

## Фізична хімія

УДК 544.023.2:547.551.1

### ДОСЛІДЖЕННЯ ОПТОЕЛЕКТРОННИХ ПАРАМЕТРІВ ТОНКИХ ПЛІВОК ПОЛІАНІЛІНУ НА АЦЕТАТ ЦЕЛЮЛОЗНОМУ СУБСТРАТІ

Ю. Стеців<sup>1\*</sup>, М. Яцишин<sup>1</sup>, С. Корній<sup>2</sup>, О. Решетняк<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна  
e-mail: yuliia.stetsiv@lnu.edu.ua;

<sup>2</sup>Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України,  
вул. Наукова, 5, 79601 Львів, Україна

Плівки поліаніліну (ПАН), доповані цитратною кислотою, на ацетат целюлозного субстраті (АЦ/ПАН), отримані хімічною окиснювальною полімеризацією з використанням амоній пероксодисульфату як окисника, використано для дослідження оптоелектронних параметрів. Визначено оптичні параметри, такі як коефіцієнт поглинання ( $\alpha$ ), ширина забороненої зони ( $E_g$ ), енергія Урбаха ( $E_u$ ), коефіцієнт екстинкції ( $k$ ), глибина проникнення шару ( $\delta$ ) для плівок АЦ/ПАН за допомогою УФ-В оптичного поглинання. Розраховано кількість атомів Карбону на довжину спряження ( $M$ ) і кількість атомів Карбону на кластер ( $N$ ), використовуючи  $E_g$ . Досліджено вплив товщини плівки ПАН на лінійно-оптичні параметри синтезованих зразків. З'ясовано, що ширина забороненої зони прямого дозволеного переходу ПАН зменшується з 2,94 до 2,18 еВ зі збільшенням товщини (65–280 нм) осаджених плівок ПАН на ацетат целюлозного плівкового субстраті. Морфологія поверхні плівок ПАН змінюється від відносно гладкої (65 нм) до шершавої (164 нм) із напівсферичними наноагрегатами та з сферичними агрегатами на поверхні плівки товщиною (280 нм). Отримані результати показують, що товщина та морфологія плівки ПАН прямо впливають на оптоелектронні параметри тонких плівок ПАН, хімічно осаджених на ацетат целюлозний плівковий субстрат.

*Ключові слова:* ацетат целюлози, поліанілін, тонка плівка, оптоелектронні параметри.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6401.270>

#### 1. Вступ

Зацікавлення гнучкими органічними тонкоплівковими покриттями набуває все більшої популярності в останні десятиліття завдяки їхнім властивостям та можливості широкого застосування, головню, як сенсорів, покриттів, оптоелектронних пристроїв тощо [1, 2]. Сьогодні поліароматичні полімери, такі як поліпірол, політіюфен, поліанілін (ПАН) тощо, користуються великою увагою завдяки своїм універсальним і унікальним властивостям. Зокрема, ПАН завдяки простоті синтезу, стійкості до навколишнього середовища та керованими хімічними, електричними та оптичними властивостями є одним із найперспективніших полімерів для отримання

плівки на підкладках різної природи [3–7]. Однак погана технологічність ПАН, зумовлена його нерозчинністю і крихкістю, обмежує його застосування [8]. Для покращення технологічних характеристик ПАН його синтезують у вигляді плівки на твердих субстратах, зокрема на полімерних матеріалах [9]. Таким чином, поєднання ПАН (завдяки керованим електричним та оптичним властивостям) та гнучких субстратів може сприяти використанню таких полімерних систем для розробки недорогих оптоелектронних пристроїв [10], таких як сонячні елементи, фотоелектричні елементи, світловипромінювальні діоди, сенсорні екрани та плоскі дисплеї [11].

Оптичні властивості полімерів значною мірою визначають можливості їхнього застосування в оптичних та електронних пристроях [12]. Оптичні параметри аналізують на основі впливу електромагнітного випромінювання, зокрема видимого світла, на речовину. Одним із фундаментальних способів дослідження оптичних властивостей матеріалу є визначення його оптичної ширини забороненої зони ( $E_g$ ), яка пов'язана з електронною структурою речовини, а УФ-В спектроскопія є найпростішим спектральним методом, який дає можливість визначити цей параметр [13]. Змінюючи умови синтезу, можна отримувати матеріали з бажаними оптичними. Зокрема, у [14] показано, що варіювання товщини плівки можна використати для зміни ширини забороненої зони  $E_g$  та оптичних констант тонких плівок 2,6-діетиланіліну.

Мета нашої праці – дослідити вплив товщини плівки ПАН, синтезованої *in situ* на ацетат целюлозного субстраті із водного розчину цитратної кислоти, на оптоелектронні параметри одержаних зразків.

