

УДК 544.72.023.2:547.551.1:544.225.22;535.323

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2022.70.026>

Юлія СТЕЦІВ, Михайло ЯЦИШИН, Олександр РЕШЕТНЯК

ШИРИНА ЗАБОРОНЕНОЇ ЗОНИ ТА ПОКАЗНИК ЗАЛОМЛЕННЯ ПОЛІАНІЛІНУ

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: yuliia.stetsiv@lnu.edu.ua*

Синтезовано плівки поліаніліну (ПАН), доповані цитратною кислотою, на поліетиленовому субстраті шляхом хімічної окиснювальної полімеризації з використанням амоній пероксидисульфату як окисника. Досліджено вплив товщини плівок ПАН на оптичні властивості отриманих матеріалів. Визначено такі оптоелектронні параметри: оптична ширина забороненої зони та показник заломлення синтезованих зразків плівок. Розглянуто різні методи визначення енергії енергетичної щільності (метод Тауца та підгонки спектра поглинання). З'ясовано, що ширина забороненої зони прямого дозволеного переходу ПАН зменшується зі збільшенням товщини осаджених плівок ПАН.

На основі кореляцій між оптичною енергією ширини забороненої зони та показником заломлення напівпровідників з використанням співвідношень Мосса (M), Равіндра (R), Равіндра-Гупта (R-G), Редді-Ахаммеда (R-A), Герве-Вандамме (G-V), Кумар-Сінгха (K-S), Аннани (A) та Даффі-Редді (D-R) розраховано значення показника заломлення плівок ПАН і порівняно ці результати зі значеннями, отриманими за результатами експерименту.

Визначення оптичної енергії ширини забороненої зони та показника заломлення проводили за експериментальними даними за допомогою методу Тауца та підгонки спектрів поглинання (ПСП).

Ключові слова: поліанілін, плівки, показник заломлення, ширина забороненої зони

Вступ

Оптоелектронні властивості органічних напівпровідників привернули значну увагу упродовж останніх кількох десятиліть [1]. Оптичну та електронну поведінку напівпровідників характеризують дві фундаментальні властивості, а саме: енергетична щільність (E_g) і показник заломлення (n) [2]. Загалом поріг поглинання фотона напівпровідником визначає енергія ширини забороненої зони, тоді як показник заломлення є мірою його прозорості для падаючого спектрального випромінювання [3]. Можливість застосування напівпровідників як електронних, оптичних та оптоелектронних пристроїв значною мірою визначається природою та величиною цих двох параметрів матеріалу. У багатьох ділянках електронних та оптико-електронних пристроїв, таких як лінійна та нелінійна оптика, світлодіоди, фотоселементи, фотодетектори, лазери, модулятори, інтегральні схеми й оптичні фільтри, важливим чинником є показник заломлення [4]. Крім того, однією з вимог щодо конструю-

вання високоефективних оптичних пристроїв, таких як дзеркала, оптичні датчики, оптичні схеми на основі хвилеводів, оптичні інтерференційні фільтри, лінзи, антивідблискові покриття та сонячні батареї, є використання матеріалів з високим показником заломлення [5–9].

Зважаючи на це, перспективними матеріалами для конструювання перелічених пристроїв є полімери, зокрема електропровідні полімери (ЕПП), для яких характерні високі значення показника заломлення ($n \approx 2,7$) [5], зумовлені наявністю функціональних груп, високополяризованих атомів і дефіциту електронегативних атомів [10]. Для таких матеріалів властива мала вага, висока гнучкість і простота синтезу [11].

Серед найбільш досліджуваних і, відповідно, найбільш вивчених ЕПП – поліанілін (ПАН) [12]. Йому властиві високі: окисно-відновна оборотність, стійкість, стабільність, низька вартість мономера, легкість і простота синтезу у вигляді мікро- та наночастинок різної морфології, плівок, волокон тощо [13–16]. Макромолекули ПАН мають впорядковану структуру зі строгим чергуванням аміно ($-\text{NH}-$) та іміно ($-\text{N}=\text{}$) груп у $[(-\text{B}-\text{NH}-\text{B}-\text{NH})_x(\text{B}-\text{N}=\text{Q}=\text{N}-)_{1-y}]_n$ [13]. Ступінь окиснення (y) ПАН та кількість елементарних ланок (x) у макромолекулі залежить від умов синтезу і його можна змінювати від повністю відновленого стану – лейкоемеральдину (ЛЕМ, $y = 1$), наполовину окисненого стану – емеральдину (ЕМ, $y = 0,5$), окисненого на 75 % стану – ніграніліну (НАН, $y = 0,25$) та до повністю окисненого стану – перніграніліну (ПнАН, $y = 0$) [16].

