комп'ютерним керуванням під управлінням програми GPES зі швидкістю розгортки напруги $0,03 \text{ В/с}$. Вольт-фарадні характеристики знімали, використовуючи той же прилад в на частоті 5 кГц .

Електричні властивості отриманих структур досліджували в режимах постійного і змінного струму. Електричні параметри зразків виміряні експериментально за допомогою стандартних методів. Електричний струм протікав крізь структури в напрямку, перпендикулярному до їхніх поверхонь. ВАХ вимірювали за допомогою АСМ-зонда, розміщеного на поверхні пластинки ПК або з ГО.

Оптико-люмінесцентні властивості досліджували за допомогою спектрофлуориметра CM2203 ("Solar", Білорусь). Оптичні спектри поглинання плівки ГО на скляній підкладці вимірювали в діапазоні $220\text{--}1000 \text{ нм}$. Спектри

фотолюмінесценції реєстрували в ділянці 450–800 нм, використовуючи УФ-збудження ($\lambda = 330$ нм) за температури навколишнього середовища.

Зображення структури поверхні отриманих тонких плівок вивчали за допомогою оптичного мікроскопу MICROmed, збільшення 150 разів, з цифровою камерою Nikon-2500. *Товщини плівок* визначали мікроінтерферометром МП-4.

Дослідження газоадсорбційних та сенсорних властивостей гібридних структур на основі ПК проводили у вакуумному кріостаті, газове середовище якого можна було змінювати. Концентрацію водяної пари в повітрі визначали експериментально датчиком вологості НН-4000-004 виробництва “Honeywell”, який володів лінійною характеристикою в діапазонах вологості 0÷100 % та температури 40÷85 °С. Вимірювання електронних параметрів досліджуваних структур здійснювали електрометром В7-30 у випадку постійного струму і цифровим L, C, R вимірювачем Е7-12 на частоті 1 МГц.

РОЗДІЛ 3

СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ФЕРУМВМІСНИХ ТА ОКСИДНИХ НАНОКЛАСТЕРІВ, ВБУДОВАНИХ У ПОЛІМЕРНІ МАТРИЦІ

Розробка нових підходів до створення гібридних органо-неорганічних матеріалів з заданими функціональними властивостями – одне з основних завдань сучасних фізико-хімічних досліджень. Полімерні матеріали з магнітними, електричними і оптичними функціями викликають зростаючий науковий інтерес завдяки гнучкості, незначним втратам при перемагнічуванні, здатності до плівкоутворення, малій питомій вазі, що зумовлює перспективи їх використання у різноманітних галузях, таких як молекулярна електроніка, сенсорика та наномедицина [1–9].

З метою отримання нових знань про гібридні наносистеми досліджено умови синтезу, структуру і властивості композитів на основі кон'югованих полімерних матриць різного типу, а саме – поліаніліну (ПАН), поліортоанізидину (ПоА), поліортотолуїдину (ПоТ), поліамінотіазолу (ПАТ) та магнітних ферумвмісних сполук (FeCl_3 , Fe_3O_4). А також здійснено поверхневу модифікацію полімер-магнітних нанокapsул люмінесцентними нанокристаллами BaZrO_3 і електропровідним субстратом ПАН для одержання матеріалів одночасно з магнітною, люмінесцентною і електропровідною функціями.

3.1. Вплив легування ферумвмісними сполуками на структурні характеристики, параметри провідності і електронні спектри поглинання спряжених поліаміноаренів

Наявність електронодонорних замісників бензольного кільця в *орто*-положенні до аміногрупи створює локальні особливості молекулярної структури поліаміноаренів, зумовлені зменшенням довжини спряження полімерного ланцюга і делокалізації електрона, порівнюючи з ПАН [142]. Внаслідок цього змінюється електронна структура полімерів, яка визначає

особливості їхнього легування, оптичних та ЕПР спектрів, параметрів перенесення заряду [143, 144]. Поліортоанізидин, завдяки метоксильному заміснику $-\text{OCH}_3$ бензольного кільця в *орто*-положенні щодо аміногрупи, на відміну від ПАН, помітно розчиняється в кислотах і органічних розчинниках, що дає змогу отримувати ультратонкі полімерні плівки на різних поверхнях [145]. ПоА має досить високу електропровідність, виявляє стабільні електрохімічні та електрохромні характеристики, що робить його зручним для використання в органічних дисплеях і сенсорах [146–148].

Досліджено вплив легування ферум (III) хлоридом на структуру та електронні властивості – оптичне поглинання, провідність, спектри ЕПР, кон'югованих полімерних матриць різного типу, проте основна увага зосереджена на *орто*-заміщених похідних поліаніліну – поліортоанізидину та поліортотолуїдину [149]. Синтез кон'югованих полімерів, легуваних ферумвмісними сполуками, здійснювали окисною полімеризацією відповідних мономерів за наявності в реакційному середовищі FeCl_3 , який діяв як оксидуючий і легуючий агент.

Згідно з даними ІЧ спектроскопії з перетворенням Фур'є отриманого полімеру, молекулярна структура елементарної ланки ПоА відповідає емеральдиновій солі – простежуються смуги поглинання при 3350 (N–H), 3000 (C–H), 1571 (C=C зв'язок у хіноїдному кільці), 1580 (C=N), 1505, 1360, 1100, 824, 744 (C–C зв'язок у бензохіноїдному кільці), 1000 (C–O) cm^{-1} (рис. 3.1).

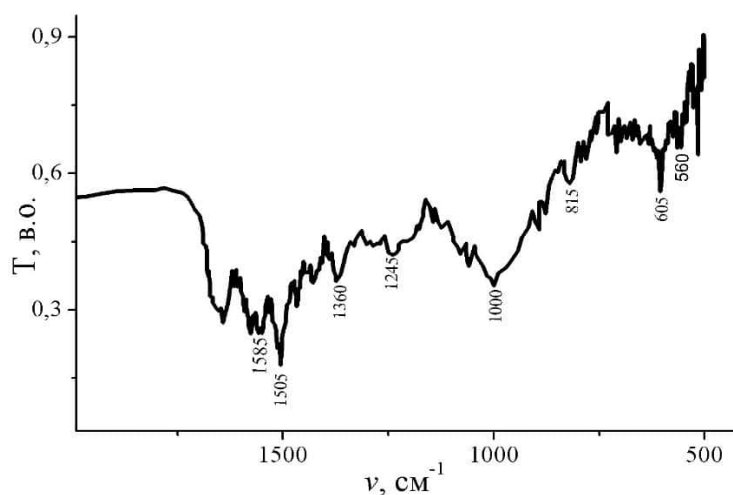


Рисунок 3.1. ІЧ спектр ПоА

Як бачимо на рис. 3.2, *а*, 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. Для ПоА/ FeCl_3 спостерігається підсилення інтенсивності піків та поява широкого аморфного гало при $2\theta = 18\text{--}40^\circ$ (рис. 3.2, *б*). Середній розмір доменів когерентного розсіювання (у наближенні середній лінійний розмір частинок зерен фази – кристалітів), визначений за цим аморфним гало згідно з [150, 151], становить $5,79 \text{ \AA}$ і відповідає двом елементарним ланкам у полімерному ланцюзі, які зберігають лінійну (компланарну) орієнтацію. Оскільки на дифрактограмах ПоА/ FeCl_3 відсутні максимуми, характерні для FeCl_3 [150], а також зафіксована суттєва зміна форми дифракційного спектра, порівнюючи з нелегованим ПоА, можна стверджувати про формування гібридної структури.

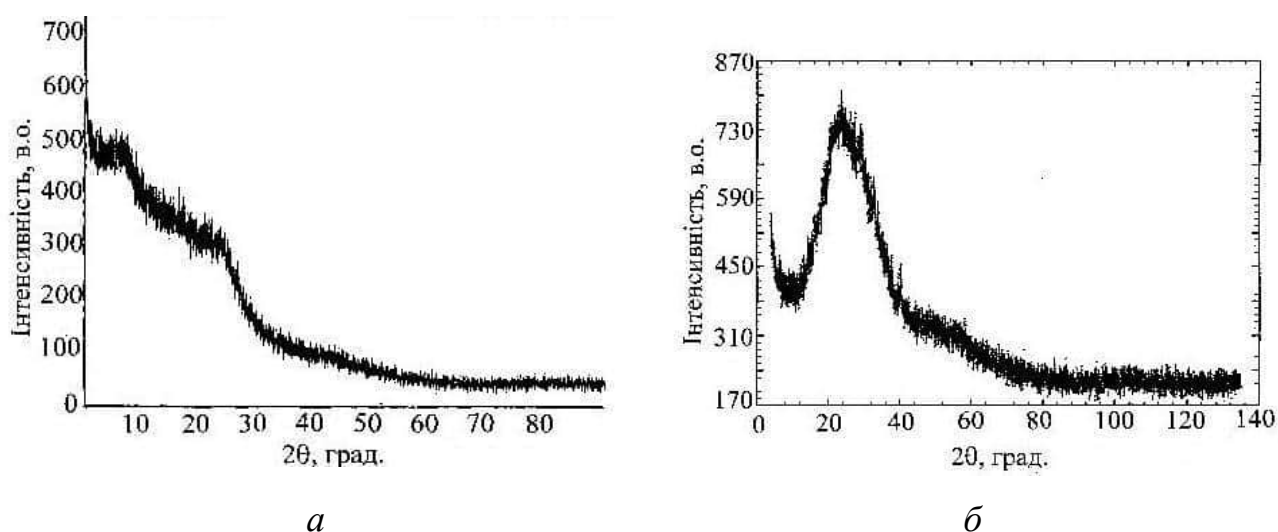


Рисунок 3.2. X-променеві порошкові дифрактограми ПоА (*а*) та ПоА/ FeCl_3 (*б*)

Для зразків ПАН і ПоТ характерна переважно аморфно-кристалічна структура – на фоні аморфного гало спостерігаються дифузні максимуми, які вказують на існування кристалічних утворень (рис. 3.3). Для ПоТ/ FeCl_3 простежується дифузний пік при $2\theta = 5.932^\circ$, що відповідає міжплощинній відстані $d = 14.887 \text{ \AA}$ (рис. 3.3, *б*).

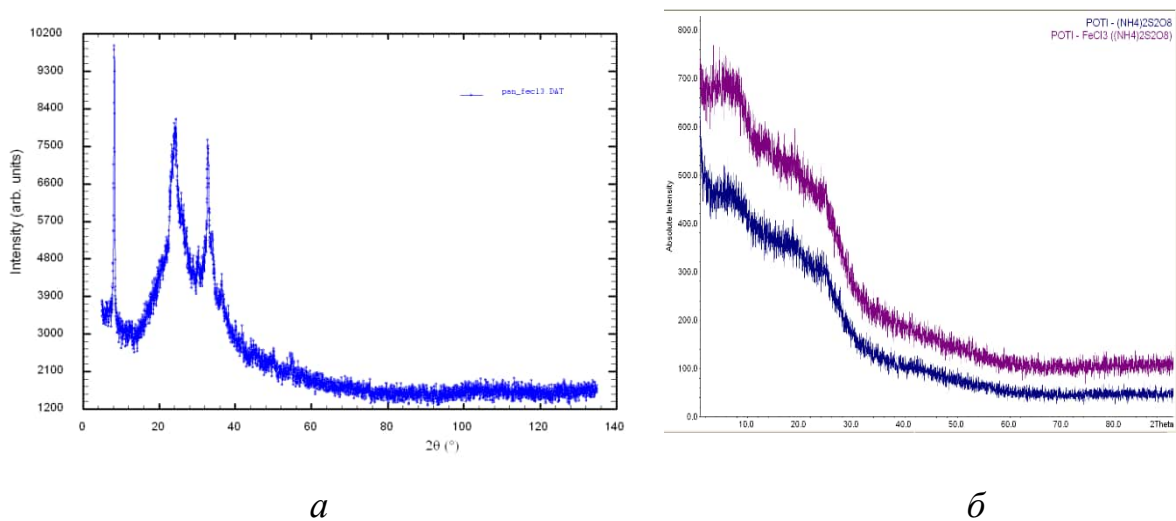


Рисунок 3.3. X-променеві порошкові дифрактограми: (а) Пан/ FeCl_3 , дифрактометр ДРОН-2.0М, $\text{Fe K}\alpha$ -випромінення; (б) ПоТ і ПоТ/ FeCl_3 , дифрактометр STOE STADI P, $\text{Cu K}\alpha 1$ -випромінення

Можна зауважити, що при $2\theta \sim 25^\circ$ (міжплощинна віддаль $d = 4,47 \text{ \AA}$) дифрактограми зразків легованих поліаміноаренів подібні – для Пан/ FeCl_3 також спостерігається аморфне гало. Слід звернути увагу на наявність вузьких добре сформованих піків, які відповідають міжплощинним віддалям $d \sim 13,46 \text{ \AA}$ та $3,43 \text{ \AA}$ при кутах $2\theta = 8,25^\circ$ та $32,83^\circ$, відповідно, і свідчать про утворення фази із високим ступенем кристалічності. Для поліаніліну можна припустити утворення комплексів типу $[\text{ПАН}^+ \text{FeCl}_4^-]$. Така фаза дає власну дифракційну картину, не подібну до дифрактограм сполук FeCl_3 , FeCl_2 та ін.

Отже, введення ферумвмісної сполуки на стадії синтезу суттєво змінює кристалічну структуру полімерів поліанілінового ряду, проте характер впливу легуючої домішки у значній мірі залежить від типу полімерної матриці, механізму комплексоутворення або кислотно-основної взаємодії. Можливе утворення повністю аморфної гібридної структури, як у випадку ПоА/ FeCl_3 , чи поява острівків кристалічної фази та навіть нової фази, як для Пан/ FeCl_3 . Значне зростання інтенсивності в області малих кутів X-променевої дифракції $2\theta < 2.0^\circ$ вказує на формування фрактальних структур [152, 153].

Перенесення заряду в низькорозмірних полімерних системах може бути описане в рамках “доменної” або “гранулярної” моделі провідності, згідно з

якою в кон'югованому полімері існують упорядковані області – домени або кристаліти з високою провідністю [43, 122, 154]. Спряження електронної системи сусідніх елементарних ланок зумовлює делокалізацію заряду вздовж полімерного ланцюга і можливість перенесення заряду як в 1D, так і в 3D напрямку через міжланцюгові переходи. Слід очікувати, що відбувається суттєве перекривання хвильових функцій всередині всього об'єму кристалічних доменів [155]. Перенесення заряду між доменами протікає за стрибковим механізмом через малопровідні аморфні оболонки, які створюють енергетичний бар'єр провідності, мірою якого є енергія активації перенесення заряду [43].

Кон'юговані поліаміноарени, леговані FeCl_3 , як типові органічні напівпровідники, виявляють зменшення питомого опору зі зростанням температури [43, 149]. Лінійний характер залежності $\lg(R/R_0)$ від $1/T$ у діапазоні температур $T = 294\text{--}404$ К дає змогу розрахувати значення енергії активації провідності E_a (рис. 3.4). Для ПАН та його похідних, легованих FeCl_3 , значення E_a суттєво не відрізняється, що може свідчити про збереження механізму електропровідності в системах, коли ферумвмісний допант вводиться на стадії синтезу(табл. 3.1).

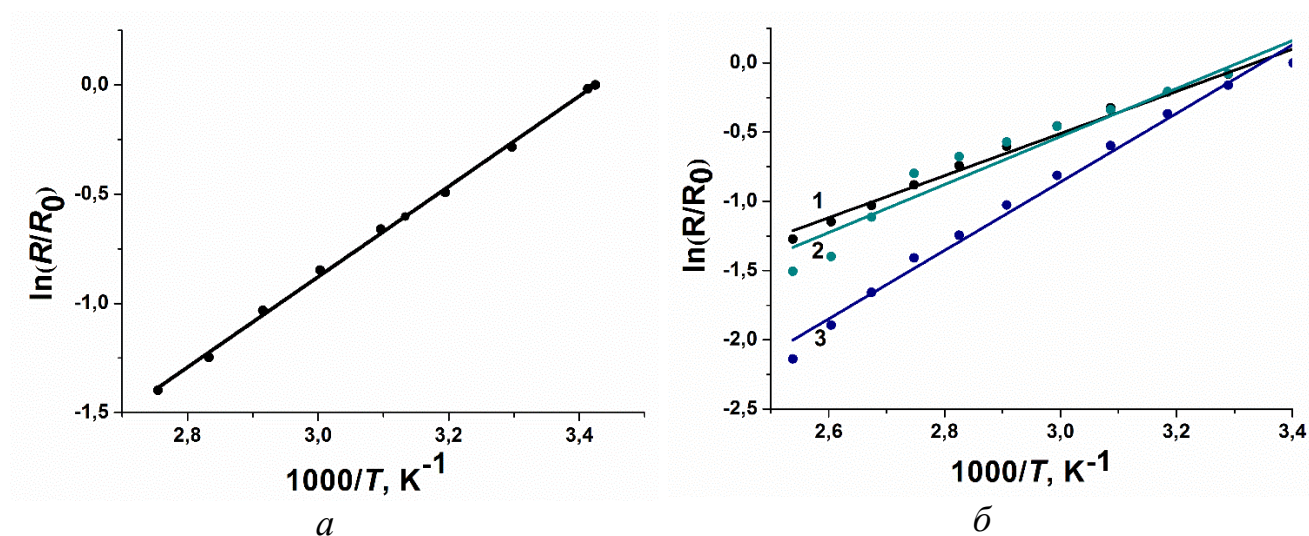


Рисунок 3.4. Температурна залежність питомого опору (а) ПоА/ FeCl_3 ; (б) ПоТ, легованого: 1 – H_2SO_4 , 2 – ТСК, 3 – FeCl_3

Вплив легування на параметри провідності досліджуваних зразків

Полімер	Протонний допант	Ферумвмісний допант	ρ_{293} , Ом*см	E , eВ
ПоТ	H ₂ SO ₄	-	$(4,18 \pm 0,02) \cdot 10^2$	$0,27 \pm 0,01$
	ТСК	-	$(0,13 \pm 0,01) \cdot 10^2$	$0,29 \pm 0,01$
		FeCl ₃	$(1,66 \pm 0,04) \cdot 10^2$	$0,44 \pm 0,02$
ПоА	ТСК	-	$(1,90 \pm 0,01) \cdot 10^3$	$0,32 \pm 0,01$
		FeCl ₃	$(0,21 \pm 0,01) \cdot 10^3$	$0,35 \pm 0,02$
ПАН	ТСК	-	$2,5 \pm 0,1$	$0,16 \pm 0,01$
		FeCl ₃	$2,5 \pm 0,1$	$0,16 \pm 0,01$
ПАТ	H ₂ SO ₄	FeCl ₃	-	$0,80 \pm 0,02$
ПЕДОТ	H ₂ SO ₄	-	$1,15 \pm 0,11$	$0,197 \pm 0,019$
ПЕДОТ	H ₂ SO ₄	FeCl ₃	$23,3 \pm 0,21$	$0,28 \pm 0,028$

Для того, щоб з'ясувати вплив легування магнітними йонами на електронну структуру спряжених поліаміноаренів, вивчали спектри оптичного поглинання плівкових зразків товщиною 540 ± 20 нм, нанесених на SnO₂ електрод електрохімічною полімеризацією з 0,1 М розчинів мономерів у 1 М HCl або 0,5 М H₂SO₄ за густини струму $i = 0,1$ мА/см², часу електролізу 10 хв і додатково легуваних 0,01 М розчином FeCl₃ упродовж 60 хвилин.

Встановлено, що внаслідок дії солей феруму відбуваються зміни забарвлення плівок досліджуваних полімерів. Отримані спектри є типовими для поліаміноаренів, що містять як сильно локалізовані, так і делокалізовані полярони. Незалежно від типу легування для поліортоанізидину простежуються дві основні смуги: при $\lambda = 400\text{--}440$ нм, що відповідає $\pi\text{-}\pi^*$ -переходу у забороненій зоні, та широка смуга $\lambda = 700\text{--}900$ нм з максимумом при $\lambda = 780$ нм,

яка відповідає переходу з π -орбіталі на локалізований полярон [143, 149] (рис. 3.5, *a*). Розширення смуги поглинання в ближній ІЧ ділянці спектра вказує на більшу довжину делокалізації електронів для ПоА/ FeCl_3 , порівнюючи з кислотно-легованим ПоА. Для ПАН збільшення часу легування ферум (III) хлоридом спричиняє зменшення інтенсивності поглинання смуги у ділянці 700–900 нм та зсув її максимуму в “синю” область. Водночас інтенсивність смуги π - π^* -переходу в ділянці 350–400 нм зростає (рис. 3.5, *б*).

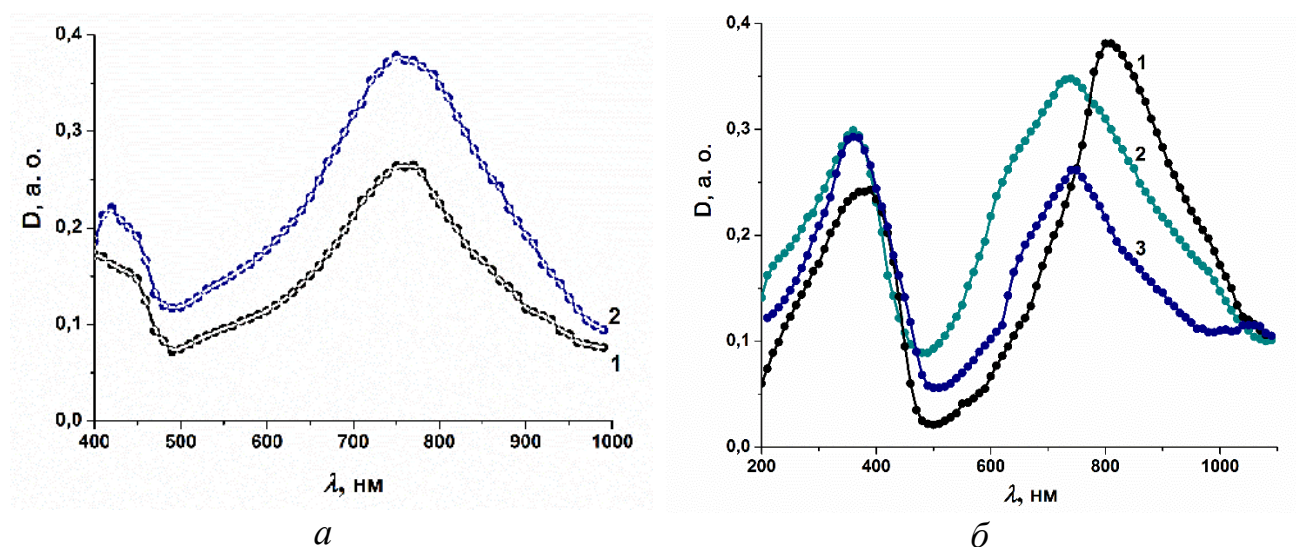


Рисунок 3.5. Оптичні спектри поглинання: (*a*) 1 – ПоА, легуваного HCl , 2 – ПоА/ FeCl_3 ; (*б*) 1 – ПАН, легуваного H_2SO_4 та FeCl_3 упродовж 2 – 15 хв, 3 – 60 хв

Взаємодія FeCl_3 з макроланцюгом спряженого поліаміноарену, ймовірно, відбувається за механізмом акцепторного легування, де акцептором виступають йони Fe^{3+} , які легко відновлюються до Fe^{2+} , окиснюючи при цьому полімерний ланцюг [122, 145]. Такі процеси зумовлюють ріст концентрації носіїв заряду і, відповідно, збільшення оптичного поглинання в поляронній смугі, що спостерігається для ПоА. Як показали структурні дослідження, при легуванні ПАН можливе утворення комплексу з перенесенням заряду типу $[\text{ПАН}]^+[\text{FeCl}_4]^-$, що спричиняє зміни як електронної, так і кристалічної структури полімеру.

Отже, проведені комплексні дослідження доводять, що легування ферумвмісними сполуками зумовлює суттєві зміни електронних властивостей

спряжених поліаміноаренів. Вплив таких допантів здійснюється як внаслідок акцепторного легування, так і утворення комплексів з перенесенням заряду.

3.2. Динаміка магнітних центрів у наносистемах на основі поліаміноаренів, легованих ферумвмісними сполуками

З метою детальнішого вивчення природи легуючих частинок в системах поліаміноарен/магнітний допант застосовано метод спектроскопії електронного парамагнітного резонансу (ЕПР). Відомо, що спектри ЕПР при $T = 4.2\text{--}300\text{ K}$ кислотно легованих матриць поліаміноаренів дають стійкий в часі ЕПР-сигнал вже за кімнатної температури, а g -фактор становить $2,0003\text{--}2,0027$ [39, 43, 46]. Однак, недостатньо вивченим залишається вплив легування магнітними іонами на парамагнітні властивості полімерів, а також вплив полімерної матриці на найближче оточення магнітного центра та магнітну поведінку полімерних композитів. Для вирішення такого завдання досліджено температурні залежності ЕПР для наносистем, отриманих на основі матриць поліамінотіазолу та поліортоанізидину, легованих FeCl_3 [156]. Висока біологічна активність ПАТ, який містить в своїй структурі гетероатоми нітрогену і сульфуру, здатні утворювати комплекси з йонами феруму, робить його потенційним кандидатом для моделювання поведінки магнітних центрів в металопротеїнах [157, 158].

Вивчення впливу легування на магнітні властивості полімерів проводили для дисперсних зразків легованих і нелегованих матриць, отриманих методом окисної полімеризації з наступною обробкою розчином аміаку для видалення неорганічних домішок і одержання полімеру у вигляді емеральдинової основи. Для отримання легованого ПАТ як окисник використовували безводний FeCl_3 у співвідношенні $\text{AT}:\text{FeCl}_3 = 1:2$, розчинник – ацетон. Синтез і очистку продуктів проводили згідно методу, описаного в [157]. З допомогою ІЧ та електронної оптичної спектроскопії попередньо встановлено, що утворення π -спряженого ланцюга ПАТ відбувається за участі аміногрупи і активованих до електрофільного заміщення положень тіазольного кільця згідно зі схемою, показаною на рис. 3.6 [157].

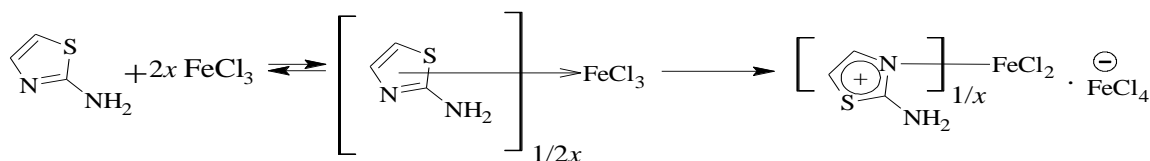


Рисунок 3.6. Схема утворення координаційної структури ПАТ/FeCl₃ [33]

Згідно з результатами досліджень структури отриманого полімеру з допомогою автоматичного дифрактометра STOE STADI, Cu K α_1 -випромінювання, на дифрактограмі ПАТ/FeCl₃ спостерігається один чіткий максимум при $2\theta = 3,133^\circ$, що відповідає міжплщинній відстані $d = 28,179 \text{ \AA}$. Розрахований за формулою Еренфеста $2R_1 \sin\theta = 1,23\lambda$ ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$) радіус першої координаційної сфери $R_1 = 34,66 \text{ \AA}$.

Як бачимо на рис. 3.7, *a*, для спектру ЕПР мономерної сполуки 2-амінотіазолу характерний дуже слабкий сигнал. Натомість, полімер має явно виражені парамагнітні властивості, про доводить сильний ЕПР сигнал вже за кімнатної температури.

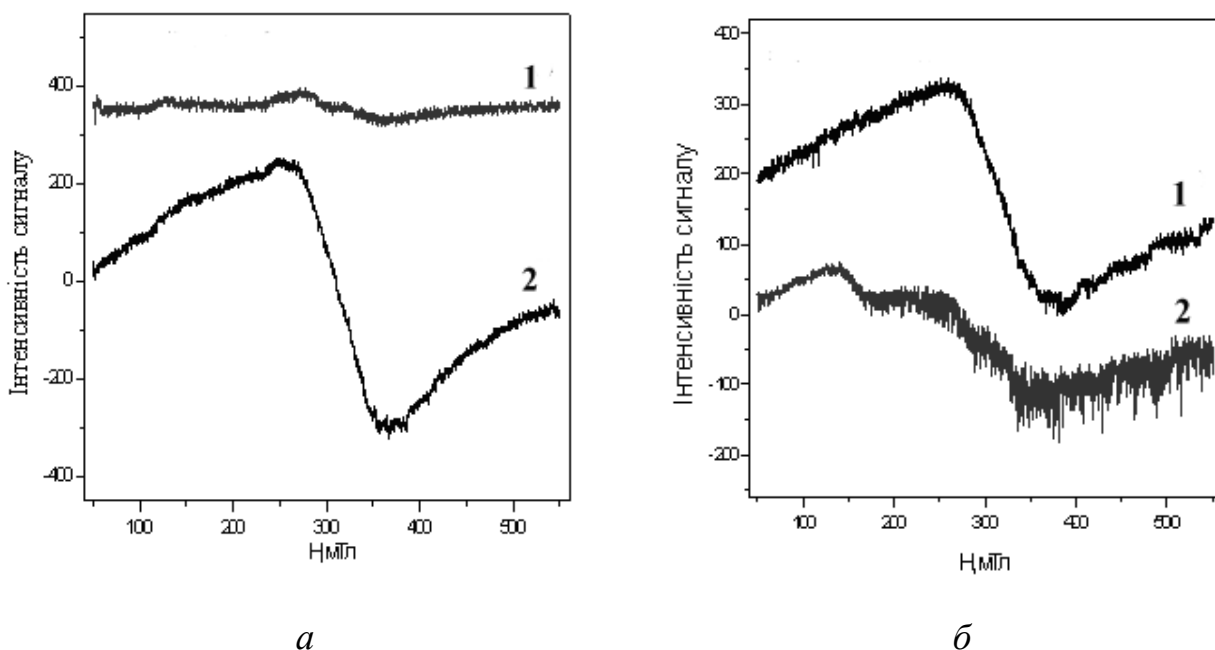


Рисунок 3.7. ЕПР спектри: (а) 1 – АТ, 2 – ПАТ при $T = 295 \text{ К}$;
(б) ПАТ/FeCl₃ при 1 – 295 К, 2 – 77 К

На спектрах ЕПР ПАТ простежується широка асиметрична лінія – синглет без тонкої структури. g -фактор становить $2,010 \pm 0,001$ і є близьким до g -фактора вільного електрона [159], що властиво парамагнітним центрам у ланцюзі спряження, які стабілізовані резонансною взаємодією з ароматичним кільцем [160], та доводить структуру ПАТ.

Виявлено, що при зниженні температури відбувається зміна форми ЕПР спектру ПАТ/ FeCl_3 (рис. 3.7, б). Окрім сигналу зі значенням $g_1 = 2,01$, характерного для полімерної матриці, при $T < 80$ К з'являється нова резонансна лінія з ефективним значенням $g_2 = 4,09 \pm 0,02$, властива йонам Fe^{3+} [39, 143]. Зі зменшенням температури до 5 К ширина цієї лінії ΔH_{pp} збільшується, тоді як для лінії 1 залишається майже не змінною [156]. Показано, що температурна залежність оберненої магнітної сприйнятливості ПАТ/ FeCl_3 при $T = 80$ -300 К (рис. 3.8) підпорядковується закону Кюрі–Вейса, що вказує на парамагнітну природу магнетизму в досліджених системах [47].

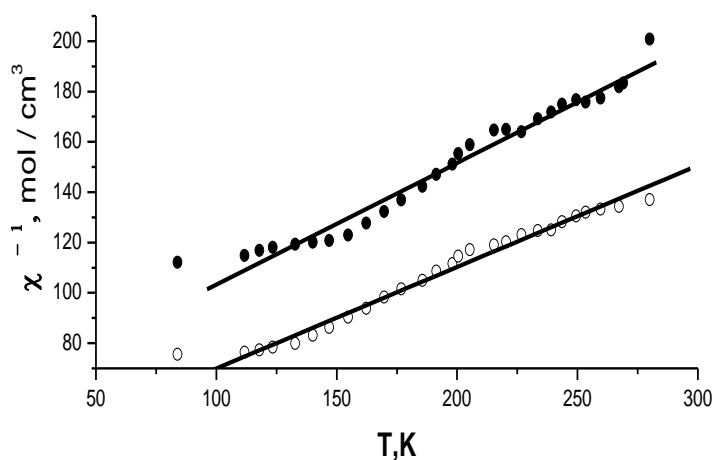


Рисунок 3.8. Температурна залежність оберненої магнітної сприйнятливості ПАТ/ FeCl_3 за напруженостей магнітного поля 5 Т (1) і 0,1 Т (2)

Йони $3d^n$ групи феруму відомі як основне джерело вільних радикалів, що викликають руйнування клітин нервової системи, тому дослідження динаміки їхньої поведінки є важливим для прогнозування процесів у біологічних об'єктах. Показано, що Fe^{3+} може діяти як парамагнітний зонд [39, 158],

оскільки в утвореному полімерному комплексі виявляє власну, відмінну від полімерної матриці, температурну поведінку, що дозволяє спостерігати його динаміку в умовах подібного молекулярного оточення. Це явище може бути використане в біології і медицині для моніторингу поведінки нервових клітин.

Не менш цікавим модельним об'єктом для вивчення динаміки магнітних центрів є поліортоанізидин, який при легуванні утворює комплекси феруму з гетероатомами полімерного ланцюга – нітрогеном і киснем. Спектр ЕПР йонів Fe^{3+} в матриці ПоА складається з двох ліній – низькотемпературної (лінія 1), яка виявляється при менших значеннях температури, і високотемпературної (лінія 2), як можна бачити з рис. 3.9.

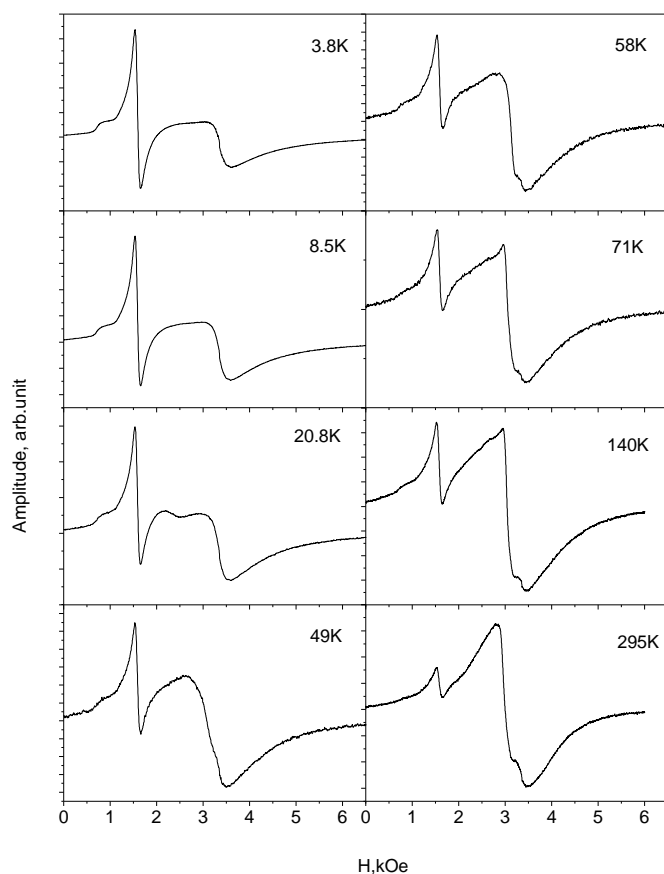


Рисунок 3.9. ЕПР спектри іонів феруму в матриці ПоА

Зі зміною температури зменшується інтенсивність першої лінії, тоді як другої – зростає [143]. Фактично, відбувається перерозподіл інтенсивностей ліній ЕПР спектру зі збільшенням температури (рис. 3.10).

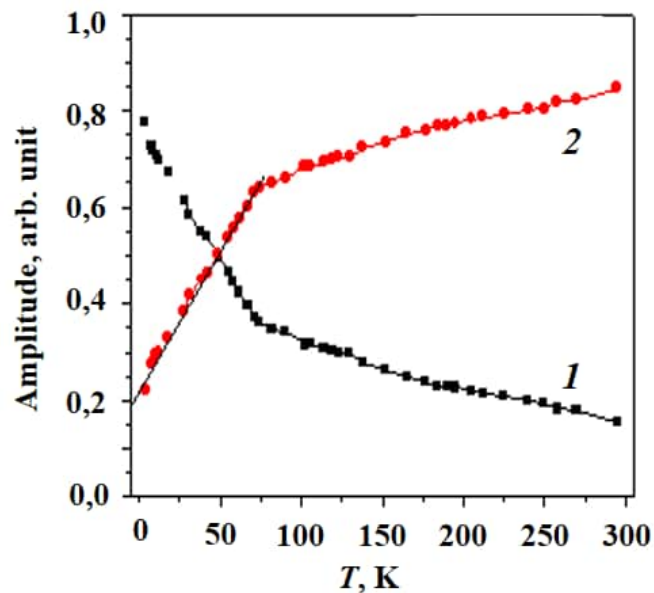


Рисунок 3.10. Температурна трансформація інтенсивностей ліній 1 і 2 спектра ЕПР іонів феруму в ПоА

Відомо, що спектри ЕПР йонів феруму в структурах з дальнім порядком симетрії, монокристалах, і в структурах з ближнім порядком симетрії, полімерах мають різне число ліній. Комплекси з йонами феруму в полімері є структурно нееквівалентними, що спричиняє змішування енергетичних станів [39, 143, 160]. Спектр ЕПР кожного комплексу з ферум-йоном має одну ізотропну лінію. Такі ізотропні лінії спектрів ЕПР від усіх комплексів феруму накладаються, внаслідок чого формується ізотропна лінія 2 спектра ЕПР, g -фактор = 2,0. Аналогічно формується анізотропна лінія 1, g -фактор = 4.

Підсумовуючи, виявлено новий ефект в температурній поведінці магнітних центрів, а саме – зі зміною температури відбувається перерозподіл інтенсивностей ліній 1 і 2 у спектрі ЕПР іонів Fe^{3+} в матрицях ПоА і ПАТ. Такий ефект встановлений у випадку структурної нееквівалентності комплексів феруму, яка проявляється в орієнтаційному статистичному усередненні за напрямками осей симетрії комплексів феруму. Оскільки сигнал ЕПР чутливий до найменших кількостей парамагнітних частинок – органічних вільних радикалів та металічних іонів [160], використання методології електронного парамагнітного резонансу для дослідження полімерних та біоорганічних

нанооб'єктів, є перспективним для розвитку наномедицини [162, 163]. Це явище може бути використане для структурного аналізу протеїнів та їхніх комплексів, а також розробки екзогенних парамагнітних зондів – “молекулярних шпигунів” для отримання фізіологічно важливої інформації, в тому числі про перфузію тканин, оксигенацію, концентрацію внутрішньоклітинного глутатіону, пухлинне мікрооточення.

3.3. Гібридні наносистеми на основі магнетиту, інкапсульованого полімерними оболонками

Створення гібридних наноструктур шляхом введення в органічну полімерну матрицю колоїдних напівпровідникових нанокристалів є особливо важливим для розроблення плоских випромінюючих панелей, органічних дисплеїв, світловипромінюючих систем, пластичних сонячних комірок, лазерів, біосенсорів тощо [4, 164]. 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*, а також розробки імуноаналізів [165, 166]. Слід зазначити, що як флуоресцентні мітки переважно використовують токсичні, дорогі нанокристали типу CdTe, CdSe, ZnS, CdS тощо. У той же час, цікаві фізичні властивості оксидних матеріалів, у тому числі магнетиту [17, 167, 168] і перовскитів [169, 170] дозволяють отримати гібридні матеріали з новими функціями. Однак, літературних даних про отримання гібридних магнітовмісних композитів одночасно з люмінесцентними і електропровідними властивостями вкрай мало. Крім того, незважаючи на інтенсивні дослідження в галузі створення гібридних магнітовмісних систем, питання впливу поверхні частинок на випромінювальні властивості нанокристалів залишається до кінця не з'ясованим.

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 полімерними шарами [135, 171, 172].

Синтез, модифікація поверхні та дифракційний аналіз магнетиту, використаного в роботі, описані в розділі 2.1. Як бачимо на рис. 3.11, порошкові дифрактограми отриманих в результаті капсуляції магнетиту полімерними оболонками Ст-БА зразків вказують на формування нанокompatитів Fe_3O_4 /кополімер. При цьому середній розмір частинок становить 98,7–111,1 Å. Варто зазначити, що дифракційні піки кубічної фази Fe_3O_4 з малою інтенсивністю, наприклад, (222), (620), (622), (444), (642) практично не проявляються на порошкових дифрактограмах композиційних зразків.