## 2. Матеріали та методика експерименту

### 2.1. Реактиви та матеріали

Для синтезу ПАН використовували анілін (Ан) фірми “Aldrich” (99,5 %), який перед дослідженням переганяли у вакуумі, як окисник застосовували амоній пероксодисульфат (АПС) фірми “Aldrich”, як допант – цитратну кислоту (ЦК), (“х. ч.”). Як розчинник використовували дистильовану воду. Підкладкою-субстратом для нанесення плівок ПАН слугували комерційні ацетат целюлозні (АЦ) плівки, розміром 4×5 см, товщиною ~90 мкм та густиною 1,33 г/см<sup>3</sup>. Плівки ПАН на АЦ (АЦ/ПАН) субстратах одержували *in situ* хімічним окисненням 0,05 М Ан 0,08 М АПС у 0,5 М ЦК, відповідно до методики, описаної в [15–16]. Товщину плівок ПАН варіювали шляхом повторної експозиції отриманих зразків АЦ/ПАН у полімеризаційному розчині, як зазначено вище.

### 2.2. Методи досліджень властивостей плівок

#### *Спектри поглинання в УФ-видимому діапазоні (УФ-В спектри)*

УФ-В спектри плівок ПАН, нанесених на АЦ, реєстрували за допомогою спектрофотометра Cadas 100, діапазон довжин хвиль 300–900 нм, роздільна здатність сканування 10 нм відносно АЦ субстратів.

#### *SEM-зображення плівок ПАН на АЦ субстраті*

Морфологію отриманих тонких плівок ПАН на АЦ субстраті досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопа ZEISS EVO 40XVP. Усі зображення отримано шляхом ресстрації кількості вторинних електронів, які збуджувалися опроміненням зразків енергією пучка 15 кеВ.

*Визначення товщини плівок поліаніліну*

Товщину ( $l$ , нм) плівок ПАН на АЦ субстратах розраховували за УФ-В спектрами, використовуючи співвідношення [17]:

$$l = 185 \times (A_{400}/2), \quad (1)$$

де  $A_{400}$  – абсорбція плівки ПАН за довжини хвилі 400 нм.

*Визначення коефіцієнта поглинання ПАН плівок*

Коефіцієнт поглинання ( $\alpha$ , см<sup>-1</sup>) визначали зі спектрів оптичного поглинання плівок ПАН, осаджених на АЦ субстратах, використовуючи співвідношення Бера–Ламберта (Beer–Lambert's) [18]:

$$\alpha = \frac{2,303 \cdot A}{l}, \quad (2)$$

де  $l$  – товщина плівки, см;  $A$  – поглинання.

*Визначення коефіцієнта екстинкції*

Коефіцієнт екстинкції ( $k$ ) розраховували за допомогою рівняння [19]:

$$k = \frac{\alpha \cdot \lambda}{4\pi}, \quad (3)$$

де  $\lambda$  – довжина хвилі, нм.

*Визначення оптичної енергії ширини забороненої зони ПАН*

Енергію ширини забороненої зони тонких плівок ПАН, нанесених на АЦ субстрат, отримували графічно екстраполяцією висхідної гілки відповідних електронних спектрів та рівняння Тауца [20]:

$$(ah\nu) = k(h\nu - E_g)^\gamma, \quad (4)$$

де  $\alpha$  – коефіцієнт поглинання, см<sup>-1</sup>;  $h\nu$  – енергія фотона;  $k$  – константа, яка залежить від природи оптичних переходів;  $E_g$  – ширина забороненої зони;  $\gamma$  – константа, яка залежить від типу оптичного електронного переходу у напівпровіднику: дозволений прямий перехід  $\gamma = 1/2$ ; заборонений прямий перехід  $\gamma = 3/2$ ; дозволений непряний перехід  $\gamma = 2$ ; заборонений непряний перехід  $\gamma = 3$  [21].

*Визначення енергії Урбаха*

Енергію Урбаха ( $E_u$ ) плівок ПАН, нанесених на АЦ субстрат, отримували графічно, використовуючи рівняння [22]:

$$\alpha(\nu) = \alpha_0 \exp(h\nu/E_u), \quad (5)$$

де  $\alpha_0$  – константа;  $E_u$  – енергія Урбаха;  $\nu$  – частота випромінювання;  $h$  – постійна Планка.

Параметр, який характеризує розширення краю поглинання, так званий параметр крутизни ( $\sigma_s$ ), визначали за допомогою енергії Урбаха, абсолютної температури ( $T$ ) і постійної Больцмана ( $k_B$ ) за допомогою рівняння [13]:

$$\sigma_s = \frac{k_B T}{E_u}. \quad (6)$$

*Визначення глибини проникнення*

Глибина проникнення, яку також називають глибиною скін шару ( $\delta$ ), визначали за формулою [23]:

$$\delta = \frac{1}{\alpha}, \quad (7)$$

де  $\alpha$  – коефіцієнт поглинання.

#### Визначення кількості атомів Карбону у кластері

Співвідношення між кількістю карбонових гексагональних (шестикутних) кілець ( $M$ ) у кластері і шириною забороненої зони визначали за рівнянням [24]:

$$E_g = 2|\beta|M^{0,5}, \quad (8)$$

де  $2\beta$  – зонна структура пари сусідніх  $\pi$ -зв'язків, пов'язана з оптичним переходом  $\pi \rightarrow \pi^*$  в структурі  $-\text{C}=\text{C}-$  зв'язків, приймає значення  $-2,9$  еВ.