Основне джерело провідності в ПАН – делокалізовані позитивно заряджені вільні радикали. Максимальна електропровідність виявляється за максимальної кількості катіон-радикалів у полімерних ланцюгах. Найбільш провідною формою ПАН є повністю протонувана, напівокиснена форма емеральдинової солі і провідність зменшується у міру того, як полімер депротонується або ступінь окиснення змінюється у бік повністю окисненого (ПнАН) або повністю відновленого (ЛЕМ) стану [16]. Електропровідність ПАН може бути близькою до провідності металів [13]. Вільні дублетні електрони на атомах нітрогену макромолекул ПАН можуть брати участь в утворенні делокалізованих уздовж полімерного ланцюга орбіталей, які визначають поведінку напівпровідників [17]. Завдяки цій структурній особливості ПАН може піддаватися оборотному переходу від напівпровідності до провідності процесами допування–дедопування, які регулюються розчинами кислот та основ, відповідно [13]. ПАН у своїх формах-станах має багато оптичних [18], електрохромних [14, 19] і багатьох інших [15–16] властивостей. Композитні матеріали, до складу яких входить ПАН, також володіють напівпровідниковими властивостями [20].

Відомо, що n залежить від оптичного поглинання матеріалу, атоми якого можуть поглинати та повторно випромінювати електромагнітне випромінювання [4]. Тоді як оптичне поглинання пов'язане з електронною структурою матеріалу [21] і залежить від електронних переходів через енергетичну щілину. З цього огляду виник зв'язок між показником заломлення та оптичною шириною забороненої зони. Наявність точного співвідношення між n і E_g дає змогу отримати первинне уявлення про заборонену зону такої речовини для оптичних та оптоелектронних застосувань [4]. Кореляція n і E_g у напівпровідниках є предметом інтенсивного інтересу дослідників упродовж тривалого часу і почалася з напівемпіричного співвідношення Мосса ще в 1950 році [3]. Після співвідношення Мосса запропоно-

вано багато емпіричних і напівемпіричних рівнянь для розрахунку показника заломлення матеріалів за значеннями ширини забороненої зони [4, 21–25].

Добре відомо, що оптичні властивості матеріалів пов'язані з їхньою електронною структурою, і отже, відіграють значну роль у визначенні оптичної енергії ширини забороненої зони [21]. Зокрема, як показано на рис. 1, для напівпровідників смуги валентної зони (ВЗ) – найвищої зайнятої молекулярної орбіталі (НОМО) і зони провідності (ЗП) – найнижчої незайнятої молекулярної орбіталі (ЛУМО) розділені енергетичною забороненою зоною [26]. Заборонена зона в твердому тілі – це діапазон енергій, де немає дозволених енергетичних рівнів [11]. Для виконання переходу між цими двома зонами потрібно мати достатню енергію, яка дорівнює енергії забороненої зони. У підсумку електрони можуть вільно переміщатися як рухливі носії заряду між валентною зоною та зоною провідності [27].

Для обчислення енергії ширини забороненої зони напівпровідникових матеріалів можна використовувати різні експериментальні методи: фотолюмінесценцію (положення максимумів на спектрах випромінювання зазвичай безпосередньо відповідає E_g) [28] та оптичну спектроскопію [29]. Оптична спектроскопія – найбільш поширений метод і технічно простий для визначення E_g . Крім того, залежно від форми досліджуваних матеріалів, застосовують вимірювання оптичного поглинання, зокрема для тонких плівок [30], та для об'ємних зразків – дифузного відбиття (функція Кубелки-Мунка ($F(R_\infty)$) [31]. Для отримання чисельного значення E_g використовують запропоновану Тауцом (Таус) у 1968 році математичну модель для аморфних напівпровідників, яка ґрунтується на спектральній залежності коефіцієнта поглинання (α , см^{-1}) [32]. На рис. 2 показано різні види електронних переходів, які можуть відбуватися між ВЗ і ЗП, на підставі моделі Тауца [33, 34].

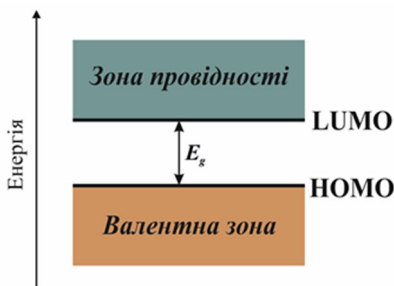


Рис. 1. Схема зонної структури напівпровідних матеріалів [21].

Fig. 1. Scheme of the band structure of semiconductor materials [21].

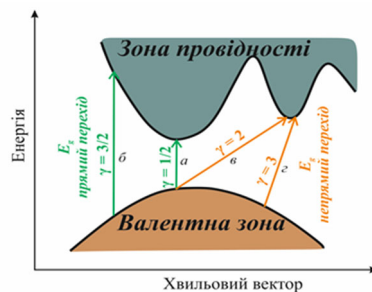


Рис. 2. Типи оптичних переходів: a – прямий дозволений; b – прямий заборонений; c – непрямої дозволений; d – непрямої заборонений [33, 34].

Fig. 2. Types of optical transitions: a – direct allowed; b – direct forbidden; c – indirect allowed; d – indirect forbidden [33, 34].