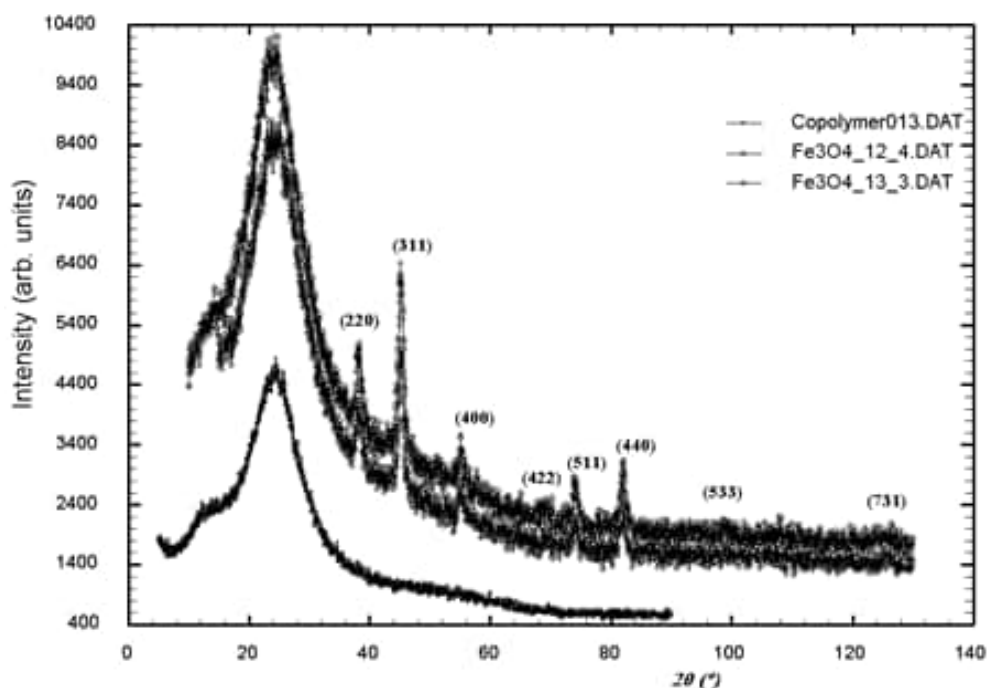


Рисунок 3.11. Дифрактограми кополімеру і композиту Fe_3O_4 /кополімер

Спостережені явища, ймовірно, зумовлені формуванням нанокompatиту зі структурою магнетиту, інкапсульованого полімерними оболонками. До того ж, визначений середній розмір гранул композиту є більшим, порівнюючи з вихідними зразками Fe_3O_4 , (табл. 3.2).

Параметри структури наноккомпозитів Fe₃O₄/кополімер

Зразок	Вміст магнетиту, мас. %	Параметр ґратки a , Å	Середній ефективний розмір*, Å	Середнє максимальне напруження, %
Fe ₃ O ₄	100	8.3479(17)	75.5 ± 7.3	13.1 ± 8.3
Fe ₃ O ₄ /кополімер	10	8.345(2)	102.0 ± 9.5	10.0 ± 6.7
Fe ₃ O ₄ /кополімер	12,4	8.3491(12)	111.1 ± 1.8	8.8 ± 2.8
Fe ₃ O ₄ /кополімер	13,3	8.351(3)	98.7 ± 12.8	9.9 ± 3.1
Fe ₃ O ₄ /кополімер	99	8.3490(3)	89.4 ± 5.7	11.2 ± 7.1

*Розмір доменів когерентного розсіювання – як уявний середній розмір зерен

Внаслідок підвищеної здатності до електростатичної або/і Ван дер Вальсової взаємодії із збільшенням площі поверхні наночастинки композиту мають тенденцію до агломерації [21, 173]. Для того, щоб запобігти злипанню частинок, використано метод “м’яких” темплатів [51, 173]. У процесі суспензійної кополімеризації Ст і БА за наявності ПАР відбувається формування полімерних гранул сферичної форми – мікросфер з ймовірним діаметром 200–350 нм (рис 3.12).

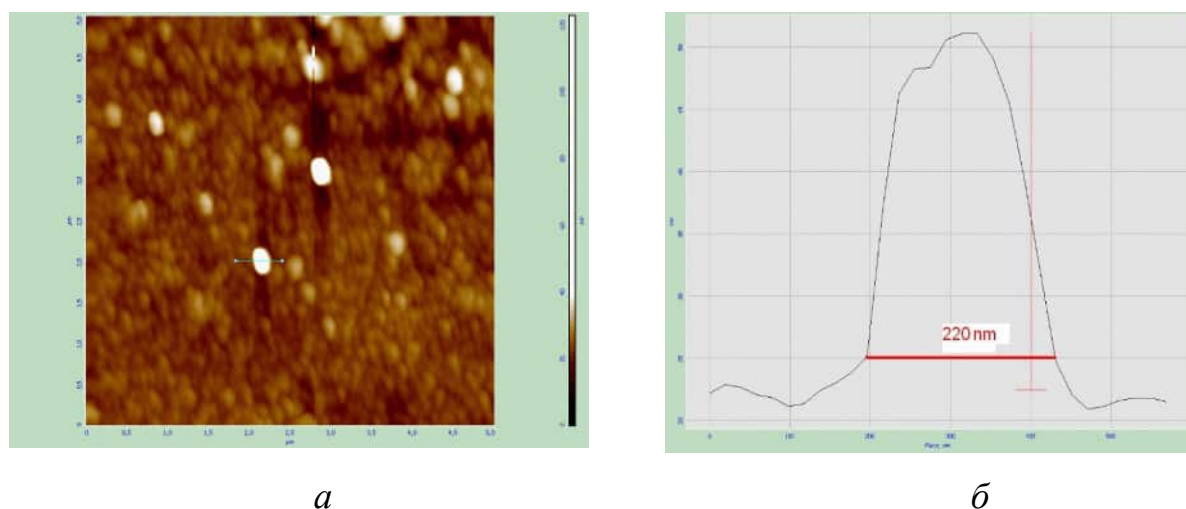


Рисунок 3.12. АСМ зображення (а) і гістограма розподілу за розмірами частинок (б) для композитів Fe₃O₄/кополімер

Відомо, що полімерні наносфери здатні адсорбувати навколо своєї поверхні сусідні наночастинки композиту. Згідно з результатами Раманівської спектроскопії за великих вмістів спостерігається адсорбція неінкапсульованого магнетиту на поверхні наночастинок магнетит/кополімер [171, 174]. Саме це явище використано для модифікації поверхні композиційних гранул нанокристаллами BaZrO_3 , які утворені оксидами BaO і ZrO_2 .

Нанокристали перовскиту BaZrO_3 , обрані для створення люмінесцентних міток, застосовують у виробництві керамічних, вогнетривких і в'язучих матеріалів завдяки їхньому високому термічному і електроопору, а також як субстрат для синтезу надпровідників, в паливних елементах і протонних провідниках, а також віднедавна як флуоресцентний матеріал [175, 176]. Слід зазначити, що люмінесцентні характеристики BaZrO_3 істотно залежать від технології одержання нанокристалів.

Елементний аналіз хімічного складу поверхні зразків композиту Fe_3O_4 /кополімер, модифікованого нанокристаллами, доводить, що на поверхні магнетиту, вкритого полімером, наявні атоми іншої неорганічної речовини, а саме – BaZrO_3 (рис. 3.13).

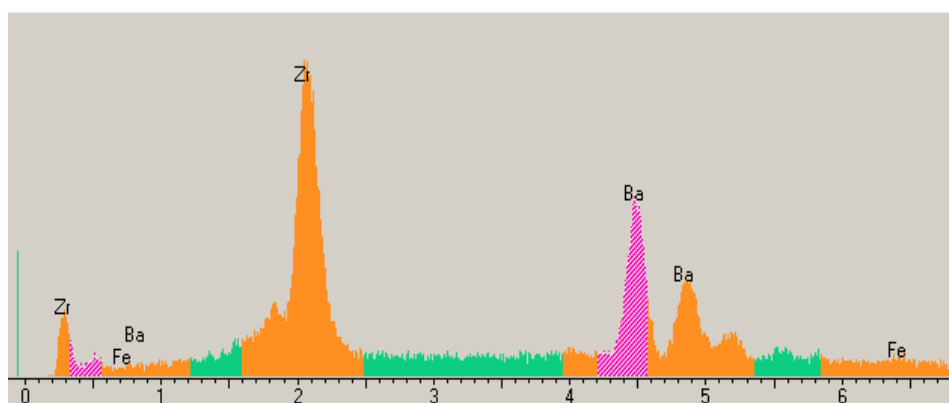


Рисунок 3.13. Профіль розподілу елементів на поверхні зразків композиту Fe_3O_4 /кополімер, модифікованого нанокристаллами. Вміст BaZrO_3 у вихідній дисперсії 10 мас.%

За дуже малих вмістів BaZrO_3 , 0,1–1 %, на поверхні композиту адсорбується переважно ТСК, про що свідчить високий вміст сірки на поверхні

таких зразків. Ступінь заповнення поверхні композиту нанокристаллами, визначений завдяки обробці електронних зображень, має вигляд типової ізотерми адсорбції з виходом на “плато”. Отже, на поверхні гранул композиту відбувається адсорбція нанокристалів BaZrO_3 , при цьому гранична адсорбція досягається за 10 % вмісту BaZrO_3 у вихідній дисперсії.

3.4. Вплив полімерної матриці на структуру і люмінесцентні властивості напівпровідникових нанокристалів BaZrO_3

З метою дослідження впливу природи полімерної матриці на люмінесценцію BaZrO_3 використано як електропровідні – поліфенілацетилен (ПФА), полі-3,4-етилендіокситіофен (ПЕДОТ), поліанілін (ПАН), так і діелектричні полімери – полівініловий спирт (ПВС) і полістирен (ПС). Виявлено, що більшість досліджених полімерів не суттєво впливають на характер випромінювання [135]. Положення максимуму люмінесценції $E = 2,83 \pm 0,02$ eV і форма лінії не зазнають істотних змін. Однак, інтенсивність КЛ, природно, зростає пропорційно вмісту BaZrO_3 в композиті (рис. 3.14).

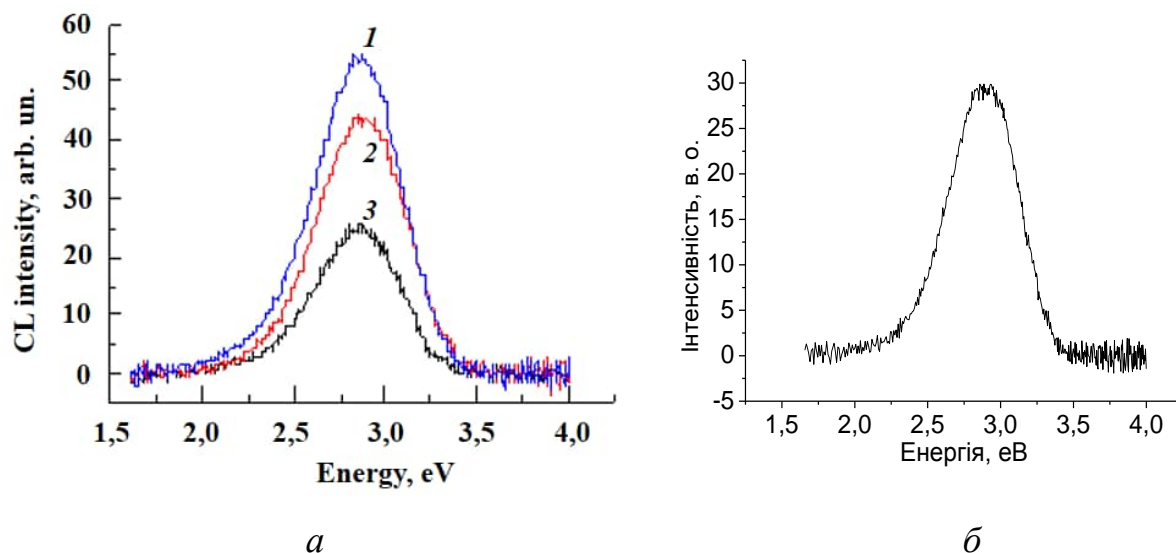


Рисунок 3.14. Спектри КЛ: (а) ПФА/ BaZrO_3 за вмісту BaZrO_3 , %: 1 – 100, 2 – 90, 3 – 80; (б) ПЕДОТ/ BaZrO_3 (60 %). $T = 293$ К

Спектр КЛ нанокристалів BaZrO_3 (рис. 3.15, *a*) можна розкласти на три смуги з максимумами при $E = 2,99, 2,69$ і $2,2$ еВ, що типово для мультифононних і багаторівневих процесів в системах, де релаксація зарядів відбувається декількома шляхами. Така особливість зумовлена структурним розупорядкуванням BaZrO_3 і доводить наявність додаткових електронних рівнів у забороненій зоні, яку контролюють кластери комплексів $[\text{ZrO}_5 \cdot \text{V}_\text{O}^*] - [\text{ZrO}_6]$.

Вперше встановлено, що полістирольна матриця спричиняє значну зміну спектра КЛ BaZrO_3 (рис. 3.15, *б*). Розклад кривих КЛ на гаусіани показує енергетичні зони при $E = 1,9; 2,15; 2,45; 3,0$ і $3,96$ еВ. Також простежується значне зменшення інтенсивності випромінювання.

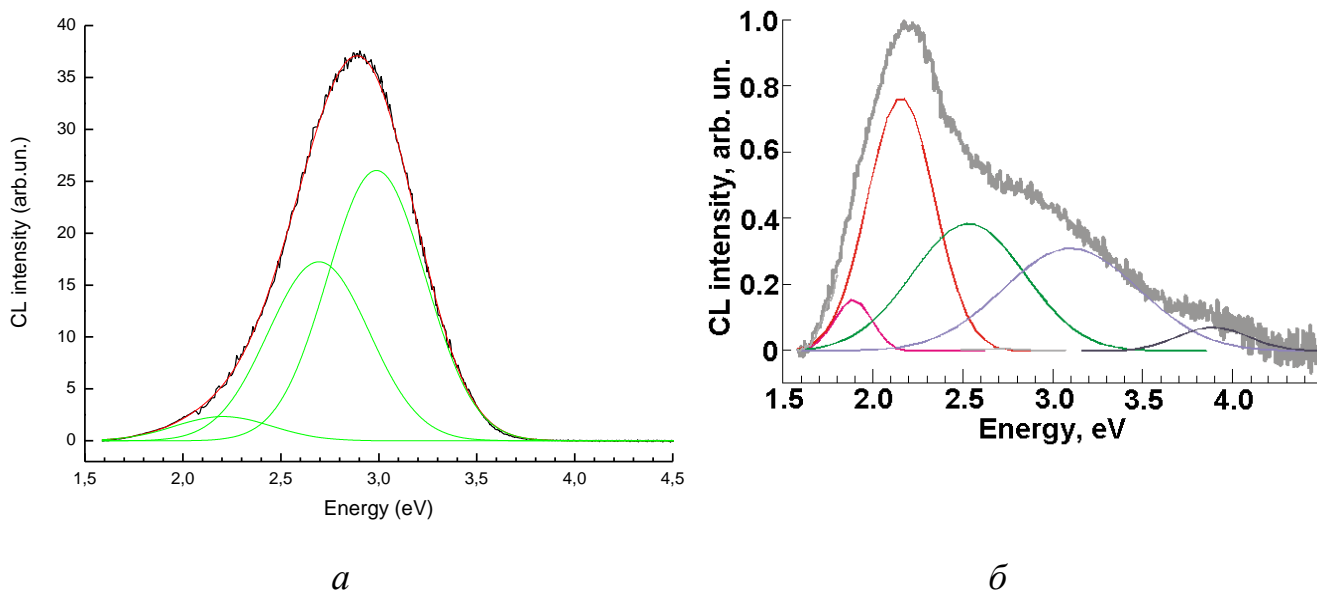


Рисунок 3.15. Спектр КЛ (*a*) BaZrO_3 та (*б*) ПС/ BaZrO_3 , вміст BaZrO_3 10 %

У процесі формування композитів BaZrO_3 з полімерами різної природи неорганічний компонент вбудовується в полімерну матрицю (рис. 3.16, *a*). Завдяки надлишковій поверхневій енергії нанокристалів під час формування композитів може продовжуватись процес їхньої агломерації. За допомогою енергодисперсійної X-променевої спектроскопії показано, що хімічний склад неорганічного компонента відповідає стехіометричній формулі BaZrO_3 і BaCO_3 (рис. 3.16, *б*), що добре узгоджується з даними дифракційного фазового аналізу.

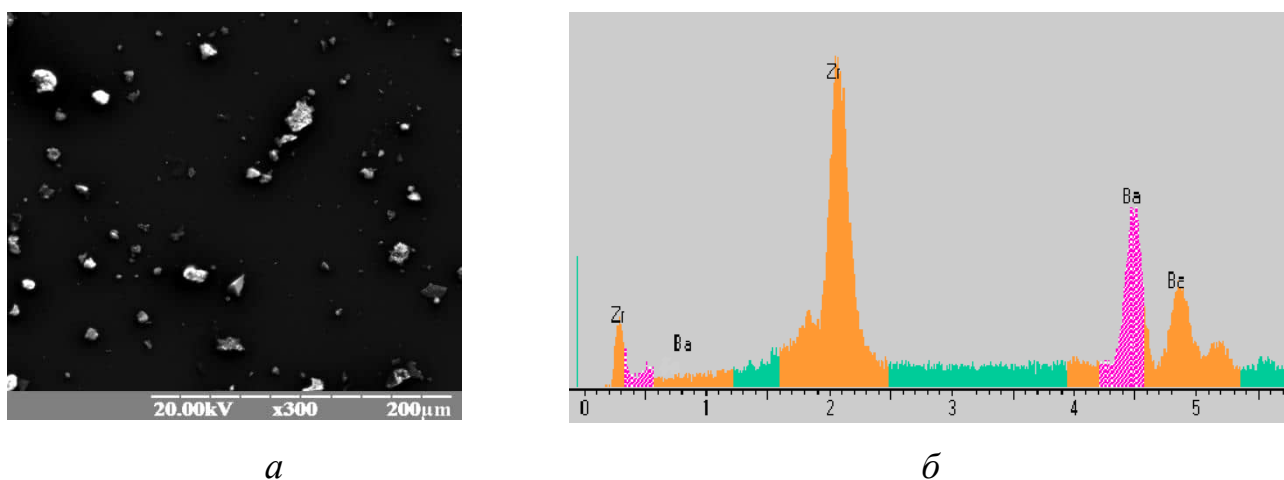


Рисунок 3.16. Зображення поверхні (а) та профіль розподілу елементів (б) ПС/ BaZrO_3 , вміст BaZrO_3 10 %

Припускаючи, що зміни КЛ випромінювання BaZrO_3 внаслідок впливу полімерного оточення залежать від параметрів кристалічної решітки, проведено структурні дослідження. Згідно з результатами X-променевого дифракційного аналізу порошок комерційного барій цирконату містить дві фази. Основна фаза – BaZrO_3 (структурний тип перовскита CaTiO_3 , просторова група Pm-3m), параметр елементарної комірки $a = 4,19083(6) \text{ \AA}$, середній розмір областей когерентного розсіювання (у наближенні – середній розмір зерен фази) – 22,6 нм, середнє максимальне внутрішнє напруження в зернах – $3,9 \times 10^{-3}$. Додаткова фаза – BaCO_3 (структурний тип – кальцит CaCO_3), становить 13,5 мас. %, що типово для технології синтезу барій цирконату. Як бачимо на рис. 3.17, на відміну від ряду кристалічних рефлектів BaZrO_3 , для полімерної матриці характерне лише аморфне гало з максимумом при $2\theta = 19.53^\circ$. У дифракційному спектрі гібридної структури ПС/ BaZrO_3 спостерігається співіснування аморфного гало полімеру і дифракційних піків досліджуваних нанокристалів, а також значне збільшення інтенсивності в області малих кутів дифракції $2\theta < 2.0^\circ$, що вказує на формування фрактальних структур. Встановлено, що в композиті для фази BaZrO_3 параметр елементарної комірки зменшується до $a = 4,1879(2) \text{ \AA}$, в той час як параметри мікроструктури залишаються аналогічними як для чистого BaZrO_3 [171, 172].

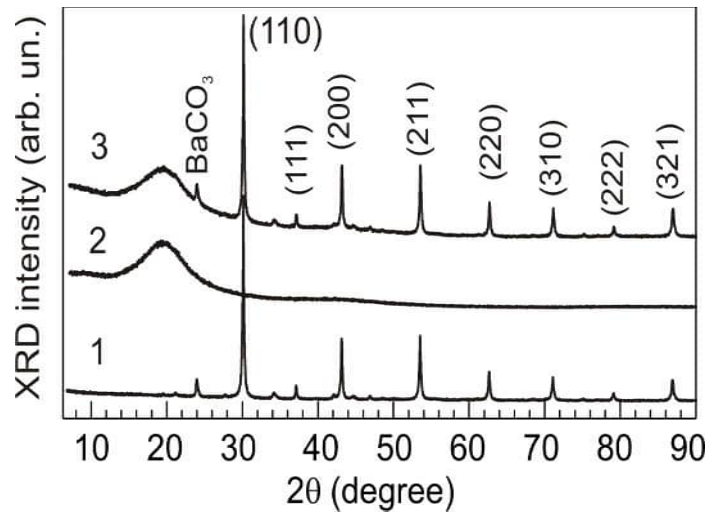
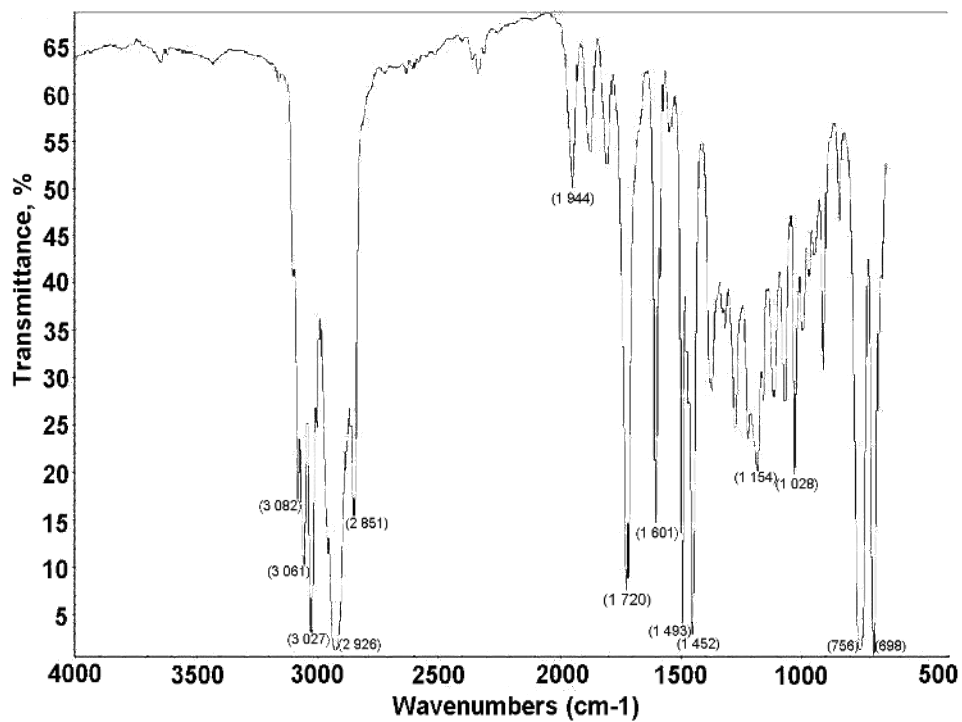
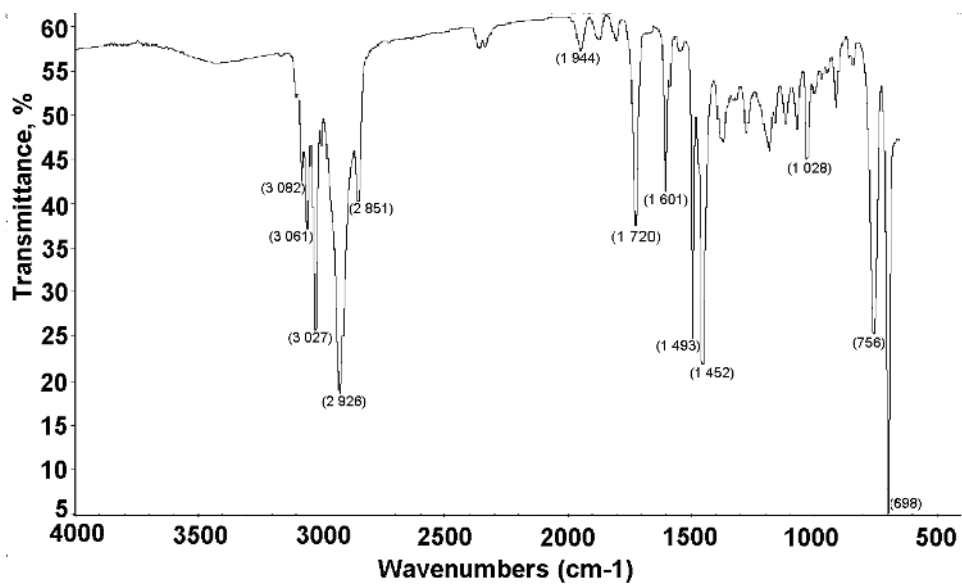


Рисунок 3.17. Дифрактограми: 1 – BaZrO₃, 2 – ПС, 3 – ПС/BaZrO₃,
вміст BaZrO₃ 20 %

Методом ІЧ-спектроскопії з перетворенням Фур'є показано, що в обох спектрах, матриці ПС і композиту, чітко простежуються смуги з хвильовими числами: 3061, 3027, 2852, 1944, 1720, 1601, 1583, 1493, 1154, 908, 698 см⁻¹, характерні для матриці ПС (рис. 3.18). Проте, помітна і смуга при 1720 см⁻¹, властива коливанням R'R''C=O [177]. Смуга поглинання BaZrO₃ – 1490 см⁻¹ знаходиться у тому ж діапазоні, що і піки полімерної матриці. Аналізуючи отримані спектри, помічено зменшення нормалізованої інтенсивності смуг (I_{1720}/I_{1601}) від 1,2 для полімерної матриці ПС до 1.08 у випадку ПС/BaZrO₃. Отже, смуга поглинання при 1720 см⁻¹, ймовірно, відноситься до функціональної групи, відповідальної за взаємодію матриці ПС з поверхнею нанокристалів BaZrO₃, яка з'являється внаслідок окиснення ПС пероксидним ініціатором під час полімеризації.



a



б

Рисунок 3.18. ІЧ спектри (а) ПС та (б) ПС/BaZrO₃, вміст BaZrO₃ 10 %

Для того, щоб довести це припущення, проведено обробку BaZrO₃ розчином пероксиду при дії ультразвуку. Як бачимо на рис. 3.19, взаємодія пероксидних груп з поверхнею нанокристалів спричиняє суттєву модифікацію люмінесцентних властивостей BaZrO₃. Розклад на гаусіани спектру КЛ виявляє

нові смуги випромінювання при $E = 2,15; 2,75$ і $3,1$ еВ, у той час як смуги енергії $1,9$ еВ та $\sim 4,0$ еВ, виявлені для композитів ПС/ BaZrO_3 , не спостерігаються.

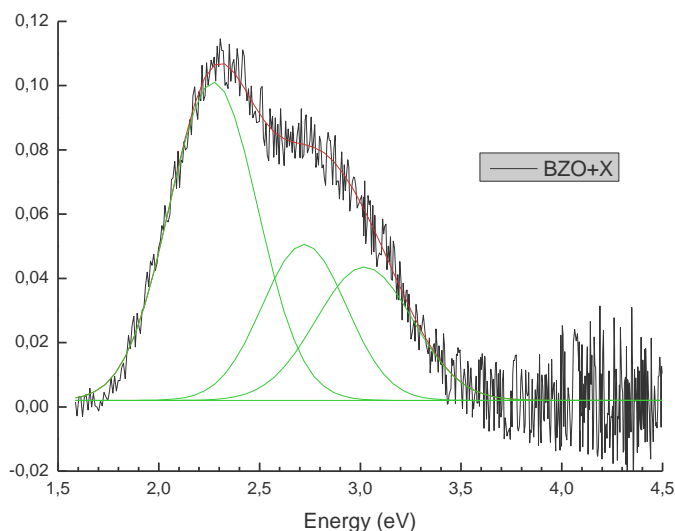


Рисунок 3.19. Спектр КЛ BaZrO_3 , обробленого розчином пероксиду

Підсумовуючи, описані модифікації спектрів КЛ, вірогідно, пов'язані зі структурними змінами зерен BaZrO_3 під впливом матриці полістирену з залишковими групами $\text{R}'\text{R}''\text{C}=\text{O}$.

3.5. Модифікація поверхні магнітних мікрокапсул провідними полімерними оболонками

Функціоналізовані полімерні капсули застосовують як системи доставки лікарських засобів, мікрореактори, сенсори, тощо [178, 179]. Мічення таких капсул люмінесцентними сполуками, в тому числі нанокристаллами напівпровідників, дає можливість простежити їхній рух крізь живі тканини. В той же час, завантаження магнітними наночастинками дозволяє маніпулювати рухом отриманих мультифункціональних систем, прикладаючи градієнт зовнішнього магнітного поля, а також забезпечити локальне накопичення у необхідних специфічних ділянках.

З метою надання гібридним композитам електропровідних функцій здійснено модифікацію поверхні нанокapsул $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПС}/\text{BaZrO}_3$, з вмістом

BaZrO₃ 10%, оболонками електропровідного полімеру – поліаніліну. Встановлено, що така модифікація поверхні приводить до суттєвого зменшення питомого опору зразків: $\rho_{293} = 4 \times 10^8$ Ом*м у випадку немодифікованих нанокапсул, а для модифікованих наночастинок $\rho_{293} = 18.2 \pm 0.5$ Ом*м.

Температурна залежність опору гібридних композитів є типовою для органічних напівпровідників і описується прямою в координатах рівняння $\rho = \rho_0 \exp(E_a/2kT)$ у температурному діапазоні 293–413 К (рис. 3.20). Розраховані значення енергії активації перенесення заряду $E_a = 0.29 \pm 0.01$ еВ для Fe₃O₄/ПС/BaZrO₃/ПАН є трохи більшими, порівнюючи з ПАН, легованим HCl ($E_a = 0.14 \pm 0.01$ еВ). Отримані результати дають підставу припустити, що провідність гібридного композиту в основному зумовлена вмістом поліаніліну [171]. Наявність наночастинок BaZrO₃ у складі структури викликати збільшення енергії активації перенесення заряду внаслідок змін морфології в тих ділянках полімеру, де провідність реалізується шляхом перенесення заряду вздовж полімерних ланцюгів [142].

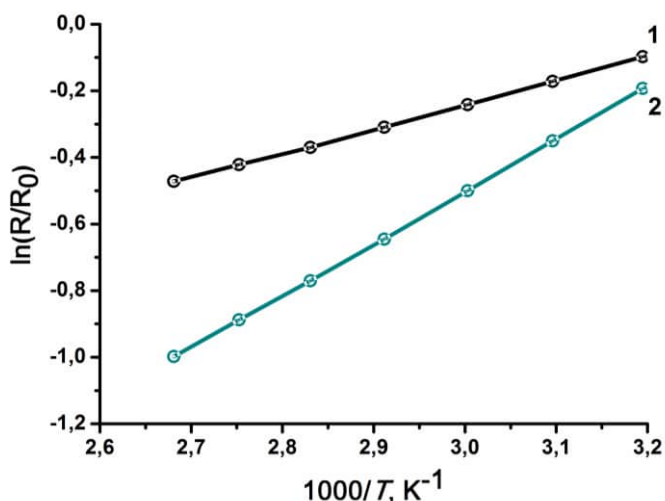


Рисунок 3.20. Температурна залежність нормалізованого опору: 1 – ПАН, легованого HCl, 2 – Fe₃O₄/ПС/BaZrO₃/ПАН

Дослідження випромінювальних властивостей композитів, отриманих після обробки поверхні нанокапсул ПАН, виявили повне збереження здатності поверхні до люмінесценції (рис. 3.21).

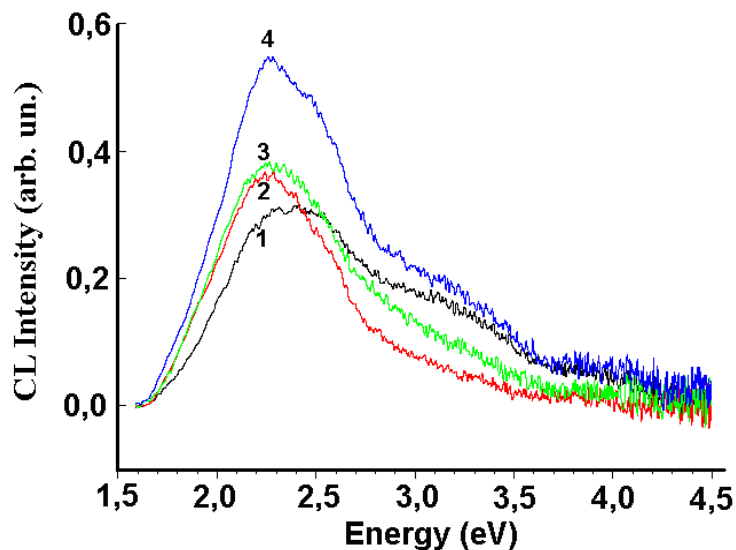


Рисунок 3.21. Спектри КЛ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПС}/\text{BaZrO}_3/\text{ПАН}$ за вмісту BaZrO_3 : 1 – 1 %, 2 – 5 %, 3 – 10 %, 4 – 20 %

До того ж, інтенсивність КЛ зростає із збільшенням вмісту барій цирконату в композиті, що добре узгоджується з результатами структурних досліджень (рис. 3.22).

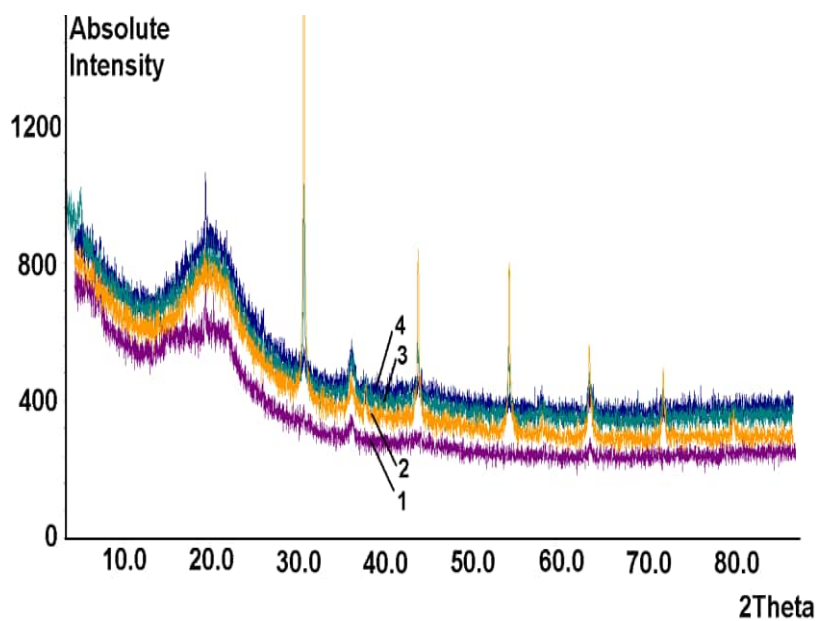


Рисунок 3.22. Дифрактограми $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПС}/\text{BaZrO}_3/\text{ПАН}$ за вмісту BaZrO_3 : 1 – 1 %, 2 – 20 %, 3 – 10 %, 4 – 5 %

Отже, запропонований метод модифікації поверхні [180] може бути використаний для розробки сенсорів та багатофункціональних матеріалів, що необхідно для створення нових діагностичних методів у біології та наномедицині.

Підсумки:

1. Встановлено, що введення ферумвмісної сполуки на стадії синтезу суттєво змінює кристалічну структуру полімерів поліанілінового ряду, проте характер впливу допанта у значній мірі залежить від типу полімерної матриці, характеру комплексоутворення або кислотно-основної взаємодії. Це може приводити як до утворення повністю аморфної гібридної структури (ПоА/FeCl₃), так і до створення острівків кристалічної фази та навіть появи нової фази, як у випадку ПАН/FeCl₃.
2. Досліджено вплив полімерної матриці на емісійні властивості нанокристалів BaZrO₃ і виявлено появу нових смуг випромінювання, зокрема високоенергетичної при $E = 4$ еВ. Показано, що модифікація КЛ спектру в композитах, ймовірно, викликана структурними змінами нанокристалів під дією ПС – зменшенням параметра ґратки у композиті; хімічною взаємодією між ПС матрицею і наночастинками BaZrO₃.
3. Вперше отримано гібридні композити одночасно з магнітною, люмінесцентною і електропровідною функціями шляхом поверхневої модифікації полімер-магнітних нанокapsул люмінесцентними нанокристаллами BaZrO₃ і ПАН як електропровідним субстратом.

РОЗДІЛ 4

ГІБРИДНІ СТРУКТУРИ НА ОСНОВІ СПРЯЖЕНИХ ПОЛІАРЕНІВ ТА КАРБОНОВИХ НАНОКЛАСТЕРІВ

Вивчення структури та властивостей нових алотропних модифікацій карбону є дуже важливим для розвитку фізико-хімічних основ матеріалознавства. Наносистеми на основі провідних полімерів та карбонів нанокластерів, завдяки великій площі поверхні, гнучкості, чудовій електро- і теплопровідності, хімічній стабільності, застосовують в найрізноманітніших галузях – при виготовленні сенсорних датчиків, фотодетекторів, енергозберігаючих та енергоперетворюючих пристроїв, фотоелектричних сонячних комірок, тощо [71–74]. Перенесення заряду в цих системах здійснюється шляхом нелінійних топологічних збуджень, що створюють носії заряду у спряжених полімерних ланцюгах під дією легування – солітонів, поляронів та біполяронів [43].

Дослідження гібридних наноструктур на основі спряжених полімерів, в тому числі поліфенілацетилену (ПФА), поліаніліну (ПАН), полі-3,4-етилendioкситіофену (ПЕДОТ) і поліортотолуїдину (ПоТ) та кластерів фулерену (C_{60}), багатостінних карбонів нанотрубок (КНТ) і графен оксиду (ГО) проведено із застосуванням комплексу фізико-хімічних методів.

4.1. Розділення заряду в наноструктурах поліфенілацетилен/фулерен

Наноструктури на основі полімерів та фулерену – перспективні матеріали для виготовлення електронних і оптико-електронних приладів, фотоелектричних сонячних комірок [10, 67], оскільки молекула фулерену C_{60} є ідеальним акцептором завдяки високому ступеню спорідненості до електрона – 2,65 eV [62]. Фоточутливі фулеренвмісні наноструктуровані системи отримують на основі різних органічних матриць – кон'югованих полімерів і молекулярних кристалів [62, 181].

Поліфенілацетилен – відомий органічний молекулярний напівпровідник, що характеризується значною фотопровідністю [182, 183]. Енергія π - π^* -переходу для ПФА в діапазоні 2,3–2,5 еВ дозволяє його застосування в оптичних пристроях, що працюють у видимому діапазоні спектра [182, 184]. Внаслідок легування акцепторами електронів, як і при освітленні, провідність ПФА може зростати на 2–4 порядки [183, 185].

У роботі вивчено вплив фулерену на оптичні, фото-електрохімічні властивості і ЕПР-спектри систем ПФА/ C_{60} [186].

Легування ПФА здійснювали шляхом змішування полімеру і фулерену в розчині толуен-ацетонітрил у співвідношенні 4:1 [187]. За допомогою оптичної спектроскопії показано, що легування ПФА сильним акцептором електронів C_{60} , приводить до збільшення оптичного поглинання в усьому видимому діапазоні спектра, перерозподілу інтенсивності смуг та появи нової смуги при $\lambda = 460$ – 490 нм (рис. 4.1). Такі зміни може зумовлювати утворення додаткових носіїв заряду в кон'югованій структурі ПФА. Ймовірно, поглинання викликано поляронними переходами, що виникають унаслідок легування [122, 182].

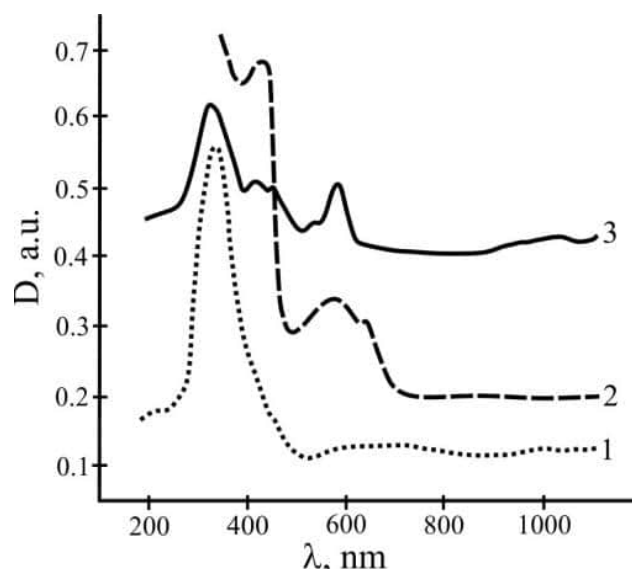


Рисунок 4.1. Спектри поглинання ПФА (1), фулерену (2), ПФА/ C_{60} (3) на поверхні SnO_2

Зважаючи на високу електрохімічну активність ПФА, досліджено можливість фото-електрохімічного ефекту в фулерен-легованих плівках. За допомогою циклічної вольтамперометрії виявлено, що легування ПФА фулереном (5 %) зумовлює збільшення інтенсивності електрохімічної реакції плівок полімеру (рис. 4.2).

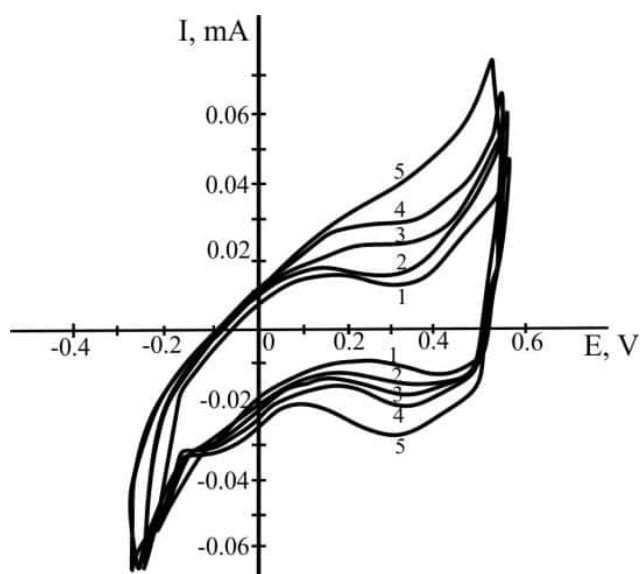


Рисунок 4.2. ЦВА ПФА (1) і ПФА/ C_{60} (2) в темряві та при освітленні $\lambda = 750$ (3), 560 (4), 400 (5) нм в 0,5 М H_2SO_4 , швидкість розгортки потенціалу 20 мВ/с

При освітленні зразків ПФА/ C_{60} , монохроматичним світлом $\lambda = 400, 560$ і 750 нм відбувається зростання струму. Найвища електрохімічна відповідь спостерігається при освітленні $\lambda = 400$ нм, що добре узгоджується з оптичним поглинанням ПФА і C_{60} в цій ділянці (рис. 4.1). Вірогідно, така поведінка спричинена утворенням носіїв заряду в системі ПФА/ C_{60} унаслідок розподілу заряду між молекулами донора ПФА і акцептора C_{60} .