Згідно з припущенням, що кластерна структура схожа на бакмінстерфуллеренову структуру, тобто  $\text{C}_{60}$  замість  $\text{C}_6$  кільця, кількість атомів Карбону в кластері ( $N$ ) визначали за формулою [25]:

$$E_g = \frac{34,3}{\sqrt{N}}. \quad (9)$$

### 3. Результати досліджень та їх обговорення

Типові УФ-В спектри плівок ПАН на АЦ субстратах, записаних у діапазоні 300–900 нм, показано на рис. 1. Зокрема, для спектрів поглинання плівок ПАН, допованих цитратною кислотою, характерні три смуги поглинання при  $\sim 330$ , 420 та 800 нм, які відповідають електронним переходам  $\pi \rightarrow \pi^*$ , полярон  $\rightarrow \pi^*$  і  $\pi \rightarrow$  полярон, відповідно [26].

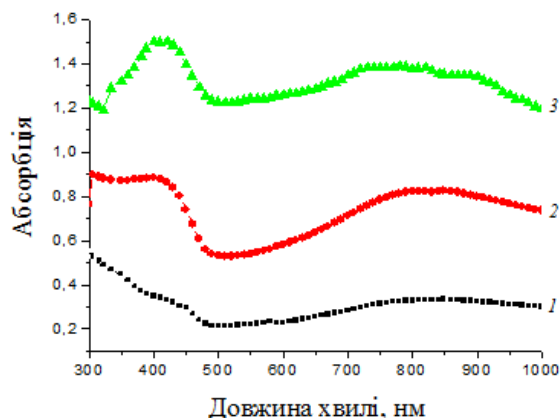


Рис. 1. Абсорбційні спектри зразків АЦ/ПАН. Товщина плівки ПАН, нм:  
1 – 65; 2 – 164; 3 – 278

Fig. 1. Absorption spectra of AC/PAN samples. PAN film thickness, nm:  
1 – 65; 2 – 164; 3 – 278

Абсорбційні спектри (рис. 1) використано для дослідження оптоелектронних властивостей тонких плівок ПАН. Визначення ширини забороненої зони  $E_g$  проводили за допомогою моделі Тауца ( $\gamma = 1/2$ , прямий дозволений перехід) із графічної залежності  $(ah\nu)^2 - h\nu$  (див. рис. 2), екстраполюючи прямулінійну ділянку до  $(ah\nu)^2 = 0$ , де  $E_g$  – точка перетину з віссю  $X$ .

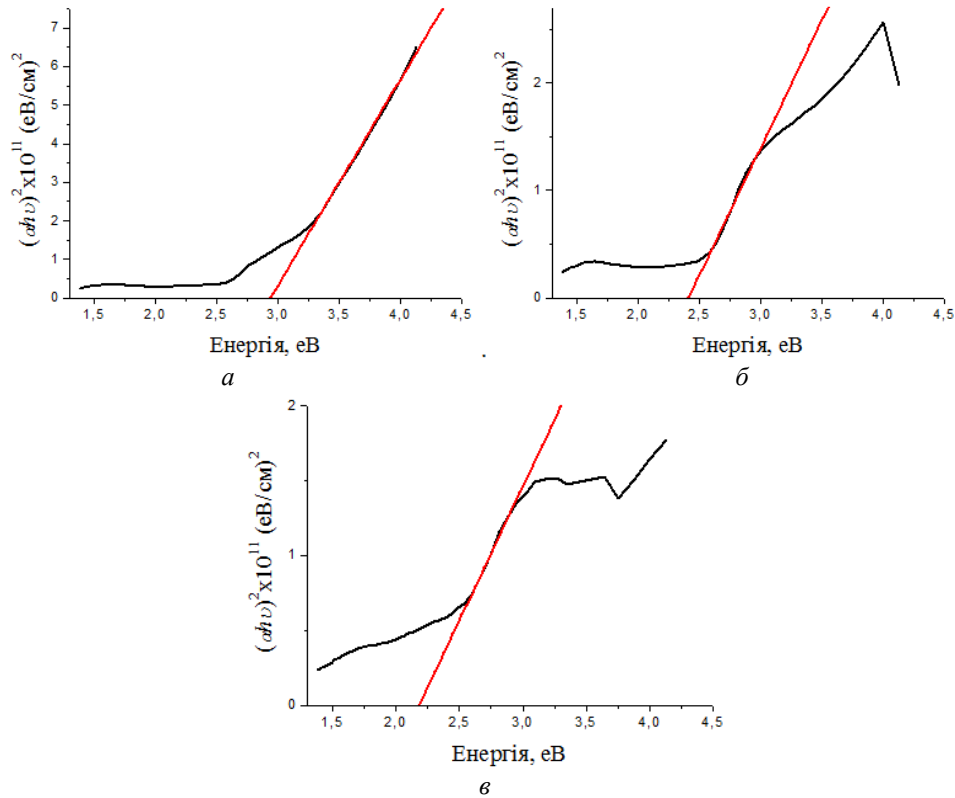


Рис. 2. Графік Тауца (Tauc plot):  $\alpha h\nu$  як функція енергії фотона для зразків АЦ/ПАН.