Ми розглянемо, проаналізуємо та використаємо деякі з наявних у літературі співвідношень, розроблених головню для неорганічних матеріалів, для визначення енергетичної щільності та показника заломлення плівок ПАН на гнучкій полімерній підкладці з поліетилену (ПЕ). Дослідимо також вплив товщини плівки ПАН на її

оптоелектронні параметри, даних про які в літературі мало або не зроблені комплексні дослідження. Отже, мета нашої праці – дослідити оптичні властивості плівок ПАН різної товщини, нанесених *in situ* на поліетиленовий субстрат хімічним окисненням різних концентрацій аніліну у водному розчині цитратної кислоти.

2. Матеріали та методики дослідження

Анілін (Ан) 99,5 %, амоній пероксидисульфат (АПС) $\geq 98\%$ і цитратна кислота (ЦК) 99,5 % придбано в Sigma-Aldrich. Як полімерний субстрат використовували комерційний поліетилен (ПЕ), розміром 4×5 см, товщиною ~ 40 мкм і ступенем кристалічності $\sim 17\%$. Тонкі плівки ПАН на ПЕ субстраті синтезували хімічним окисненням Ан (0,01–0,2 М) АПС *in situ* на ПЕ субстраті у водному розчині 0,5 М ЦК, відповідно до методики, описаної в [35, 36]. Спектри поглинання плівок ПАН, нанесених на ПЕ, реєстрували за допомогою спектрофотометра Cadas 100 у діапазоні довжин хвиль 300–900 нм із роздільною здатністю сканування 10 нм стосовно ПЕ субстратів.

2.1. Визначення товщини плівок поліаніліну

Товщину (l , нм) плівок ПАН розраховували, використовуючи електронні спектри, за співвідношенням [37]

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

де A_{400} – абсорбція плівки ПАН при довжині хвилі 400 нм.

2.2. Визначення оптичних параметрів плівок поліаніліну

Коефіцієнт поглинання (α , см^{-1}) визначали зі спектрів оптичного поглинання. Для плівок ПАН, осаджених на ПЕ субстратах, коефіцієнт поглинання розраховували у відповідних довжинах хвиль за допомогою співвідношення Бера–Ламберта (Beer–Lambert's) [38]

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

де l – товщина плівки см; A – поглинання.

Розрахункові значення n для плівок ПАН отримано за формулою [23, 38]

$$n = \frac{(1+R)}{(1-R)} + \sqrt{\left(\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2\right)}. \quad (3)$$

Тут R – коефіцієнт відбиття; k – коефіцієнт екстинкції.

Коефіцієнт відбиття (R) можна обчислити за значеннями оптичного поглинання (A) і коефіцієнта пропускання (T) [39]

$$R = 1 - A - T. \quad (4)$$

Значення коефіцієнта пропускання (T) розраховували за законом Бера [40]

$$T = 10^{-A}. \quad (5)$$

Коефіцієнт екстинкції (k) обчислювали за допомогою рівняння [41]

$$k = \frac{\alpha \cdot \lambda}{4\pi}. \quad (6)$$

2.3. Визначення оптичної енергії ширини забороненої зони

Для визначення оптичної енергії ширини забороненої зони існує кілька підходів, які ґрунтуються на певних співвідношеннях, а саме: рівняння Тауца (Tauc) [42, 43] та підгонки спектрів поглинання (absorption spectrum fitting, (ASF)) [44–46].

3. Результати досліджень та обговорення

3.1. Аналіз спектрів поглинання плівок поліаніліну

Спектри поглинання плівок ПАН, синтезованих за різних концентрацій Ан на ПЕ субстраті, зображено на рис. 3. Наявність характеристичної смуги у ближній ультрафіолетовій області та двох типових смуг поглинання у видимій області спектра (див. рис. 3) свідчить про допований стан ПАН у його плівках, а саме у формі емеральдинової солі (ЕМС) цитратної кислоти [47]. Зокрема, піки при ~ 340 та 840 нм, а також плече ~ 420 нм зумовлені π - π^* , π -полярон і полярон- π^* переходами, відповідно [48].

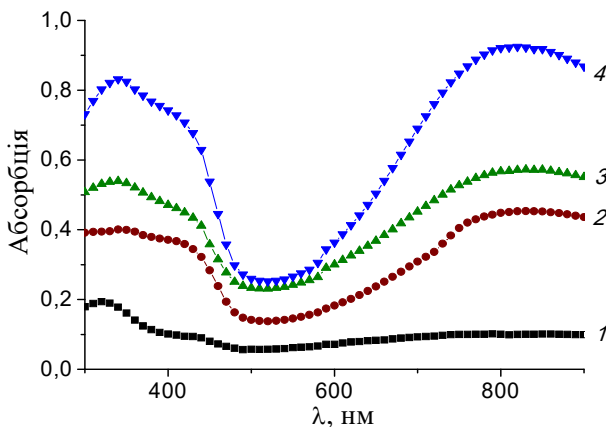


Рис. 3. Абсорбційні спектри зразків ПЕ/ПАН. Товщина плівки ПАН, нм: 1 – 18,7; 2 – 72,3; 3 – 87,1; 4 – 137,2.