Розподіл заряду, як наслідок легування плівок ПФА фулереном, доводить також ЕПР-спектроскопія за низьких температур. Відомо, що для ЕПР-спектру ПФА характерна лише одна смуга, якій відповідає g -значення $\sim 2,00$ [183]. Зі зниженням температури смуга ЕПР помітно звужується. Показано, що за температур 4.2–80 К для композиту ПФА/ C_{60} простежуються дві лінії при $g_1 =$

2,0023 і $g_2 = 1,9910$ (рис. 4.3, *a*). Форма ЕПР-спектру ПФА/ C_{60} – характерна для комплексів з розділеним зарядом між провідними полімерами та фулеренами [65, 188].

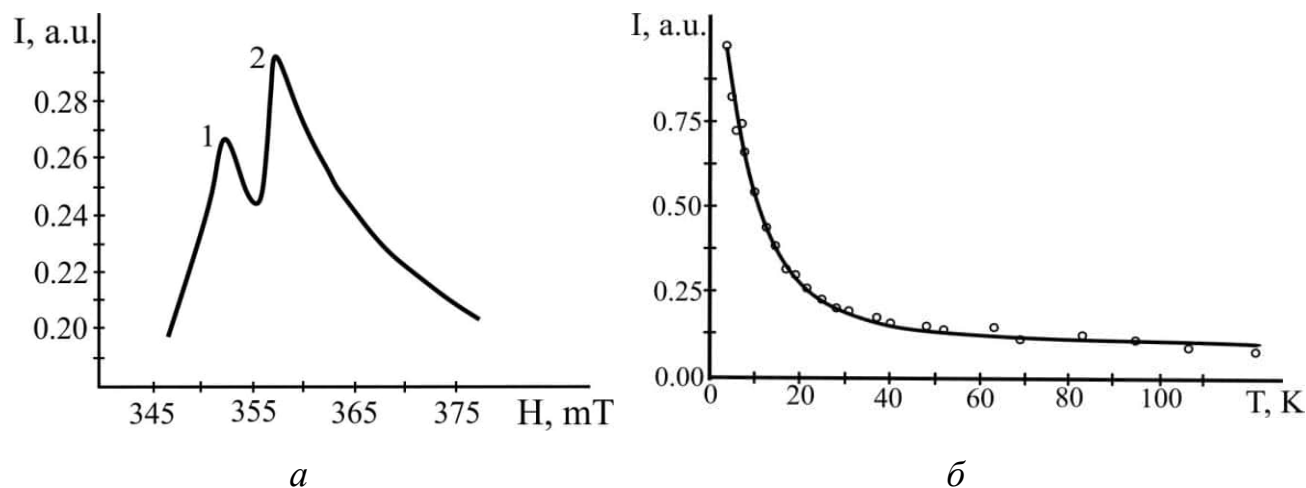


Рисунок 4.3. (*a*) ЕПР-спектр ПФА/ C_{60} при $T = 6,6$ К. *Смуга 1* відповідає частинці $[PFA]^{\bullet+}$, *смуга 2* – аніон-радикалу $[C_{60}]^{\bullet-}$; (*б*) Температурна залежність інтегральної інтенсивності ЕПР-сигналу ПФА/ C_{60}

Як бачимо на рис. 4.3, *б*, за низьких температур, 4.2–80 К, комплекс з перенесенням заряду $[PFA^+ - C_{60}^-]$ демонструє температурну поведінку подібно до парамагнетиків Кюрі-Вейса, позаяк за вищих температур спостерігається сприйнятливості типу незалежного від температури парамагнетизму Паулі, властивого вільним носіям заряду [186].

Підсумовуючи, методами оптичної спектроскопії, циклічної вольтамперометрії та ЕПР-спектроскопії за низьких температур доведено, що легування поліфенілацетилену фулереном зумовлює утворення носіїв заряду поляронного типу та розподіл заряду між донором ПФА та акцептором C_{60} .

4.2. Вплив багатостінних карбонових нанотрубок на структуру і провідність спряжених полімерів

Відповідно до літературних даних, карбонові нанотрубки, завдяки відмінним механічним та електронним властивостям, здатності підвищувати

провідність полімерів та їхню чутливість до газів різної природи, парів органічних розчинників, розглядають як перспективні 1D матеріали для застосування у нанотехнології та сенсоричі [189]. Серед методів одержання композиційних матеріалів полімеризація "in situ" забезпечує кращу диспергованість нанотрубок та формування міцного зв'язку між нанотрубками та полімерною матрицею [11, 57].

Гібридні наносистеми на основі провідних полімерів та КНТ демонструють електричні властивості подібні до напівпровідників за кімнатної температури [190]. За низьких концентрацій КНТ значення провідності легованих полімерів є близькими до значень провідності відповідних полімерних матриць, а за певної критичної концентрації КНТ – порогу перколяції – провідність різко зростає. Формування полімерних композитів з більшими концентраціями нанотрубок зумовлює збільшення провідності на 10 порядків, що свідчить про її перколяційний характер [57, 191].

З метою дослідження впливу легування на параметри перенесення заряду в полімерних нанокомпозитах за малих вмістів КНТ, близьких до порогу перколяції, досліджено структуру та температурні залежності провідності кон'югованих полімерів ПАН та ПЕДОТ, легованих багатостінними КНТ в температурному діапазоні 273–403 К [192].

Показано, що електричні властивості гібридних плівок полімер-наповнювач значно залежать від складу нанокомпозиту. Експериментальні зразки ПЕДОТ/КНТ мають значно менший опір – 85 Ом у випадку, коли масова частка нанотрубок у композиті становить орієнтовно 10 %, порівнюючи з плівками вихідного ПЕДОТ – 1,65 кОм (рис. 4.4, а). Таке суттєве зменшення питомого опору, очевидно, пов'язане з високою провідністю КНТ.

Аналіз температурної залежності опору в діапазоні $T = 80\text{--}330$ К показує, що зміна характеру перенесення заряду, ймовірно, зумовлена генерацією нерівноважних носіїв в інтерфазі полімер/КНТ (рис. 4.4, б).

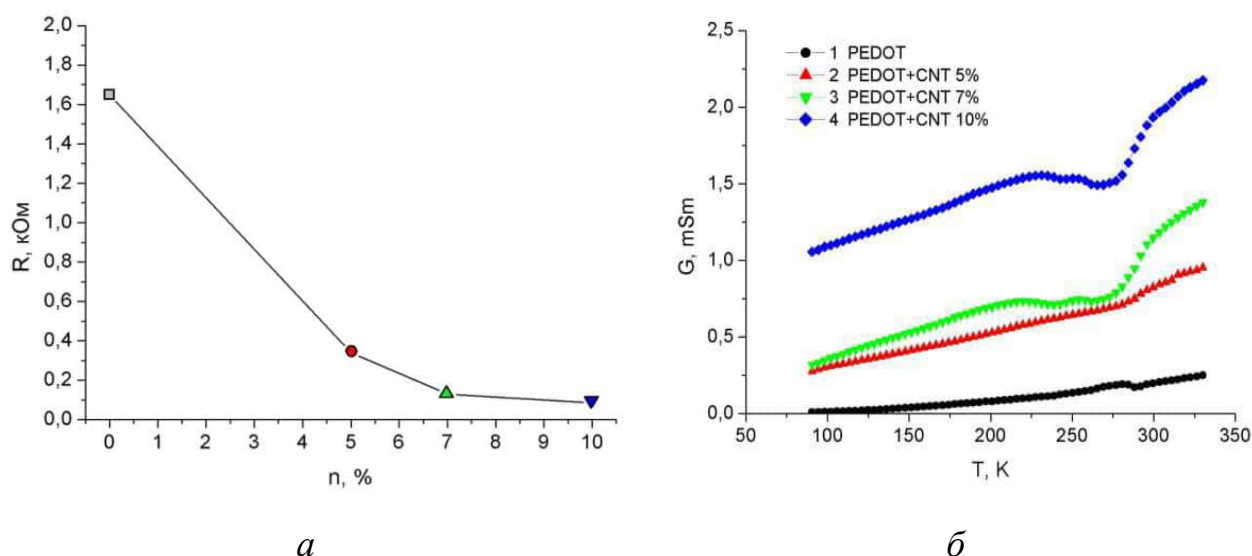


Рисунок 4.4. (а) Залежність опору ПЕДОТ/КНТ від вмісту КНТ; (б) Температурна залежність електропровідності ПЕДОТ (1), ПЕДОТ/КНТ при вмісті КНТ, %: 5 (2), 7 (3) і 10 (4)

Характерні значення об'ємного питомого опору (ρ) провідних полімерів, досліджених у роботі, відповідають органічним напівпровідникам [122, 193, 194]. Для синтезованого хімічною полімеризацією порошку ПАН, легованого сульфатною кислотою $\rho_{293} = 1,97 \text{ Ом}\cdot\text{м}$, для ПЕДОТ $\rho_{293} = 1,15 \text{ Ом}\cdot\text{м}$. Дані температурної залежності опору при $T > 293 \text{ К}$ опрацьовані згідно із зонною моделлю провідності [194, 195], використовуючи експоненціальне рівняння:

$$\rho = \rho_0 \cdot \exp(E_a / 2kT) \quad (4.1),$$

де E_a – енергія активації перенесення заряду, ρ_0 – стала.

Залежність питомого опору полімерів, нормалізованого до опору, вимірюваного за кімнатної температури (ρ/ρ_{293}), від $1/T$ є лінійною для ПАН при $T = 303\text{--}393 \text{ К}$ та для ПЕДОТ при $T = 303\text{--}363 \text{ К}$, що дає можливість визначити E_a для цього температурного діапазону (табл. 4.1).

Таблиця 4.1

Параметри перенесення заряду провідних полімерів та їхніх композитів з КНТ

Зразок	ρ_{293} , Ом*м	ρ_0 , Ом*м	E_a , еВ
ПАН	1,97	$9,24 \cdot 10^{-2}$	$0,072 \pm 0,001$
ПАН/КНТ (0,13 %)	1,98	$6,9 \cdot 10^{-2}$	$0,186 \pm 0,003$
ПАН/КНТ (0,64 %)	0,45	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$0,348 \pm 0,003$
ПЕДОТ	1,15	2,15	$0,196 \pm 0,001$
ПЕДОТ/КНТ (0,64 %)	0,12	1,13	$0,216 \pm 0,001$

Виявлено, що введення малих кількостей КНТ – 0,13 мас. %, до складу полімерних композитів майже не впливає на значення E_a . Зменшення значення ρ стає помітним за вмісту КНТ $\sim 0,64$ мас. %, що зумовлює підвищення провідності нанокompозитів у 4,4–9,5 разів. Як бачимо на рис. 4.5, температурна залежність питомого об'ємного опору для ПАН та ПЕДОТ, легованих багатостінними КНТ, також відповідає закону активації та є лінійною при $T = 303\text{--}393$ К. Показано, що зменшення питомого опору полімерів внаслідок легування поблизу порогу перколяції одночасно супроводжується зростанням енергії активації перенесення заряду (табл. 4.1).

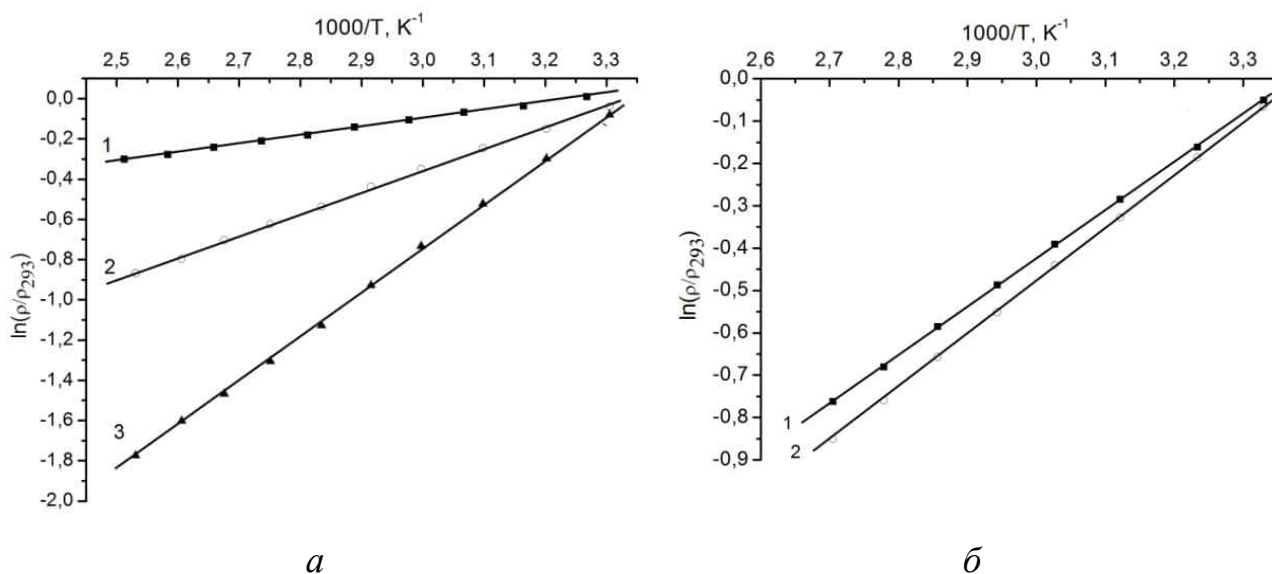


Рисунок 4.5. Температурна залежність опору: (а) 1 – ПАН, 2 – ПАН/КНТ (0,13 %), 3 – ПАН/КНТ (0,64 %); (б) 1 – ПЕДОТ, 2 – ПЕДОТ/КНТ (0,64 %)

Для встановлення природи впливу легування на параметри активації провідності проведено структурні дослідження зразків ПАН/КНТ та ПЕДОТ/КНТ. Згідно з даними порошкової X-променевої дифракції для ПАН характерні декілька широких піків – аморфне гало, що вказує на формування майже аморфної фази полімеру (рис. 4.6).

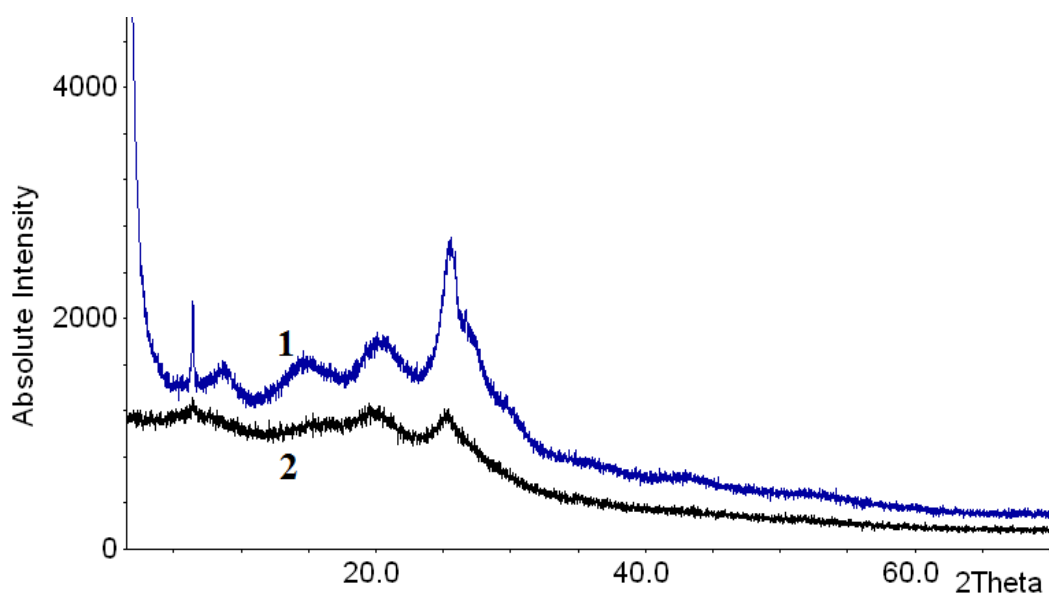


Рисунок 4.6. X-променеві дифрактограми ПАН/КНТ (1) та ПАН (2)

Точно встановити мікроструктурні параметри, а саме – розмір когерентних областей розсіювання та середній розмір частинок кристалітів, складно у зв'язку з сильним відбиттям та фоном, проте можливо припустити середній розмір доменів когерентного розсіювання $\sim 20\text{--}30 \text{ \AA}$ [194]. За наявності КНТ у складі композиту навіть у невеликих кількостях – 0,64 %, форма дифрактограм істотно змінюється, з'являються кристалічні максимуми з більшою інтенсивністю (рис. 4.6, крива 1). Для ПАН/КНТ характерна аморфно-кристалічна структура, про що свідчить різке збільшення інтенсивності за малих кутів та розширені піки дифракційних максимумів. Однак, спостерігається вузький добре сформований дифракційний максимум при $2\theta = 6,417^\circ$, міжплощинна відстань $d = 13,763 \text{ \AA}$, що відповідає першому піку для зразків ПАН, легованих сульфатною кислотою. Очевидно, структура нанокompозитів при введенні до складу КНТ змінюється і формуються певна

кількість ділянок з високим ступенем кристалічності. Середній лінійний розмір кристалітів, розрахований за цим дифракційним піком, становить $\sim 514 \text{ \AA}$.

Порівнюючи з поліаніліном, для ПЕДОТ характерне чіткіше окреслене аморфне гало з широкими піками кристалічності. Як бачимо на рис. 4.7, простежується вузький пік кристалічності в області кутів $2\theta = 5\text{--}9^\circ$ з максимумом при $2\theta = 7.2^\circ$ та широкий, досить розмитий максимум при $2\theta = 15\text{--}28^\circ$. Визначений за допомогою графічного інтегрування дифрактограми, відносний ступінь кристалічності I не перевищує 10 %. Розрахований за рівнянням Шерера, середній розмір кристалітів ПЕДОТ становить $\sim 60 \text{ \AA}$.

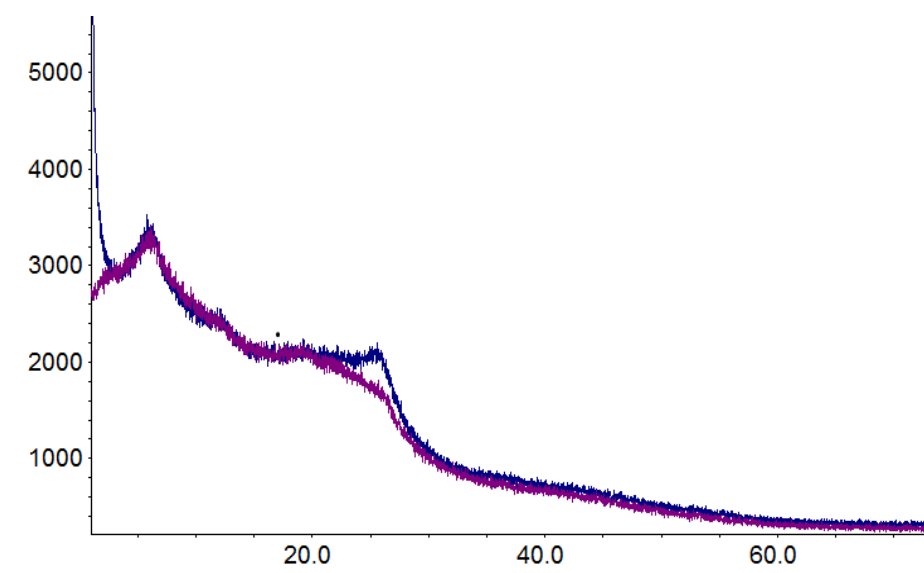


Рисунок 4.7. X-променеві дифрактограми ПЕДОТ (1) і ПЕДОТ/КНТ, 1,26 % (2)

Виявлено, що легування ПЕДОТ карбоновими нанотрубками спричиняє підвищення рівня кристалічності (табл. 4.2). Кількість максимумів та положення кутів на дифрактограмі легованого зразка помітно відрізняються, зокрема перший дуже інтенсивний пік в області малих кутів $2\theta = 1\text{--}2^\circ$ зумовлений наявністю КНТ з упорядкованою в одному напрямі 1D структурою. Другий максимум, який для ПЕДОТ спостерігається при $2\theta = 7.2^\circ$, зміщується до $2\theta = 6.8^\circ$, а міжплощинна відстань зростає від $d = 12.28 \text{ \AA}$ до $d = 12.99 \text{ \AA}$. Середній розмір кристалітів збільшується майже в 1,5 разів, а також зростає відносний ступінь кристалічності матеріалу. Отже, фізико-хімічна взаємодія

між компонентами зумовлює покращення структурного упорядкування у композитах ПЕДОТ/КНТ.

Таблиця 4.2

Параметри структури зразків

Зразок	Максимуми відбивання, $2\theta, ^\circ$	Міжплощинна відстань, $d, \text{Å}$	Розмір кристалітів, $L, \text{Å}$	Ступінь кристалічності, $I, \%$
ПАн	25,267 20,101 15,933 6,396	3,522 4,414 5,558 13,808	30 ± 2	15 ± 3
Пан/КНТ	28,68 22,15 15,93 6,417	3,112 4,063 5,558 13,763	514 ± 2	29 ± 3
ПЕДОТ	7,2 19,8 22,5	12,28 4,48 3,95	$59,4 \pm 0,6$	$9,6 \pm 0,8$
ПЕДОТ/КНТ	6,8 11,9 19,9 26,1	12,99 7,44 4,46 3,41	$90,8 \pm 0,9$	$15,4 \pm 0,8$

Взаємодію між компонентами доводить також ІЧ-спектроскопія зразків гібридних композитів полімер/КНТ (рис. 4.8). Для ПЕДОТ/КНТ простежуються інтенсивніші смуги поглинання, порівнюючи з полімером, та відмінний профіль спектрів у діапазонах $620\text{--}800 \text{ см}^{-1}$ та $1300\text{--}1420 \text{ см}^{-1}$. Це можна

пояснити взаємодією полімеру з атомами КНТ. Нова смуга при 470–520 cm^{-1} , ймовірно, зумовлена карбонними зв'язками у КНТ.

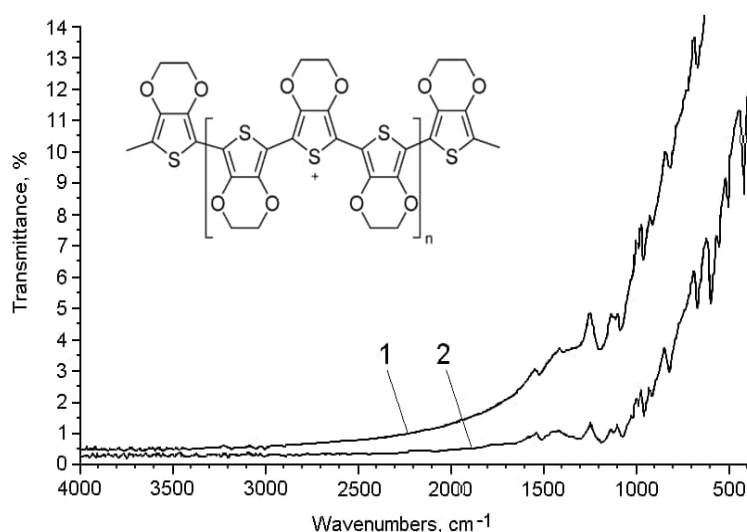


Рисунок 4.8. ІЧ-спектри плівок ПЕДОТ (1) та ПЕДОТ/КНТ (2) на кремнієвій підкладці

Підсумовуючи, перенесення заряду в низькорозмірних полімерних наносистемах можна розглядати в рамках “доменної” або “гранулярної” моделі провідності, згідно з якою в структурі полімерів існують упорядковані ділянки – кристаліти з високою провідністю. Перенесення заряду між цими доменами відбувається за стрибковим механізмом через низькопровідні аморфні прошарки, які створюють енергетичний бар'єр для перенесення заряду [195]. Очікувано, що всередині доменів кристалічності відбувається значне міжланцюгове перекриття хвильових функцій в усьому об'ємі домену [195].

Структурні особливості вказують на те, що підвищення температури сприяє перенесенню заряду між ділянками кристалічності через неупорядковану полімерну фазу. Унаслідок легування площа провідних доменів (кристалітів) зростає, наприклад, для ПЕДОТ від 60 до 92 Å, а ступінь кристалічності збільшується вдвічі. Відповідно до порошкової X-променевої дифракції, процес легування полімерів спричиняє збільшення рівня кристалічності полімеру внаслідок утворення кристалічних “доменів” в

аморфній полімерній матриці. Однак, за вмісту КНТ нижче порогу перколяції основні процеси перенесення заряду відбуваються в полімерній матриці. Структурна неупорядкованість зумовлює збільшення енергії, що необхідна для подолання ділянок аморфної фази і носії заряду локалізуються в областях кристалічності.

Включення карбонових нанотрубок у провідні полімери спричиняє поліпшення параметрів перенесення заряду завдяки структурному упорядкуванню полімерних ланцюгів під дією КНТ, що діють як провідна домішка. Інкorporація КНТ у концентрації близькій порогу перколяції зумовлює збільшення провідності полімерних нанокомпозитів у 4,4–9,5 разів.

4.3. Електричні і фотоелектричні властивості наноструктур на основі поруватого кремнію та графен оксиду

Поруватий кремній, завдяки великій питомій площі поверхні, – ідеальний кандидат для інкорпорації нанокластерів у напівпровідникове середовище. Інтенсивна видима фотолюмінесценція, анти-відбивні властивості і збільшення ширини забороненої зони відповідно до ефекту квантового обмеження в нанокристалах кремнію зумовлюють перспективи використання ПК в оптоелектроніці та фотоніці [96, 98, 102]. Високу хімічну та адсорбційну чутливість великої внутрішньої поверхні ПК використовують у сенсоріці і біомедичних технологіях [99, 100, 196]. Створення гібридних структур або композитних матеріалів дозволяє максимізувати розмірні ефекти і використати велику площу питомої поверхні наночастинок кремнію [21, 109]. Крім того, взаємодія між наночастинками в гібридних композитах може спричинити появу нових унікальних властивостей, порівнюючи з окремими компонентами.

Графен та матеріали на його основі привертають увагу дослідників завдяки структурним особливостям та перевагам – великій площі поверхні, гнучкості, хімічній стійкості, електро- і теплопровідності, здатності добре диспергуватись у воді та органічних розчинниках [7, 55, 79, 82]. Зручний спосіб

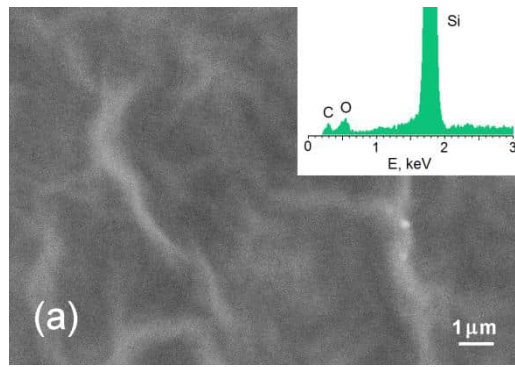
отримання графену – хімічне відлушення шарів і окиснення графіту для отримання графен оксиду з подальшим відновленням [56].

Гібридні структури на основі ПК і відновленого ГО широко застосовують у суперконденсаторах і літій-іонних батареях, оскільки порувата структура таких наноматеріалів зумовлює збільшення електропровідності і зменшення опору перенесення іонів Li [197, 198]. Фотоприймачі на основі ПК з поверхнею, вкритою відновленим ГО, мають високу чутливість і квантову ефективність в широкому спектральному діапазоні – від ближнього УФ до ІЧ [199]. Завдяки гідрофільним властивостям та підвищеній чутливості до адсорбованих газів, шари ГО на підкладці ПК є перспективними матеріалами для застосування у сенсорах вологості [78].

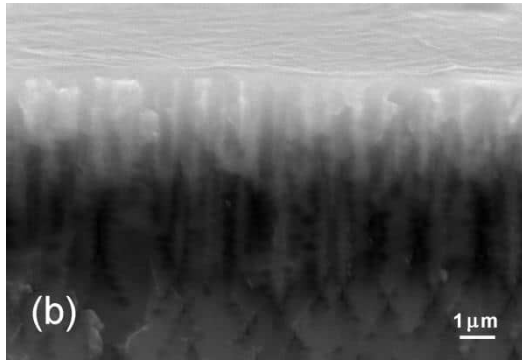
У роботі вивчено вплив модифікації шарів поруватого кремнію графен оксидом та відновленим графен оксидом на електричні і фотолюмінесцентні властивості ПК та особливу увагу зосереджено на дослідженні їхньої ролі в пасивації поверхні ПК [134, 200].

Аналіз поверхні і поперечного перерізу структур ПК/ГО та ПК/вГО з допомогою скануючої електронної мікроскопії в режимі пружно відбитих електронів виявив утворення вузьких пор середнього діаметру 100–1000 нм, орієнтованих перпендикулярно до поверхні кремнію (рис. 4.9). Нанопластинки ГО та вГО, відповідно, формують плівку на поверхні і частково проникають в пори ПК. Рентгенівський мікроаналіз поверхні гібридних структур (рис. 4.9, *a*) виявив сліди силіцію, карбону, кисню та доводить, що поверхня поруватого кремнію вкрита ГО.

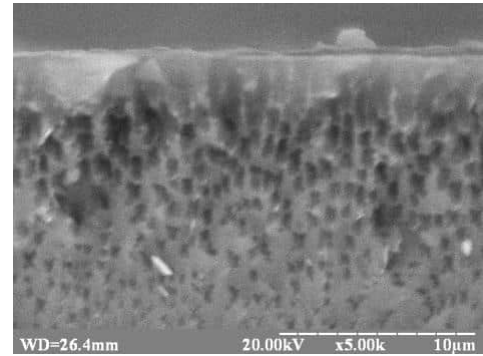
Згідно з даними СЕМ і АСМ поверхня ПК має вигляд вертикальних циліндричних нанокристалів розміром від декількох до десятків нанометрів у поперечному перерізі (рис. 4.9, 4.10). Формування макропор сприяє проникненню ГО та вГО у поруватий шар.



a

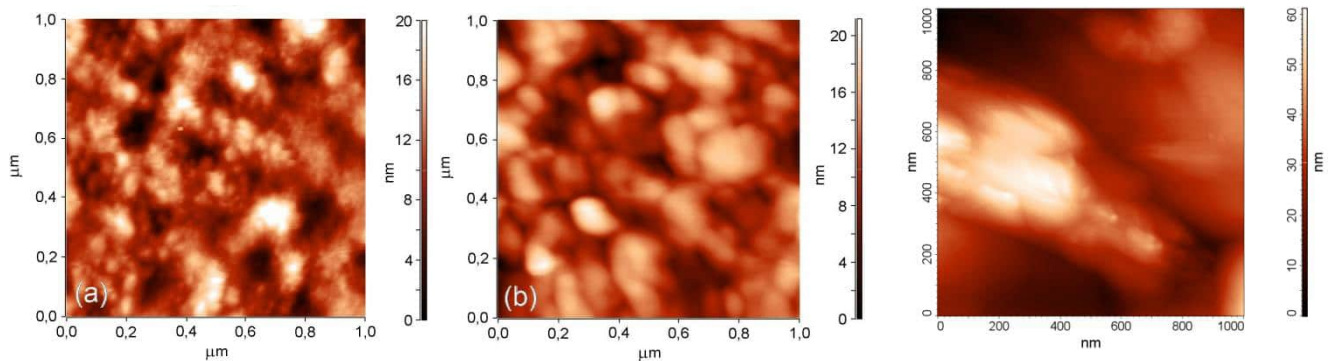


б



в

Рисунок 4.9. СЕМ зображення поверхні ПК/ГО, вставка – рентгеноструктурний поверхневий мікроаналіз (*a*) та поперечного перерізу ПК/ГО (*б*), ПК/вГО (*в*)



a

б

в

Рисунок 4.10. Двовимірні АСМ зображення ПК (*a*), структур ПК/ГО (*б*), ПК/вГО (*в*)

Як бачимо на рис. 4.10, *в*, на поверхні ПК простежуються нанопластинки вГО розміром орієнтовно сотні нанометрів. Така товщина нанолістів зумовлена багаточисловою структурою осадженого вГО. Проведена за даними АСМ оцінка

показала, що кількість графенових листів у такій пачці становить біля 5-7 одиниць [200].

Відомо, що внаслідок відновлення графен оксид втрачає більшість кисневих груп, тому набуває тенденції агрегувати і значно гірше диспергується [133]. Аналіз даних ІЧ-спектроскопії з перетворенням Фур'є гібридної структури ПК/ГО виявив, що більшість смуг поглинання пов'язана з молекулярними комплексами, які містять водень і кисень (рис. 4.11). Найважливішими є смуги поглинання в діапазоні $620\text{--}660\text{ cm}^{-1}$, що відповідають деформаційним коливанням Si-H_2 , і смуга при 1100 cm^{-1} , що відповідає валентним коливанням Si-O-Si [133, 201]. Смугою при 460 cm^{-1} , як правило, відносять до деформаційних коливань групи Si-O . Крім того, ІЧ-спектри ПК включають смуги поглинання в межах $860\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ і $2100\text{--}2150\text{ cm}^{-1}$, що характерні для водневмісних молекулярних комплексів O-SiH_x ($x = 1,2$) і Si-H , відповідно. Смуги в діапазоні $3400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ зумовлені Si-OH групами і молекулами води, що адсорбовані поруватим кремнієм [201, 202].

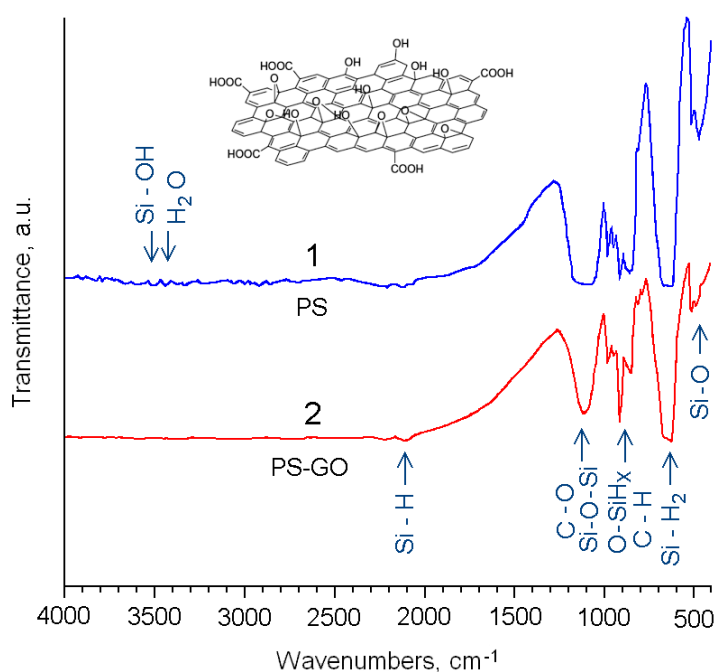


Рисунок 4.11. ІЧ-Фур'є спектри ПК (1), ПК/ГО (2)

Порівняльний аналіз спектрів ІЧ-Фур'є для зразків ПК і ПК/ГО виявив трансформацію смуги поглинання при 1100 см^{-1} , що може бути пов'язано з С-О групами, внаслідок пасивації поверхні ПК плівками ГО [203]. Окрім піку при 860 см^{-1} , зумовленого деформаційними коливаннями Si-OH, простежуються смуги в діапазоні $930\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, характерні для С-Н і С-ОН [204, 205]. Слід зазначити, що слабке поглинання вуглецевих комплексів в ІЧ-спектрах ПК може бути зумовлено взаємодією кремнію з етанолом в процесі травлення.

Як бачимо на рис. 4.12, спектри поглинання і пропускання в УФ-видимому діапазоні на скляній підкладці також вказують на часткову агрегацію нанопластин вГО. Порівняльний аналіз спектрів вГО та ГО в УФ-видимому діапазоні оснований на спектральній інформації при $\lambda = 300\text{--}450\text{ нм}$. Спостерігається зменшення поглинання плівки вГО, порівнюючи з ГО у ближній УФ і синій частині досліджуваного спектрального діапазону, що відповідає $n\rightarrow\pi^*$ переходу карбонільних груп ГО [203, 206] і свідчить про високий ступінь відновлення графен оксиду. Такі плівки мають досить високу оптичну пропускаючу здатність у видимій ділянці спектра, що дозволяє їх використовувати як захисне покриття оптично прозорого електрода.

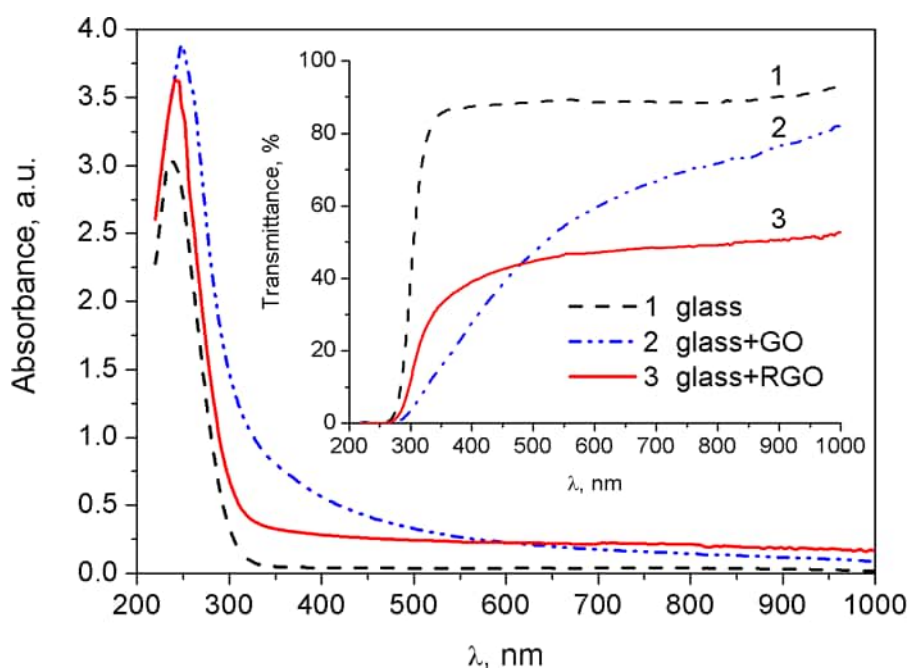


Рисунок 4.12. Спектри поглинання та пропускання в УФ-видимому діапазоні скляної підкладки (1), ГО (2) та вГО (3)

До того ж, нанесені плівки ГО є достатньо прозорими для збудження фотолюмінесценції. На спектрі ФЛ поруватого кремнію простежується дуже інтенсивний пік випромінювання при $\lambda_{\max} = 625$ нм (рис. 4.13). Видима фотолюмінесцентна смуга ПК є суперпозицією радіаційних процесів, що виникають внаслідок рекомбінації пар електрон-дірка, збуджених у нанокристалах кремнію різного розміру. Смуга ФЛ широка, а положення піку можна адаптувати, змінюючи технологію підготовки ПК. Така інтенсивна фотолюмінесценція є ознакою хорошої якості кремнієвої матриці. ГО впливає на положення піку видимої ФЛ, зміщуючи його до $\lambda_{\max} = 650$ нм. Можливою причиною спектрального зсуву максимуму люмінесценції є взаємодія плівки графен оксиду з центрами випромінюючої рекомбінації в нанокристалах ПК. Зменшення інтенсивності ФЛ в структурі ПК/ГО, ймовірно, пов'язане з поглинанням випромінювання шаром ГО.

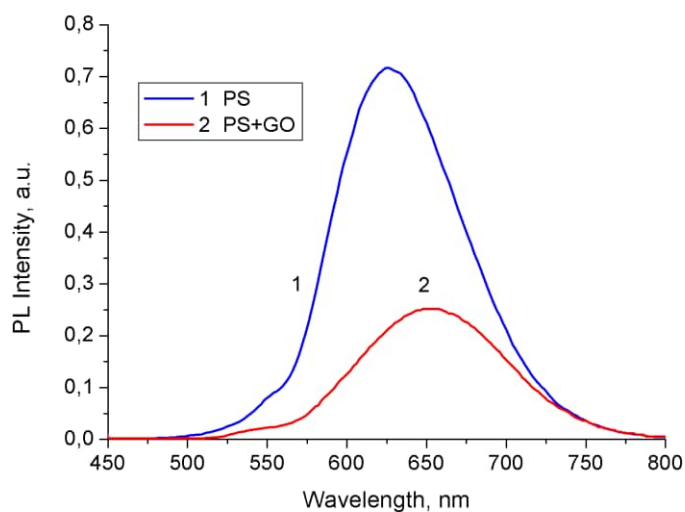


Рисунок 4.13. Спектри фотолюмінесценції ПК (1) і ПК/ГО (2)

Встановлено, що осадження ГО і вГО на поверхню ПК зумовлює зміни електричних параметрів сендвіч-структур. Як бачимо на рис. 4.14, для вихідного зразка ПК характерна ректифікаційна ВАХ, що, ймовірно, викликано бар'єром Шоткі на контакті АСМ-зонда та наноструктур ПК. Осадження ГО на поверхню плівки ПК змінює ВАХ на варисторну, що свідчить про існування

кількох потенційних бар'єрів у такій структурі. Нелінійна ВАХ може бути спричинена контактними явищами, електричними бар'єрами у поруватому шарі і на межі кремнієва підкладка/ПК та ПК/ГО або ефектом Пула-Френкеля [100, 207]. У процесі вимірювання виявлено незначний гістерезис ВАХ при зміні напруги від негативних до позитивних значень і навпаки, зумовлений, ймовірно, нерівноважним заповненням поверхневих станів в ПК, що обмінюється електронами з напівпровідником [208].