Товщина плівки ПАН, нм: *a* – 65; *б* – 164; *в* – 278

Fig. 2. Tauc plot:  $\alpha h\nu$  as a function of photon energy for AC/PAN samples. PAN film thickness, nm: *a* – 65; *b* – 164; *c* – 278

Значення оптичної ширини забороненої зони плівок ПАН, нанесених на АЦ субстрат, наведено в табл. 1. Значення оптичної ширини забороненої зони синтезованих плівок ПАН добре узгоджується зі значеннями, наведеними у працях [7, 27]. З аналізу отриманих результатів (див. табл. 1) бачимо, що значення  $E_g$  зменшується зі збільшенням товщини плівки ПАН. Про подібний результат повідомлено у праці [28].

Зменшення значення оптичної ширини забороненої зони плівок ПАН зі збільшенням їхньої товщини (див. табл. 1), очевидно, свідчить про зменшення розпорядкованості в структурі плівки [29]. Збільшення значення енергії Урбаха ( $E_u$ ) (див. табл. 1), яка і визначає ступінь середньої неупорядкованості плівок [30], можуть засвідчувати СЕМ-зображення поверхні плівок. Цей параметр інтерпретують як ширину “хвоста” Урбаха, що описує локалізовані стани, розташовані між валентною зоною та зоною провідності [23]. Обернена величина нахилу лінійної ділянки залежності  $\ln\alpha-h\nu$  (див. рис. 3) дає значення  $E_u$ .

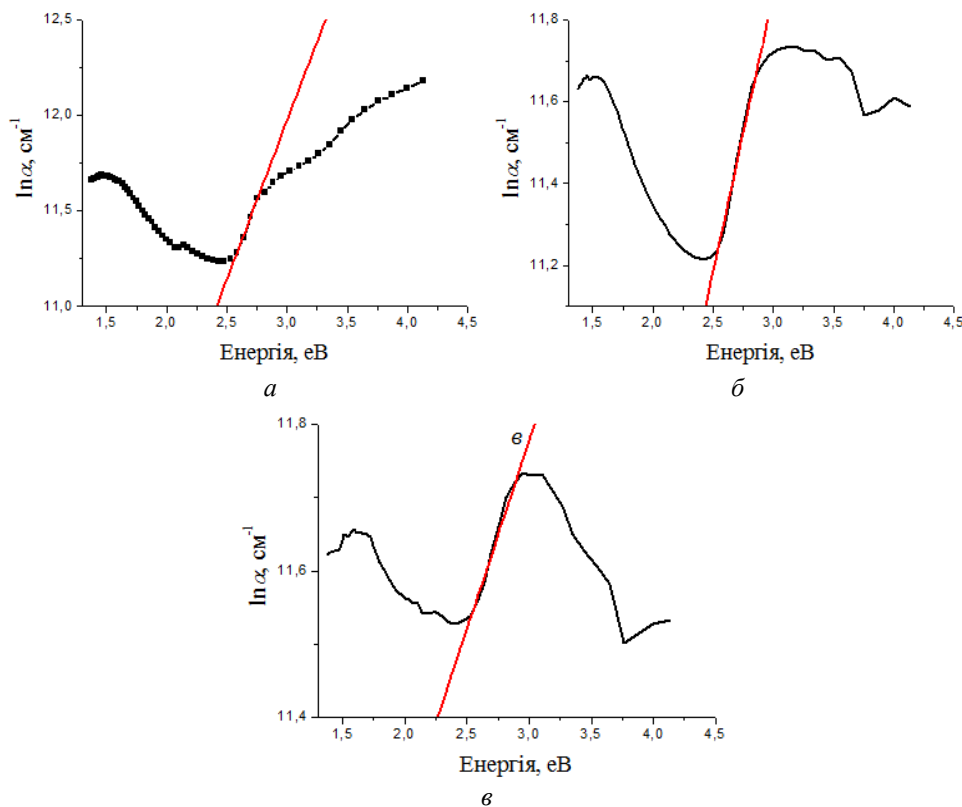


Рис. 3. Залежність коефіцієнта поглинання  $\ln \alpha$  від енергії фотона для зразків АЦ/ПАН. Товщина плівки ПАН, нм: *a* – 65; *б* – 164; *в* – 278

Fig. 3. Dependence of the absorption coefficient  $\ln \alpha$  on the photon energy for AC/PAN samples. PAN film thickness, nm: *a* – 65; *b* – 164; *c* – 278

Отже, зростання ширини “хвоста” Урбаха у плівках ПАН зі збільшенням їхньої товщини відбувається зі збільшенням ширини локалізованих станів у забороненій зоні завдяки збільшенню ступеня впорядкованості як у структурі макромолекул ПАН, так і збільшенню щільності дефектних станів у плівці завдяки перекриванням дефектів у тонкій (65 нм) плівці нанесенням додаткових шарів ПАН (див. табл. 1).

Значення краю поглинання ( $\sigma$ ), розраховані за  $T = 298 \text{ K}$ , наведено в табл. 1. Параметр крутизни ( $\sigma$ ) пов’язаний з силою електронно-фононної та екситон-фононної взаємодій, оскільки “хвіст” Урбаха спричинений фонними процесами [14, 31], тобто електронними переходами між локалізованими станами в хвостах країв зон. З табл. 1 бачимо, що значення параметра крутизни ( $\sigma$ ) зменшується зі збільшенням товщини плівки ПАН.