Fig. 3. Absorbance spectra of PE/PAn samples. PAn film thickness, nm: 1 – 18.7; 2 – 72.3; 3 – 87.1; 4 – 137.2.

Як бачимо з рис. 3, збільшення інтенсивності смуг поглинання ПАН зумовлене концентрацією Ан в полімеризаційному розчині і, відповідно, збільшення товщини плівок ПАН, отриманих під час окиснення аніліну.

3.2. Визначення оптичної енергії ширини забороненої зони

3.2.1. Метод Тауца

Вимірювання оптичного поглинання поблизу основного краю поглинання є найпоширенішим методом для оцінки оптичної енергії ширини забороненої зони. Край поглинання – це область, в якій електрони переходять із стану з нижчою енергією в стан з вищою енергією за допомогою падаючого фотона [40]. Енергію

ширини забороненої зони тонких плівок ПАН, нанесених на ПЕ субстрат, отримували графічно за допомогою відповідних електронних спектрів і рівняння Тауца [42]

$$(ah\nu) = k(h\nu - E_g)^\gamma, \quad (7)$$

де α – коефіцієнт поглинання, см^{-1} ; $h\nu$ – енергія фотона; k – константа, яка залежить від природи оптичних переходів; E_g – ширина забороненої зони; γ – константа, залежить від структури матеріалу, може мати дискретні значення залежно від типу оптичного електронного переходу у напівпровіднику: дозволений прямий перехід $\gamma = 1/2$; заборонений прямий перехід $\gamma = 3/2$; дозволений непрямий перехід $\gamma = 2$; заборонений непрямий перехід $\gamma = 3$ (див. рис. 2).

Крім того, шляхом диференціювання натурального логарифма рівняння Тауца (рівн. 7) та побудови відповідних графіків (див. рис. 4) можна визначити коефіцієнт γ та, відповідно, безпосередньо природу оптичного переходу [49]

$$\frac{d \ln(ah\nu)}{d(h\nu)} = \frac{\gamma}{h\nu - E_g} \quad (8)$$

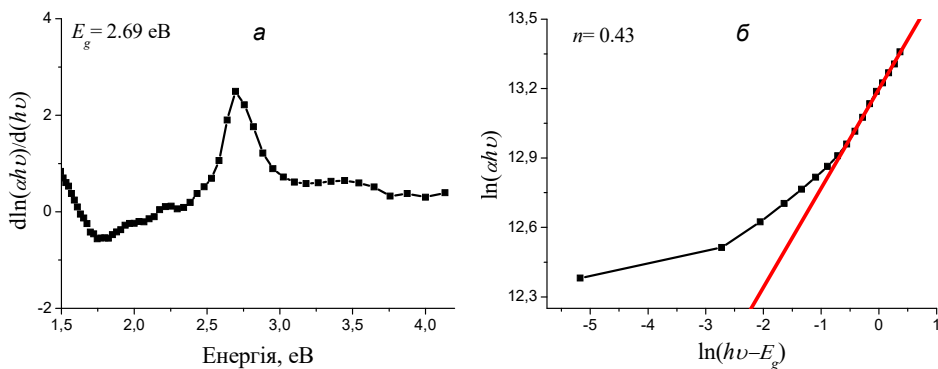


Рис. 4. Залежності: *a* – $d[\ln(ah\nu)]/d(h\nu)$ від $h\nu$ та *б* – $\ln(ah\nu)$ від $\ln(h\nu - E_g)$ для плівки ПЕ/ПАН, товщина плівки ПАН – 72,3 нм.

Fig. 4. Dependences: *a* – $d[\ln(ah\nu)]/d(h\nu)$ from $h\nu$ and *b* – $\ln(ah\nu)$ from $\ln(h\nu - E_g)$ for PE/PAN, thickness of PAN film – 72.3 nm.

Для цього побудовано графік залежності $d[\ln(ah\nu)]/d(h\nu)$ від $h\nu$ для плівки ПЕ/ПАН (див. рис. 4, *a*), з якого визначено максимальне значення $h\nu$ – розрахункове значення E_g оптичного переходу, яке використано для побудови графічної залежності $\ln(ah\nu)$ від $\ln(h\nu - E_g)$ (див. рис. 4, *б*). З нахилу прямолінійної ділянки кривої (див. рис. 4, *б*) визначено значення γ , яке становить $\sim 0,5$ для досліджених зразків, що свідчить про прямий дозволений перехід між міжмолекулярними енергетичними смугами ПАН.

Ширину забороненої зони отримано з графічної залежності $(ah\nu)^{1/\gamma} - h\nu$, $\gamma = 1/2$ (див. рис. 5), екстраполюючи прямолінійну ділянку до $(ah\nu)^{1/\gamma} = 0$, де E_g – точка перетину з віссю X [43]. Значення енергії оптичної ширини забороненої зони плівок ПАН, синтезованих на ПЕ субстраті за різних концентрацій мономера, визначених за моделлю Тауца (див. рис. 5) наведено в табл. 1.