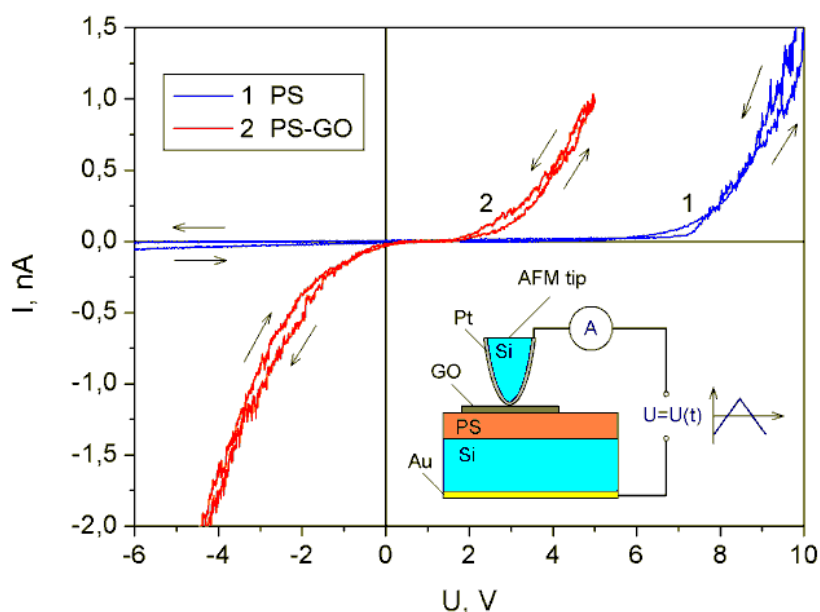


Рисунок 4.14. ВАХ ПК (1) і ПК/ГО (2), вставка – схема вимірювання ВАХ для експериментальних структур, використовуючи АСМ-зонд

Для структур ПК/вГО спостерігається збільшення провідності та криві ВАХ ректифікаційного типу (рис. 4.15, а). Варто зазначити також діодоподібний характер ВАХ-кривих для гібридних структур ПК/вГО з контактом ІТО на поверхні поруватого шару (рис. 4.15, б). Виявлене збільшення електропровідності експериментальних структур з контактом ІТО, ймовірно, зумовлене більшою площею контакту, порівнюючи з АСМ-зондом.

Як бачимо на рис. 4.15, б під впливом опромінення білим світлом, потік 76 лм, спостерігається генерування фотонапруги і зміни ВАХ структур ПК/вГО подібно до фотодіодів. Збільшення зворотного струму доводить

фотогенерацію вільних носіїв у досліджуваних структурах. У режимі розімкнутого ланцюга фотогенеровані пари електрон-дірка розділяються на потенціальному бар'єрі, створюючи фотоелектричний сигнал. Отож, ПК є менш фоточутливим, порівнюючи з гібридними структурами ПК/вГО.

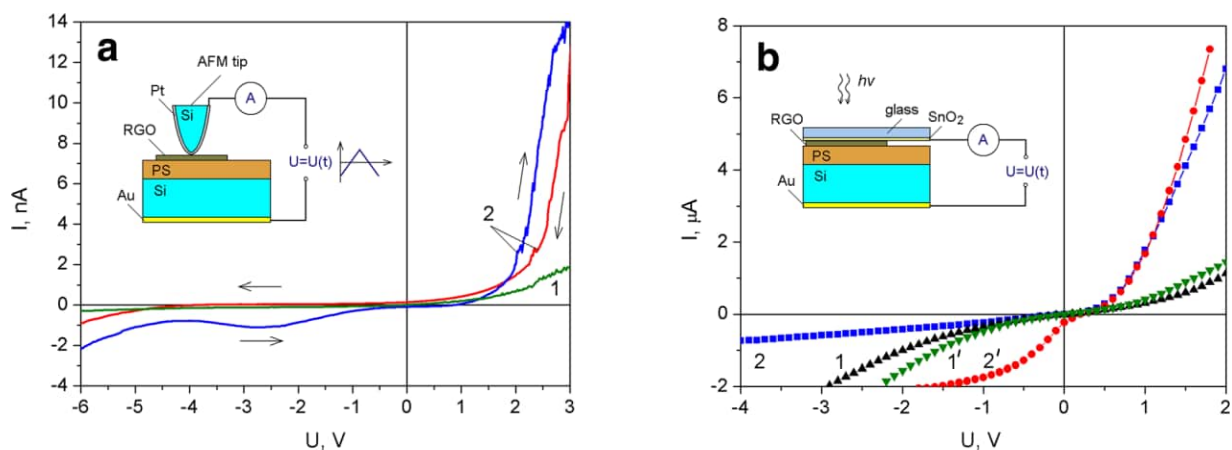


Рисунок 4.15. Темнова ВАХ (криві 1, 2) та ВАХ після опромінення (I' , $2'$) первинного ПК (1, I') та ПК/вГО (2, $2'$), отримані з використанням АСМ-зонда (а) та контактів ІТО (б). Вставка – схеми вимірювань ВАХ

Підсумовуючи, комплексні дослідження впливу графен оксиду та відновленого графен оксиду на властивості поруватого кремнію показали, що плівки ГО та вГО пасивують поверхню ПК, модифікують спектр фотолюмінесценції та зумовлюють зміни електричних параметрів в режимах змінного та постійного струму. Отримані експериментальні результати можуть бути використані для проектування фотоприймачів та інших оптоелектронних пристроїв на основі нанокристалів ПК.

4.4. Електрооптичні переходи в тонких плівках ПЕДОТ, легованих графен оксидом

Електрохромні матеріали на основі провідних полімерів мають чимало переваг, а саме – великий оптичний контраст, відмінну відтворюваність кольорових переходів, швидкий час відповіді, простоту виготовлення, доступну

вартість, а також потенціал застосування у гнучких пристроях [209–211]. Між тим, органо-неорганічні електрохромні наноккомпозити, поєднуючи переваги окремих компонентів, демонструють посилення електрохромних характеристик, широкий діапазон робочих температур, хорошу хімічну та електрохімічну стійкість [212]. Метод електрохімічної полімеризації дозволяє оптимізувати характеристики таких тонкоплівкових матеріалів. Контролюючи умови процесу електроосадження, можна легко модифікувати товщину, морфологію, електричні та фізико-хімічні властивості полімерних плівок. Протягом тривалого часу полі-3,4-етилендіокситіофен, завдяки оптоелектронним перевагам та стабільності, розглядають як сприятливу основу для розробки високоефективних електрохромних матеріалів [213, 214].

У роботі досліджено вплив електричного поля на оптичні властивості тонких плівок полі-3,4-етилендіокситіофену, легованих графен оксидом з метою посилення контрастності електрохромних змін, та визначено параметри перенесення заряду в отриманих електрохромних плівках.

Для встановлення оптимальних умов електрохімічного осадження плівок ПЕДОТ/ГО на SnO_2 використовували водно-органічний розчинник ацетонітрил/0,5 М H_2SO_4 у співвідношенні 1:1 [215], що дозволяє додавати до розчину мономеру водну дисперсію ГО та отримувати плівки необхідної товщини (~300 нм) протягом 8-10 циклів розгортки потенціалу.

На ЦВА електрохімічної полімеризації ЕДОТ простежується зростання анодного струму під час першого циклу розгортки потенціалу при $E > 1,15$ В, що зумовлено початком електроокиснення мономеру з піком при $E_{\text{ок}} = 1,25$ – $1,3$ В (рис. 4.16, *a*). У наступних циклах розгортки потенціалу піковий струм зменшується, тоді як анодний і катодний струми в діапазоні потенціалів від $-0,3$ В до $+0,5$ В зростають, що є свідченням росту полімерної плівки. Оскільки ЕДОТ полімеризується за анодних потенціалів, тоді як ГО відновлюється при катодних потенціалах, циклічна вольтаметрія є зручною методикою для одночасного нанесення цих двох матеріалів на поверхню електрода [95, 216]. За наявності у розчині мономеру наночастинок ГО форма ЦВА змінюється

незначно, спостерігається лише невеликий зсув потенціалу максимумів електроокиснення (рис. 4.16, б). Додаткові піки окиснення/відновлення не з'являються. Можна припустити, що сформована гібридна плівка ПЕДОТ/ГО складається з мікро-листів ГО, включених як наповнювач між полімерними ланцюгами ПЕДОТ [95].

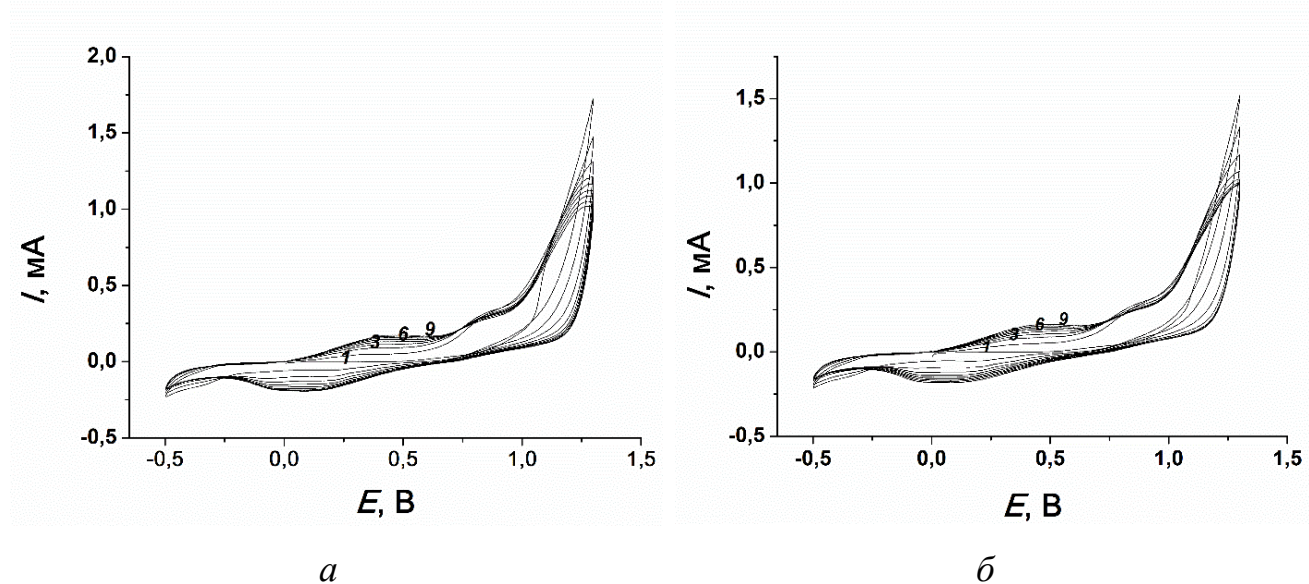
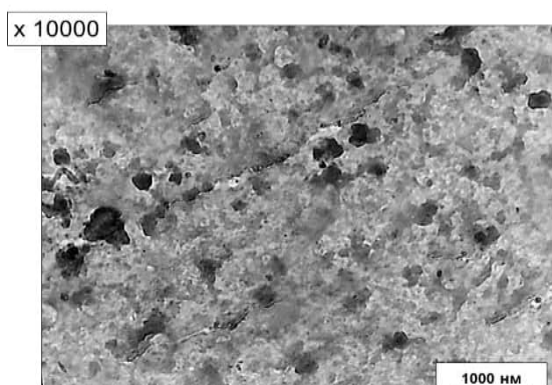


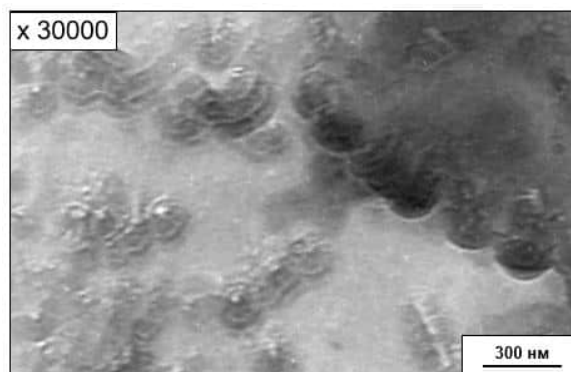
Рисунок 4.16. ЦВА полімеризації (а) ЕДОТ; (б) ЕДОТ з додаванням ГО (0,1 %), швидкість розгортки потенціалу 20 мВ/с

Морфологію гібридних плівок ПЕДОТ/ГО досліджували за допомогою ТЕМ. Як бачимо на рис. 4.17, а, б, для зразків ПЕДОТ характерна наявність глобул із середнім діаметром 80–90 нм.

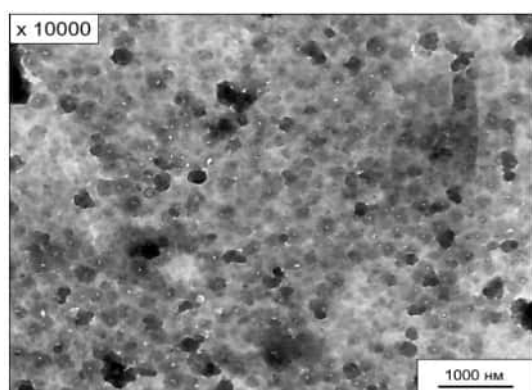
Знайдено (рис. 4.17, в, г), що модифікація ПЕДОТ наночастинками ГО спричиняє збільшення розмірів глобул до 200–250 нм та утворення композитної структури полімеру з графеновими пластинками. Така модифікація, ймовірно, може покращити функціональні властивості полімерних плівок, у тому числі сенсорну чутливість.



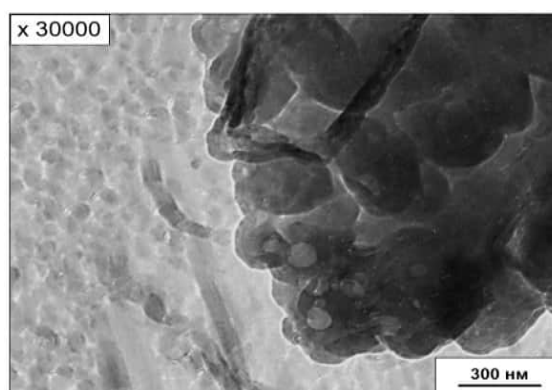
a



б



в



г

Рисунок 4.17. ТЕМ зображення (*a, б*) ПЕДОТ та (*в, г*) ПЕДОТ/ГО

Оскільки електрохромні переходи в електроактивних речовинах зумовлені реакціями окиснення-відновлення функціональних груп з перенесенням електрону, їхня швидкість контролюється швидкістю транспорту заряду в полімерному шарі, іммобілізованому на електродній поверхні. Для визначення впливу ГО на параметри, у тому числі швидкість, перенесення заряду в плівках ПЕДОТ, досліджено залежність струмів анодних максимумів від швидкості розгортки потенціалу. Окиснення плівок в діапазоні потенціалів від 0 до 1,2 В виявляє характерний анодний пік при $E = 0,375$ В для ПЕДОТ та $E = 0,41$ В для ПЕДОТ/ГО. Залежно від швидкості розгортки потенціалу струми цих максимумів зростають (рис. 4.18).

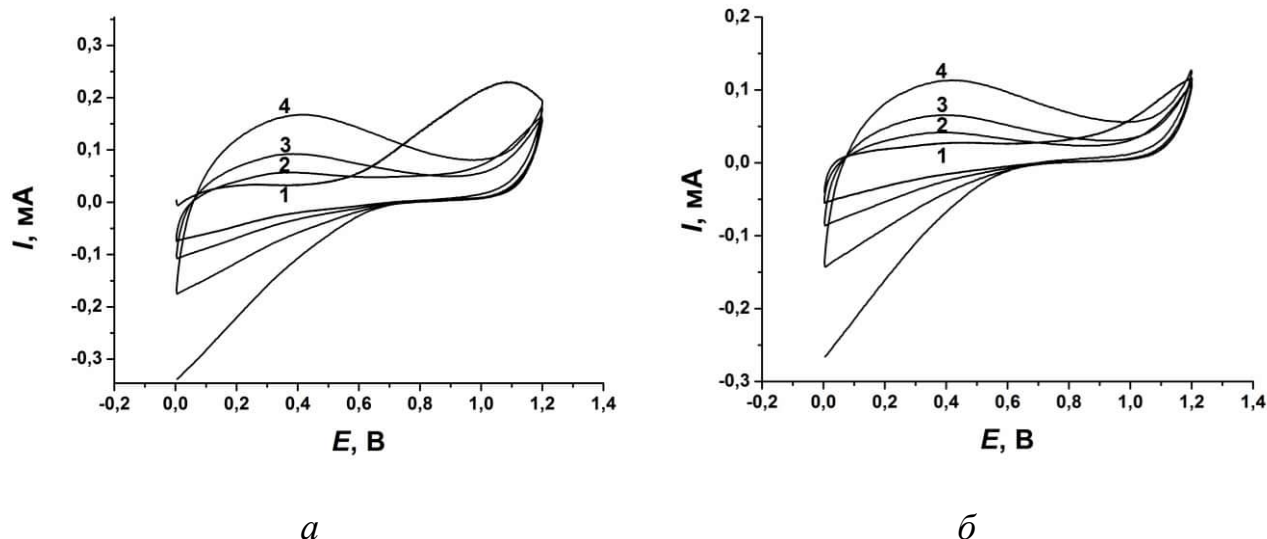


Рисунок 4.18. ЦВА ПЕДОТ (а) та ПЕДОТ/ГО (б) при різних швидкостях розгортки потенціалу: 5 (1), 10 (2), 20 (3), 50 (4) мВ/с в 0,5 М Н₂SO₄

Як бачимо на рис. 4.19, отримані залежності в координатах $I_p - \nu^{1/2}$ мають вигляд прямих ліній, що свідчить про дифузійний контроль реакції та дає можливість застосувати модель напівбезмежної дифузії і рівняння Ренделса-Шевчика для визначення коефіцієнтів дифузії заряду, використовуючи рівняння:

$$i_p = 2,69 \cdot 10^5 n^{3/2} S D_{ef}^{1/2} \nu^{1/2} C^* \quad (4.1),$$

$$C^* = Q/nFSl \quad (4.2),$$

де n – число електронів, що беруть участь в редокс-процесі, S – площа плівки (см²), C^* – концентрація активних центрів в плівці (моль/см³), Q – загальний заряд, розрахований шляхом інтегрування анодної або катодної частини ЦВА-кривої, отриманої при повільній швидкості розгортки, l – товщина плівки, см, F – стала Фарадея, Кл.

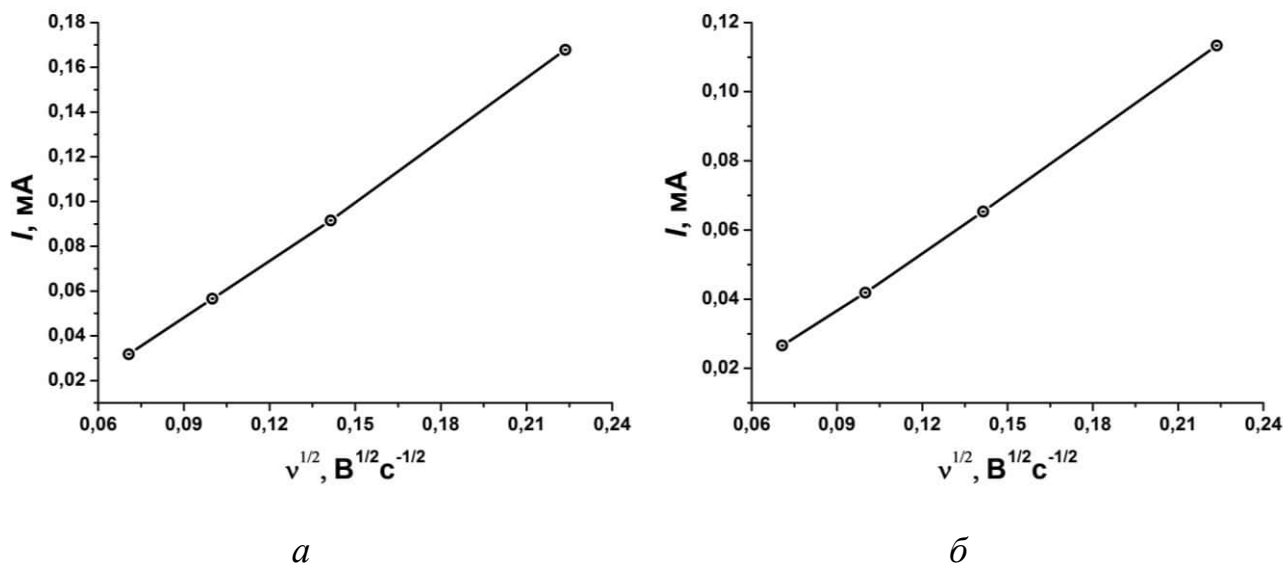


Рисунок 4.19. Залежність струму анодного піку від швидкості розгортки потенціалу в ступені $\frac{1}{2}$ для анодного процесу (а) ПЕДОТ, $E = 0,375$ В та (б) ПЕДОТ/ГО, $E = 0,41$ В

Для розрахунку концентрації активних центрів використовували анодну і катодну гілки ЦВА, отриманої при $\nu = 5$ мВ/с в умовах, коли всі редокс-центри полімерного шару встигають окиснитись або відновитись (табл. 4.3).

Таблиця 4.3

Параметри перенесення заряду в плівках ПЕДОТ у $0,5$ М H_2SO_4
(анодний процес)

Зразок	Площа плівки, S, cm^2	Товщина плівки, $l \times 10^4, \text{cm}$	Концентрація активних центрів, $C \times 10^4, \text{моль/см}^3$	Коефіцієнт дифузії, $D_{ef}, 10^{10} \text{см}^2/\text{с}$	Характеристичний час, $\tau_D, \text{с}$
ПЕДОТ	2,86	0,30	$6,97 \pm 0,06$	$7,82 \pm 0,07$	$0,29 \pm 0,03$
ПЕДОТ/ГО	2,86	0,30	$6,54 \pm 0,06$	$9,48 \pm 0,07$	$0,24 \pm 0,03$

Знаючи D_{ef} і товщину плівки (l), можна розрахувати час дифузії (τ_D), який

є важливою характеристикою дисплейних матеріалів [217]:

$$\tau_D = l^2/4D_{ef} \quad (3.3)$$

Значення перехідного часу (τ) характеризують швидкодію електрохромних пристроїв, яка, як правило, становить від мілісекунд до декількох секунд. Отримане в роботі значення для плівки ПЕДОТ становить 0,29 с, а для ПЕДОТ/ГО перехідний час зменшується до 0,23 с (табл. 4.3). Отже, легування графен оксидом приводить до покращення швидкодії полімерних плівок, ймовірно, пов'язане зі збільшенням швидкості електронного переносу, що доводить вищий коефіцієнт дифузії ПЕДОТ/ГО.

З метою дослідження зв'язку електричного потенціалу та оптичної густини для електрохромних плівок ПЕДОТ/ГО здійснено спектroeлектрохімічні вимірювання на основі автоматичного режиму вимірювання оптичної густини за накладання зовнішнього потенціалу в циклічному режимі дослідження при різних довжинах хвиль видимого світла (рис. 4.20).

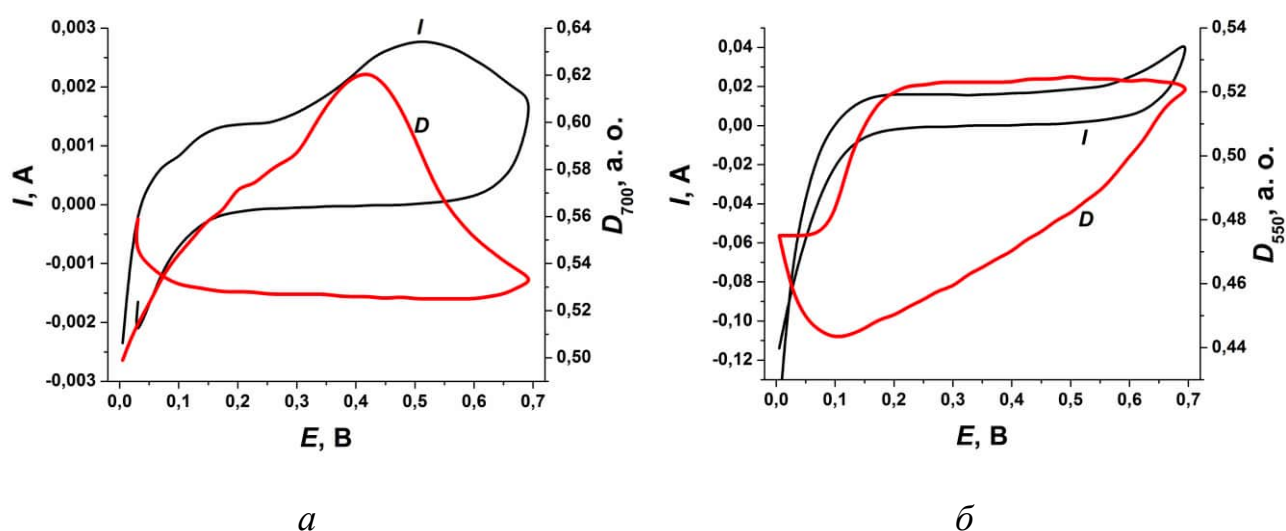


Рисунок 4.20. Зміна оптичної густини ПЕДОТ/ГО при $\lambda = 700$ (а) і 550 нм (б) при $E = 0-0,8$ В, відносно Pt, швидкість розгортки потенціалу 5 мВ/с

Показано, що при $\lambda = 700$ нм оптична густина суттєво залежить як від напрямку розгортки, так і від значення потенціалу. Окрім того, найбільша зміна оптичної густини спостерігається на анодній частині ЦВА, а при наближенні до потенціалу окиснення відбувається різка зміна оптичної густини, що свідчить про зміну забарвлення полімерної плівки. Після окиснення оптична густина майже не змінюється, що доводить здатність полімерної плівки зберігати колір, навіть після зняття напруги. Пік оптичної густини спостерігаємо при потенціалі $E = 0,42$ В. При $\lambda = 550$ нм крива оптичної густини повторює ЦВА до потенціалу окиснення, а при розгортці від 0,8 В до 0,1 В спостерігається плавне зменшення оптичної густини.

Отже, отримані композиційні плівки ПЕДОТ/ГО виявляють електрохромні властивості на скляних SnO_2 електродах та можуть бути використані для розробки нових елементів оптичних пристроїв органічної електроніки. Керування зміною оптичної густини при певній довжині хвилі стає можливим за допомогою зміни значення електродного потенціалу за спеціальним законом, наприклад, за різних швидкостей і діапазонів розгортки потенціалу.

Підсумки:

1. Вивчено вплив карбонових нанокластерів різної будови (C_{60} , КНТ, ГО, вГО) на структуру, електричні і оптичні властивості гібридних композитів.
2. Показано, що фулерен може виступати активним акцептором електронів і діє як допант, що збільшує концентрацію вільних носіїв в структурах ПФА/ C_{60} .
3. В системах електропровідний полімер/КНТ виявлено значне упорядкування структури та зміну енергії активації перенесення заряду, зумовлене карбоновими нанотрубками.
4. Вперше знайдено, що модифікація поверхні поруватого кремнію графен оксидом та відновленим ГО зумовлює підвищення фоточутливості, зміщення спектрів фотолюмінесценції та суттєву зміну ВАХ.
5. Показано, що модифікація полі-3,4-етилendioкситіофену графен оксидом

приводить до формування композиційної структури ПЕДОТ/ГО та збільшення розміру структурних елементів. Розраховано параметри перенесення заряду в електрохромних плівках ПЕДОТ/ГО та доведено покращення швидкодії внаслідок легування полі-3,4-етилендіокситіофену графен оксидом. Описано зв'язок електричного потенціалу та оптичної густини функціональних плівок при різній довжині хвилі видимого світла.

Отримані результати є основою для пошуку новітніх наноструктур на основі електропровідних полімерів, карбонових нанокластерів та нанопоруватих середовищ з метою їх використання в інтелектуальних електронних пристроях.

РОЗДІЛ 5

ФОРМУВАННЯ І ВЛАСТИВОСТІ СЕНСОРНИХ СТРУКТУР НА ОСНОВІ КОН'ЮГОВАНИХ ПОЛІМЕРІВ, ЛЕГОВАНИХ КАРБОНОВИМИ І СИЛІЦІЄВИМИ НАНОКЛАСТЕРАМИ

Розроблення і оптимізація фізико-хімічних основ формування плівкових структур на основі композитів спряжених полімерів з оксидними та карбонowymi нанокластерами, впровадження отриманих матеріалів у нові системи контролю стану довкілля та безпеки харчових продуктів є нагальним питанням сьогодення, зумовленим необхідністю екологічного контролю, моніторингу газів в атмосфері житлових, офісних і промислових приміщень, контролю якості продуктів харчування. Серед розмаїття конструкційних рішень найбільшу увагу останнім часом привертають оптичні і резистивні газові сенсори, які дають змогу виявляти і контролювати вміст шкідливих газів, часто - за межею чутливості людського організму. Найбільш важливими є виявлення найменших концентрацій таких газів як аміак, хлорид водню, сірководень, оксиди нітрогену та ін. Аміак – одне з основних джерел забруднення атмосфери, вивільняється унаслідок розкладу органічних нітрогеновмісних матеріалів тваринного та рослинного походження, з промислових стоків та автотранспорту [128]. Може спричинити опіки та набряки у дихальних шляхах, пошкодження легень, шкіри та очей [218]. Через токсичні властивості HCl як у газоподібній, так і у водній формі існує велика потреба у виявленні та встановленні концентрації частинок газу [219]. NO₂ збільшує ризик виникнення респіраторних захворювань та може спричинити набряк легень, виділяється при роботі двигунів внутрішнього згорання та теплових електростанцій [218]. Важливе значення має також контроль вологості атмосфери і приміщень. Проте, більшість доступних датчиків є дорогими та складними у виробництві та застосуванні, а також працюють при підвищеній температурі.

Сенсорні пристрої повинні забезпечувати вибірккову реакцію на певні компоненти, мати високу надійність та відтворюваність результатів. Чутливі

елементи сенсорних пристроїв виготовляють переважно на основі дорогих напівпровідників та оксидів металів [77, 220]. Останнім часом спостерігається помітне зацікавлення у створенні датчиків на основі електроактивних полімерних плівок для селективного виявлення газів завдяки потенційно низькій вартості, простоті конструкції, технологічності та сумісності з гнучкими підкладками [221]. Хорошою альтернативою для сенсорів резистивного типу чи електрохімічних газових сенсорів є оптичні сенсорні пристрої, що працюють без зовнішнього електричного сигналу, а їхній оптичний відгук можна передавати волоконно-оптичним зв'язком [222].

Одними з найперспективніших сенсорних середовищ для моніторингу газів у довкіллі на сьогодні вважаються газочутливі плівки на основі електропровідних полімерів (поліаніліну та його похідних, поліокситіофенів та ін.) із впровадженими у їхні матриці нетоксичними нанокристаллами. Гібридні структури на основі спряжених електропровідних систем показали великий потенціал як електричні перетворювачі в хемосенсорах. Властивості цих полімерів засновані на хімічних окисно-відновних реакціях і забезпечують різноманітні механізми виникнення і перетворення електрохімічних, електричних чи оптичних сигналів. Поєднання електропровідних полімерів з іншими функціональними матеріалами зумовлює посилення продуктивності зондування завдяки тому, що гібридні структури можуть забезпечити підвищену ефективну площу поверхні, підсилити взаємодію з адсорбованими газами, створити новий механізм перетворення сигналу (трансдукції).

Перспективним методом отримання плівок електропровідних полімерів є електрохімічна полімеризація, яка дає можливість контролювати товщину і оптичні властивості плівок, змінюючи умови синтезу [223]. Процес проводять у умовах постійного струму або потенціалу, проте найбільш зручним є електроосадження з циклічною розгорткою потенціалу. Значну увагу зосереджено також на хімічній полімеризації як способі отримання плівок провідних полімерів, оскільки такий метод не залежить від природи, типу субстрата і легуючої домішки [224].

Створення композиційних сенсорних середовищ дає змогу використати переваги кожного з компонентів – чутливість напівпровідникових нанокристалів до дії газів поєднати з гнучкістю, легкістю органічних (полімерних) напівпровідників, їх високою селективністю та відтворюваністю, з можливістю роботи сенсорного елемента в широких температурних межах. Основою таких композиційних структур у багатьох випадках є поліанілін (ПАН) завдяки низькій вартості, чутливості до різних газів при кімнатній температурі і оборотності процесів адсорбції-десорбції газів, які змінюють рівень допування полімеру [225, 226].

5.1. Газочутливі сенсорні структури на основі поліаніліну

З метою розробки сенсорних пристроїв для аналізу газів вивчено оптичні характеристики тонких плівок ПАН, отриманих методами електрохімічної та хімічної полімеризації на прозорих поверхнях, та можливості їхнього використання для визначення вмісту аміаку [227, 228].

Плівки, отримані на поверхні струмопровідного скла, мають властиве для ПАН інтенсивне зелене забарвлення [228, 229] (рис. 5.1). З допомогою оптичної мікроскопії доведено аморфно-кристалічну структуру плівок: кристалічні утворення ПАН рівномірно розподілені в аморфній матриці полімеру (рис.5. 1, б). Така розвинена поверхня полімерних плівок зумовлює їхню здатність до адсорбції різноманітних газів.

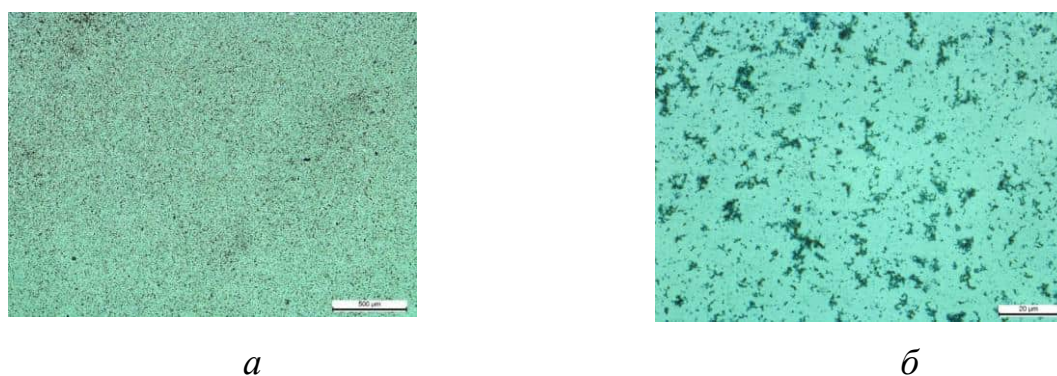


Рисунок 5.1. Світлини поверхні плівки ПАН на підкладці SnO₂. Збільшення у 50 (а) та 1000 (б) разів. Виміряна товщина плівок 480±15 нм.

Оптичний сигнал газового сенсора можна реєструвати як в режимі пропускання світла, так і оптичного поглинання у ближньому УФ, видимому та ближньому ІЧ-діапазоні. При подачі аміаку в камеру з плівкою поліаніліну, отриманою в режимі циклічної вольтамперометрії, спостерігається зсув максимуму пропускання із видимої області в ближню інфрачервону та зміна загального контуру спектру (рис. 5.2, а). Найчутливішим до дії газу виявилось пропускання в ділянках $\lambda = 480\text{--}650$ нм та $750\text{--}900$ нм, а також смуги поглинання при $\lambda = 380, 420, 580\text{--}610, 780\text{--}820$ нм. Основні зміни оптичного пропускання досліджуваних сенсорних плівок відбуваються вже в перші секунди дії аміаку, а через 2–3 хв стабілізуються (рис. 5.2, б), що уможливило їхнє використання в оптичних сенсорах та індикаторах з високою швидкістю.

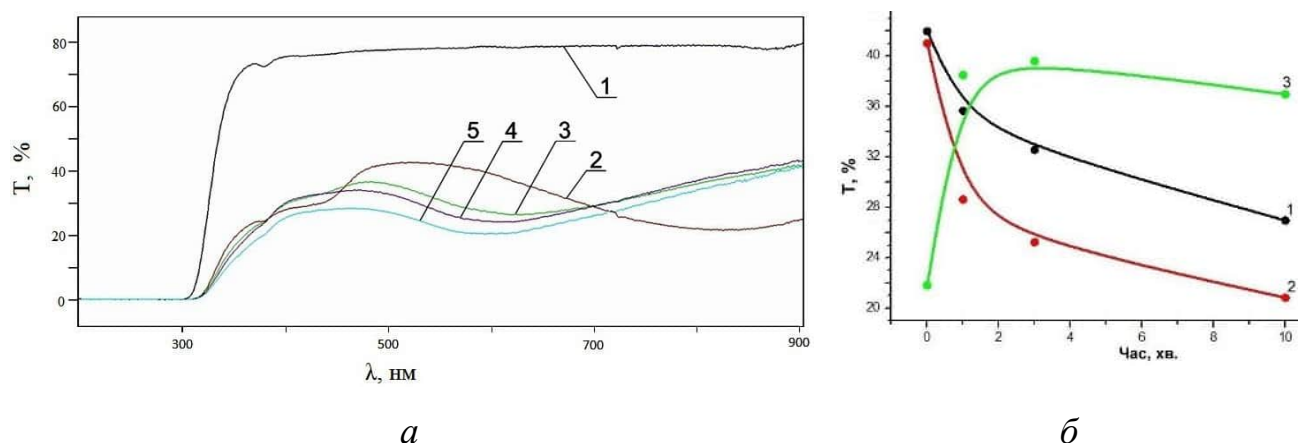


Рисунок 5.2. (а) Спектри оптичного пропускання: 1 – кювета, 2 – ПАН без дії аміаку, 3 – зразок при дії аміаку 1 хв, 4 – 3 хв, 5 – 10 хв; (б) Зміна оптичного пропускання ПАН при дії аміаку ($P = 6,4$ Па) при $\lambda = 500$ (1), 570 (2), 840 (3) нм

Залежність оптичної густини плівки від парціального тиску газу є майже лінійною, що дає змогу не тільки виявляти аміак у середовищі, але й визначати його концентрацію (рис. 5.3).

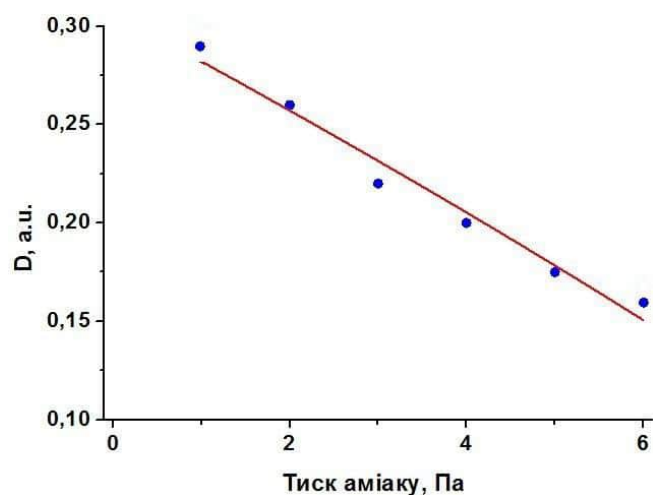


Рисунок 5.3. Залежність оптичної густини плівки ПАН при $\lambda = 500$ нм від тиску аміаку, $T = 295$ К

Як бачимо (рис. 5.4, *a–в*), типові спектри поглинання сенсорних плівок ПАН, отриманих методом хімічного осадження, характеризуються наявністю піку при 425 нм та широкої смуги поглинання з максимумом при $\lambda = 840$ нм, що відповідають $\pi \rightarrow \pi^*$ переходу у бензеновому кільці та переходу $\pi \rightarrow$ полярон, відповідно, і властиві емеральдиновій солі поліаніліну [229].

Пари аміаку суттєво впливають на вигляд та параметри оптичних спектрів плівок ПАН (рис. 5.4). Зі збільшенням часу контакту зразків з молекулами газу спостерігається зростання оптичного поглинання у діапазоні $\lambda = 490\text{--}700$ нм, що зумовлено взаємодією аміаку з протонованими атомами нітрогену, заряд яких делокалізується на спряженому ланцюзі і компенсується аніонними допантами з утворенням нового нестабільного комплексу. При цьому, найбільші зміни величини оптичного поглинання зафіксовані при $\lambda = 550$ нм. За малих парціальних тисків аміаку, $P_{\text{NH}_3} = 0,859$ кПа, оптичний відгук плівок ПАН, розрахований як $\Delta D/D_{550}$, зростає на 38,4 % уже через 30 с та до 85 % через 180 с (рис. 5.4, *a*). При збільшенні парціального тиску аміаку, $P_{\text{NH}_3} = 2,573$ кПа, оптичне поглинання збільшується на 128 %. Внаслідок дії на ПАН більших концентрацій аміаку, $P_{\text{NH}_3} > 4$ кПа, оптичний відгук становить 247,6 % вже через 30 с контакту плівки з молекулами газу і досягає 387,2 % через 180 с.