Таблиця 1

Вплив товщини плівки ПАн на оптоелектронні параметри

Table 1

The influence of the thickness of the PAn film on the optoelectronic parameters

$l, \text{нм}$	$E_{\text{av}}, \text{eB}$	$E_{\text{av}}, \text{eB}$	$\sigma_s$	$N$	$M$
$65 \pm 7$	2,94	0,60	0,043	136	3,89
$164 \pm 16$	2,42	0,73	0,035	201	5,76
$278 \pm 30$	2,18	1,95	0,013	248	7,08

Відомо, що карбонові кластери в полімерах зумовлюють їхню електропровідність і пов'язані з оптичною шириною забороненої зони [24]. Розмір цих кластерів збільшується зі збільшенням кількості карбонових гексагональних кілець на кластер, а збільшення розміру кластера сприяє посиленню провідності. Як бачимо з табл. 1, приріст товщини плівки ПАн зумовлює збільшення параметрів  $N$  і  $M$ , що, очевидно, є результатом кон'югації мономерних ланок у полімерній матриці.

Відомо, що поглинання електромагнітного випромінювання сполукою залежить від багатьох факторів: таких як природа матеріалу, коефіцієнт екстинкції, провідність і товщина матеріалу в області поглинання тощо [29]. Коефіцієнт екстинкції є одним із значущих оптичних параметрів, який відноситься до поглинання світла. Зміну коефіцієнта екстинкції для тонких плівок АЦ/ПАн від довжини хвилі ( $\lambda$ ) показано на рис. 4, а. Як бачимо з рис. 4, на графіку простежується пік при  $\sim 400$  нм та подальше експоненціальне збільшення значення коефіцієнта екстинкції ( $k$ ) за зростання довжини хвилі, що можна пояснити високим коефіцієнтом поглинання в цій області.

Ще одним важливим параметром, пов'язаним із здатністю матеріалу до поглинання, є глибина проникнення ( $\delta$ ) або глибина скін-шару – ефективна відстань проникнення електромагнітної хвилі в матеріал. На рис. 4, б показано залежність  $\delta$  від довжини хвилі.

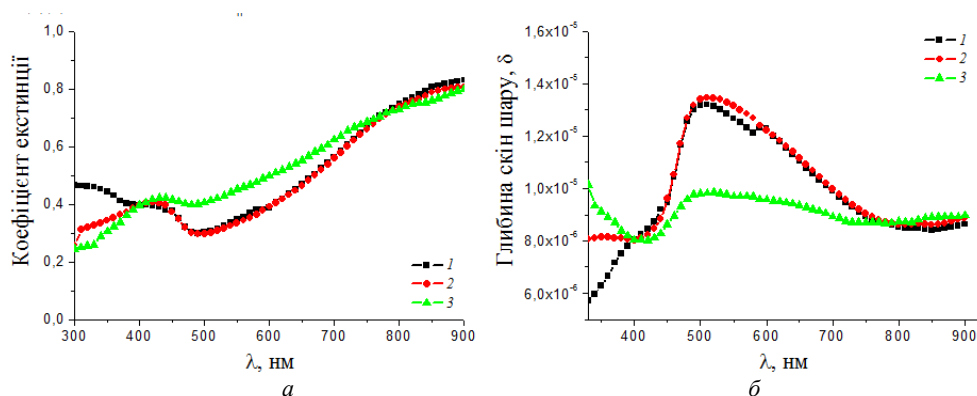


Рис. 4. Залежність коефіцієнта екстинкції (а) та глибини скін-шару (б) від довжини хвилі ( $\lambda$ ) для зразків АЦ/ПАн. Товщина плівки ПАн, нм:

1 – 65; 2 – 164; 3 – 278

Fig. 4. Dependence of the extinction coefficient (a) and skin layer depth (b) on the wavelength ( $\lambda$ ) for AC/PAn samples. PAn film thickness, nm:

a – 65; b – 164; c – 278

Як бачимо з рис. 4, б, спершу глибина скін-шару для тонких плівок АЦ/ПАН збільшується зі збільшенням довжини хвилі й досягає максимуму  $\sim 500$  нм, а після – експоненціально спадає, тоді як для плівки АЦ/ПАН товщиною  $\sim 278$  нм змінюється незначно.

Для візуалізації впливу товщини плівки на оптоелектронні параметри ми провели дослідження топології (морфології) поверхні досліджуваних плівок за СЕМ-зображеннями поверхонь плівок ПАН на АЦ субстраті. Як бачимо з рис. 5, поверхня плівки товщиною 65 нм є практично гладкою, тоді як зі збільшенням товщини плівки до 164 та 278 нм вона стає шершавою завдяки утворенню напівсферичних агрегатів і сферичних структур на плівках, відповідно.