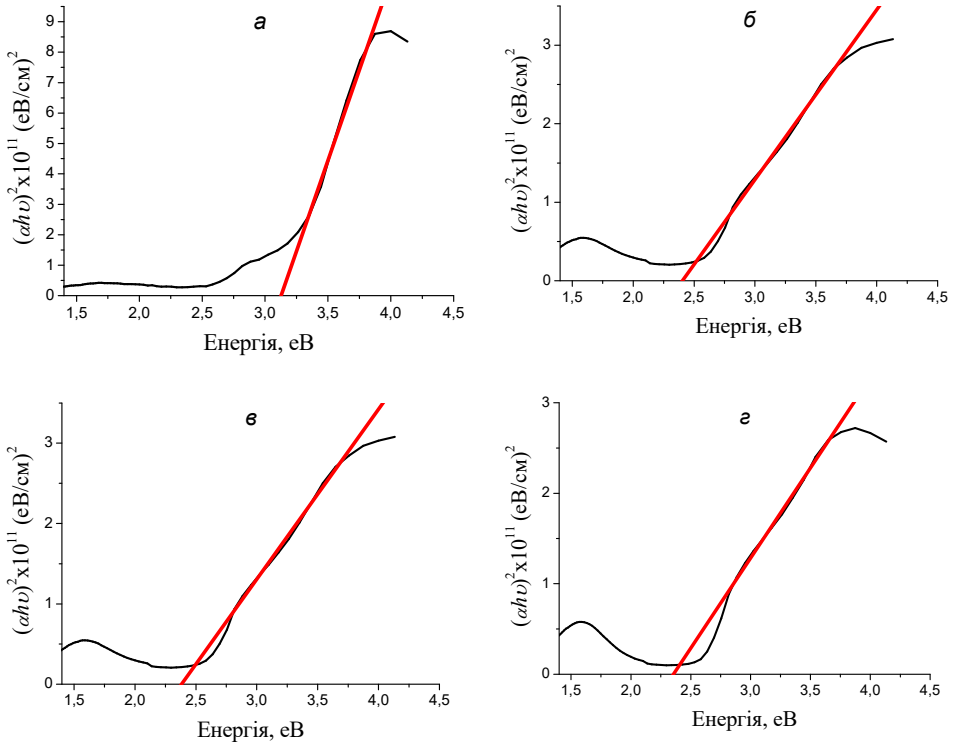


Рис. 5. Графік Тауца: ahv як функція енергії фотона для зразків ПЕ/ПАН. Товщина плівки ПАН, нм: 1 – 18,7; 2 – 72,3; 3 – 87,1; 4 – 137,2.

Fig. 5. Tauc plot: ahv as a function of photon energy for PE/PAN samples. PAN film thickness, nm: 1 – 18.7; 2 – 72.3; 3 – 87.1; 4 – 137.2.

Таблиця 1

Вплив товщини плівки ПАН на значення ширини забороненої зони

Table 1

Influence of the thickness of the PAN film on the value of the band gap

$C(AN), M$	l, nm	E_g^{Tauc}, eV	E_g^{ASF}, eV
0,01	$18,7 \pm 2,0$	3,13	3,13
0,05	$72,3 \pm 6,0$	2,41	2,43
0,10	$87,1 \pm 9,0$	2,39	2,37
0,20	$137,4 \pm 14,0$	2,36	2,36

Аналіз отриманих даних виявив (див. рис. 5), що оптична ширина забороненої зони зменшується зі збільшенням товщини плівок ПАН на ПЕ субстраті. Подібні

значення енергії ширини забороненої зони та закономірність зменшення зі зміною товщини для електрохімічно осаджених плівок ПАН на ІТО склі отримано у [50].

3.2.2. Метод підгонки спектрів поглинання (ASF)

Ширину забороненої зони можна оцінити іншим методом, який ґрунтується на моделі підгонки спектрів поглинання (ASF) [44–46]. За допомогою цього методу можна розрахувати ширину забороненої зони, якщо доступне лише вимірювання поглинання матеріалу, уникаючи визначення товщини плівки, яку зазвичай не можна виміряти точно [51]. У цьому методі рівняння (7) можна переписати як функцію довжини хвилі (λ)

$$\alpha(\lambda) = k(hc)^{n-1} \lambda \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_g} \right)^\gamma, \quad (9)$$

де $\alpha(\lambda)$ – коефіцієнт поглинання, який можна визначити за (рівн. 2); γ – індекс, який може набувати значення 0,5; 1,5; 2 і 3 для прямого дозволеного, прямого забороненого, непрямого дозволеного та непрямого забороненого переходів, відповідно [51]; λ_g , h і c – довжина хвилі, що відповідає оптичній щілині; постійна Планка і швидкість світла, відповідно. Використовуючи закон Бера-Ламберта, рівняння (9) можна записати як

$$A(\lambda) = K\lambda \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_g} \right)^\gamma, \quad (10)$$

де $K = [k(hc)^{n-1} // 2,303]$. Отже, значення ширини забороненої зони в eV можна розрахувати з параметра λ_g , використовуючи таке співвідношення:

$$E_g^{ASF} = \frac{hc}{\lambda_g} = \frac{1240}{\lambda_g}. \quad (11)$$

Значення λ_g отримували екстраполяцією лінійної ділянки залежності $(A/\lambda)^{1/n}$ від $1/\lambda$ при $(A/\lambda)^{1/n}=0$ (див. рис. 6).