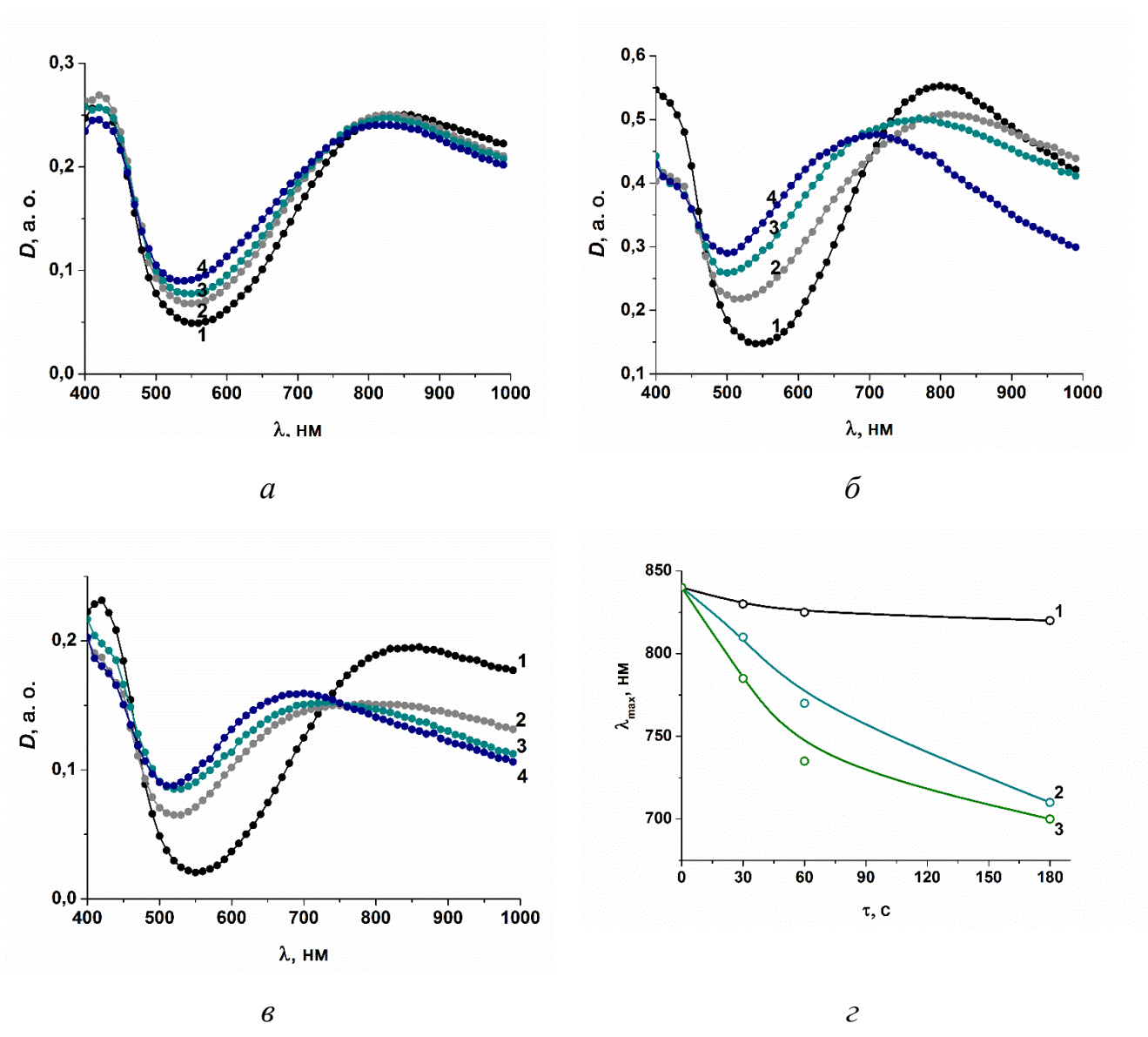


Рисунок 5.4. (а–в) Оптичні спектри поглинання: 1 – ПАН, після дії парів NH_3 упродовж: 2 – 30 с, 3 – 60 с, 4 – 180 с; Парціальний тиск, P_{NH_3} , кПа: 0,859 (а), 2,573 (б), 4,429 (в); (г) Залежність максимуму поглинання ПАН від часу дії парів аміаку; P_{NH_3} , кПа: 1 – 0,859, 2 – 2,573, 3 – 4,429

Водночас, зі збільшенням часу контакту плівок з газом спостерігається зсув максимуму поглинання у короткохвильову область (рис. 5.4, г), $\Delta\lambda = 20$ нм при малих парціальних тисках аміаку, $P_{\text{NH}_3} = 0,859$ кПа. При збільшенні парціального тиску аміаку, $P_{\text{NH}_3} = 2,573$ кПа, максимум поглинання зміщується від 840 до 810 нм вже через 60 с, і до 710 нм – через 180 с. Внаслідок впливу

вищих концентрацій аміаку, $P_{\text{NH}_3} = > 4$ кПа, простежується гіпсохромний зсув $\Delta\lambda = 55$ нм та 140 нм через 60 та 180 с, відповідно

Кінетичні дослідження (рис. 5.5) підтверджують, що часова залежність оптичного поглинання сенсорних плівок ПАН в атмосфері аміаку має вигляд типової кривої, яка виходить на “плато” вже після 30 с контакту плівки з парами аміаку.

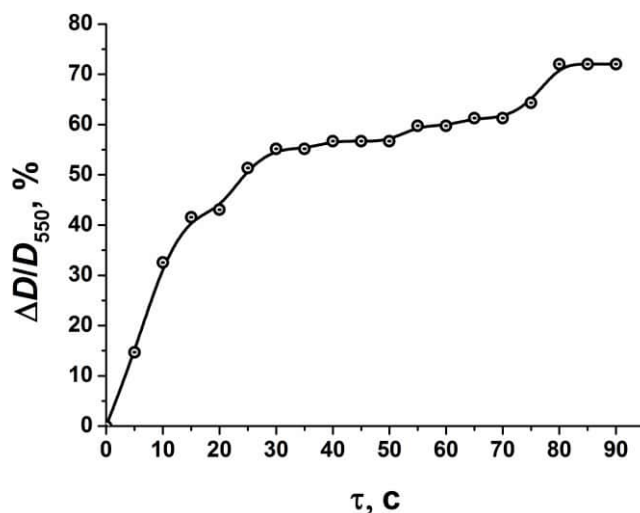


Рисунок 5.5. Часові зміни оптичного поглинання плівки ПАН в атмосфері аміаку. Парціальний тиск $P_{\text{NH}_3} = 0,859$ кПа

Отже, швидкодія оптичного відгуку сенсорної плівки на основі хімічно осадженого ПАН є достатньо високою і становить 30–60 с. Відновлення властивостей і структури досліджуваних сенсорних плівок досягали шляхом їх термічної обробки або дією кислотного розчину. В цьому випадку структура плівок повністю відновлюється і плівка придатна для повторного використання.

Порошкова X-променева дифрактограма ПАН характеризується наявністю невиразних кристалічних максимумів при $2\theta = 10,1^\circ$ і $24,3^\circ$ та вказує на переважно аморфну структуру полімеру. Розміри кристалітів, визначені за методом Шерера, становлять 30–50 Å. Після дії аміаку відбувається деяке збільшення інтенсивності кристалічних рефлексів і зростання розміру кристалітів до 74 Å внаслідок утворення сольових форм, що свідчить про хемосорбційну взаємодію аміаку з сульфатними іонами на поверхні сенсорної

плівки. Такі ж параметри структури зберігаються після термічної обробки плівки ПАн (рис.5.6).

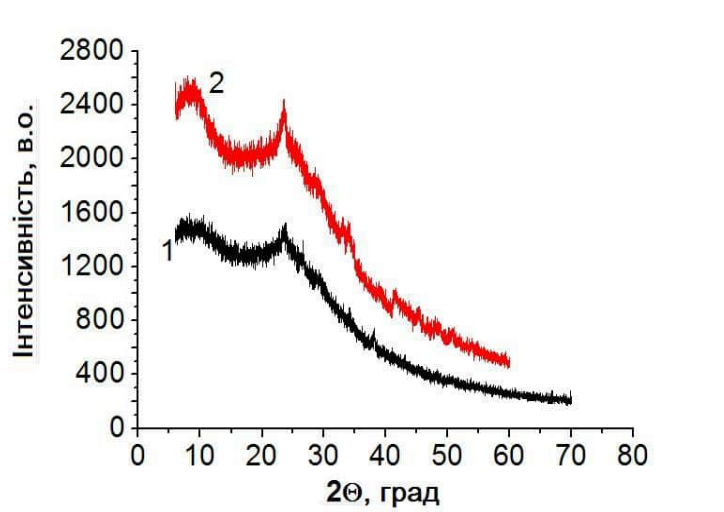


Рисунок 5.6. X-променеві дифрактограми ПАн: 1 – до дії газу; 2 – після дії NH_3 та прогріву упродовж 30 хв при $T= 333 \text{ K}$

Таблиця 5.1.

Параметри кристалічної структури композитів

Зразок	Дифракційні максимуми, $2\theta^\circ$	Розмір кристалітів, $L, \text{Å}$	Ступінь кристалічності, $I, \%$
ПАн	24,3; 10,1	53 ± 2 ; 30 ± 2	15 ± 3
ПАн після дії NH_3	24,45 10,1	74 ± 2	66 ± 3
ПАн/КНТ	24,68 10,1	61 ± 2	19 ± 3
ПАн/КНТ після дії NH_3	24,62 10,2	59 ± 2	87 ± 3

Для підвищення чутливості сенсорних плівок поліаніліну на стадії синтезу вводили дисперговані багатостінні карбонові нанотрубки. Введення невеликих кількостей КНТ, 0,64 мас. %, майже не впливає на загальний вигляд

дифрактограм. Однак, легування нанотрубками спричиняє появу інтенсивних максимумів в діапазоні кутів 2θ , характерних для продукту взаємодії аміаку з сульфат-іонами поліаніліну. Рівень кристалічності при введенні нанотрубок зростає від 15 % (ПАН) до 19% (ПАН/КНТ), а при дії аміаку ступінь кристалічності зростає до 65–87 %.

Отже, встановлено, що взаємодія аміаку з кислотними групами ПАН зумовлює суттєві модифікації оптичних спектрів і кристалічної структури поліаміноарену. Оптичне поглинання плівки змінюється пропорційно до концентрації аміаку, час встановлення стаціонарного сигналу не перевищує 2-3 хв. При цьому додаткове легування ПАН невеликими кількостями КНТ підвищує ступінь кристалічності плівки, що може підвищити чутливість сенсорного матеріалу. Отримані результати свідчать про можливість використання плівок поліаніліну та його похідних для виготовлення багаторазових сенсорів аміаку, зокрема для контролю свіжості харчової продукції тваринного походження.

5.2. Вплив нанокристалів модифікованих кремнеземів на фізико-хімічні властивості гібридних систем на основі поліаніліну

Кремнеземи, основою яких є силіцій (IV) оксид, привертають до себе увагу дослідників як перспективні матеріали для розробки інтелектуальних систем чутливості, що застосовують в аналітичній хімії та біоаналізі [112, 113]. Наночастинки діоксиду кремнію характеризуються великим співвідношенням площі поверхні до об'єму, відмінною хімічною стійкістю, низькою вартістю синтезу та низькою токсичністю, особливо зручною модифікацією поверхні [114–116]. Використання модифікованих оксидами металів наночастинок SiO_2 у складі гібридних полімерних композитів може не тільки змінити їх структуру, але й спричинити поліпшення механічних характеристик [120].

У роботі вивчено вплив складу органо-неорганічних композитів на основі ПАН та наночастинок модифікованого SiO_2 і дії вологи на їхню питому провідність та активаційні параметри провідності з метою тестування

отриманих матеріалів для використання у резистивних та оптичних газових сенсорах в реальних умовах експлуатації, тобто в атмосфері з природною вологістю, а також підвищення їхньої сенсорної чутливості [230].

За допомогою оптичної мікроскопії, показано, що, отримана завдяки функціоналізації кремнезему у розчині хлоридної кислоти, гомогенна дисперсія наночастинок при осадженні на тверду поверхню сформувала рівномірне, щільне покриття (рис. 5.7, *а, б*).

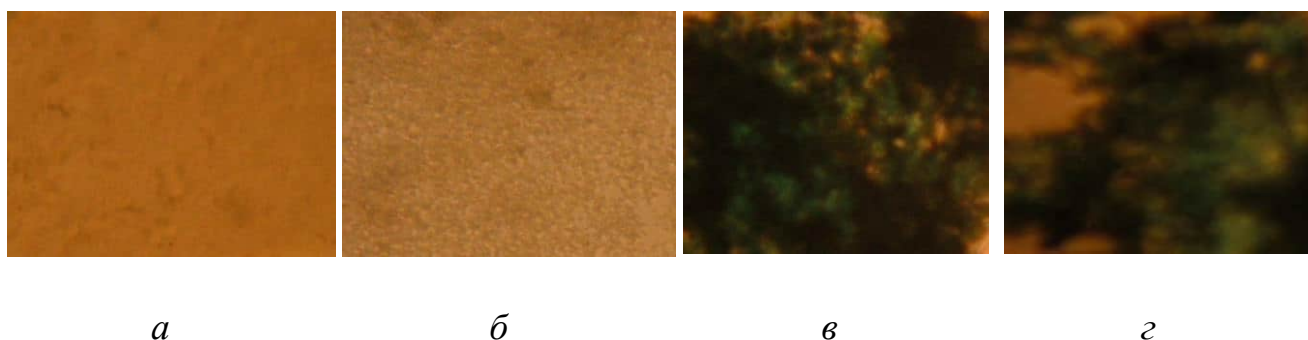


Рисунок 5.7. Світлини колоїдної дисперсії ТАЕ-7 (*а*), Р-2.1 (*б*), ПАН/ТАЕ-7 (*в*), ПАН/Р-2.1 (*г*). Вміст SiO₂ у композитах – 4 мас. %. × 150

Згідно з даними ІЧ-спектроскопії для зразків композитів поліаніліну з модифікованими кремнеземами простежуються смуги поглинання, властиві легованій формі ПАН (рис. 5.8, 5.9). Зокрема, смуги при $\lambda = 3400, 1600, 1472, 1250, 820 \text{ см}^{-1}$ характерні для емеральдинової солі [13]. Характеристичні піки при 1472 і 1600 см^{-1} відносять до лінійних коливань C=C зв'язків бензохіноїдного і хіноїдного кільця, відповідно. Пік при 1250 см^{-1} відповідає лінійним коливанням C–N зв'язку вторинних ароматичних амінів, смуги при 3420 см^{-1} – N–H зв'язку. Піки при $\sim 1100 \text{ см}^{-1}$ характерні для коливань Si–O, що доводить інкорпорацію наночастинок кремнеземів у матрицю поліаніліну

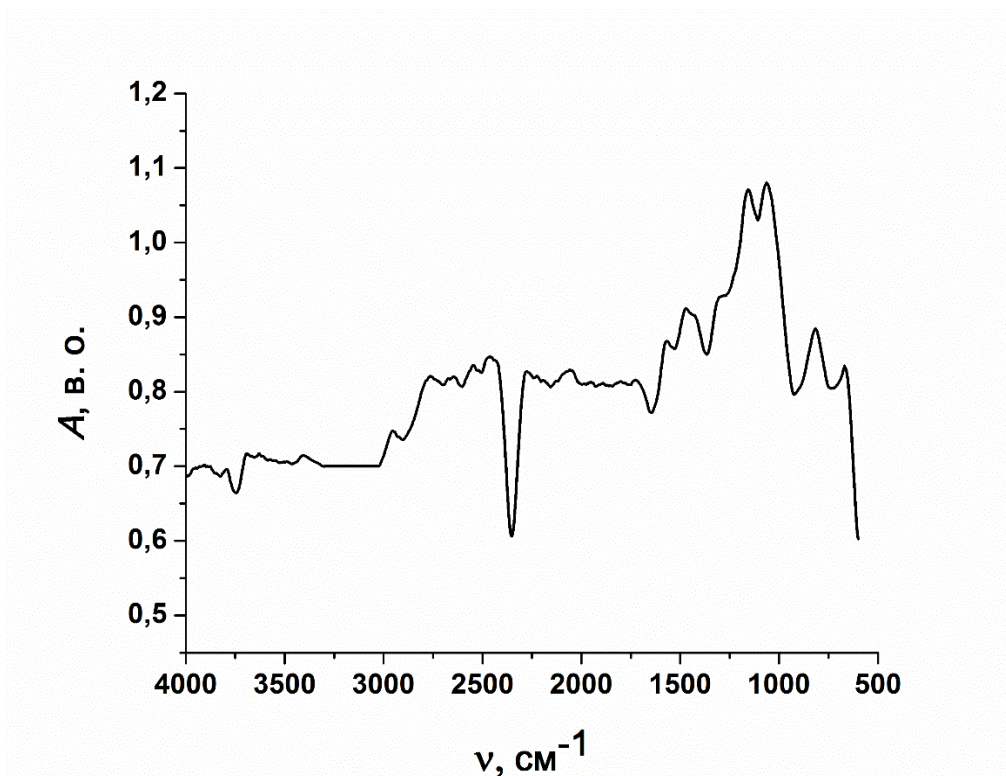


Рисунок 5.8. ІЧ-спектр ПАН/ТАЕ-7

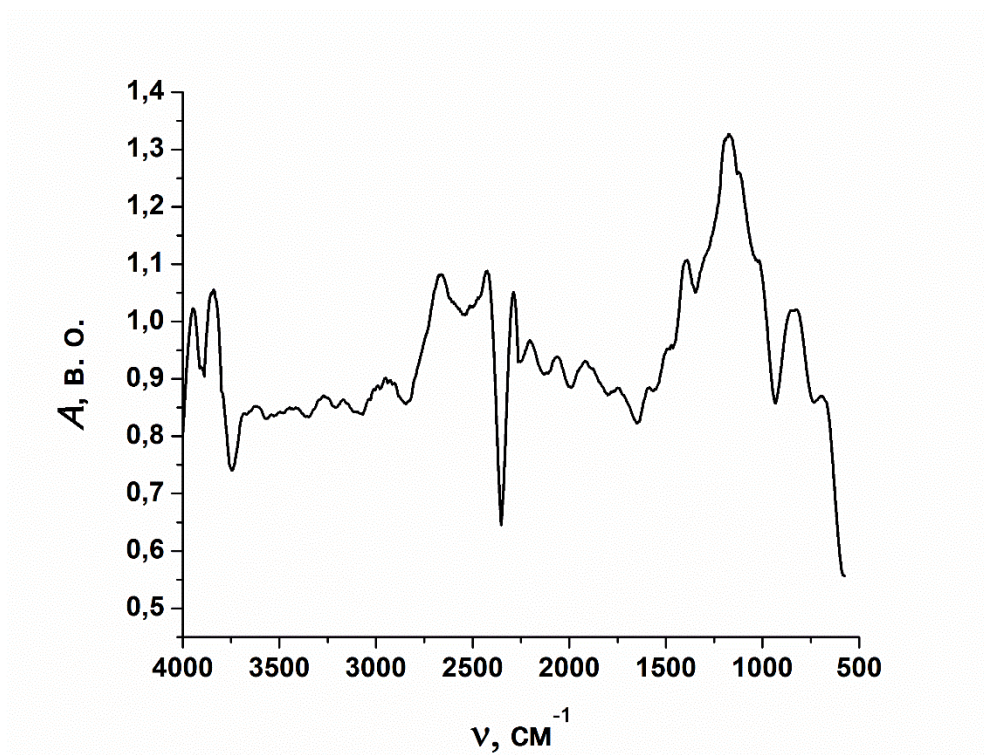


Рисунок 5.9. ІЧ-спектр ПАН/P-2.1

Утворення гібридних композитів ПАН з наночастинками модифікованих кремнеземів та відмінності у структурі ТАЕ-7 і P-2.1 доводять також дані катодолюмінісценції (рис. 5.10). Для досліджуваних зразків характерні досить

широкі смуги випромінювання у видимій ділянці спектру в діапазоні $\lambda = 450\text{--}650$ нм. Для Р-2.1 спостерігаються смуги випромінювання при $\lambda = 575$ і 630 нм, тоді як ТАЕ-7 випромінює майже в 6-7 разів інтенсивніше з одним симетричним максимумом при $\lambda = 510$ нм. Введення досліджуваних кремнеземів до складу композитів з поліаніліном спричиняє повне гасіння люмінесценції зразків.

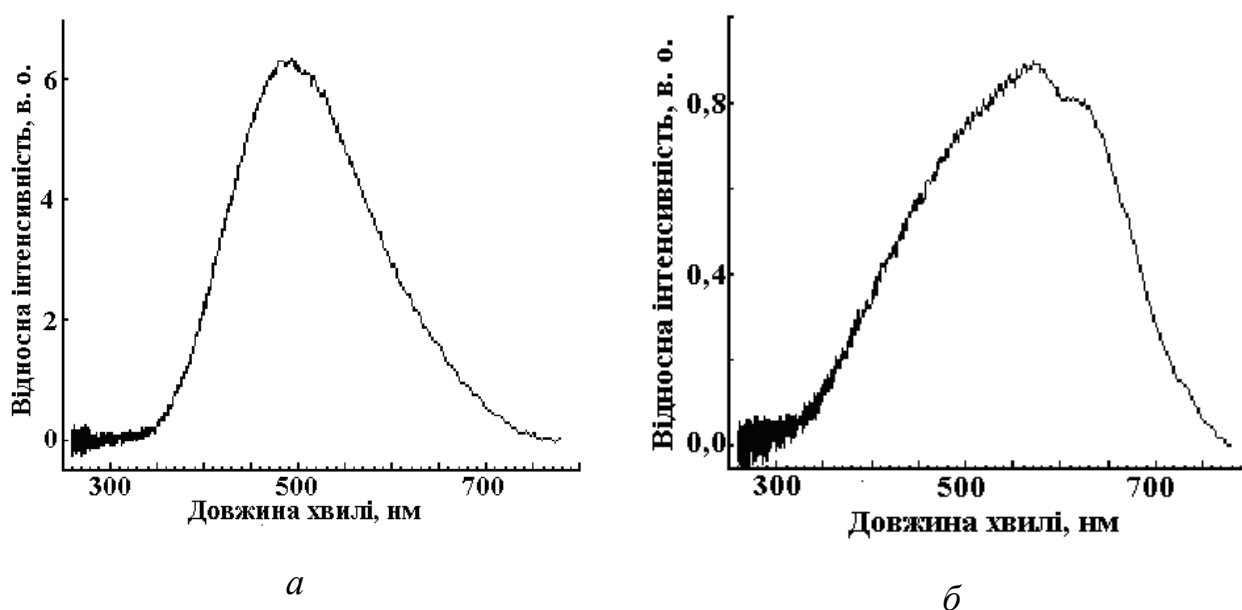


Рисунок 5.10. Спектри катодолюмінесценції ТАЕ-7 (а), Р-2.1 (б) за кімнатної температури

З метою вивчення впливу наповнювача на електричні властивості композитів синтезовано зразки з різним вмістом кремнеземів. Вимірювання питомого опору отриманих композитів за кімнатної температури показало, що при вмісті немодифікованого SiO_2 в межах 0,8–2,4 мас. % відбувається зменшення опору композиту, порівнюючи з ПАН ($\rho_{293} = 107 \pm 2 \text{ Ом}\cdot\text{м}$), а при 3,2–4 мас. % – деяке його зростання. При концентраціях SiO_2 понад 4 % простежується різке збільшення опору (табл. 5.2). При використанні модифікованих кремнеземів як нанорозмірних наповнювачів для формування композитів спостерігаються аналогічні концентраційні залежності. Однак, порівнюючи з ПАН, при вмісті наповнювача 2,4 % опір зменшується майже в 5

разів для ПАН/ТАЕ-7 і в 50 разів для ПАН/Р-2.1. Такий вплив модифікованих наповнювачів, ймовірно, зумовлений їхніми електрофізичними властивостями [231, 232] і, відповідно, меншим питомим опором, порівнюючи з немодифікованим SiO₂.

Таблиця 5.2

Електричні властивості ПАН/SiO₂

Вміст SiO ₂ , мас. %	Питомий опір, ρ_{293} , Ом*м		
	ПАН/SiO ₂	ПАН/ТАЕ-7	ПАН/Р-2.1
0.8	58.7	39.6	14.0
2.4	25.4	17.3	2.3
3.2	36.1	23.0	5.8
4.0	41.5	29.5	9.3
10	$1.5 \cdot 10^6$	$9.8 \cdot 10^5$	$1.1 \cdot 10^5$

Незважаючи на високий питомий опір нанокластерів SiO₂, їхнє введення до складу композитів у певних концентраціях спричиняє зростання провідності. Встановлений факт підвищення електропровідності поліаніліну, легованого HCl, за наявності кремнієвмісного наповнювача, вірогідно, зумовлений утворенням ланцюжкових наноструктурованих ділянок у спряженому полімері, зокрема просторової трьохмірної сітки [233], що дозволяє міжланцюгове перенесення заряду. Отримані гібридні композити поведуть себе як типові напівпровідники – зі збільшенням температури їхній опір спадає (рис. 5.11).

Представлення цих даних в координатах активаційного рівняння $\rho = \rho_0 \exp(E_a/2kT)$ як залежності логарифму питомого опору від оберненої температури дає змогу розрахувати значення енергії активації перенесення заряду E_a та сталої ρ_0 , яка є функцією вільного пробігу носіїв у напівпровідниках. Згідно з розрахунками, значення енергії активації перенесення заряду в композитах змінюється у невеликій мірі порівняно з ненаповненим полімером (табл. 5.3).

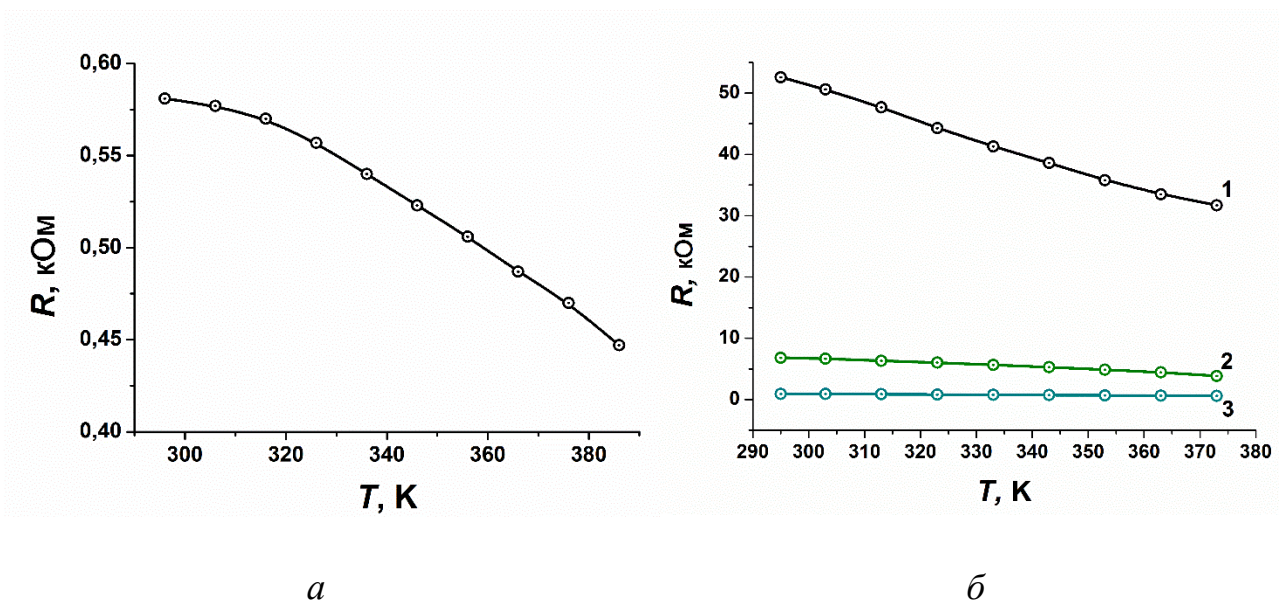


Рисунок 5.11. Температурна залежність опору ПАН/SiO₂ (а); 1 – ПАН, 2 – ПАН/ТАЕ-7, 3 – ПАН/P-2.1 (б). Вміст наповнювача 0.8 %

Таблиця 5.3

Параметри провідності ПАН/SiO₂. Вміст наповнювача 2.4 мас. %

Зразок	ρ_{293} , Ом*м	ρ_0 , Ом*м	E , eV
ПАН	107.1	9.07	0.127 ± 0.005
ПАН/SiO ₂	25.4	3.82	0.124 ± 0.005
ПАН/ТАЕ-7	17.3	1.03	0.132 ± 0.005
ПАН/P-2.1	2.3	0.29	0.107 ± 0.004

Відомо, що поліанілін, легований хлоридною кислотою, є дуже чутливим до вмісту вологи і його електропровідність значно підвищується у вологому середовищі. Ця обставина обмежує застосування ПАН в сенсорних пристроях, що працюють в природних умовах атмосферної вологості. Також відомо, що діоксид кремнію (аеросил) і його модифікації надзвичайно активно сорбують воду, завдяки наявності на їхній поверхні гідрофільних функціональних груп типу Si–OH. Ймовірно, що наявність таких наповнювачів у структурі композиту з полімером може спричинити зростання електропровідності внаслідок підвищеної адсорбції вологи.

Для вивчення впливу вологи на опір зразків проводили їхню експозицію у герметичних камерах з контрольованою вологістю від 0 % до 100 % над розчинами сульфатної кислоти різної концентрації. При цьому встановлено, що введення наночастинок кремнеземів у полімерну матрицю зумовлює значне підвищення стабільності питомого опору зразків в умовах дії вологи. До того ж, найбільш суттєва стабілізація опору для композитів відбувається при використанні кремнезему марки P-2.1 (рис. 5.12).

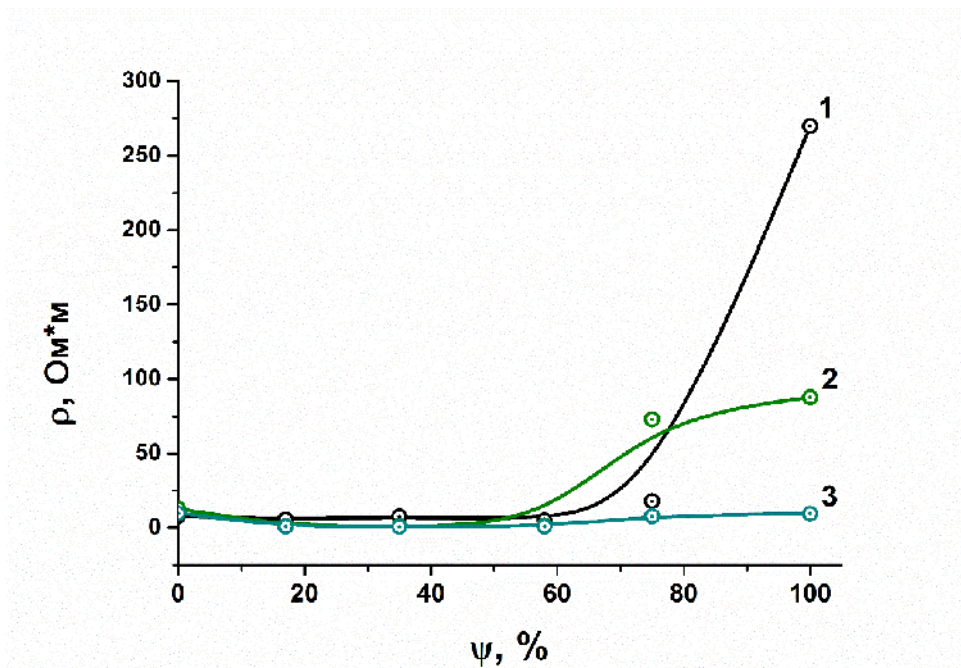


Рисунок 5.12. Залежність питомого опору за кімнатної температури від вологості для ПАН (1), ПАН/ТАЕ-7 (2), ПАН/P-2.1 (3). Вміст наповнювача 4 %

В усьому діапазоні вологості зміна питомого опору композиту не перевищує ± 2 %, що дозволяє рекомендувати отриманий матеріал для використання в резистивних газових сенсорах.

Для дослідження сенсорних властивостей модифікованих наноструктур виготовлені чутливі елементи методом хімічного осадження на оптично прозорій носій, вкритий SnO_2 , плівок ПАН та ПАН/P-2.1. Порівняння оптичних спектрів виготовлених структур показано на рис. 5.13. Для зразків полімеру простежується інтенсивна смуга поглинання з максимумом при $\lambda = 760\text{--}770$ нм, що характерно для кислотно-легованого ПАН [229]. Спектр поглинання

модифікованого зразка помітно відрізняється, а саме – значно зростає ширина смуги, а положення максимуму поглинання зсувається в бік менших довжин хвиль, $\lambda_{\text{max}} = 680$ нм. Можна сказати, що такий спектр характерний для зразків ПАН, які мають велику кількість відновлених аміно-хіноїдних фрагментів, а сама смуга є суперпозицією оптичного поглинання поліаніліну з різним ступенем окиснення-відновлення.

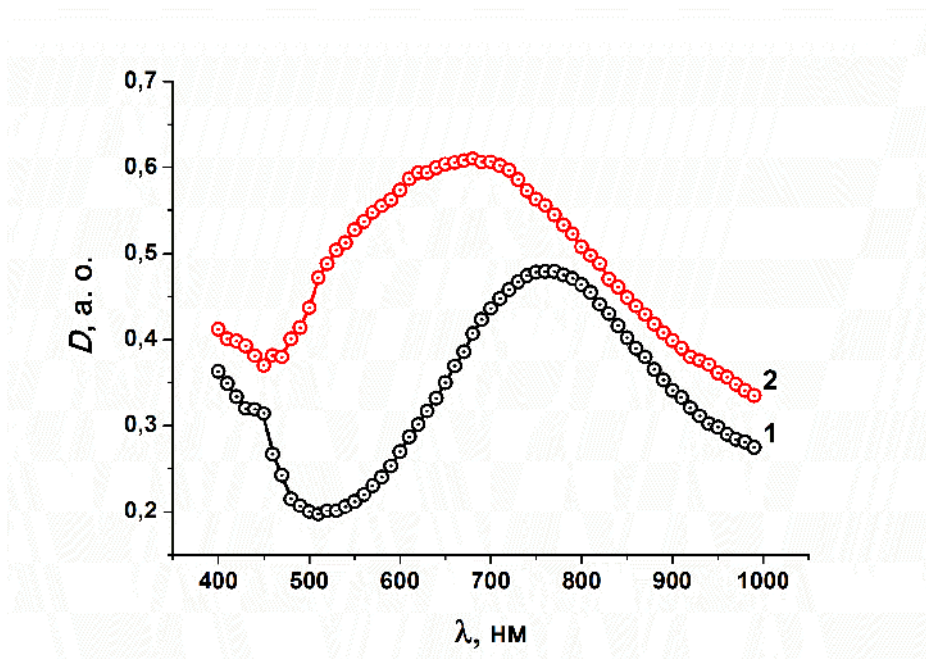


Рисунок 5.13. Спектри оптичного поглинання ПАН (1) та ПАН/Р-2.1 (2)

Відома чутливість тонких плівок кислотного-легованого ПАН до парів аміаку, що уже застосовується в оптичних сенсорах, зокрема для визначення свіжості продуктів [140, 234] Натомість, дія кислотних газів на оптичне поглинання тонких плівок ПАН досліджена мало.

Виявлено, що вплив молекул HCl на оптичний спектр зразка ПАН є незначним (рис. 5.14, а), оскільки полімер перебуває у вигляді емеральдин хлориду з рівноважним ступенем легування і всі доступні для взаємодії з хлороводнем аміногрупи зайняті.

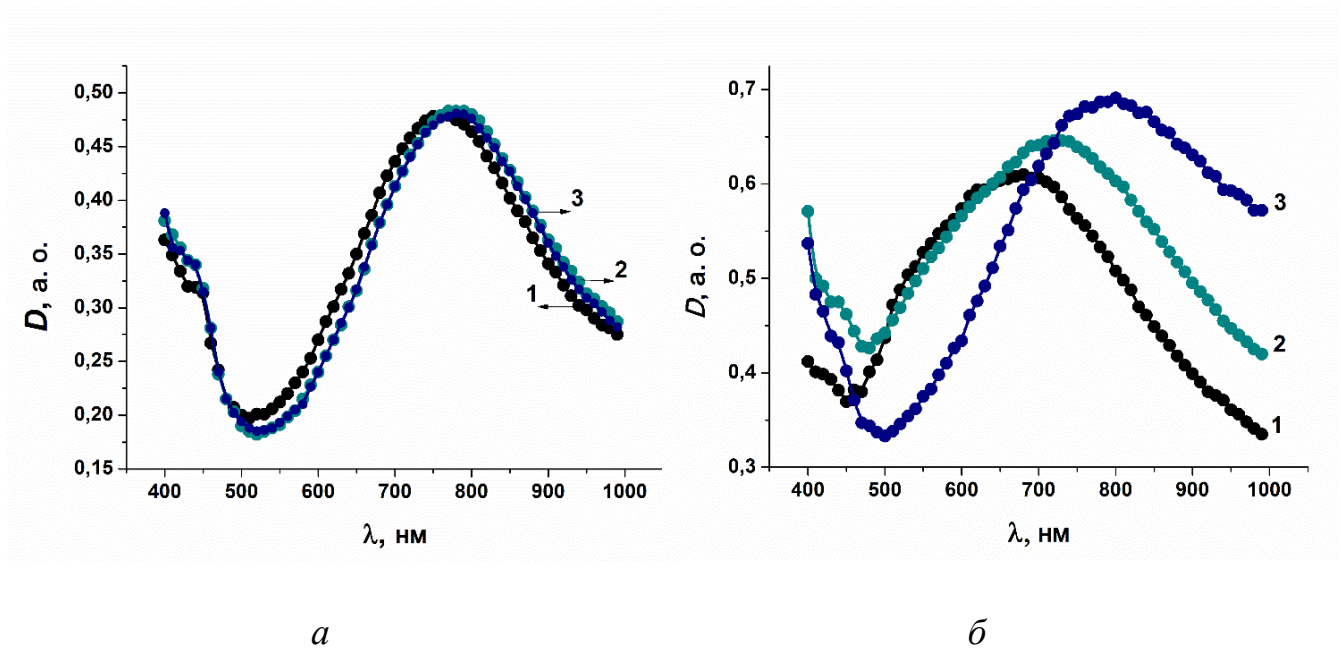


Рисунок 5.14. Спектри оптичного поглинання: 1– ПАН (а), ПАН/Р-2.1 (б) при дії парів НСІ: 2–30, 3– 180 с

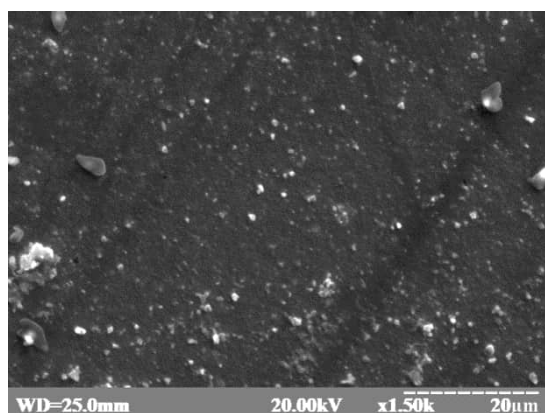
Зовсім інша поведінка спостерігається для зразків ПАН/Р-2.1 (рис. 5.14, б). Зі збільшенням часу витримки плівки в атмосфері газоподібного НСІ спостерігається зсув максимуму поглинання в бік більших довжин хвиль, $\Delta\lambda = 120$ нм, та зростання інтенсивності цього максимуму на 11,7 %, $\Delta D = 0,081$, що ймовірно зумовлене додатковим кислотним легуванням ПАН. До того ж, суттєві зміни помітні уже через 30 с. Ймовірною причиною підвищення чутливості може бути декілька факторів, а саме – збільшення площі контакту сенсорного середовища з аналітом та властивості поверхні модифікатора Р-2.1.

Підсумовуючи, введення наночастинок модифікованого кремнезему до складу композитів з поліаніліном в межах 1.0–4.0 мас. % спричиняє зменшення їхнього питомого опору, порівнюючи з полімером, сприяє стабілізації питомого опору композитів в умовах підвищеної вологості, а також зумовлює чутливість до дії парів хлороводню.

5.3. Газочутливість плівок поліортотолуїдину

Перспективним полімерним матеріалом для розробки чутливих елементів сенсорних пристроїв є поліортотолуїдин. Наявність електрондонорного замісника – метильної групи в *орто*-положенні до аміногрупи викликає деформацію полімерного ланцюга, що в свою чергу зменшує його жорсткість і сприяє кращій сольватації, а також зумовлює цікаві фізичні та електрохімічні властивості полімеру [235]. З метою тестування плівок ПоТ як ймовірних чутливих елементів в оптичних сенсорах вивчено їхні оптичні спектри поглинання під дією газів різної природи [236].

Для зразків ПоТ, отриманих як електрохімічною, так і окисною хімічною полімеризацією на SnO₂, характерна однорідна структура поверхні та майже постійна товщина. Спостерігається аморфно-кристалічна мікроструктура плівок – кристалічні утворення ПоТ, що досить рівномірно розподілені в аморфній матриці полімеру (рис. 5.15, *а*, *б*).



а



б

Рисунок 5.15. (*а*) СЕМ електроосадженого ПоТ; (*б*) Світлина поверхні плівки ПоТ, отриманої хімічною полімеризацією, $\times 150$

На спектрах оптичного поглинання плівок ПоТ, отриманих електрохімічною полімеризацією, простежуються три смуги, що характерно для більшості електропровідних полімерів і узгоджується з літературними даними [43]. Перша смуга $\lambda = 360\text{--}390$ нм характерна для електронних $\pi\text{-}\pi^*$ переходів у

забороненій зоні, друга смуга $\lambda = \sim 410\text{--}460$ нм – для $n\text{-}\pi^*$ переходу в іміно-хіноїдних структурах поліаміноаренів, третя широка довгохвильова $\lambda = \sim 790\text{--}860$ нм – викликана поглинанням носіїв заряду (поляронів).

За подачі аміаку в камеру з електрохімічно одержаною плівкою ПоТ оптичний спектр помітно змінюється – зростає інтенсивність поглинання у всьому досліджуваному діапазоні та відбувається зсув максимуму поглинання від $\lambda = 850$ нм у бік менших довжин хвиль, до $\lambda = 580\text{--}600$ нм (рис. 5.16). Цей процес супроводжується зміною кольору плівки від зеленого до синього. Суттєва зміна загального контуру спектру спостерігається вже після дії аміаку впродовж 1 хв, тобто швидкодія оптичного відгуку є достатньо високою.