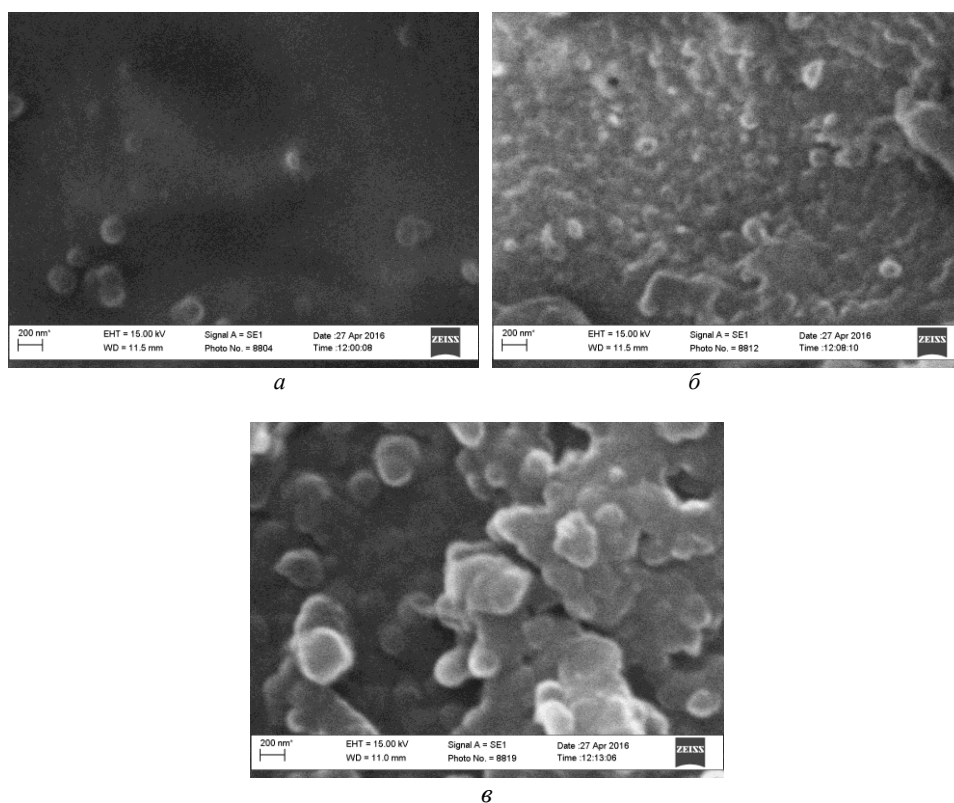


Рис. 5. СЕМ-зображення плівок АЦ/ПАН товщиною, нм: *a* – 65; *b* – 164; *c* – 278. Збільшення  $\times 30\,000$  разів  
Fig. 5. SEM images of AC/PAN films with thickness, nm: *a* – 65; *b* – 164; *c* – 278. Increase  $\times 30\,000$  times

Значення розрахованих оптоелектронних параметрів тонких плівок ПАН показують, що з ростом товщини плівок збільшується розмір карбонового кластера, що, очевидно, приводить до збільшення ступеня спряження полімерних ланцюгів поліаніліну.



#### 4. Висновки

Досліджено оптоелектронні властивості тонких плівок поліаніліну, отриманих хімічною окиснювальною полімеризацією на ацетат целюлозного субстраті (АЦ/ПАН). З'ясовано, що значення ширини забороненої зони прямого дозволеного переходу в тонких плівках ПАН, допованого цитратною кислотою в процесі синтезу на ацетат целюлозних субстратах, змінюється від 2,94 до 2,18 еВ зі збільшенням товщини електропровідного шару від 64 до 280 нм. За таких самих умов простежується також і зміна значення краю поглинання від 0,0043 до 0,0013, що може засвідчувати про збільшення впорядкування в структурі плівки через перекриття дефектів у тонких плівках (64 нм) за збільшення їхньої товщини до 278 нм. Розрахунок кількості атомів карбону в кластерах, утворюваних у процесі збільшення товщини плівок, показав, що кількість атомів карбону в кластері збільшується, що приводить до поліпшення оптоелектронних властивостей тонких плівок ПАН на АЦ субстраті. Отримані результати показують, що товщина та морфологія плівки прямо впливають на оптичну енергію ширини забороненої зони плівки ПАН.

Аналіз оптоелектронних параметрів синтезованих плівок АЦ/ПАН свідчить про потенційну можливість застосування таких матеріалів у оптоелектронних пристроях.

#### 5. Подяка

Подані у цій статті результати досліджень отримано за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України (№ державної реєстрації держбюджетної теми: 0123U101857 “Фізико-хімія функціональних наноматеріалів для електрохімічних систем”).

This work was partly supported by the Simons Foundation (Award Number: 1037973).