Як видно з рис. 6, оптична ширина забороненої зони плівок ПАН зменшується зі збільшенням товщини плівки ПАН на ПЕ субстраті (див. табл. 1).

Отже, значення ширини забороненої зони, розраховані методом ASF для синтезованих зразків, добре узгоджуються зі значеннями, отриманими за моделлю Тауца (див. табл. 1).

3.3. Розрахунок показника заломлення

Показник заломлення (n) є важливим оптичним параметром для тонкоплівкових матеріалів, а оцінка його значень надзвичайно важлива для оптоелектронних і фотоелектричних застосувань [24]. Для визначення співвідношення між E_g і n запропоновано багато теоретичних та емпіричних моделей, кожна модель досягла успіху для деяких видів матеріалів та/або енергій, але зазнала невдачі для деяких інших, тому короткий огляд найвідоміших моделей подано нижче [23, 52]. Зокрема, значення n плівок ПАН розраховано за різними співвідношеннями між E_g і n (рівн. 12–21) та записано у табл. 2. Для визначення взаємозв'язку оптичних характеристик: показника заломлення та ширини забороненої зони ми використали відомі методи [53–61].

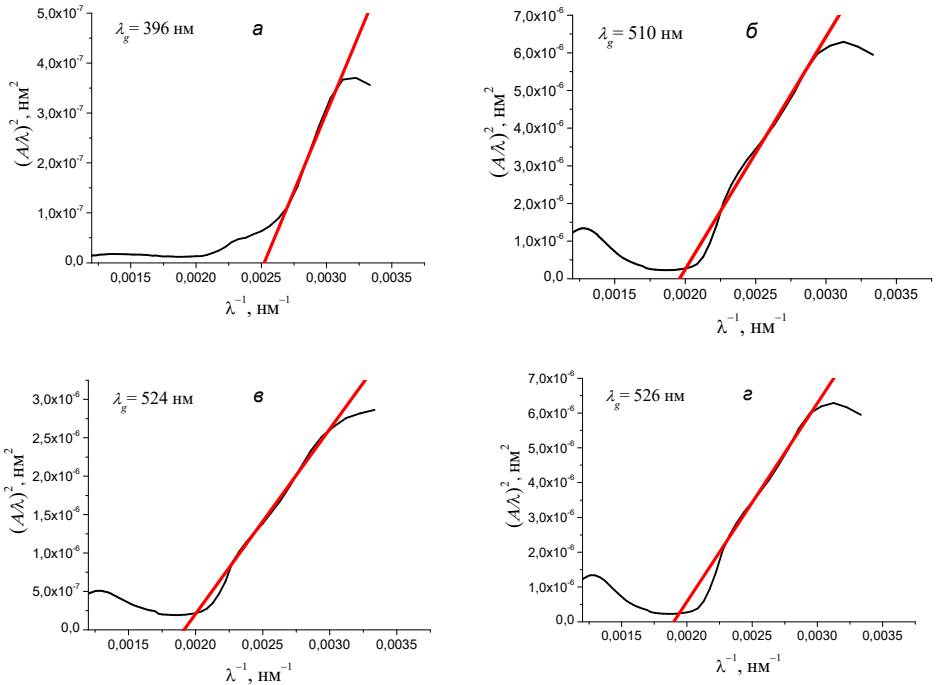


Рис. 6. Залежність $(A/\lambda)^{1/n}$ від $1/\lambda$ для зразків ПЕ/ПАН. Товщина плівки ПАН, нм: 1 – 18,7; 2 – 72,3; 3 – 87,1; 4 – 137,2.

Fig. 6. Dependence $(A/\lambda)^{1/n}$ from $1/\lambda$ for samples of PE/PAN. Thickness of PAN film, nm: 1 – 18.7; 2 – 72.3; 3 – 87.1; 4 – 137.2.

Першу спробу пов'язати ці два параметри зробив Мосс у 1950 році [53], яка ґрунтується на загальній теорії фотопровідності та дослідженні фотоелектрів [3] і відома як співвідношення Мосса (Moss)

$$E_g n^4 = k, \quad (12)$$

де k – константа, значення якої дорівнює 95 еВ. Співвідношення Мосса обмежене структурою матеріалів і є надійним у діапазоні $0,5 \text{ eV} < E_g < 3,68 \text{ eV}$ [2].

Автори [54] внесли зміни у співвідношення Мосса, припустивши, що сучасні експериментальні дані мають кращу відповідність, якщо значення $k = 108 \text{ eV}$. Співвідношення Равіндра (Ravindra) описується рівнянням

$$n^4 = \frac{108}{E_g}. \quad (13)$$

Це співвідношення Равіндра (Ravindra) використано для розрахунку втрат на заломлення у сонячних елементах.