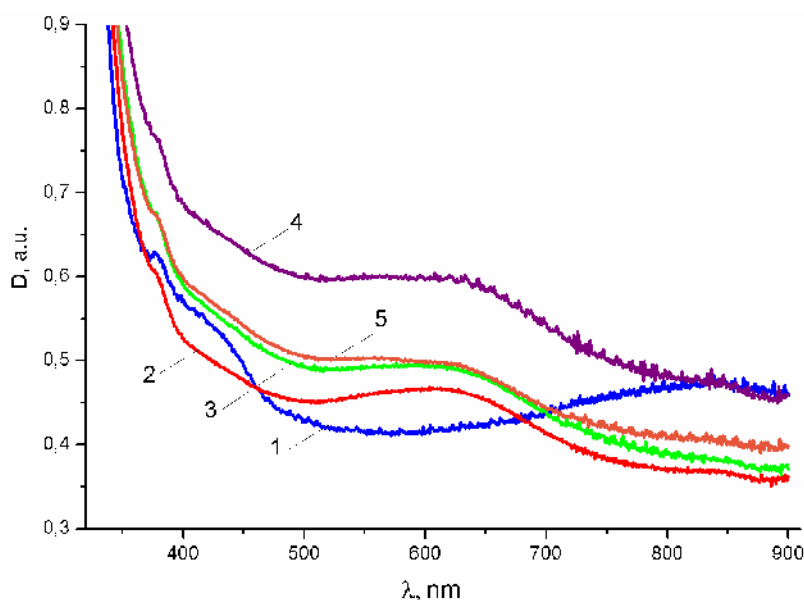


Рисунок 5.16. Спектри оптичного поглинання ПоТ (1), після дії парів NH_3 упродовж: 1 (2), 5 (3), 10 (4) хв та після відновлення продуванням гарячим повітрям, $T = 90$ °С, 15 хв (5)

Для спектрів оптичного поглинання плівок ПоТ, отриманих хімічною окисною полімеризацією характерні дві смуги (рис. 5.17, а). Така особливість, порівнюючи з електроосадженим полімером, пов'язана з меншим ступенем окиснення спряженого ланцюга. Спостережуваний гіпсохромний зсув першої смуги, нівелювання поглинання третьої смуги, а також поглинання в діапазоні

$\lambda = 560\text{--}580$ нм вказують на домінування аміно-хіноїдних структур у полімері та наявність лейко-емеральдинових фрагментів [43].

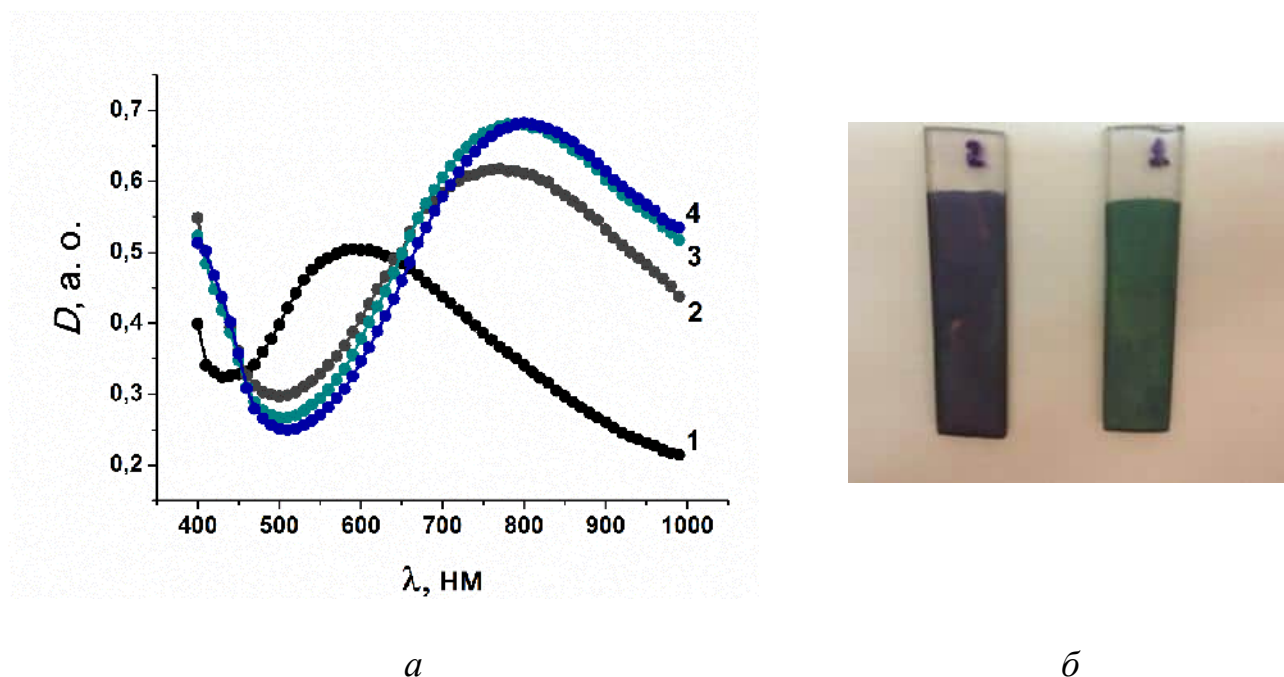


Рисунок 5.17. (а) Оптичні спектри поглинання 1 –ПоТ та при дії НСІ: 2 – 30 с, 3 – 60 с, 4 – 180 с; (б) Світлина зразків ПоТ до (2) і після (1) дії НСІ

При дії НСІ оптичне поглинання сенсорних плівок ПоТ значно збільшується зі зростанням часу витримки у парах газу (рис. 5.17, а). До того ж, максимум поглинання суттєво зміщується – від 590 нм до 770 нм вже за 30 с дії НСІ і досягає 800 нм за 60 с. Відповідно, забарвлення зразків змінюється з фіолетового на яскраво-зелене (рис. 5.17, б). Контрастність оптичних переходів такого елемента, розрахована як $\Delta D/D_{800}$ становить близько 79 % при дії парів НСІ упродовж 30 с, а уже через 60 с досягає 100 %.

Підсумовуючи, при дослідженні впливу газів різної природи на оптичні спектри тонких плівок ПоТ на поверхні SnO₂ виявлений відмінний характер газохромного ефекту для основних та кислотних газів. А саме – встановлений при дії аміаку значний, $\Delta\lambda = 250\text{--}270$ нм, зсув максимуму оптичного поглинання в бік менших довжин хвиль та не менш суттєвий, $\Delta\lambda = 210$ нм, зсув максимуму поглинання в бік більших довжин хвиль при дії НСІ. При цьому

інтенсивність поглинання у всьому діапазоні залежить від часу контакту газу з сенсорним середовищем. Такий газохромний ефект може стати основою для конструювання оптичних датчиків селективного розпізнавання газів різної природи з можливістю контролю концентрації шкідливих викидів у атмосферу та свіжості харчової продукції.

5.4. Структура, оптичні та сенсорні властивості тонких плівок полі-3,4-етилендіокситіофену, легованих графен оксидом (ПЕДОТ/ГО)

Унікальна структура полі-3,4-етилендіокситіофену зумовлює чудові властивості, а саме – високу провідність, фізичну та хімічну стійкість, біосумісність та прозорість у легованому стані [237]. Своєрідний етилендіокси-міст у 3- та 4-положенні тіофену не тільки зменшує потенціал окиснення мономеру, але й запобігає небажаним α,β - і β,β -зв'язкам у полімерному ланцюзі, забезпечуючи високий ступінь регіорегулярності [238]. Такі особливості викликали постійне дослідження ПЕДОТ для можливих застосування як електродного матеріалу в конденсаторах, батареях, прозорих електропровідних плівках, органічних світлодіодах, органічних польових транзисторах, електрохромних матеріалах, антистатичних покриттях, у галузі біоелектроніки, включаючи сенсори, робототехніку, напівсферичні очні камери, імпланти та штучні тканини [213, 237].

Серед методів запропонованих для синтезу ПЕДОТ, електрохімічна полімеризація має ряд переваг, оскільки вимагає лише невеликих кількостей мономеру і дозволяє виготовляти відтворювані плівки з контрольованою товщиною [84]. Властивості плівок ПЕДОТ значно залежать також від наявності домішок, таких як ПАР та вторинні допанти. Композити на основі ПЕДОТ з неорганічними наночастинками володіють поліпшеними сенсорними властивостями завдяки збільшенню питомої поверхні та швидкому перенесенню електронів, що зумовлено синергетичним ефектом [239]. Згідно з літературними даними, легуючі наночастинки ГО значно покращують

провідність та газочутливі властивості, стабільність, реакцію та час відновлення плівок ПЕДОТ [53, 83, 126].

З метою тестування тонких плівок ПЕДОТ/ГО як потенційних чутливих елементів оптичних газових сенсорів вивчено вплив легування наночастинками графен оксиду на умови отримання, морфологію та оптичні властивості полі-3,4-етилендіокситіофену.

Плівки ПЕДОТ/ГО на SnO_2 отримували як описано у розділі 4.4. Як бачимо на рис. 5.18 (крива 1), видимий спектр оптичного поглинання полімерної плівки є типовим для ПЕДОТ, отриманого методом електрохімічної полімеризації [59, 215, 216]. Смуга поглинання при $\lambda = 500\text{--}520$ нм відповідає $\pi \rightarrow \pi^*$ переходу, що характерно для відновленого стану ПЕДОТ, а широка смуга при $\lambda = 750\text{--}820$ нм – поглинанню носіїв заряду в поляронній зоні [214].

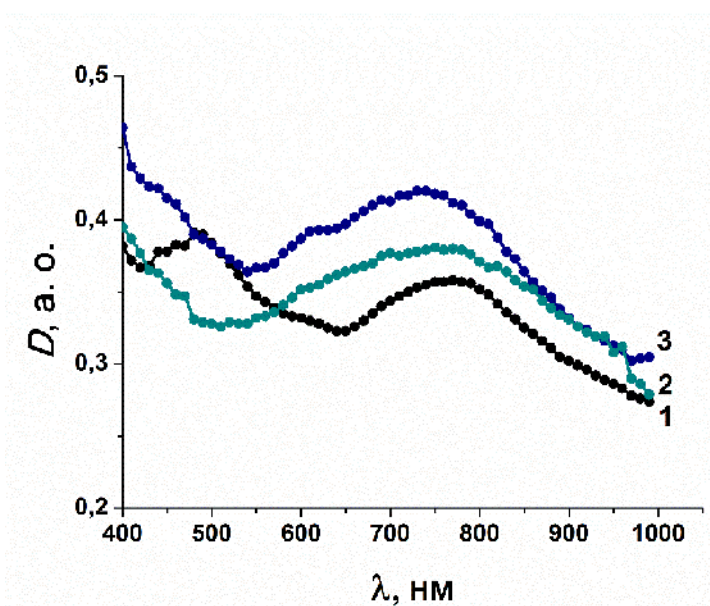


Рисунок 5.18. Спектри оптичного поглинання ПЕДОТ (1) та ПЕДОТ/ГО, отриманих з додаванням дисперсії ГО: 0,1 % (2), 0,2 % (3)

Встановлено, що інкорпорація наночастинок ГО суттєво впливає на оптичне поглинання плівок ПЕДОТ (рис. 5.18). Положення першої смуги при $\lambda = 510$ нм зміщується до $\lambda = 590\text{--}610$ нм. Для другої смуги, при $\lambda = 750\text{--}820$ нм, спостерігається невеликий гіпсохромний зсув, проте її інтенсивність значно зростає зі збільшенням вмісту ГО.

Важливим завданням контролю вмісту газів у лабораторних і промислових приміщеннях та навколишньому середовищі є виявлення малих концентрацій кислотних газів, а також парів органічних розчинників, що можуть чинити шкідливий вплив на організм людини. Для дослідження сенсорних властивостей гібридних плівок ПЕДОТ/ГО отримані зразки витримували певний час у герметичній скляній камері з парами NO_2 , H_2S чи органічних розчинників – толуену і диметилформаміду.

Дія нітроген (IV) оксиду спричиняє монотонне збільшення оптичної густини плівки ПЕДОТ, завдяки додатковому легуванню полімеру молекулами газу, що приводить до збільшення кількості носіїв заряду – поляронів чи біполяронів [240]. Сенсорна чутливість ПЕДОТ до NO_2 , розрахована при $\lambda = 700$ нм, що відповідає максимальній чутливості зразка за кімнатної температури, становить близько 17,5 % після 15 хв витримки у середовищі газу. Для гібридної плівки ПЕДОТ/ГО зміни оптичної густини внаслідок дії NO_2 значно помітніші (рис. 5.19, а).

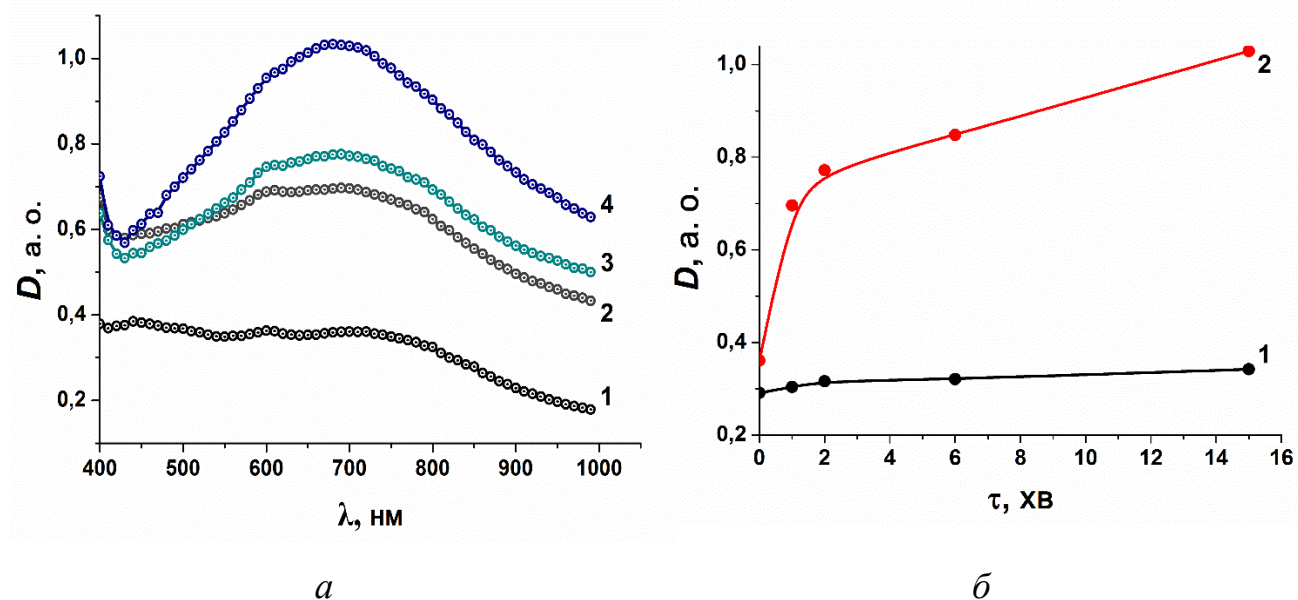


Рисунок 5.19. (а) Спектри оптичного поглинання: 1 – ПЕДОТ/ГО та після дії NO_2 упродовж 2 – 1 хв, 3 – 2 хв, 4 – 15 хв; (б) Залежність оптичної густини від часу дії NO_2 : 1 – ПЕДОТ та 2 – ПЕДОТ/ГО, $\lambda = 700$ нм

Показано, що модифікація ПЕДОТ наночастинками ГО, зумовлює значне поліпшення сенсорної чутливості полімерних плівок, завдяки збільшенню питомої площі поверхні та пришвидшеній дифузії аналіту. Розрахована при $\lambda = 700$ нм сенсорна чутливість ПЕДОТ/ГО до NO_2 становить 183,33 %. Оптичний відгук гібридних сенсорних плівок досить швидкий – 1-2 хв (рис. 5.19, б). До того ж, завдяки взаємодії молекул газу з сенсорним середовищем відбувається зміна кольору плівки ПЕДОТ/ГО з темно-коричневого до сіро-фіолетового.

Як бачимо на рис. 5.20, а, при витримці у парах сірководню спостерігається зростання оптичного поглинання сенсорних плівок ПЕДОТ/ГО у всьому діапазоні. При чому, найбільші зміни спостерігаються вже після 90 с експозиції. Контрастність оптичних переходів, розрахована при $\lambda = 510$ нм, становить ~ 91 % при дії газу упродовж 2 хв, а за більшої тривалості практично нівелюється.

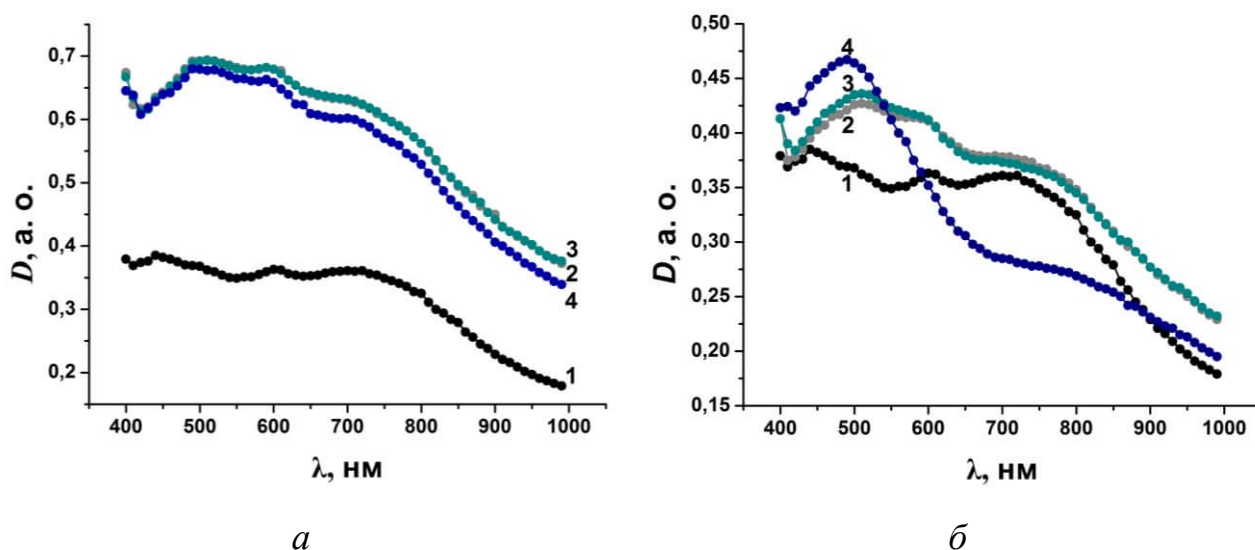


Рисунок 5.20. Спектри оптичного поглинання: 1 – ПЕДОТ/ГО та після дії (а) H_2S і (б) ДМФА упродовж 2 – 1 хв, 3 – 2 хв, 4 – 15 хв

Встановлено, що випари толуолу практично не впливають на характер кривих оптичного поглинання гібридної плівки ПЕДОТ/ГО. На противагу, у випадку дії парів ДМФА простежуються суттєві зміни (рис. 5.20, б). Зі

зростанням часу витримки у випарах розчинника збільшується інтенсивність оптичного поглинання у всьому діапазоні. Проте, після експозиції упродовж 15 хв інтенсивність широкої смуги, що відповідає поглинанню носіїв заряду значно зменшується. Ймовірно, такі зміни зумовлені високою полярністю цього органічного розчинника. Відомо, що внаслідок дії парів ДМФА спіраль макромолекули може розкручуватися, внаслідок чого змінюються електронні властивості та провідність ПЕДОТ.

Згідно даних ТЕМ (рис. 5.21, *a*) під дією сірководню в структурі плівки можливе формування нової дрібнокристалічної фази, зумовленої, ймовірно, відновленням молекул газу з утворенням вільної сірки. Суттєвий вплив на морфологію ПЕДОТ чинять пари ДМФА (рис. 5.21, *б*), що підтверджує припущення про ймовірність конформаційних змін в макромолекулах полімеру.

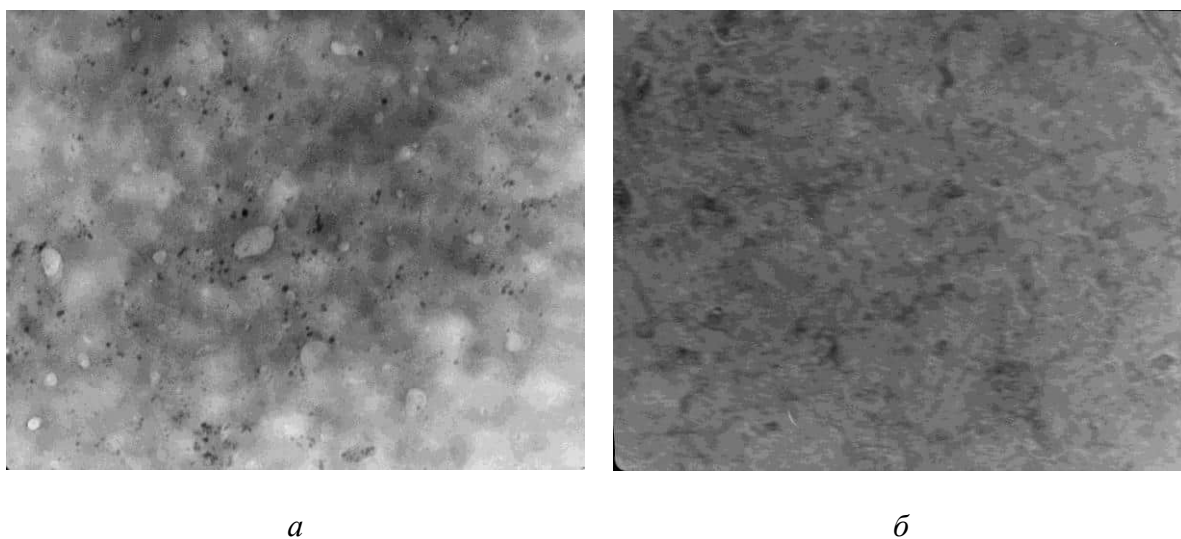


Рисунок 5.21. ТЕМ зображення чутливої плівки ПЕДОТ/ГО після витримки у атмосфері (*a*) H_2S та (*б*) ДМФА, $\times 30000$

Виявлений ефект може стати основою для селективного виявлення NO_2 , H_2S , парів органічних розчинників різної природи в промисловості та навколишньому середовищі, а також при проектуванні оптичних датчиків для контролю шкідливих викидів в атмосферу.

5.5. Адсорбційна чутливість гібридних композитів ПЕДОТ/КНТ та ПЕДОТ/ПК/КНТ

Упродовж років інтенсивно здійснюється пошук та дослідження низьковимірних матеріалів, що мають нові корисні фізичні властивості і виготовлення на їхній основі багаточарових структур для застосування як сенсорів газових середовищ. Одним з таких перспективних матеріалів є поруватий кремній (ПК), технологія виготовлення якого достатньо проста, дешева, дозволяє контрольоване варіювання параметрів в широких межах, а також сумісна з кремнієвою інтегральною технологією [241]. ПК у вигляді нанорозмірного матеріалу, який має велику питому поверхню з високою хімічною активністю, уможлиблює виготовлення високочутливих, селективних та мініатюрних сенсорних пристроїв [242, 243]. Хімічна функціоналізація великих ділянок поверхні ПК створює потенціал для розробки датчиків вологості, органічних розчинників та газів різної природи [241].

Незважаючи на інтенсивні дослідження електрофізичних властивостей структур на основі ПК та карбоновими нанотрубками під впливом різних газових середовищ, недостатньо вивчені фізичні механізми адсорбції, методи підвищення стабільності та селективності. Одним із шляхів удосконалення таких фазочутливих матеріалів є створення композитів ПК та КНТ з провідними полімерами.

З метою вивчення дії адсорбції молекул води та аміаку на фізичні та технологічні параметри ПЕДОТ/КНТ та ПЕДОТ/ПК/КНТ виготовлено гнучкі сенсорні елементи на основі гібридних систем, як описано в розділі 2.3.4 [244–246]. Як наслідок великої площі поверхні нанокристалів, $600\text{--}1000\text{ м}^2/\text{см}^3$, очікувалось зростання адсорбційної чутливості, селективності і стабільності сенсорних структур.

Мікроскопічні дослідження виявили однорідний розподіл полімеру по поверхні фторопласту, а у випадку нанокompозитів – значний розкид нанотрубок і порошку поруватого кремнію по поверхні гібридної плівки (рис. 5.22). Дослідження поверхні плівки гібридного композиту ПЕДОТ/ПК за

допомогою СЕМ також показали значний розкид дисперсності порошку ПК, інтегрованого в полімерну плівку. Спостерігаються як окремі залишки кремнієвих стінок між порами, вкриті полімером, так і ділянки поруватого шару розміром декілька мікрон (рис. 5.23).

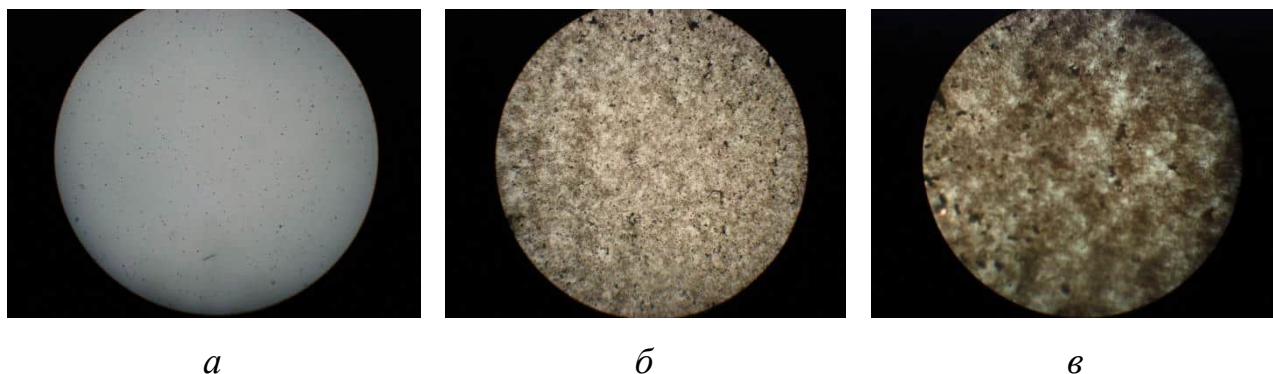


Рисунок 5.22. Зображення поверхні ПЕДОТ (а), ПЕДОТ/КНТ (б) і ПЕДОТ/ПК/КНТ (в)

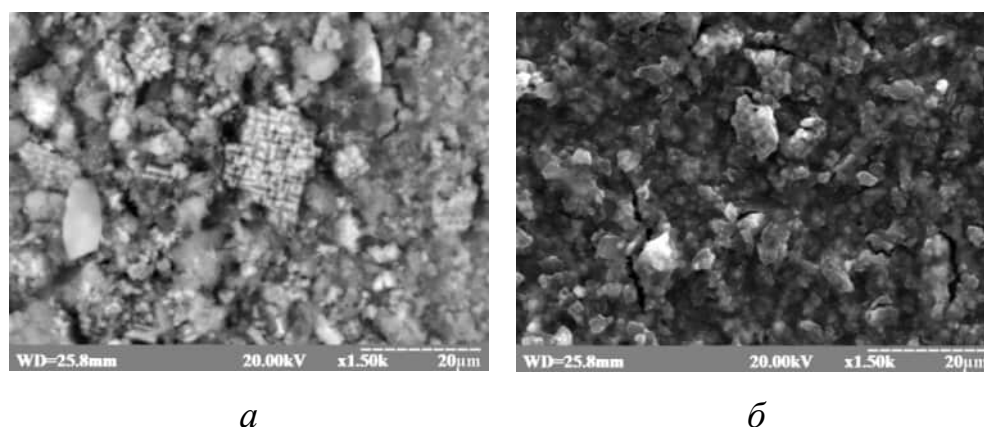
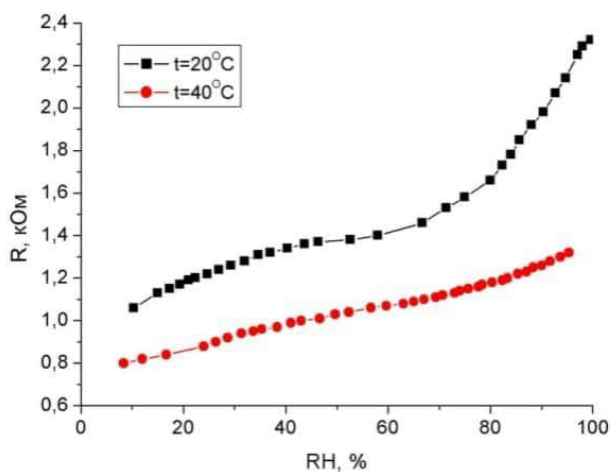
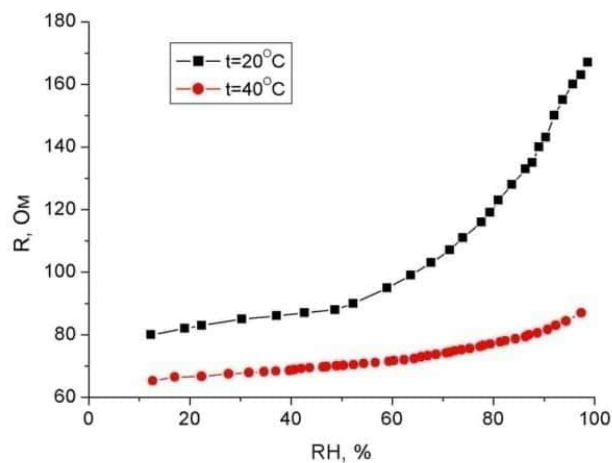


Рисунок 5.23. СЕМ поверхні ПЕДОТ/ПК в режимі вторинних (а) і пружно відбитих (б) електронів

Експериментальні дослідження виявили суттєву залежність електричних параметрів плівкових сенсорних елементів від складу оточуючої атмосфери, зокрема від вологості повітря (рис. 5.24, 5.25).

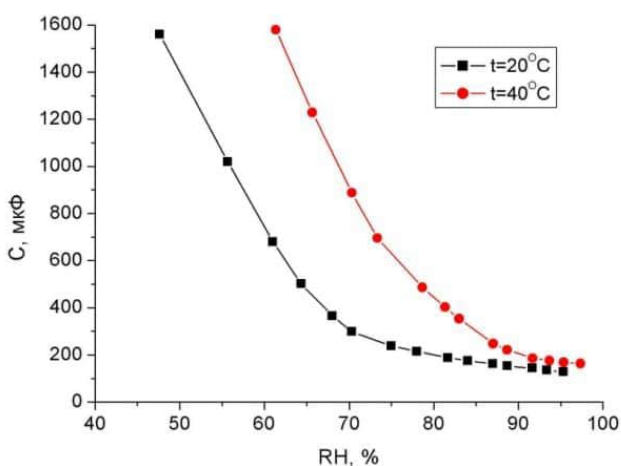


a

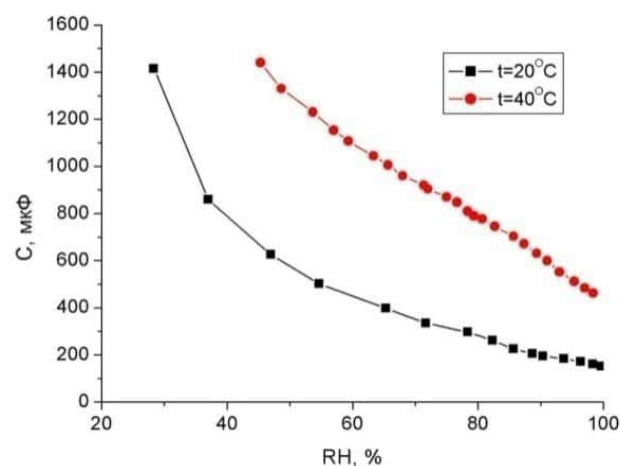


б

Рисунок 5.24. Залежність електричного опору (*a*) ПЕДОТ та ПЕДОТ/КНТ (*б*) від відносної вологості повітря



a



б

Рисунок 5.25. Залежність ємності ПЕДОТ (*a*) та ПЕДОТ/КНТ (*б*) від відносної вологості повітря

Однак, характер впливу адсорбції молекул води на електричні характеристики композитних плівок ПЕДОТ/КНТ і ПЕДОТ/ПК/КНТ різний. Збільшення концентрації водяної пари в атмосфері зумовлює зростання опору плівок ПЕДОТ і ПЕДОТ/КНТ у понад 2 рази в режимі постійного струму (рис. 5.24) та монотонного зменшення ємності в режимі змінного струму (рис. 5.25). Натомість у випадку ПЕДОТ/ПК/КНТ збільшення відносної вологості

приводить до зменшення електричного опору у понад 5 разів та збільшення ємності сенсорних елементів (рис. 5.26).

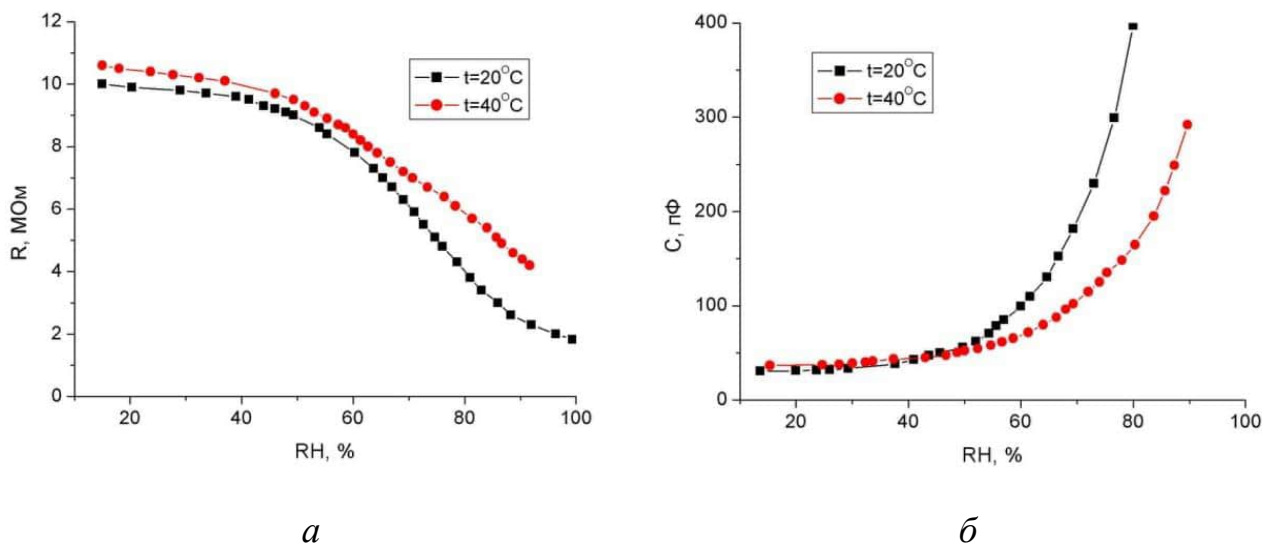


Рисунок 5.26. Залежність електричного опору (а) та ємності (б) ПЕДОТ/ПК/КНТ від відносної вологості повітря

Взаємодія молекул води з поверхнею композиту ПЕДОТ/ПК/КНТ зумовлює зміни електронних параметрів нанокристалів кремнію та зростання провідності гібридної плівки [100]. До того ж, змінюється ефективна діелектрична проникність порошку ПК унаслідок адсорбції водяної пари з більшим значенням діелектричної проникності, $\epsilon = 81$, порівнюючи з кремнієм. Відповідно, підвищення відносної вологості повітря спричиняє помітне збільшення електричної ємності гібридних наноконкомпозитів ПЕДОТ/ПК/КНТ.

Варто зазначити, що швидкість зміни електричних параметрів плівкових сенсорів більша в межах вологості 80–100 %. Такий характер отриманих залежностей за великих концентрацій водяної пари, коли в порах наноконкомпозиту міститься значна кількість конденсованої води, ймовірно, пов'язаний зі зміною механізму адсорбції [247, 248].

За зміни температури середовища змінюються і значення електричного опору та ємності сенсорних елементів. Хоча підвищення температури до 40 оС не змінює характеру одержаних залежностей, проте зменшує чутливість плівок

до концентрації водяної пари, що полягає у зменшенні діапазону змін електричних параметрів композитів.

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 продувки та відкачування водяної пари з експериментальної камери. Аналіз динамічних залежностей чутливих елементів показує, що дещо швидше працюють сенсори на основі ПЕДОТ/ПК/КНТ (рис. 5.27 та 5.28).

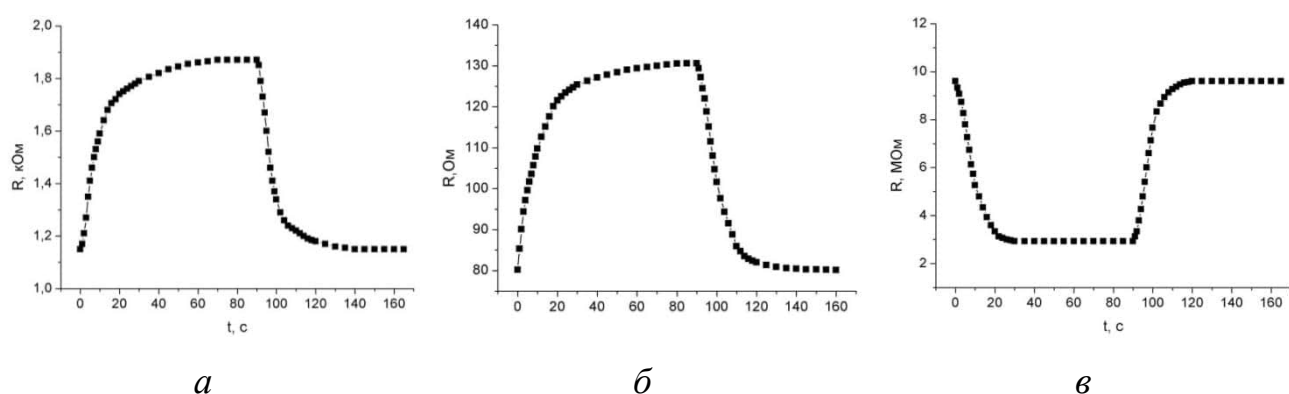


Рисунок 5.27. Відгук електричного опору ПЕДОТ (а), ПЕДОТ/КНТ (б), ПЕДОТ/ПК/КНТ (в) на імпульс відносної вологості повітря

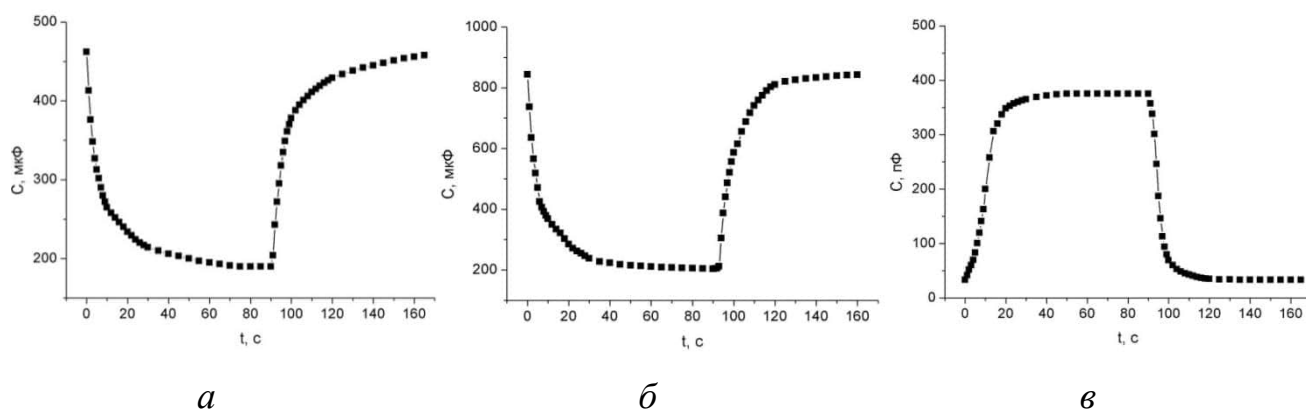


Рисунок 5.28. Відгук електричної ємності ПЕДОТ (а), ПЕДОТ/КНТ (б), ПЕДОТ/ПК/КНТ (в) на імпульс відносної вологості повітря

Порівнюючи з вологочутливими структурами кремнієва підкладка/ПК [100] час відгуку гібридних плівкових сенсорів у 3–5 разів менший, становить близько 30 с і є достатньо швидким для мікроелектронних сенсорів вологості.

Важливим фактором дослідження механізмів зміни фізичних параметрів сенсорних матеріалів при адсорбційно-десорбційних взаємодіях з газовим середовищем є визначення адсорбційної чутливості матеріалу. Для оцінки сенсорних (вологочутливих) властивостей гібридних композитів на основі ПЕДОТ розраховано адсорбційну чутливість за співвідношенням:

$$\gamma_G = \frac{1}{G} \frac{\Delta G}{\Delta p} \quad (5.1),$$

де $\Delta G/G$ – відносна зміна провідності або ємності структури, Δp – зміна відносної вологості повітря. На залежностях розрахованої адсорбційної чутливості до молекул води усіх досліджуваних резистивних сенсорних елементів простежується зростання чутливості при відносній вологості понад 80 % (рис. 5.29), що пов'язано із зміною механізму адсорбції води з мономолекулярного на полімолекулярний, для якого визначальне значення має міжмолекулярна взаємодія в адсорбованій плівці [247, 248].