1. *Idumah C. I.* Novel trends in conductive polymeric nanocomposites, and bionanocomposites // *Synth. Met.* 2021. Vol. 273. P. 116674. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116674>
2. *Khalil A., Montesantos N., Maschietti M.* et al. Facile fabrication of high performance nanofiltration membranes for recovery of triazine-based chemicals used for H<sub>2</sub>S scavenging // *J. Environ. Chem. Engineer.* 2022. Vol. 10, Iss. 6. P. 108735. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108735>
3. *Hnizdiukh Yu. A., Yatsyshyn M. M., Reshetnyak O. V.* Surface Modification of Polymeric Materials by Polyaniline and Application of Polyaniline/Polymeric Composites / In: Reshetnyak O. V., Zaikov G. E. (eds.) *Computational and Experimental Analysis of Functional Materials* // Apple Academic Press, CRC Press (Taylor & Francis Group). Toronto; New Jersey, 2017. P. 423–473. DOI: <https://doi.org/10.1201/9781315366357-12>
4. *Pud A., Ogurtsov N., Korzhenko A.* et al. Some aspects of preparation methods and properties of polyaniline blends and composites with organic polymers // *Prog. Polym. Sci.* 2003. Vol. 28, Iss. 12. P. 1701–1753. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2003.08.001>

5. *Beygisangchin S. M., Rashid S. A., Shafie S. et al.* Preparations, Properties, and Applications of Polyaniline and Polyaniline Thin Films—A Review // *Polymer*. 2021. Vol. 13, Iss. 12. P. 2003. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym13122003>
6. *Jangida N. K., Jadoun S., Kaur N.* A review on high-throughput synthesis, deposition of thin films and properties of polyaniline // *Eur. Polym. J.* 2020. Vol. 125. P. 109485. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109485>
7. *Cabuk M., Gündüz B.* Change of optoelectronic parameters of the boric acid-doped polyaniline conducting polymer with concentration. *Appl. Surf. Sci.* 2017. Vol. 532. P. 263–269. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.05.008>
8. *El-Sayed S., Abdel-Baset T. A., Elfadl A. A. et al.* Effect of nanosilica on optical, electric modulus and AC conductivity of polyvinylalcohol/polyaniline films // *Physica B*. 2015. Vol. 464. P. 17–27. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2015.02.016>
9. *Wang S. H., Liu D., Liu P.* Porous polyvinyl chloride films as substrate for polyaniline-based flexible and robust free-standing electrodes for high performance supercapacitors // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2019. Vol. 284. P. 141–150. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.04.033>
10. *Deb K., Bera A., Saha B.* Tuning of electrical and optical properties of polyaniline incorporated functional paper for flexible circuits through oxidative chemical polymerization // *RSC Adv.* 2016. Vol. 6. P. 94795. DOI: <https://doi.org/10.1039/C6RA16079D>
11. *Sharma S., Shriwastava S., Kumar S. et al.* Alternative transparent conducting electrode materials for flexible optoelectronic devices // *Opto-Electron. Rev.* 2018. Vol. 26. P. 223–235. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.opelre.2018.06.004>
12. *Usmana F., Dennis J. O., Ahmed A. Y. et al.* Structural characterization and optical constants of p-toluene sulfonic acid doped polyaniline and its composites of chitosan and reduced graphene-oxide // *J. Mater. Res. Technol.* 2020. Vol. 9, Iss. 2. P. 1468–1476. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.11.072>
13. *Akther H., Bhuiyan A. H., Kabir H. et al.* Understanding the enhancement of the optical and electronic attributes of iodine-doped vacuum deposited tetramethylaniline (PPTMA) thin film coatings // *J. Alloys Compd.* 2021. Vol. 874. P. 159989. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159989>
14. *Matin R., Bhuiyan A. H.* Infrared and ultraviolet–visible spectroscopic analyses of plasma polymerized 2,6 diethylaniline thin films // *Thin Solid Films*. 2013. Vol. 534. P. 100–106. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.02.001>
15. *Stetsiv Yu., Yatsyshyn M., Demchenko P. et al.* Morphology of chemically in situ precipitated films of polyaniline on the substrate of cellulose triacetate. *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2021. Iss. 62. P. 243–255 (in Ukrainian).
16. *Stetsiv Yu. A., Yatsyshyn M. M., Nykpanchuk D. et al.* Characterization of polyaniline thin films prepared on polyethylene terephthalate substrate // *Polym. Bull.* 2021. Vol. 78. P. 6251–6265. DOI <https://doi.org/10.1007/s00289-020-03426-7>
17. *Shishkanova T. V., Matějka P., Král V. et al.* Optimization of the thickness of a conducting polymer, polyaniline, deposited on the surface of poly(vinyl chloride) membranes: a new way to improve their potentiometric response // *Anal. Chim. Acta*. 2008. Vol. 624, Iss. 2. P. 238–246. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.07.001>