Рівняння (12) обмежує валідність (достовірність) рівняння (13), тому Равіндра та Гупта (Ravindra-Gupta) [55] запропонували лінійне співвідношення зміни оптич-

ного показника заломлення з шириною забороненої зони між зв'язаними та антизв'язаними станами, яке набуло вигляду

$$n = 4,084 - 0,62 E_g \quad (14)$$

Проте Мосс стверджував, що співвідношення (рівн. 14) справджується для ширини забороненої зони менше 4 еВ, і дає нереальні результати для високого та низького значення E_g [21]. У [2] з'ясовано, що у зв'язку з від'ємним значенням показника заломлення для напівпровідників із енергетичною щільною більше 6,587 еВ неможливо застосовувати це рівняння для матеріалів з показником заломлення більше 4,1.

Герве та Вандамм (Herve-Vandamme) [56] спостерігали відхилення у співвідношеннях Мосса і Равіндри при $E_g < 1,43$ еВ, тому, використовуючи коливальну теорію Пенна, запропонували таке співвідношення:

$$n = \sqrt{1 + \left(\frac{A}{E_g + B}\right)^2}, \quad (15)$$

де A – енергія іонізації водню, 13,6 еВ і $B=3,47$ еВ – константа, яка вважається різницею між енергією забороненої зони та енергією УФ-резонансу. Це рівняння не виконується для високого значення E_g матеріалів.

Редді та Ахаммед (Reddy, Ahammed) [57] запропонували співвідношення для усунення деяких недоліків формули Мосса. Співвідношення описується рівнянням

$$n = \left(\frac{154}{E_g - 0,365}\right)^{1/4}. \quad (16)$$

Це співвідношення добре узгоджується з експериментальними значеннями у діапазоні ширини забороненої зони $1,1 \text{ еВ} < E_g < 6,2 \text{ еВ}$, однак недійсне для матеріалів із шириною забороненої зони $E_g < 0,365 \text{ еВ}$ і не може використовуватися для інфрачервоних матеріалів, таких як солі Плюмбуму та InSb [2].

Кумар Сінгх та ін. (Kumar-Singh) [58], змоделивавши експериментальні дані показника заломлення та ширини забороненої зони за допомогою комп'ютерного програмного забезпечення, запропонували таке співвідношення:

$$n = \frac{3,3668}{E_g^{0,32234}}. \quad (17)$$

Чисельні константи 3,3668 та 0,32234 отримано шляхом оптимізації експериментальних даних оптичного показника заломлення та оптичної енергії ширини забороненої зони в програмному забезпеченні регресії. У [58] досліджено, що співвідношення (17) добре відповідає експериментальним даним за низьких енергій, але воно недійсне за високих значень енергії.

Аннаї та ін. (Annani et al.) [59] запропонували емпіричну залежність між n і E_g твердих тіл, яка виглядає так:

$$n = 3,4 - 0,2E_g. \quad (18)$$

Як бачимо, вищенаведені співвідношення (рівн. 12–18) пов'язують показник заломлення з шириною забороненої зони безпосередньо, тоді як деякі дослідники пропонують спочатку розраховувати E_g за електронегативністю [25], а потім за отриманими E_g визначати n . Кореляцію між електронегативністю і оптичною

шириною забороненої зони задовільно характеризує рівняння Даффі (Duffy et al.) [60]

$$\Delta\chi^* = 0,2688E_g \quad (19)$$

Редді та ін. [61] запропонували зв'язок між електронегативністю та показником заломлення визначати за рівнянням

$$n = -\ln(0,1028\Delta\chi^*) \quad (20)$$

Об'єднання рівнянь (19) і (20) дає вираз

$$n = -\ln(0,027 E_g) \quad (21)$$

Використовуючи наведені вище рівняння, ми виконали розрахунок показників заломлення тонких плівок ПАН на ПЕ підкладках із врахуванням значень енергії ширини забороненої зони, розрахованих за методами Тауца та ASF, значення яких записано в табл. 2.

Таблиця 2

Значення показників заломлення плівок ПАН, розрахованих із різних співвідношень

Table 2

The values of refractive indices of thin films of PAN, calculated using different ratios

$l(\text{ПАН}),$ нм	Значення показника заломлення (n)							
	M	R	$R-G$	$R-A$	$H-V$	$K-S$	A	$D-R$
<i>E_g, отримана за допомогою метода Тауца</i>								
18,7	2,347	2,424	2,143	2,732	2,290	2,331	2,774	2,471
72,3	2,506	2,587	2,590	2,946	2,520	2,536	2,918	2,732
87,1	2,511	2,593	2,602	2,953	2,527	2,542	2,922	2,741
137,4	2,519	2,601	2,621	2,964	2,538	2,553	2,928	2,753
<i>E_g, отримана за допомогою метода ASF</i>								
18,7	2,347	2,424	2,143	2,732	2,290	2,331	2,774	2,471
72,3	2,501	2,582	2,577	2,939	2,513	2,529	2,914	2,724
87,1	2,516	2,598	2,615	2,960	2,534	2,549	2,926	2,749
137,4	2,519	2,601	2,621	2,964	2,538	2,553	2,928	2,753
<i>Розраховані значення (формула 3)</i>								
18,7	2,170							
72,3	2,575							
87,1	2,592							
137,4	2,621							

*Примітка. Співвідношення Мосса (M); Равіндра (R); Равіндра-Гупта ($R-G$); Редді-Ахаммед ($R-A$); Герве-Вандамме ($H-V$); Кумар-Сінгх ($K-S$); Аннані (A); Даффі-Редді ($D-R$).