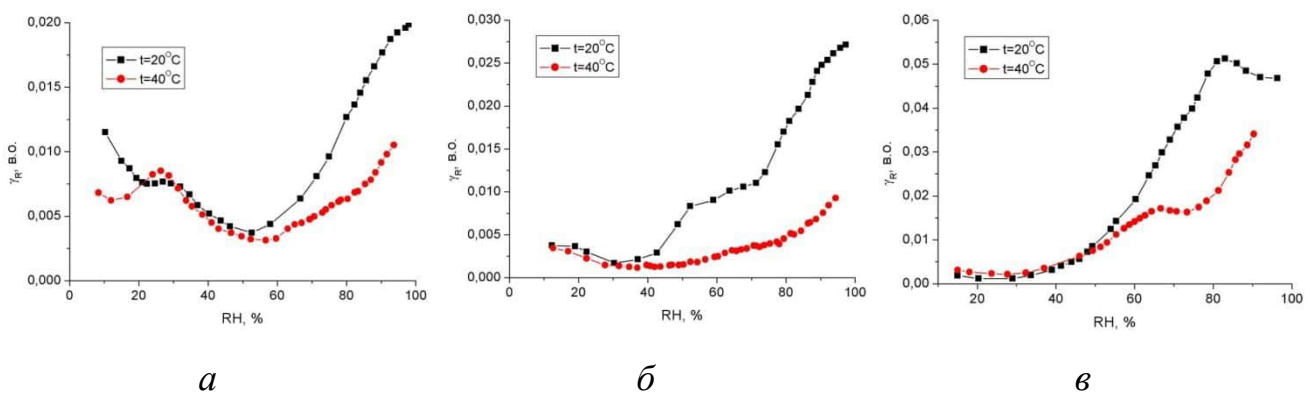


Рисунок 5.29. Залежність адсорбційної чутливості резистивних сенсорних плівок ПЕДОТ (а), ПЕДОТ/КНТ (б), ПЕДОТ/ПК/КНТ (в) від відносної вологості повітря

Аналіз одержаних залежностей виявив, що максимуми адсорбційної чутливості резистивних і ємнісних сенсорних елементів ПЕДОТ/КНТ знаходяться в різних діапазонах відносної вологості (рис. 5.29, 5.30). Цей факт, у разі використання методу вимірювання повного комплексного опору (імпедансу), дозволяє забезпечити високу чутливість сенсорів на основі гібридного композиту ПЕДОТ/КНТ у всьому діапазоні відносної вологості. Варто зазначити, що найбільша адсорбційна чутливість виявлена для композиту ПЕДОТ/ПК/КНТ. Однак, менший електричний опір плівки ПЕДОТ/КНТ може мати перевагу для практичного застосування в сенсорній мікроелектроніці.

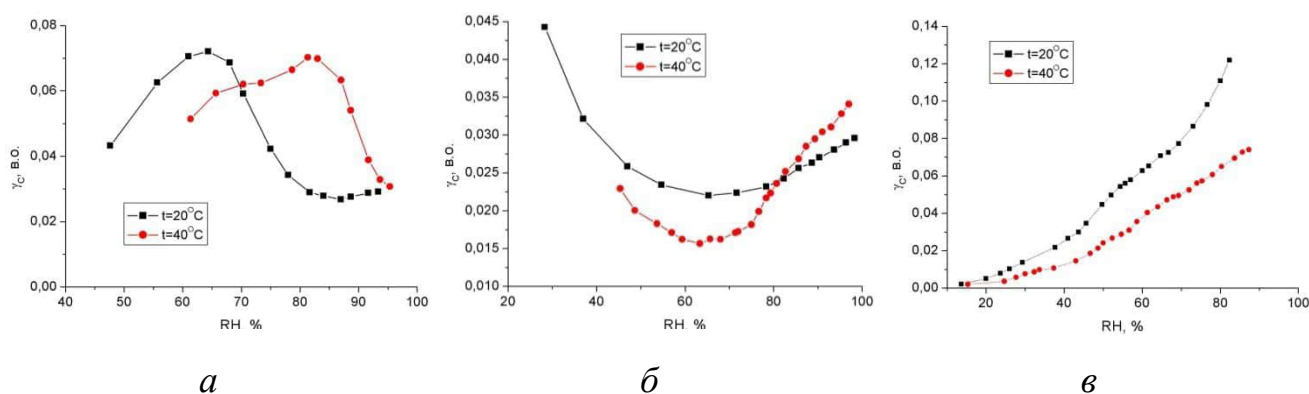


Рисунок 5.30. Залежність адсорбційної чутливості ємнісних сенсорних плівок ПЕДОТ (а), ПЕДОТ/КНТ (б), ПЕДОТ/ПК/КНТ (в) від відносної вологості повітря

Окрім того, встановлено, що адсорбція молекул аміаку впливає на електричні характеристики плівкових сенсорних елементів подібно до адсорбції молекул води (рис. 5.31). Такий ефект визначається подібними адсорбоелектричними ефектами, зумовленими донорними властивостями молекул цих газів. Навіть незначна концентрація аміаку в експериментальній комірці, до 1 %, зумовлює помітну зміну електричних параметрів чутливих елементів, що створює перспективи розробки високочутливих сенсорів аміаку на основі композитних наноматеріалів [246]. Збільшення концентрації NH_3 у вимірювальній камері приводить до зростання опору плівок ПЕДОТ і ПЕДОТ/КНТ та зменшення опору ПЕДОТ/ПК/КНТ.

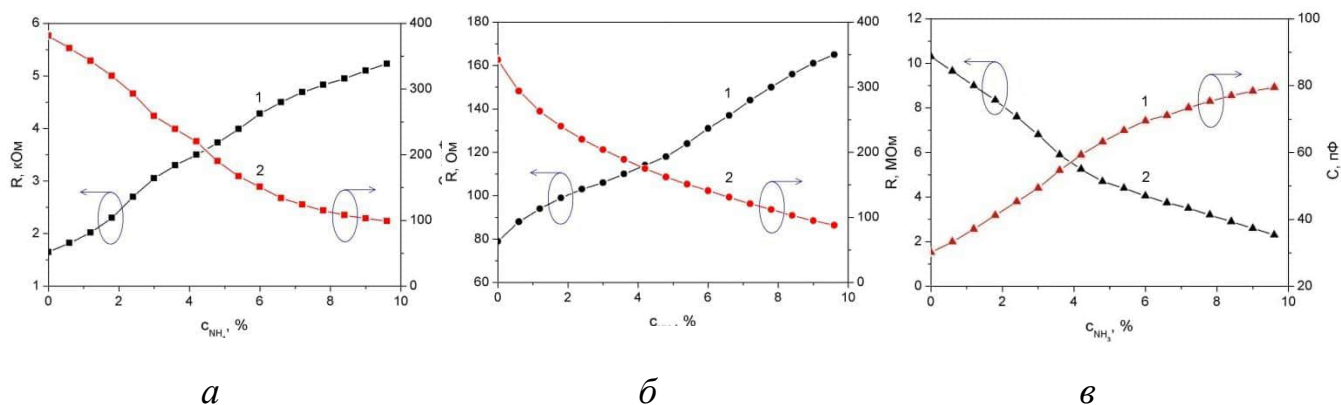


Рисунок 5.31. Залежність електричного опору (1) та ємності (2) ПЕДОТ (а), ПЕДОТ/КНТ (б), ПЕДОТ/ПК/КНТ (в) від концентрації аміаку

Проаналізувавши отримані концентраційної залежності адсорбційної чутливості плівкових сенсорів до молекул аміаку (рис. 5.32) можна підсумувати, що різні за типом чутливого матеріалу сенсорні елементи мають максимум адсорбційної чутливості в різному діапазоні концентрацій аміаку.

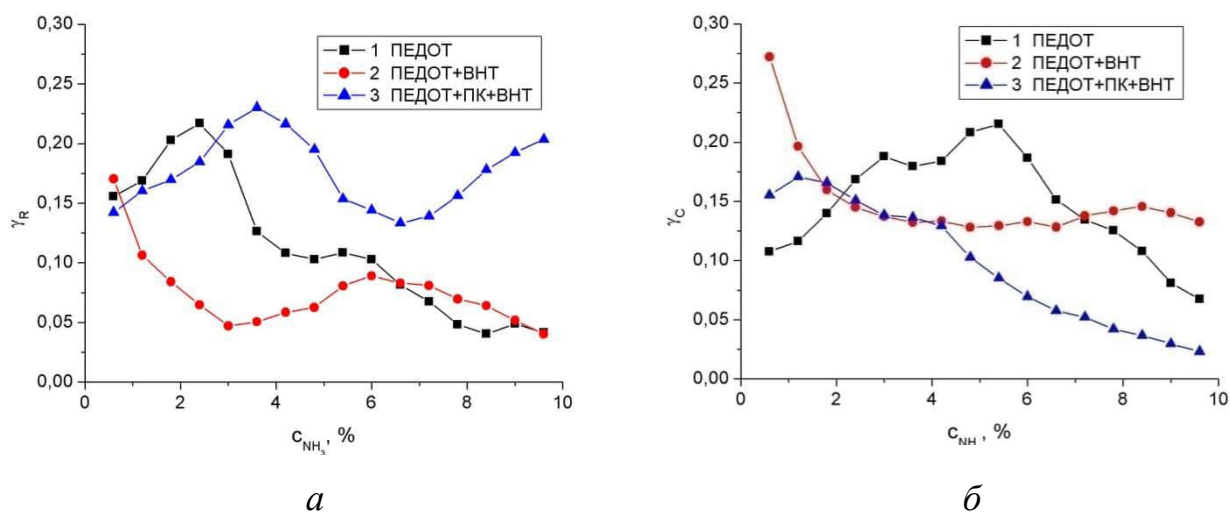


Рисунок 5.32. Залежність адсорбційної чутливості резистивних (а) та ємнісних (б) сенсорних елементів на основі ПЕДОТ (1), ПЕДОТ/КНТ (2), ПЕДОТ/ПК/КНТ (3) від концентрації аміаку

До того ж, чутливість досліджених сенсорних елементів на основі ПЕДОТ до молекул NH_3 у 2–4 рази більша, порівнюючи з чутливістю до водяної пари. Варто зазначити, що чутливі плівки було майже повністю

відновлюють початкові значення електричних параметрів після продувки та відкачування з камери аміаку у випадку, коли концентрація молекул NH_3 не перевищує 10 %, що створює перспективи для розробки високочутливих газових сенсорів на основі досліджуваних композитних наноматеріалів.

Підсумки:

1. Досліджено сенсорні властивості гібридних структур на основі провідних полімерів та неорганічних наночастинок до дії газів різної природи.
2. Виявлено, що пари аміаку суттєво впливають на вигляд та параметри оптичних спектрів тонких плівок ПАН на прозорих поверхнях, отриманих методами електрохімічної та хімічної полімеризації. До того ж, додаткове легування поліаніліну невеликими кількостями карбонових нанотрубок зумовлює суттєву модифікацію кристалічної структури поліаміноарену, що може підвищити чутливість сенсорного матеріалу.
3. Вперше встановлено, що введення 1–4% нанокластерів SiO_2 спричиняє підвищення електропровідності поліаніліну та забезпечує стабілізацію його властивостей до дії вологи, а також чутливість до дії парів хлороводню.
4. Встановлено, що характер оптичних змін в плівках ПоТ залежить від кислотно-основних властивостей газів, що детектуються, і це може бути використаним для селективного визначення основних і кислотних газів у промислових середовищах.
5. Показано, що модифікація полі-3,4-етилендіокситіофену графен оксидом значно покращує (у 10 разів) сенсорні властивості плівок до дії нітроген (IV) оксиду. Доведено, що плівки на основі ПЕДОТ можуть бути використані для селективного визначення ДМФА при застосуванні як чутливі елементи оптичних сенсорів.
6. Створено гнучкі сенсорні елементи на основі плівок полі-3,4-етилендіокситіофену з нанокристаллами поруватого кремнію та карбоновими нанотрубками, показано значні зміни їхніх електричних властивостей під впливом водяної пари та аміаку при кімнатній температурі.

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 $BaZrO_3$ і поліаніліном як електропровідним субстратом. Доведено, що зміна енергетичних характеристик випромінювання $BaZrO_3$ відбувається внаслідок взаємодії нанокристалів з матрицею полістирену.
3. У наносистемах на основі спряжених полімерів, легуваних 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 (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/ C_{60} . Інкorporація КНТ у концентрації близькій до порогу перколяції спричиняє структурне упорядкування полімерних ланцюгів та збільшення провідності нанокомпозитів 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 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 силіційсвими нанокластерами, як чутливих елементів в резистивних та оптичних сенсорних пристроях.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Nynaru V. Short review on conductive polymer composites as functional materials / V. Nynaru, E. Jayamani, M. Srinivasulu, E. C. W. Han, M. K. B. Bakri // *Key Eng. Mater.* – 2019. – Vol. 796. – P. 17–21. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.796.17.
2. Svitkova V. Functional polymers in photoelectrochemical biosensing / V. Svitkova, I. Palchetti // *Bioelectrochemistry.* – 2020. – Vol. 136. – 107590. doi:10.1016/j.bioelechem.2020.107590.
3. Jung J. Interface engineering strategies for fabricating nanocrystal-based organic-inorganic nanocomposites / J. Jung, M. Chang, H. Yoon // *Appl. Sci.* – 2018. – Vol. 8, Iss. 8. – 1376. doi:10.3390/app8081376.
4. Reddy K. R. Organic conjugated polymer-based functional nanohybrids: Synthesis methods, mechanisms and its applications in electrochemical energy storage supercapacitors and solar cells / K. R. Reddy, B. Hemavathi, G. R. Balakrishna, A. V. Raghu, S. Naveen, M. V. Shankar // *Polymer composites with functionalized nanoparticles.* – 2018. – P. 357–379. doi:10.1016/B978-0-12-814064-2.00011-1.
5. Palza H. Electroactive smart polymers for biomedical applications / H. Palza, P. Zapata, C. Angulo-Pineda // *Materials.* – 2019. – Vol. 12, Iss. 2. – 277. doi:10.3390/ma12020277.
6. Arancis R. Polymer grafted inorganic nanoparticles, preparation, properties, and applications: A Review / R. Arancis, N. Joy, P. Aparna, R. Vijayan // *Polym. Rev.* – 2014. – Vol. 54. – P. 268–347.
7. Ahmad H. Graphene oxide incorporated functional materials: A review / H. Ahmad, M. Fan, D. Hui // *Compos. B Eng.* – 2018. – Vol. 145. – P. 270–280.
8. Yu X. The preparation and functional applications of carbon nanomaterial/conjugated polymer composites: Advances and challenges / X. Yu, W. Zhang, P. Zhang, Z. Su // *Biosens. Bioelectron.* – 2017. – Vol. 89, P. 1. – P. 72–84. doi:10.1016/j.bios.2016.01.081.

9. Qu L. Conjugated polymers, fullerene C₆₀, and carbon nanotubes for optoelectronic devices / L. Qu, L. Dai, S. Sun // Introduction to organic electronic and optoelectronic materials and devices: Second edition. – 2016. – P. 251–275. doi: 10.1201/9781315374185.
10. Gaspar H. Recent developments in the optimization of the bulk heterojunction morphology of polymer: Fullerene solar cells / H. Gaspar, F. Figueira, L. Pereira, A. Mendes, J. C. Viana, G. Bernardo // Materials, – 2018. – Vol. 11, Iss. 12. – P. 2560. doi:10.3390/ma11122560.
11. Sahoo N. Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes / N. G. Sahoo, S. Rana, J. W. Cho, L. Li, S. H. Chan // Prog. Polym. Sci. – 2010. – Vol. 35, Iss. 7. – P. 837–867. doi 10.1016/j.progpolymsci.2010.03.002.
12. Bounioux C. Conjugated polymers - carbon nanotubes-based functional materials for organic photovoltaics: A critical review / C. Bounioux, E. A. Katz, R. Yerushalmi – Rozen // Polym. Adv. Technol. – 2012. – Vol. 23, Iss. 8. – P. 1129–1140. doi:10.1002/pat.3054.
13. Liu P. Preparation and characterization of conducting polyaniline/silica nanosheet composites / P. Liu. // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. – 2008. – Vol. 12. – P. 9–13.
14. Ilhan-Ayisigi, E Silica-based organic-inorganic hybrid nanoparticles and nanoconjugates for improved anticancer drug delivery / E. Ilhan-Ayisigi, O. Yesil-Celiktas // Eng. Life Sci. – 2018. – Vol. 18, Iss. 12. – P. 882–892. doi:10.1002/elsc.201800038.
15. Osipov E. V. Silicon photonic structures with embedded polymers for novel sensing methods / E. V. Osipov, I. L. Martynov, D. S. Dovzhenko, P. S. Ananov, G. E. Kotkovskii, A. A. Chistyakov // Opt. Spectrosc. – 2017. – Vol. 122, Iss. 1. – P. 74–78. doi:10.1134/S0030400X17010222.
16. Olenych I. B. Effect of radiation on the electrical and luminescent properties of conjugated polymer-porous silicon composite / I. B. Olenych, O. I. Aksimentyeva, L. S. Monastyrskii, O. S. Dzendzeliuk // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2016. – Vol. 640, Iss. 1. – P. 165–172. doi:10.1080/15421406.2016.1257328.

17. Bonilla A. M. Hybrid polymeric-magnetic nanoparticles in cancer treatments / A. M. Bonilla, P. H. González // *Curr. Pharm. Des.* – 2017. – Vol. 23, Iss. 35. – P. 5392–5402. doi:10.2174/1381612823666170519115601.
18. Shapovalov V. A. Dynamic characteristic of molecular structure of poly-ortho-methoxyaniline with magnetic probes / V. A. Shapovalov, V. V. Shapovalov, M. Rafailovich, S. Piechota, A. Dmitruk, E. Aksimentyeva, A. Mazur // *J. Phys. Chem.* – 2013. – № 117. – P. 7830–7834.
19. Meng L. Hybrid conjugated polymer/magnetic nanoparticle composite nanofibers through cooperative non-covalent interactions // L. Meng, B. W. Watson, Y. Qin // *Nanoscale Advances.* – 2020. – Vol. 2, Iss. 6. – P. 2462–2470. doi:10.1039/d0na00191k.
20. Jena P. Nanoclusters: a bridge across disciplines // P. Jena, A. W. Jr. Castleman – Elsevier, 2010. – 700 p. ISBN 9780444534408.
21. Суздаев И. П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И. П. Суздаев – М. : Ком книга, 2006. – 592 с.
22. Карабасов Ю. С. Новые материалы / Ю. С. Карабасов – М. : МИСИС, 2002. – 736 с.
23. Ayesh A. I. Metal/metal-oxide nanoclusters for gas sensor applications / A. I. Ayesh // *J. Nanomater.* – 2016. – Vol. 2016. – P. 1–17. doi:10.1155/2016/2359019.
24. Aiken J. D. A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis / J. D. Aiken, R. G. Finke // *J. Mol. Catal. Chem.* – 1999. – Vol. 145, Iss. 1-2. – P. 1–44. doi:10.1016/s1381-1169(99)00098-9.
25. Zhang Y. Ultrasmall au nanoclusters for biomedical and biosensing applications: A mini-review / Y. Zhang, C. Zhang, C. Xu, X. Wang, C. Liu, G. I. N. Waterhouse, Y. Wang, H. Yin // *Talanta.* – 2019. – Vol. 200. – P. 432–442. doi:10.1016/j.talanta.2019.03.068.

26. Zhao Z. Developing fluorescent copper nanoclusters: synthesis, properties, and applications / Z. Zhao, Y. Li // *Colloids Surf. B: Biointerfaces*. – 2020. – 111244. doi:10.1016/j.colsurfb.2020.111244.
27. Arancis R. Polymer grafted inorganic nanoparticles, preparation, properties, and applications: A Review / R. Arancis, N. Joy, P. Aparna, R. Vijayan // *Polym. Rev.* – 2014. – Vol. 54. – P. 268–347.
28. Srinivasan D. Electron spin resonance absorption in organic metal polyaniline and its blend with PMMA / D. Srinivasan, T. S. Natarajan, G. Rangarajan, S. V. Bhat, B. Wessling // *Solid State Commun.* – 1999. – Vol. 110. – P. 503–508.
29. Tran H. D. Toward an understanding of the formation of conducting polymer nanofibers / H. D. Tran, Y. Wang, J. M. D'Arcy, R. B. Kaner // *ACS Nano*. – 2008. – № 2. – P. 1841–1848.
30. Wang X. A facile route to ultra-long polyaniline nanowires and the fabrication of photoswitch / X. Wang, M. Shao, G. Shao, Z. Wu, S. Wang // *J. Colloid Interface Sci.* – 2009. – № 332. – P. 74–77. doi:10.1016/j.jcis.2008.12.033.
31. Kumar Ch. *Nanomaterials for medical diagnosis and therapy* / Ch. Kumar – Wiley, 2007. – 757 p. ISBN: 978-3-527-31390-7.
32. Zebli B. Magnetic targeting and cellular uptake of polymer microcapsules simultaneously functionalized with magnetic and luminescent nanocrystals / B. Zebli, A. S. Susha, G. B. Sukhorukov, A. L. Rogach, W. J. Parak // *Langmuir*. – 2005. – Vol. 21. – P. 4262–4265.
33. Netto C. G. Superparamagnetic nanoparticles as versatile carriers and supporting materials for enzymes / C. G. Netto, H. E. Toma, L. H. Andrade // *J. Mol. Catal. Enzym.* – 2013. – Vol. 85–86. – P. 71–92.
34. Abdel Maksoud M. I. A. Advanced materials and technologies for supercapacitors used in energy conversion and storage: A review / M. I. A. Abdel Maksoud, R. A. Fahim, A. E. Shalan, M. Abd Elkodous, S. O. Olojede, A. I. Osman, C. Farrel, A. Al-Muhtaseb, A.S. Awed, A. H. Ashour, D. W. Rooney // *Environ. Chem. Lett.* – 2020. – doi:10.1007/s10311-020-01075-w.

35. Zhou M. Redox-active $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ -doped conducting polymers with greatly enhanced capacity as cathode materials for li-ion batteries / M. Zhou, J. Qian, X. Ai, H. Yang // *Adv. Mater.* – 2011. – Vol. 23, Iss. 42. – P. 4913–4917. doi:10.1002/adma.201102867.
36. Tiberto P. Magnetic properties of jet-printer inks containing dispersed magnetite nanoparticles / P. Tiberto, G. Barrera, F. Celegato, M. Coisson, A. Chiolerio, P. Martino, P. Pandolfi, P. Allia // *Eur. Phys. J. B.* – 2013. – Vol. 86, № 4. 173. – doi: 10.1140/epjb/e2013-30983-8.
37. Jacobo S. E. Influence of the preparation procedure on the properties of polyaniline based magnetic composites / S. E. Jacobo, J. C. Apesteguy, R. L. Anton, N. N. Schegoleva, G. V. Kurlyandskaya // *Eur. Polym. J.* – 2007. – Vol. 43. – P. 1333–1346.
38. Xia Y. Solution-processed highly superparamagnetic and conductive PEDOT:PSS/ Fe_3O_4 nanocomposite films with high transparency and high mechanical flexibility / Y. Xia, J. Fang, P. Li, B. Zhang, H. Yao, J. Chen, J. Ding, J. Ouyang // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2017. – Vol. 9, Iss. 22. – P. 19001–19010. doi:10.1021/acsami.7b02443.
39. Vasyukov V. N. Investigation of structure of Fe^{3+} magnetic center in polyparaphenylene / V. N. Vasyukov, V. A. Shapovalov, V. P. Dyakonov, A. F. Dmitruk, E. I. Aksimentjeva, H. Szymczak, S. Piechota // *Int. J. Quantum Chem.* – 2002. – Vol. 88. – P. 425–529.
40. Sichel E. K. Magnetic phase transition, aggregate formation, and electrical conductivity in FeCl_3 -doped polyacetylene // E. K. Sichel, M. F. Rubner, J. Jr. Georger, G. C. Papaefthymiou, S. Ofer, R. B. Frankel // *Phys. Rev. B.* – 1983. – Vol. 28, № 11. – P. 6588–6590.
41. Pron A. Mössbauer spectroscopy studies of selected conducting polypyrroles / A. Pron, Z. Kucharski, C. Budrowski, M. Zagórska, S. Kirchene, J. Suwalski, G. Dehe, S. Lefrant // *J. Chem. Phys.* – 1985. – Vol. 83. – P. 5923–5927.
42. Genoud F. Lewis acid doped polyaniline. Part II: Spectroscopic studies of emeraldine base and emeraldine hydrochloride complexation with FeCl_3 /

- F. Genoud, I. Kulszewicz-Bajer, A. Bedel, J. L. Oddou, C. Jeandey, A. Pron // Chem. Mater. – 2000. – Vol. 12, № 3. – P. 744–749.
43. Аксіментьєва О. І. Електрохімічні методи синтезу та провідність спряжених полімерів / О. І. Аксіментьєва – Л. : Світ, 1998. – 153 с.
44. Аксіментьєва Е. И. Магнитные свойства допированного полианилина / Е. И. Аксіментьєва, М. Баран, В. П. Дьяконов, С. Пехота, Р. Шимчак // Физика твердого тела. – 1996. – Т. 38, № 7. – С. 2277–2285.
45. Aksimentyeva O. I. Effect of aminonaphthalene sulfonic acid nature on the structure and physical properties of their copolymers with aniline / O. I. Aksimentyeva, V. P. Dyakonov // Functional polymer blends and nanocomposites. A practical engineering approach. – Toronto-New Jersey : Apple Academic Press Ink.: Taylor&Francis Croup, 2014. – P. 217–231.
46. Vasyukov V. N. Temperature-induced change in the ESR spectrum of the Fe³⁺ ion in polyaniline / V. N. Vasyukov, V. P. Dyakonov, V. A. Shapovalov, E. I. Aksimentyeva, H. Szymczak, S. Piehota // Low Temp. Phys. – 2000. – Vol. 26, № 4. – P. 265–269.
47. Dyakonov V. P. Low-temperature magnetic behavior of the organic-based magnet Na[FeO₆(C₁₀H₆N)₃] / V. P. Dyakonov, E. Zubov, E. Aksimentyeva, K. Dyakonov, S. Piehota, H. Szymczak // Low Temp. Phys. – 2014. – Vol. 40, № 7. – P. 835–841.
48. Ansari S. Recent configurations and progressive uses of magnetic molecularly imprinted polymers for drug analysis / S. Ansari, M. Karimi // Talanta. – 2017. – Vol. 167. – P. 470–485. doi:10.1016/j.talanta.2017.02.049.
49. Turcu R. Comparative study of hybrid nanostructures of polymer-magnetic nanoparticles / R. Turcu, A. Nan, I. Craciunescu, J. Liebsher, O. Pana, D. Bica, L. Vekas, C. Mijangos // J. Optoelectron. Adv. Mater. – 2008. – Vol. 10, Iss. 9. – P. 2237–2243.
50. Geng R. Magnetically tunable organic semiconductors with superparamagnetic nanoparticles / R. Geng, H. M. Luong, M. T. Pham, R. Das, K. Stojak Repa, J. Robles-Garcia, T. A. Duong, H. T. Pham, T. H. Au, N. D. Lai, G. K. Larsen,

- M.-H. Phan, T. D. Nguyen // *Mater. Horiz.* – 2019. – Vol. 6, Iss. 9. – P. 1913–1922. doi:10.1039/c9mh00265k.
51. Opainych I. Structure and thermodeformation properties of polymer-magnetite hybrid composites / I. Opainych, O. I. Aksimentyeva, V. Dyakonov, S. Piechota, J. Ułański, P. Y. Demchenko, A. Ukrainets // *Mater. Sci.* – 2012. – Vol. 48, № 1. – P. 95–100.
52. Ates M. Carbon nanotube-based nanocomposites and their applications / M. Ates, A. A. Eker, B. Eker // *J. Adhes. Sci. Technol.* – 2017. – Vol. 31, Iss. 18. – P. 1977–1997. doi:10.1080/01694243.2017.1295625.
53. Pathak H. Organic thin film transistor based graphene drooped sensors / H. Pathak, B. Kumar // *IoT-SIU.* – 2018. – P. 1–4. doi: 10.1109/IoT-SIU.2018.8519849.
54. Meng D. The preparation and functional applications of carbon nanomaterial/conjugated polymer composites / D. Meng, J. Fan, J. Ma, S. Du, J. Geng // *Compos. Commun.* – 2019. – Vol. 12. – P. 64–73. doi: 10.1016/j.coco.2018.12.009.
55. Fadlalla M. I. Emerging energy and environmental application of graphene and their composites: A review / M. I. Fadlalla, P. S. Kumar, V. Selvam, S. G. Babu // *J. Mater. Sci.* – 2020. – Vol. 55, Iss. 17. – P. 7156–7183. doi:10.1007/s10853-020-04474-0.
56. Rowley-Neale S. J. An overview of recent applications of reduced graphene oxide as a basis of electroanalytical sensing platforms / S. J. Rowley-Neale, E. P. Randviir, A. A. Dena, C. E. Banks // *Appl. Mater. Today.* – 2018. – Vol. 10. – P. 218–226.
57. Hernández J. J. Influence of preparation procedure on the conductivity and transparency of SWCNT-polymer nanocomposites / J. J. Hernández, M. C. García-Gutiérrez, A. Nogales // *Compos. Sci. Technol.* – 2009. – Vol. 69. – Iss. 11–12. – P. 1867–1872.
58. Lu X. Polypyrrole/carbon nanotube nanocomposite enhanced the electrochemical capacitance of flexible graphene film for supercapacitors / H. Dou, C. Yuan,

- S. Yang, L. Hao, F. Zhang, L. Shen, L. Zhang, X. Zhang // *J. Power Sources*. – 2012. – Vol. 197. – P. 319–324. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.08.112.
59. Dinesh B. The facile and simple synthesis of poly(3,4ethylenedioxythiophene) anchored reduced graphene oxide nanocomposite for biochemical analysis / B. Dinesh, A. T. E. Vilian, C. H. Kwak, Y. S. Huh, R. Saraswathi, Y.-K. Han, // *Anal. Chim. Acta*. – 2019. – Vol. 1077. – P. 150–159. doi: 10.1016/j.aca.2019.05.053.
60. Kroto H. W. C60: Buckminsterfullerene / H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley // *Nature*. – 1985. – Vol. 318. – P. 162–163. doi:10.1038/318162a0.
61. Dinadayalane T. C. Fundamental structural, electronic, and chemical properties of carbon nanostructures: graphene, fullerenes, carbon nanotubes, and their derivatives / T. C. Dinadayalane, J. Leszczynski // *Handbook of computational chemistry*. – Springer, 2017. – P. 1175–1258. doi:10.1007/978-3-319-27282-5_22 .
62. Dresselhaus M. S. Science of fullerenes and carbon nanotubes / M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund // Academic Press., N. Y. – 1996. – 965 p.
63. Popov A. A. Structures and stability of fullerenes, metallofullerenes, and their derivatives / A. A. Popov // *Handbook of computational chemistry*. – Springer, 2012. – P. 667–721. doi:10.1007/978-94-007-0711-5_19.
64. Kausar A. Advances in polymer/fullerene nanocomposite: A review on essential features and applications / A. Kausar // *Polymer-plastics technology and engineering*. – 2016. – Vol. 56, Iss. 6. – P. 594–605. doi:10.1080/03602559.2016.1233278.
65. Araki H. Superconductivity in conducting polymer/fullerene composite doped by alkali metal / H. Araki, A. A. Zakhidov, E. Saiki, N. Yamasaki, K. Yakushi // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1995. – Vol. 34. – P. L1041–L1044.
66. Gaspar H. Recent developments in the optimization of the bulk heterojunction morphology of polymer: Fullerene solar cells / H. Gaspar, F. Figueira, L. Pereira,

- A. Mendes, J. C. Viana, G. Bernardo // *Materials*. – 2018. – Vol. 11, Iss. 12. – 2560. doi:10.3390/ma11122560.
67. Khlyabich, P. P. Optimization and simplification of polymer-fullerene solar cells through polymer and active layer design / P. P. Khlyabich, B. Burkhart, A. E. Rudenko, B. C. Thompson // *Polymer*. – 2013. – Vol. 54, Iss. 20. – P. 5267–5298. doi:10.1016/j.polymer.2013.07.053.
68. Qu L. Conjugated polymers, fullerene C60, and carbon nanotubes for optoelectronic devices / L. Qu, L. Dai, S. Sun // *Introduction to organic electronic and optoelectronic materials and devices: Second edition*. – 2016. – P. 251–275. doi: 10.1201/9781315374185.
69. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon / S. Iijima // *Nature*. – 1991. – Vol. 354. – P. 56–58. doi:10.1038/354056a0.
70. Aqel A. Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterization / A. Aqel, K. M. M. A. El-Nour, R. A. A. Ammar, A. Al-Warthan // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2012. – Vol. 5, Iss. 1. – P. 1–23. doi:10.1016/j.arabjc.2010.08.022.
71. Li C. Fabrication of conjugated polymer/carbon nanotube composite materials for capacitors / C. Li, X. Cheng, L. Wu // *Mater. Res. Express*. – 2019. – Vol. 6, Iss. 3. doi:10.1088/2053-1591/aaf43c.
72. Kim C. M. Preparation of carbon nanotube-wrapped porous microparticles using a microfluidic device / C. M. Kim, A. Ullah, K. G. Kim, K. S. Yeol, K. G. Man // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2016. – Vol. 16. – P. 12003–12008.
73. Sankaran S. Recent advances in electromagnetic interference shielding properties of metal and carbon filler reinforced flexible polymer composites: A review / S. Sankaran, K. Deshmukh, M. B. Ahamed, S.K. K. Pasha // *Compos. A*. – 2018. doi: 10.1016/j.compositesa. 2018.08.006.
74. Kurys Ya.I. Structure and electrochemical properties of multilayer graphene prepared by electrochemical exfoliation of graphite in presence of benzoate ions / Ya. I. Kurys, O. O. Ustavytska, V. G. Koshechko, V. D. Pokhodenko // *RSC Adv*. – 2016. – V. 6. – N. 42. – P. 36050–36057.

75. Singh K. Polymer-graphene nanocomposites: preparation, characterization, properties, and applications / K. Singh, A. Ohlan, S. K. Dhaw // *Nanocomposites – new trends and developments*. – InTech, 2012. doi:10.5772/50408.
76. Novoselov K. S. Electric field effect in atomically thin carbon films / K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov // *Science*. – 2004. – Vol. 306. – P. 666–669.
77. Kumar R. Chemically functionalized graphene oxide thin films for selective ammonia gas sensing / R. Kumar, R. Singh, A. Kumar, R. Kashyap, D. Kumar, M. Kumar // *Mater. Res. Express*. – 2020. – Vol. 7, Iss. 1. – 015612. doi:10.1088/2053-1591/ab66f1.
78. Lv C. Recent advances in graphene-based humidity sensors / C. Lv, C. Hu, J. Luo, S. Liu, Y. Qiao, Z. Zhang, J. Song, Y. Shi, J. Cai, A. Watanabe // *Nanomaterials*. – 2019. – Vol. 9, Iss. 3. doi:10.3390/nano9030422.
79. Nandanapalli K. R. Functionalization of graphene layers and advancements in device applications / K. R. Nandanapalli, D. Mudusu, S. Lee // *Carbon*. – 2019. – Vol. 152. – P. 954–985. doi:10.1016/j.carbon.2019.06.081.
80. Kim J. Two dimensional soft material: new faces of graphene oxide // J. Kim, L. J. Cote, J. Huang // *Acc. Chem. Res*. – 2012. – Vol. 45, Iss. 8. – P. 1356–1364. doi:10.1021/ar300047s.
81. Гаврилюк Н. А. Оксид графену: одержання, властивості, застосування / Н. А. Гаврилюк, О. М. Шевчук, Г. П. Приходько та ін. // *Хімія, фізика та технологія поверхні* – 2015 – Т. 6, № 4. – С. 413–448. doi:10.15407/hftp06.04.413.
82. Huang X. Physical properties and device applications of graphene oxide / X. Huang, L. Liu, S. Zhou, J. Zhao // *Front. Phys*. – 2020. – Vol. 15, Iss. 3. doi:10.1007/s11467-019-0937-9.
83. Dunst K. J. Graphene oxide, reduced graphene oxide and composite thin films NO₂ sensing properties / K. J. Dunst, B. Scheibe, G. Nowaczyk, S. Jurga, P. Jasiński // *Meas. Sci. Technol*. – 2017. – Vol. 28, Iss. 5. – 054005.

84. Li D. Electrodeposited poly(3,4-ethylenedioxythiophene) doped with graphene oxide for the simultaneous voltammetric determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid / D. Li, M. Liu, Y. Zhan, Q. Su, Y. Zhang, D. Zhang // *Microchim. Acta.* – 2020. – Vol. 187, Iss. 1. – P. 94. doi: 10.1007/s00604-019-4083-4.
85. Georgakilas V. Functionalization of graphene: covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications / V. Georgakilas, M. Otyepka, A. B. Bourlinos // *Chem. Rev.* – 2012. – Vol. 112. – P. 6156–6214.
86. Botas C. Optimization of the size and yield of graphene oxide sheets in the exfoliation step / C. Botas, A. M. Pe´rez-Mas, P. A´lvarez et al. // *Carbon.* – 2013 – Vol. 63 – P. 576–578.
87. Pei S. The reduction of graphene oxide / S. Pei, H.-M. Cheng // *Carbon.* – 2012. – Vol. 50, Iss. 9. – P. 3210–3228. doi:10.1016/j.carbon.2011.11.010.
88. Ortega-Amaya R. Green routes for graphene oxide reduction and self-assembled graphene oxide micro- and nanostructures production / R. Ortega-Amaya, Y. Matsumoto, E. D´ıaz-Torres, C. D. Gutierrez-Lazos, M. A. P´erez-Guzm´an, M. Ortega-L´opez // *Graphene materials – structure, properties and modifications.* – InTech, 2017. doi:10.5772/67403.
89. Dunlop M. J. Nanocomposites based on graphene analogous materials and conducting polymers: A review / M. J. Dunlop, R. Bissessur // *J. Mater. Sci.* – 2020. – Vol. 55, Iss. 16. – P. 6721–6753. doi:10.1007/s10853-020-04479-9.
90. Mohan V. B. Graphene-based materials and their composites: A review on production, applications and product limitations / V. B. Mohan, K. Lau, D. Hui, D. Bhattacharyya // *Compos. B Eng.* – 2018. – Vol. 142. – P. 200–205.
91. Zenga X. Functionality of reduced graphene oxide flakes at the growth of conducting zone in polyaniline-graphene composite films / X. Zenga, K. J. Aokib, J. Chen // *Electrochim. Acta* – 2017. – Vol. 228. – P. 125–130.
92. Silva M Graphene-polymer nanocomposites for biomedical applications / S. M. Silva, N. M. Alves, M. C. Paiva // *Polym. Adv. Technol.* – 2017. – Vol. 29, Iss. 2. – P. 687–700.

93. Hatamie S. Photoluminescence and electrochemical investigation of curcumin-reduced graphene oxide sheets / S. Hatamie, M. M. Ahadian, A. Irajizad, O. Akhavan, E. Jokar // *J. Iran. Chem. Soc.* – 2018. – Vol. 15, № 2. – P. 351–364.
94. Chakrabarti M. H. Progress in the electrochemical modification of graphene-based materials and their applications / M. H. Chakrabarti, C. T. J. Low, N. P. Brandon // *Electrochim Acta.* – 2013. – Vol. 107. – P. 425–440.
95. Ly C. T. Electrodeposition of PEDOT-rGO film in aqueous solution for detection of acetaminophen in traditional medicaments/ C. T. Ly, C. T. Phan, C. N. Vu, H. S. Le, T. T. Nguyen, D. L. Tran, L. A. Le, T. T. Vu // *Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotechnol.* – 2019. – Vol. 10. – 015013. – 8 pp.
96. Kumar P. Functionalized nano-porous silicon surfaces for energy storage application / P. Kumar // *Green Energy Technol.* – 2020. – P. 377–393. doi:10.1007/978-3-030-33774-2_16.
97. Bisi O. Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics / O. Bisi, S. Ossicini, L. Pavesi // *Surf. Sci. Rep.* – 2000. – Vol. 38. – P. 1–126. doi:10.1016/s0167-5729(99)00012-6.
98. Canham L. Porous silicon application survey / L. Canham // *Handbook of porous silicon: Second edition.* – 2018. – P. 1089–1097. doi:10.1007/978-3-319-71381-6_74.
99. Belorus A. O. Investigation optical properties and functional surface characteristics of nanoparticles based on porous silicon for applications in biomedicine / A. O. Belorus, A. I. Pastukhov, A. S. Lenshin, P. V. Seredin, Y. M. Spivak, V. A. Moshnikov // *J. Phys. Conf. Ser.* – 2018. – Vol. 1124, Iss. 3. doi:10.1088/1742-6596/1124/3/031011.
100. Olenych I. B. Humidity sensitive structures on the basis of porous silicon / I. B. Olenych, L. S. Monastyrskii, O. I. Aksimentyeva, B. S. Sokolovskii // *Ukr. J. Phys.* – 2011. – Vol. 56. – P. 1198–1202.
101. Bratkowski A. Novel gas sensor based on porous silicon measured by photovoltage, photoluminescence and admittance spectroscopy / A. Bratkowski,

- A. Korcala, Z. Lukasiak, P. Borowski, W. Bała // *Opto-Electronics Review*. – 2005. – Vol. 13, № 1. – P. 35–38.
102. Octavio Estevez J. Porous silicon photonic crystals / J. Octavio Estevez, V. Agarwal // *Handbook of porous silicon: Second edition*. – 2018. – P. 1201–1210. doi:10.1007/978-3-319-71381-6_82.
103. Chiesa M. Reversible insulator-to-metal transition in p⁺-type mesoporous silicon induced by the adsorption of ammonia / M. Chiesa, G. Amato, L. Boarino, E. Garrone, F. Geobaldo, E. Giamello // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2003. – Vol. 42, № 41. – P. 5032–5035.
104. Воронцов А. С. Модификация свойств пористого кремния при адсорбции молекул йода / А. С. Воронцов, Л. А. Осминкина, А. Е. Ткаченко Е. А. Константинова, В. Г. Еленский, В. Ю. Тимошенко, П. К. Кашкаров // *ФТП*. – 2007. – Т. 41, № 8. – С. 972–976.
105. Amran T. S. Optical absorption and photoluminescence studies of gold nanoparticles deposited on porous silicon / T. S. Amran, M. R. Hashim, N. K. Al-Obaidi, H. Yazid, R. Adnan // *Nanoscale Res. Lett.* – 2013. – Vol. 8. – P. 35–40.
106. Королев Ф. А. Импеданс и магнитооптические свойства нанокompозитов пористый кремний-кобальт / Ф. А. Королев, Е. А. Ганьшина, Г. Б. Демидович, С. Н. Козлов // *ФТТ*. – 2007. – Т. 49. – С. 504–507.
107. Aksimentyeva O. I. Electronic processes in conducting polymer-porous silicon interface / O. I. Aksimentyeva, L. S. Monastyrskiy, V. P. Savchyn, O. Y. Stakhira, Ya. I. Vertsymakha, B. R. Tsizh // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2007. – Vol. 467. – P. 73–83.
108. Nguyen T. P. Electrical and optical properties of conducting polymer/porous silicon structures / T. P. Nguyen, P. Le Rendu, V. H. Tran // *J. Porous Mater.* – 2000. – Vol. 7. – P. 393–396. doi:10.1023/A:1009651408083.
109. Svrcek V. Hybrid optoelectronic and photovoltaic materials based on silicon nanocrystals and conjugated polymers / V. Svrcek, eds.: O. Sergiyenko // *Optoelectronic devices and properties*. – InTech, 2011. – P. 197–214. – ISBN: 978-953-307-204-3.