18. *Usman F., Dennis J. O., Seong K. C.* et al. Synthesis and characterisation of a ternary composite of polyaniline, reduced graphene-oxide and chitosan with reduced optical band gap and stable aqueous dispersibility // *Results Phys.* 2019. Vol. 15. P. 102690. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102690>
19. *Wadatkar N. S., Waghuley S. A.* Characterizing the electro-optical properties of polyaniline/poly(vinyl acetate) composite films as-synthesized through chemical route // *Result. Surf. Interfaces.* 2021. Vol. 4. P. 100016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rsurfi.2021.100016>
20. *Al-Hada N. M., Al-Ghaili A. M., Baqer A. A.* et al. Radiation-induced synthesis, electrical and optical characterization of conducting polyaniline of PANI/PVA composites // *Mater. Sci. Eng. B.* 2020. Vol. 261. P. 114758. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114758>
21. *Hussein A. M., Dannoun E. M. A., Aziz S. B.* et al. Steps Toward the Band Gap Identification in Polystyrene Based Solid Polymer Nanocomposites Integrated with Tin Titanate Nanoparticles. *Polymers.* 2020. Vol. 12. P. 2320. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym12102320>
22. *Banerjee S., Kumar A.* Swift heavy ion irradiation induced modifications in the optical band gap and Urbach's tail in polyaniline nanofibers // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B.* 2011. Vol. 269, Iss. 23. P. 2798–2806. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2011.09.004>
23. *Kahouli K., Kharrat A. B. J., Chaabouni S.* Optical properties analysis of the new  $(C_9H_{14}N)_3BiCl_6$  compound by UV–visible measurements // *Indian J. Phys.* 2021. Vol. 95. P. 2797. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12648-020-01942-w>
24. *Saravanan S., Anantharaman M. R., Venkatachalam S.* et al. Studies on the optical band gap and cluster size of the polyaniline thin films irradiated with swift heavy Si ions // *Vacuum.* 2008. Vol. 82, Iss. 1. P. 56–60. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2007.03.008>
25. *Gupta S., Choudhary D., Sarma A.* Study of Carbonaceous Clusters in Irradiated Polycarbonate with UV–vis Spectroscopy // *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 2000. Vol. 38, Iss. 12. P. 1589–1594. DOI: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(20000615\)38:12<1589::AID-POLB30>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(20000615)38:12<1589::AID-POLB30>3.0.CO;2-K)
26. *Sharma A., Goyala P. K., Rawal I.* et al. Structural characteristics and opto-electrical properties of in-situ synthesized polyaniline films // *Opt. Mater.* 2022. Vol. 131. P. 112712. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112712>
27. *Subramanian S., Padiyan D. P.* Effect of structural, electrical and optical properties of electrodeposited bismuth selenide thin films in polyaniline aqueous medium // *Mater. Chem. Phys.* 2008. Vol. 107, Iss. 2–3. P. 392–398. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.08.005>
28. *Belgherbi O., Seid L., Lakhdari D.* et al. Optical and Morphological Properties of Electropolymerized Semiconductor Polyaniline Thin Films: Effect of Thickness // *J. Electron. Mater.* 2021. Vol. 50. P. 3876–3884. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11664-021-08896-7>
29. *Sharma S. A., Aggarwal S.* Optical investigation of soda lime glass with buried silver nanoparticles synthesised by ion implantation // *J. Non-Cryst. Solids.* 2018. Vol. 485. P. 57–65. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2018.01.038>

30. *Goktas H., Demircioglu Z., Sel K.* et al. The optical properties of plasma polymerized polyaniline thin films // *Thin Solid Films*. 2013. Vol. 548. P. 81–85. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.09.013>
31. *Riyazi S., Araghi M. E. A., Pourteimoor S.* Optical properties of PVT grown bromoaluminium phthalocyanine nanostructures using UV–visible–NIR spectroscopy // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2019. Vol. 30. P. 7280–7291. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01041-5>

## INVESTIGATION OF OPTOELECTRONIC PARAMETERS OF THIN FILMS OF POLYANILINE ON ACETATE CELLULOSE SUBSTRATE

Yu. Stetsiv<sup>1\*</sup>, M. Yatsyshyn<sup>1</sup>, S. Korniy<sup>2</sup>, O. Reshetnyak<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: yuliia.stetsiv@lnu.edu.ua;*

<sup>2</sup>*Karpenko Physical-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine,  
Naukova Str., 5, 79601 Lviv, Ukraine*

The polyaniline (PAn) films were deposited by chemical oxidation of 0.05 M aniline with 0.08 M APS in 0.5 M citric acid solution in the presence of acetate cellulose (AC) films. Formed PAn films have nanoscale thickness. The optoelectronic parameters such as band gap ( $E_g$ ), Urbach energy ( $E_u$ ), steepness parameter ( $\sigma$ ), number of carbon extinction coefficient ( $k$ ) and skin depth ( $\delta$ ) of AC/PAn films were determined using the UV-vis optical absorbance. The number of carbon atoms per bond length ( $M$ ) and the number of carbon atoms per cluster ( $N$ ) were calculated using  $E_g$ . Energy band gap was evaluated from Tauc's plots. Optical characterization of PAn films confirms that the deposited material exhibits direct band gap. The obtained results show that the film thickness of PAn have direct influences on the optical band gap of PAn films. The optical band gap value of PAn films was observed to vary from 2.94 to 2.18 eV as a function of PAn film thickness. The width of the tail of localized states in the band gap of PAn films was determined with the Urbach's method. The number of carbon atoms per conjugated length ( $N$ ), the number of carbon atoms per cluster ( $M$ ), and refractive index ( $n$ ) for the present samples were determined. The Urbach energy values of the PAn coatings ranged from 0.6 to 1.95 eV. The obtained values of the optical band gap of the synthesized samples indicate that these materials have potential applications in semiconductor devices.

*Keywords:* cellulose acetate, polyaniline, film, optoelectronic parameters.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2022  
Прийнята до друку 17.05.2023