110. Dian J. Electrochemical fabrication and characterization of porous silicon/polypyrrole composites and chemical sensing of organic vapors / J. Dian, M. Konecny, G. Broncova, M. Krondak, I. Matolinova // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2013. – Vol. 8. – P. 1559–1572.
111. Wang L. Bioconjugated silica nanoparticles: development and applications / W. Zhao, W. Tan // *Nano. Res.* – 2008. – Vol. 1. – P. 99–115. doi:10.1007/s12274-008-8018-3.
112. Ma Q. Silica nanobead-based sensors for analytical and bioanalytical applications / Q. Ma, Y. Li, X. Su // *Trends in Analytical Chemistry.* – 2015. – Vol. 74. – P. 130–145.
113. Bapat G. Silica nanoparticle based techniques for extraction, detection, and degradation of pesticides / G. Bapat, C. Labade, A. Chaudhari, S. Zinjarde // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2016. – doi: 10.1016/j.cis.2016.06.001.
114. Філоненко О. В. Структура та властивості нанокластерів кремнезему (Огляд) / О. В. Філоненко, В. В. Лобанов // *ФХТТ.* – 2010. – Т. 11, № 1. – С. 138–149.
115. Liberman A. Synthesis and surface functionalization of silica nanoparticles for nanomedicine / A. Liberman, N. Mendez, W. C. Trogler, A. C. Kummel // *Surf. Sci. Rep.* – 2014. – Vol. 69. – P. 132–158. – doi: 10.1016/j.surfrep.2014.07.001.
116. Murugadoss S. Toxicology of silica nanoparticles: an update / S. Murugadoss, D. Lison, L. Godderis, et al. // *Arch. Toxicol.* – 2017. – Vol. 91. – P. 2967–3010. – doi: 10.1007/s00204-017-1993-y.
117. Liu P. Preparation and characterization of conducting polyaniline/silica nanosheet composites / P. Liu // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* – 2008. – Vol. 12. – P. 9–13.
118. Meer S. Attributes of polymer and silica nanoparticle composites: a review / S. Meer, A. Kausar, T. Iqbal // *Polym. Plast. Technol. Eng.* – 2015. – Vol. 55, Iss. 8. – P. 826–861. doi:10.1080/03602559.2015.1103267.

119. Li X. Surface modification of nano-SiO₂ particles using polyaniline / X. Li, G. Wang, X. Lib // *Surf. Coat. Technol.* – 2005. – Vol. 197. – P. 56–60. doi:10.1016/j.surfcoat.2004.11.021.
120. Старокадомський Д. Л. Дисперсність кремнезема і модифікування його поверхності як фактори посилення епоксиполімерного композита / Д. Л. Старокадомський, С. В. Головань, І. Г. Телегеев, А. А. Ткаченко, Б. Г. Мисчанчук // *Полимер. журн.* – 2011. – Т. 33, № 2. – С. 140–148.
121. Bundgaard E. Low band gap polymers for organic photovoltaics / E. Bundgaard, F. C. Krebs // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* – 2007. – Vol. 91. – P. 954–985.
122. Heeger A. J. Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials / A. J. Heeger // *Synth. Met.* – 2001. – Vol. 125. – P. 23–42.
123. MacDiarmid A. “Synthetic metals”: a novel role for organic polymers/ A. MacDiarmid // *Curr. Appl. Phys.* – 2001. – Vol. 1. – P. 269–79.
124. Skotheim T. A. Handbook of Conducting Polymers / T. A. Skotheim, J. Reynolds. – CRC Press : New York, 1997. – P. 343–351.
125. Yang D. Nanocomposite films for gas sensing, advances in nanocomposites – synthesis, characterization and industrial application / D. Yang; ed. B. Reddy. – InTech, 2011. – ISBN: 978-953-307-165-7. – doi: 10.5772/13887.
126. Pasha A. Fabrication of gas sensor device using poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)-doped reduced graphene oxide organic thin films for detection of ammonia gas at room temperature / A. Pasha, S. Khasim, F. A. Khan, N. Dhananjaya // *Iran. Polym. J.* – 2019. – Vol. 28. – P. 183–192.
127. Dunst K. J. Graphene oxide, reduced graphene oxide and composite thin films NO₂ sensing properties / K. J. Dunst, B. Scheibe, G. Nowaczyk, S. Jurga, P. Jasiński // *Meas. Sci. Technol.* – 2017. – Vol. 28, Iss. 5. – 054005.
128. Aarya S. Recent advances in materials, parameters, performance and technology in ammonia sensors: A Review / S. Aarya, Y. Kumar, R. K. Chahota // *J. Inorg. Organomet. Polym. Mat.* – 2019. – doi:10.1007/s10904-019-01208-x.

129. Kunzo P. Nanocomposites of polyaniline and titania nano-particles for gas sensors / P. Kunzo, P. Lobotka, E. Kovacova, et al. // *Phys. Status Solidi*. – 2013. – Vol. 210, Iss. 11. – P. 2341–2347.
130. Alizadeha T. Graphene/graphite/molecularly imprinted polymer nanocomposite as the highly selective gas sensor for nitrobenzene vapor recognition / T. Alizadeha, L. Hamedsoltania // *J. Env. Chem. Eng.* – 2014. – Vol. 2, Iss. 3. – P.1514–1526.
131. Parmar M. PANI and Graphene/PANI nanocomposite films – comparative toluene gas sensing behavior / M. Parmar, C.Balamurugan, D.-W. Lee // *Sensors (Basel)*. – 2013. – Vol. 13(12). – P. 16611–16624.
132. Tiwari A. Graphene and its nanocomposites for gas sensing applications / A. Tiwari, M. M. Demir, P. Saini, et al. // *Advanced sensor and detection materials*. – 2014. – doi: 10.1002/9781118774038.
133. Borghesi A Characterization of porous silicon inhomogeneities by high spatial resolution infrared spectroscopy / A. Borghesi, A. Sassella, B. Pivac, L. Pavesi // *Sol. St. Commun.* – 1993. – Vol. 87. – P. 1–4.
134. 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. Lucheckko, L. I. Yarytska // *Nanoscale Res. Lett.* – 2016. – Vol. 11, № 1. – doi: 10.1186/s11671-016-1264-5.
135. 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.
136. Cavalcante L. S. Intense blue and green photoluminescence emissions at room temperature in barium zirconate powders / L. S.Cavalcante, J. C. Sczancoski, J. W. M. Espinosa, V. R. Mastelaro, A. Michalowicz, F. S. De Vicente, M. S. Li, J. A. Varela, E. Longo // *J. Alloys Compd.* – 2009. – Vol. 471. – P. 253–258.
137. Borysenko M. V. Effect of chemical modification of silica surface with metal oxides on the thermal properties of adsorbed polydimethylsiloxane /

- M. V. Borysenko, V. M. Bogatyrov, A. G. Dyachenko, V. A. Pokrovskiy // Поверхность. – 2002. – Вип. 7–8. – С. 11–18.
138. Aksimentyeva O. I. Electrochemical polymerization of fullerene in organic solvents / O. I. Aksimentyeva, O. M. Vovk, Y. G. Kravchenko, N. Bodnaryuk-lupshak // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2001. – Vol. 361, Iss. 1. – P. 275–280. doi:10.1080/10587250108025750.
139. Youn S. C. Effect of the exposure time of hydrazine vapor on the reduction of graphene oxide films / S. C. Youn, J. Geng, B. S. Son, S. B. Yang, D. W. Kim, H. M. Cho, H. Jung // J. Nanosci. Nanotechnol. – 2011. – Vol. 11, Iss. 7. – P. 5959–5964. doi:10.1166/jnn.2011.4442.
140. 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. № u 2017 07820 від 25.07.2017; заявл. 25.07.2017; опубл. 12.03.2018, Бюл. №5.
141. Monastyrskii L. Transmission infrared spectra of low dimension hybrid composites on a porous silicon base / L. Monastyrskii, O. Aksimentyeva, I. Olenych, L. Yarytska // Visnyk Lviv Univ. Ser. Physics. – 2009. – Is. 44. – P. 271–276.
142. Kohlman R. S. Conducting polymers: electrical conductivity / R. S. Kohlman, J. Joo, A. J. Epstein // Physical properties of polymers handbook. Mark, J.E. ed.; Amer. Inst. Phys. Woodbury: New-York, 1996.
143. 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 // Computational and Experimental Analysis of Functional Materials. – Toronto: Apple Academic Press, 2017. – P. 473–496. – ISBN: 978-1-771883-42-9.

144. Cherpak V. Vacuum-deposited poly(o-methoxyaniline) thin films: structure and electronic properties / V. Cherpak, P. Stakhira, Z. Hotra, B. Tsizh, O. Aksimentyeva, D. Volyniuk // *J. Non Cryst. Solids.* – 2008. – Vol. 354. – P. 4273–4277.
145. Fonseca L. H. M. Structural, magnetic, and electrochemical properties of poly(o-anisidine)/maghemite thin films / L. H. M. Fonseca, A. W. Rinaldi, A. F. Rubira, L. F. Cótica, S. N. de Medeiros, Jr. A. Paesano, I. A. Santos, E. M. Giroto // *Mater. Chem. Phys.* – 2006. – Vol. 97. – P. 252–255.
146. Stewart K. M. E. Evaluation of doped and undoped poly (o-anisidine) as sensing materials for a sensor array for volatile organic compounds / K. M. E. Stewart, A. J. Scott, A. Penlidis // *Polym. Adv. Technol.* – 2020. – Vol. 31, Iss. 7. – P. 1474–1483. doi:10.1002/pat.4877.
147. Aksimentyeva O. Conjugated polyaminoarenes as an electrochromic layer for non-emissive displays / O. Aksimentyeva, O. Konopelnik, V. Cherpak, P. Stakhira, A. Fechan, I. Hlushyk // *Ukr. J.Phys. Opt.* – 2005. – Vol. 6, Iss. 1. – P. 27–32.
148. Alqarni S. A. Composite material-based conducting polymers for electrochemical sensor applications: A mini review / S. A. Alqarni, M. A. Hussein, A. A. Ganash, A. Khan // *BioNanoScience.* – 2020. – Vol. 10, Iss. 1. – P. 351–364. doi:10.1007/s12668-019-00708-x.
149. Горбенко Ю. Структура і фізико-хімічні властивості полі-орто-анізидину, легованого ферум (III) хлоридом / Ю. Горбенко, О. Аксіментьєва // *Вісник Львівського ун-ту. Сер. хім.* – 2013. – Вип. 54. – Ч. 2. – С. 353–357.
150. Roisnel T. WinPLOTTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis / T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal // *Mater. Sci. Forum.* – 2001. – Vol. 378–381. – P. 118–123.
151. De Keijser Th. H. Use of the Voigt function in a single-line method for the analysis of X-ray diffraction line broadening / Th. H. De Keijser, J. I. Langford, E. J. Mittemeijer, A. B. P. Vogels // *J. Appl. Cryst.* – 1982. – Vol. 15. – P. 308–314.

152. Шилова О. А. Наноконпозиционные оксидные и гибридные органо-неорганические материалы, получаемые золь-гель методом. Синтез. Свойства. Применение / О. А. Шилова, В. В. Шилов // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2003. – Т. 1. – С. 9–83.
153. Шпак А. П. Вплив складу та умов синтезу органо-неорганічних полііоненовмістних золь-гель-наноконпозитів на особливості їх фрактальної структури та протонної провідності / А. П. Шпак, Ю. А. Куницький, Ю. П. Гомза, С. Д. Несін, К. М. Сухий, С. О. Сперкач, Д. С. Леонов // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2005. – Т. 3(4). – С. 973–984.
154. Bisquertz J. Interpretation of AC conductivity of lightly doped conducting polymers in terms of hopping conduction // J. Bisquertz, G. Garcia-Belmontez // Russ. J. Electrochem. – 2004. – Vol. 40, № 3. – P. 396–402.
155. Prigodin V. N. Nature of insulator-metal transition and novel mechanism of charge transport in the metallic state of highly doped electronic polymers / V. N. Prigodin, A. J. Epstein // Synth. Met. – 2002. – Vol. 125. – P. 43–53.
156. Горбенко Ю. Електронний парамагнітний резонанс комплексів поліамінотіазолу, легованого ферум (III) хлоридом / Ю. Горбенко, О. Аксіментьєва // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2015. – Вип. 56. – Ч. 2. – С. 334–338.
157. Dubrovskii R. Oxidative polymerization of aminothiazole in the presence of ferric chloride / R. Dubrovskii, E. I. Aksimentyeva // TEKh. – 2007. – Vol. 43, № 2. – P. 91–95.
158. Horbenko Yu. Yu. ESR study of model magnetic centers in metalloproteins / Yu. Yu. Horbenko, O. I. Aksimentyeva, V. A. Shapovalov // II Int. Conf. “Nanobiophysics: fundamental and applied aspects”: 6–9 October 2011, Kyiv : Book of Abstracts. – P. 48.
159. Хедвиг П. Прикладная квантовая химия / П. Хедвиг. – М. : Мир, 1977.
160. Klyava, Y. G. EPR spectroscopy of disordered solids / Y. G. Klyava. – Zinatne: Riga, Latvia, 1988.

161. Dyakonov V. P. Low-temperature magnetic behavior of the organic-based magnet $\text{Na}[\text{FeO}_6(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N})_3]$ / V. P. Dyakonov, E. Zubov, E. Aksimentyeva, K. Dyakonov, S. Piechota, H. Szymczak // *Low Temp. Phys.* – 2014. – Vol. 40. – P. 835–841.
162. Lai Y. Identifying protein conformational dynamics using spin-label ESR / Y. Lai, Y. Kuo, Y. Chiang // *Chem. Asian J.* – 2019. – Vol. 14, Iss. 22. – P. 3981–3991. doi:10.1002/asia.201900855.
163. Dobosz B. Electron spin resonance (ESR) study of human blood and its interaction with magnetite nanoparticles / B. Dobosz, R. Krzyminiewski // *Electron spin resonance spectroscopy in medicine.* – 2018. – P. 1–22. doi:10.1007/978-981-13-2230-3_1.
164. Kausar A. Polymer/carbon-based quantum dot nanocomposite: Forthcoming materials for technical application / A. Kausar // *J. Macromol. Sci. A.* – 2019. – Vol. 56, Iss. 4. – P. 341–356. doi:10.1080/10601325.2019.1578614.
165. Zarnani A. Bioimaging based on antibody-conjugated amphiphilic polymer-core@shell quantum dots / A. Zarnani, M. Nejadmoghaddam, M. M. Moghaddam, F. Mohammadi, M. Eskandari, R. Ghahremanzadeh // *Emerg. Mater. Res.* – 2018. – Vol. 7, Iss. 4. – P. 209–217. doi:10.1680/jemmr.17.00067.
166. Mahajan K. D. Biomolecular detection, tracking, and manipulation using a magnetic nanoparticle-quantum dot platform / K. D. Mahajan, G. Ruan, G. Vieira, T. Porter, J. J. Chalmers, R. Sooryakumar, J. O. Winter // *J. Mater. Chem. B.* – 2020. – Vol. 8, Iss. 16. – P. 3534–3541. doi:10.1039/c9tb02481f.
167. Belanova A. A. Physicochemical properties of magnetic nanoparticles: Implications for biomedical applications in vitro and in vivo / A. A. Belanova, N. Gavalas, Y. M. Makarenko, M. M. Belousova, A. V. Soldatov, P. V. Zolotukhin // *Oncol. Res. Treat.* – 2018. – Vol. 41, Iss. 3. – P. 139–143. doi:10.1159/000485020.

168. Popescu R. C. Recent advances in magnetite nanoparticle functionalization for nanomedicine / R. C. Popescu, E. Andronescu, B. S. Vasile // *Nanomaterials*. – 2019. – Vol. 9, Iss. 12. doi:10.3390/nano9121791.
169. Wang Y. Multifunctional energy devices caused by ionic behaviors in perovskite-polymer hybrid films / Y. Wang, L. Feng, X. Miao, Z. Li, J. Wang, X. Deng // *Synth. Met.* – 2019. – Vol. 250, Iss. 31–34. doi:10.1016/j.synthmet.2019.02.009.
170. Zhang B. Nanomaterials for polymer and perovskite light-emitting diodes / B. Zhang, H. Wang // *Advanced nanomaterials for solar cells and light emitting diodes*. – 2019. – P. 371–421. doi:10.1016/B978-0-12-813647-8.00010-2.
171. 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. Opaynych, P. Yu. Demchenko, A. Popov, H. Szymczak // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2014. – Vol. 590. – P. 35–42.
172. Savchyn V. P. Cathodoluminescence characterization of polystyrene-BaZrO₃ 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, № 7. – P. 597–600. – doi:10.1063/1.4959020.
173. Liu T. Nanofabrication in polymer matrixes / T. Liu, B. Christian, B. Chu // *Prog. Polym. Sci.* – 2003. – Vol. 28. – P. 5–26.
174. Aksimentyeva O. I. Structure and thermal stability of the polymer – magnet nanocomposites / O. I. Aksimentyeva, I. Ye. Opaynych, V. P. Dyakonov, S. Piechota, V. P. Zakordonskyi, P. Yu. Demchenko, H. Szymczak // *Phys. Chem. Solid State*. – 2012. – Vol. 13, № 2. – P. 438–442.
175. Dai H. Electrochemical performance of protonic ceramic fuel cells with stable BaZrO₃-based electrolyte: A mini-review / H. Dai, H. Kou, H. Wang, L. Bi // *Electrochem. Commun.* – 2018. – Vol. 96. – P. 11–15. doi:10.1016/j.elecom.2018.09.001.

176. Draber F. M. Nanoscale percolation in doped BaZrO₃ for high proton mobility / F. M. Draber, C. Ader, J. P. Arnold, S. Eisele, S. Grieshammer, S. Yamaguchi, M. Martin // *Nat. Mater.* – 2020. – Vol. 19, Iss. 3. – P. 338–346. doi:10.1038/s41563-019-0561-7.
177. Беллами М. Инфракрасные спектры сложных молекул / М. Беллами – М. : Мир, 1965. – 155 с.
178. Razzaque S. Synthesis of surface functionalized hollow microporous organic capsules for doxorubicin delivery to cancer cells / S. Razzaque, Y. Cheng, I. Hussain, B. Tan // *Polymer Chemistry.* – 2020. – Vol. 11, Iss. 12. – P. 2110–2118. doi:10.1039/c9py01772k.
179. Qiu K. Polymeric films for the encapsulation, storage, and tunable release of therapeutic microbes / K. Qiu, I. Young, B. M. Woodburn, Y. Huang, A. C. Anselmo // *Adv. Healthc. Mater.* – 2020. – Vol. 9, Iss. 6. doi:10.1002/adhm.201901643.
180. 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.
181. Wallace G. G. Conjugated polymers: New materials for photovoltaics / G. G. Wallace, D. L. Dastoor, D. L. Officer, C. O. Too // *Chem. Innovations.* – 2000. – Vol. 30, № 1. – P. 14–28.
182. Yang M. Electrophotographic photoreceptor devices incorporating polyphenylacetylene sensitized by crystal violet / M. Yang, J. Xu, Q. J. Hu // *Photochem. A.* – 1995. – Vol. 85. – P. 147–151.
183. Ehrlich P. Polyphenylacetylene. A semiconducting photoconductor / P. Ehrlich, W. A. Anderson // *Handbook of conducting polymers*, N. Y. – 1991. – Vol. 1. – P. 441–488.

184. Stakhira P. Y. The properties of heterojunctions based on inorganic and organic semiconductors: PPA-InSe(:Ag) heterostructure / P. Y. Stakhira, O. I. Aksimentyeva, O. B. Dorosh, V. P. Savchyn, V. V. Cherpak, O. I. Konopelnyk // *Ukr. J. Phys.* – 2004. – Vol. 49, № 11. – P. 1193–1198.
185. Aksimentyeva O. Effect of electrosynthesis conditions on the structure and optical properties of the polyphenylacetylene films / O. Aksimentyeva, N. Lupsak, O. Konopelnyk, M. Grytsiv // *Molec. Cryst. Liq. Cryst.* – 2002. – Vol. 385. – P. 79–84.
186. 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. 178–183.
187. Aksimentyeva O. I. Doping-induced absorption in the polyphenylacetylene films / O. I. Aksimentyeva, O. I. Konopelnyk, P. Y. Stakhira, B. R. Tsizh // *Ukr. J. Phys. Opt.* – 2005. – Vol. 6, № 3. – P. 114–119.
188. Криничный В. И. ЭПР исследование переноса заряда в системе поли-3-додецилтиофен-фуллерен // *Высокомогл. соединения, Сер. А.* – 2009. – Т. 51, № 10. – С. 1–9.
189. Li C. J. Carbon nanotube sensors for gas and organic vapor detection / C. J. Li, Y. Lu, Q. Ye, M. Cinke, J. Han, M. Meyyappan // *Nano Lett.* – 2003. – Vol. 3. – Iss. 7. – P. 929–933.
190. Valentini L. Electrical transport properties of conjugated polymer onto self-assembled aligned carbon nanotubes / L. Valentini, I. Armentano, P. Santilli, J. M. Kenny, L. Lozzi, S. Santucci // *Diam. Relat. Mater.* – 2003. – Vol. 12, Iss. 9. – P. 1524–1531. doi:10.1016/s0925-9635(03)00185-7.
191. Coleman J. N. Percolation-dominated conductivity in a conjugated-polymer-carbon-nanotube composite / J. N. Coleman, S. Curran, A. B. Dalton, A. P. Davey, B. McCarthy, W. Blau, R. C. Barklie // *Phys. Rev. B.* – 1998. – Vol. 58. – Iss. 12. – P. R7492.

192. Konopelnyk O. I. Temperature dependence of conductivity in conjugated polymers doped by carbon nanotubes / O. I. Konopelnyk, O. I. Aksimentyeva, Y. Y. Horbenko // *J. Nano- Electron. Phys.* – 2017. Vol. 9, Iss. 5. doi:10.21272/jnep.9(5).05011.
193. Molapo K. M. Electronics of conjugated polymers (I): Polyaniline / K. M. Molapo, P. M. Ndangili, R. F. Ajayi, G. Mbambisa, S. M. Mailu, N. Njomo, M. Masikini, P. Baker, E. I. Iwuoha // *J. Electrochem. Sci.* – 2012. – Vol. 7. – Iss. 12. – P. 11859–11875.
194. Konopelnyk O. I. Physical-and technological properties of the sensor materials based on conjugated polyaminoarenes / O. I. Konopelnyk, O. I. Aksimentyeva, B. R. Tsizh, M. I. Chokhan // *Phys. Chem. Solid State.* – 2007. – Vol. 8, № 4. – P. 786–790.
195. Epstein A. J. Low-dimensional variable range hopping in conducting polymers / A. J. Epstein, W.-P. Lee, V. N. Prigodin // *Synth. Met.* – 2000. – Vol. 117. – Iss. 1–3. – P. 9–13.
196. Zhang D. Porous silicon nanomaterials: Recent advances in surface engineering for controlled drug-delivery applications / D. Zhang, L. Esser, R. B. Vasani, H. Thissen, N. H. Voelcker // *Nanomedicine.* – 2019. – Vol. 14, Iss. 24. – P. 3213–3230. doi:10.2217/nnm-2019-0167.
197. Oakes L. Surface engineered porous silicon for stable, high performance electrochemical supercapacitors / L. Oakes, A. Westover, J. W. Mares // *Sci. Reports.* – 2013. – Vol. 3. – doi:10.1038/srep03020.
198. Du F. H. A graphene-wrapped silver–porous silicon composite with enhanced electrochemical performance for lithium-ion batteries / F. H. Du, K. X. Wang, W. Fu // *J. Mater. Chem. A.* – 2013. – Vol. 1. – P. 13648–13654.
199. Kim J. Nearultraviolet- sensitive graphene/porous silicon photodetectors // J. Kim, S. S. Joo, K. W. Lee // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2014. – Vol. 6. – P. 20880–20886.
200. 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. – doi:10.1186/s11671-017-2043-7.
201. Olenych I. B. Stabilisation of surface and photoluminescent properties of porous silicon / I. B. Olenych // *Ukr. J. Phys. Opt.* – 2011. – Vol. 12. – P. 54–61.
202. Niwano M. In-situ IR, observation of etching and oxidation processes of Si surfaces / M. Niwano // *Surf. Sci.* – 1999. – Vol. 427–428. – P. 199–207.
203. Kazi S. N. Investigation on the use of graphene oxide as novel surfactant to stabilize weakly charged graphene nanoplatelets / S. N. Kazi, A. Badarudin, M. N. M. Zubir, et al. // *Nanoscale Res. Lett.* – 2015. – 10:212.
204. 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, Y. Y. Horbenko, L. I. Yarytska // *Nanoscale Res. Lett.* – 2015. – 10:187.
205. Dovbeshko G. Enhancement of infrared absorption of biomolecules absorbed on singlewall carbon nanotubes and graphene nanosheets / G. Dovbeshko, O. Gnatyuk, O. Fesenko, A. Rynder, O. Posudievsky // *J. Nanophotonics.* – 2012. – 6:061711.
206. Dovbeshko G. .I Optical properties of pyrolytic carbon films versus graphite and graphene / G. I. Dovbeshko, V. R Romanyuk, D. V. Pidgirnyi // *Nanoscale Res. Lett.* – 2015. – 10:234.
207. Vakulenko O. V. Varistor-like current-voltage characteristic of porous silicon / O. V. Vakulenko, S. V. Kondratenko, B. M. Shutov // *Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron.* – 1999. – Vol. 2. – P. 88–89.
208. Sorokin L. M. Structural properties and current transport in a nanocomposite formed on a silicon surface by oxidation of the porous layer / L. M. Sorokin, L. V. Grigor'ev, A. E. Kalmykov, V. I. Sokolov // *Phys. Solid State.* – 2005. – Vol. 47. – P. 1365–1371.
209. Wang H. Materials and processing of polymer-based electrochromic devices / H. Wang, M. Barrett, B. Duane, J. Gu, F. Zenhausern // *Mater. Sci. Eng. B.* – 2018. – Vol. 228. – P.167–174.

210. Mu L. Color reproduction of reflective display based on conjugated electrochromic polymer / L. Mu, L. Zhou, J. Pang, M. Xu, Z. Chen, Y. Zhou, J. Wang, J. Peng // *Organic Electronics*. – 2020. – Vol. 85. – 105850. doi:10.1016/j.orgel.2020.105850.
211. Hacıoglu S. Chapter 3: Conjugated polymers for electrochromic applications / S. O. Hacıoglu, H. Z. Kaya, Y. A. Udum, L. Toppare // *RSC Smart Materials*. – 2019. – Vol. 2019, Iss. 33. – P. 51–102. doi:10.1039/9781788016667-00051.
212. Xiong S. Organic/inorganic electrochromic nanocomposites with various interfacial interactions: A review / S. Xiong, S. Yin, Y. Wang, Z. Kong, J. Lan, R. Zhang, M. Gong, B. Wu, J. Chu, X. Wang // *Mater. Sci. Eng. B*. – 2017. – Vol. 221. – P. 41-53.
213. Rahimzadeh Z. An overview on the synthesis and recent applications of conducting poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) in industry and biomedicine / Z. Rahimzadeh, S. M. Naghib, Y. Zare, K. Y. Rhee // *J. Mater. Sci.* – 2020. – Vol. 55, Iss. 18. – P. 7575–7611. doi:10.1007/s10853-020-04561-2.
214. Yadav P. Electropolymerized poly(3,4-ethylenedioxythiophene) on flexible substrate: A comparative study of electronic and electrochromic properties with sulfur analogue and rigid substrate / P. Yadav, S. Singhal, A. Patra // *Synth. Met.* – 2020. – Vol. 260. – 116264. doi:10.1016/j.synthmet.2019.116264.
215. Aksimentyeva O. Electrosynthesis of electrochromic poly-3,4-ethylenedioxythiophene–polyaniline hybrid layers / O. Aksimentyeva, O. Konopelnyk, D. Poliovyi // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2011. – Vol. 536. – P. 392–397.
216. Petsagkourakis I. Electrosynthesis of electrochromic poly-3,4-ethylenedioxythiophene–polyaniline hybrid layers / I. Petsagkourakis, N. Kim, K. Tybrandt, I. Zozoulenko, X. Crispin // *Adv. Electron. Mater.* – 2019. – 1800918. doi: 10.1080/15421406.2011.538599.
217. Pankove J. I. *Display Devices* / J. I. Pankove (Ed.), N. Y. Verlag // Springer – 1980. – 228 p.

218. Cope R. Chapter 48. Toxic gases and vapors / R. Cope // *Veterinary toxicology*. – 2018. – P. 629–645. doi:10.1016/b978-0-12-811410-0.00048-9.
219. Misra S. C. K. Preparation and characterization of vacuum deposited semiconducting nanocrystalline polymeric thin film sensors for detection of HCl / S. C. K. Misra, P. Mathur, M. Yadav, M. K. Tiwari, S. C. Garg, P. Tripathi // *Polymer*. – 2004. – Vol. 45. – P. 8623–8628.
220. Chandrasekar P. Evanescent wave ammonia sensor: Influence of nanocrystalline TiO₂ on V₂O₅ and MoO₃ / P. Chandrasekar, T. Subashini, B. Renganathan, T. Prakash // *Micro Nano Lett.* – 2019. – Vol. 14, Iss. 14. – P. 1372–1375. doi:10.1049/mnl.2019.0451.
221. Song R. Gas-sensing performance and operation mechanism of organic π -conjugated materials / R. Song, Z. Wang, X. Zhou, L. Huang, L. Chi // *ChemPlusChem*. – 2019. – Vol. 84, Iss. 9. – P. 1222–1234.
222. Wilson S. New materials for micro-scale sensors and actuators. An engineering review / S. Wilson, Oi. Zhang, R. Jourdan // *Mater. Sci. Eng. R*. – 2007. – P. 43.
223. Aksimentyeva O. I. Charge transport in electrochromic films of polyorthotoluidine / O. I. Aksimentyeva, O. I. Konopelnyk, M. Ya. Grytsiv, G. V. Martyniuk // *Funct. Mater.* – 2004. – Vol. 11 (2). – P. 300–304.
224. Chabukswar V. V. A novel enhancement of nanostructure by organic acid dopants in emulsion polymerization of poly(o-toluidine) / V. V. Chabukswar, A. S. Horne, S. V. Bhavsar, K. N. Handore, P. K. Chhattise, S. S. Pandule, D. T. Walunj, S. U. Shisodia, A. Citterio, S. Dallavalle, K. C. Mohite, V. B. Gaikwad // *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.* – 2014. – Vol. 51. – P. 435–440.
225. Vaghela C. Biopolymer-polyaniline composite for a wide range ammonia gas sensor / C. Vaghela, M. Kulkarni, S. Haram, M. Karve, R. Aiyer // *IEEE Sensors Journal*. – 2016. – Vol. 16, Iss. 11. – P. 4318–4325.
226. Tsizh B. R. Effect of ammonia on optical absorption of polyaniline films / B. R. Tsizh, O. I. Aksimentyeva, Ya. I. Vertsimakha, P. Lutsyk, M. I. Chokhan // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2014. – Vol. 589. – P. 116–123.

227. 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.
228. Ціж Б. Р. Сенсорні властивості плівок поліаніліну, отриманих на оптично-прозорих носіях / Б. Р. Ціж, М. Р. Ольхова, Ю. Ю. Горбенко, О. І. Аксіментьєва // НВ ЛНУВМБТ ім. С. З. Гжицького. – 2016. – Т. 18., № 2 (68). – С. 121–125.
229. Huang W. S. Optical properties of polyaniline / W. S. Huang, A. G. MacDiarmid // Polymer. – 1993. – Vol. 34, Iss. 9. – P. 1833–1845. doi:10.1016/0032-3861(93)90424-9.
230. 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.
231. Зарко В. И. Структурные и электрофизические характеристики титаносодержащих диоксида кремния / В. И. Зарко, А. В. Гетте, Г. М. Козуб, А. А. Чуйко // Изв. АН СССР. Неорган. Материалы. – 1983. – Т. 19, № 2. – С. 239–241.
232. Богатырев В. М. Взаимодействие треххлористого фосфора с дегидратированным аэросилом на его поверхности / В. М. Богатырев, А. А. Чуйко // Укр. хим. журн. – 1984. – Т. 50, № 8. – С. 831–835.
233. Гончарук О. В. Структуроутворення в дисперсіях пірогенного кремнезему в присутності неіндиферентних електролітів / О. В. Гончарук, М. Л. Малишева, В. І. Зарко, В. Ф. Гриценко // Наночастиці, нанокластери, нульмерні об'єкти. – 2010. – № 1. – С. 16–23.
234. Патент на корисну модель № 65401 Україна, G01N 33/02 (2006.01), G11B 11/00. Сенсор візуального контролю вмісту аміаку / Аксіментьєва Олена Ігорівна (UA); Ціж Богдан Романович (UA); Чохань Марія Іванівна (UA);

- Євчук Оксана Миколаївна (UA); заявники та патентовласники Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій ім. С. З. Гжицького, Львівський національний університет імені Івана Франка. – № u 201104372 від 12.12.2011; заявл. 11.04.2011; опубл. 12.12.2011, Бюл. №23.
235. Bilal S. Improved solubility, conductivity, thermal stability and corrosion protection properties of poly(o-toluidine) synthesized via chemical polymerization / S. Bilal, S. Farooq, A-H. A. Shah, R. Holze // *Synth. Met.* – 2014. – Vol. 197. – P. 144–153. <http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2014.09.003>
236. Ціж Б. Р. Газочутливість плівок поліортотолуїдину / Б. Р. Ціж, М. Р. Дзерин, Ю. Ю. Горбенко // *НВ ЛНУВМБТ ім. С. З. Гжицького.* – 2017. – Т. 19, № 75.–С. 59–64.
237. Gueye M. N. Progress in understanding structure and transport properties of PEDOT-based materials: A critical review / M. N. Gueye, A. Carella, J. Faure-Vincent, R. Demadrille, J.-P. Simonato // *Prog. Mater. Sci.* – 2019. – 100616. doi:10.1016/j.pmatsci.2019.100616.
238. Irvin J. A. Low-oxidation-potential conducting polymers: alternating substituted para-phenylene and 3,4-ethylenedioxythiophene repeat units / J. A. Irvin, J. R. Reynolds // *Polymer.* – 1998. – Vol. 39. – P. 2339–2347.
239. Hui Y. Synthesis and electrochemical sensing application of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-based materials: a review / Y. Hui, C. Bian, S. Xia, J. Tong, J. Wang // *Anal. Chim. Acta.* – 2018. – Vol. 1022. – P. 1–19. doi: 10.1016/j.aca.2018.02.080.
240. Yang Y. In situ polymerization deposition of porous conducting polymer on reduced graphene oxide for gas sensor / Y. Yang, S. Li, W. Yang, W. Yuan, J. Xu, Y. Jiang // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2014. – Vol. 6. – P. 13807–14. doi:10.1021/am5032456.
241. Ozdemir S. The potential of porous silicon gas sensors / S. Ozdemir, J. L. Gole // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* – 2007. – Vol. 11. – P. 92–100.
242. Levitsky I. Porous silicon structures as optical gas sensors / I. Levitsky // *Sensors.* – 2015. – Vol. 15, Iss. 8. – P. 19968–19991. doi:10.3390/s150819968.

243. Pacholski C. Photonic crystal sensors based on porous silicon / C. Pacholski // *Sensors*. – 2013. – Vol. 13. – P. 4694–4713. doi:10.3390/s130404694.
244. Монастирський Л. С. Сенсорні властивості гібридних композитів полі-3,4-етилендіоксітіофен – 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.
245. 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.
246. 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 201503433; заявл. 14.04.2015; опубл. 25.04.2016, Бюл. № 8/2016.
247. Gregg S. J., Sing K. S. W. Adsorption, surface area and porosity. London: Academic; 1982.
248. Tutov E. A. Influence of water vapor adsorption on the C-V characteristics of heterostructures containing porous silicon / E. A. Tutov, E. N. Bormontov, V. M. Kashkarov, M. N. Pavlenko, E. P. Domashevskaya // *Tech. Phys.* – 2003. – Vol. 73. – P. 1442–1448.

ДОДАТКИ

ДОДАТОК А

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

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/ $BaZrO_3$ /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- $BaZrO_3$ 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 нано- та мікрокристалів $BaZrO_3$*)
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. Opaunych, 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 BaZrO₃*)

10. **Горбенко Ю.** Електронний парамагнітний резонанс комплексів поліамінотіазолу, легованого 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/FeCl₃*)
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 FeCl₃ 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. Opainych, 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 BaZrO₃ nanocrystals in the polymer matrix / O. I. Aksimentyeva, V. P. Savchyn, P. Yu. Demchenko, I. Ye. Opainych, **Yu. Yu. Horbenko**,

- A. Popov // The XVIIIth 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 – BaZrO₃ 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. Opainych, 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. Opainych, 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 1st 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 BaZrO₃ 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-етилєндиоксїтіофєн – вуглецевї нанотрубки / І. Оленич, О. Аксїментьєва, І. Карбовник, Ю. Оленич, **Ю. Горбенко** // VI Українськo-польськa науковo-практичнa конференцїя

- “Електроніка та інформаційні технології” : матеріали конф. Львів-Чинадієво, Україна, 28-31 серпня 2014. – Чинадієво, 2014. – С. 163–164. (*заочна участь*)
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. Sharovalov, 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. (*стендова доповідь*)
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. (*стендова доповідь*)
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 simultaneously with Second NANOBIO-MAT Conference Nanostructured Biocompatible/Bioactive Materials): Book of abstracts. Lviv, Ukraine, September 12-15, 2016. – Lviv, 2016. – P. 55. (*стендова доповідь*)
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. (*стендова доповідь*)
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 Professor Dmytro Freik “Physics and technology of thin films

- and nanosystems” (ICPTTFN-XVI): Materials. Ivano-Frankivsk, Ukraine, 15–20 May 2017. – Ivano-Frankivsk, 2017. – P. 219. (*стендова доповідь*)
20. **Horbenko Yu. Yu.** Features of the structure and electronic properties in conducting polymers doped by carbone 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. (*стендова доповідь*)
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. (*стендова доповідь*)
22. Konopelnyk O. I. The features of optical absorbtion of polyaminoarenes doped with ferrum-containing nanoclusters / O. I. Konopelnyk, O. I. Aksimentyeva, **Yu. Yu. Horbenko** // Electronic processes in organic and inorganic materials (ICEPOM-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” (СЕМСТ-8): 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,

Н. М. 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. Porov // VIII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників УНКФН-8: 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 Юріївна** (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 пошарового формування наноплівки полі-3,4-етилендіокситіофену / Аксіментьєва Олена Ігорівна (UA); Конопельник Оксана Ігорівна (UA); Опайнич Ірина Євгенівна (UA); **Горбенко Юлія Юріївна** (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 Юрїївна (UA)**; заявники та патентовласники Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій ім. С. З. Гжицького; Львівський національний університет імені Івана Франка. – № u 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 Юрїївна (UA); заявник та патентовласник Львівський національний університет імені Івана Франка. – № u 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 Юрїївна (UA)**; заявник та патентовласник Львівський національний університет імені Івана Франка. – № a 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 Юрїївна (UA)**; Кіт Любов Ярославівна (UA); Аксіментьєва Олена Ігорівна (UA); заявник та патентовласник Львівський національний університет імені Івана Франка. – № a 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 Юрїївна (UA)**; Дзерин Мар'яна Романівна (UA); Ціж Богдан Романович (UA); Аксіментьєва Олена Ігорівна

- (UA); заявник та патентовласник Львівський національний університет імені Івана Франка. – № u 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 тонких плівок ПАН*)
 9. Монастирський Л. С. Сенсорні властивості гібридних композитів полі-3,4-етилендіоксітіофен – 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). – С. 121–125. (*Особистий внесок дисертанта: вивчено оптичні характеристики плівок ПАН, отриманих хімічною окисною полімеризацією на прозорих поверхнях під впливом NH₃*)
 11. Ціж Б. Р. Газочутливість плівок поліортогалогеніду / 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 тонких плівок ПоТ на прозорих поверхнях під впливом газів NH₃, HCl, H₂S*)
 12. **Horbenko Yu. Yu.** Effect of the modified silica on the conductivity and sensory properties of polyaniline nanocomposites / Yu. Yu. Horbenko, B. R. Tszih, 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. Sharovalov, **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/C₆₀*)