Як видно з результатів табл. 2, значення показника заломлення, отримані зі співвідношення Редді-Ахаммед ($R-A$), найвищі, тоді як значення n , отримані зі співвідношення Мосса (M), найнижчі для зразків, синтезованих у розчинах 0,05–0,2 М Ан. Крім того, значення n синтезованих зразків зростає зі збільшенням товщини плівки ПАН (див. табл. 2), що сприяє використанню таких матеріалів у оптичних приладах [62], наприклад, антивідблискових покриттях для сонячних елементів або лінз, відповідно, з високим показником заломлення [8]. Подібні значення показника заломлення ПАН, допованого борною та хлоридною кислотами,

а також тенденція зростання значення n зі збільшенням концентрації полімеру описано у [23, 38, 52].

Значення показника заломлення плівок ПАН ми також визначали з графічних залежностей n від довжини хвилі (λ) (див. рис. 7), використовуючи формулу (3), записали до табл. 2.

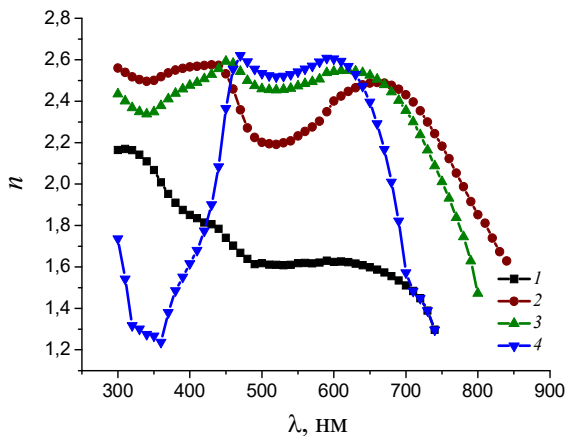


Рис. 7. Залежність показника заломлення (n) від довжини хвилі (λ) для зразків ПЕ/ПАН. Товщина плівки ПАН, нм: 1 – 18,7; 2 – 72,3; 3 – 87,1; 4 – 137,2.

Fig. 7. The dependence of the refractive index (n) from the wavelength (λ) for samples of PE/PAN. Thickness of PAN film, nm: 1 – 18.7; 2 – 72.3; 3 – 87.1; 4 – 137.2.

З даних табл. 2 видно, що значення коефіцієнтів заломлення плівок ПАН на ПЕ субстратах, визначені за співвідношеннями Равіндра і Равіндра-Гупта, майже наближаються до розрахованих за формулою 3. Інші співвідношення (див. табл. 2) виявили дещо більші відхилення порівняно з розрахованими значеннями (формула 3).

Висновки

Тонкі плівки поліаніліну на поліетиленовому субстраті отримано хімічним окисненням аніліну *in situ* з використанням ЦК як допанта. Досліджено вплив товщини плівок ПАН на їхні оптикоелектронні параметри. Оптичну ширину забороненої зони, коефіцієнт поглинання, коефіцієнт екстинкції, показник заломлення розраховано як функцію довжини хвилі. Доведено, що оптична ширина забороненої зони для всіх тонких плівок ПАН виникає внаслідок прямих дозволених оптичних переходів. З'ясовано, що оптичні енергії ширини забороненої зони плівок ПАН різної товщини, оцінені за результатами вимірювань оптичного поглинання з використанням методів Тауца і підгонки спектрів поглинання, практично сумірні і перебувають у діапазоні 3,13–2,36 еВ за товщини плівок, які становлять 18,7; 72,3; 87,1 та 137,4 нм, відповідно. З отриманих результатів видно, що показник заломлення плівок ПАН зростає зі збільшенням товщини плівки на поліетиленовій підкладці, тоді як значення оптичної енергії ширини забороненої зони зменшуються зі збільшенням товщини плівки. Значення показника заломлення, отримані за

результатами експерименту, порівняно зі значеннями, розрахованими за співвідношеннями Мосса, Равіндра, Равіндра-Гупта, Редді-Ахаммед, Герве-Вандамме, Кумар-Сінгх, Аннані, Даффі-Редді. Найближчими до експериментальних є значення, які отримали зі співвідношень Равіндра і Равіндра-Гупта. Отже, синтезовані плівки ПЕ/ПАН можуть бути придатним матеріалом для виготовлення оптоелектронних пристроїв, наприклад, для органічних польових транзисторів і світлодіодів.

Подані у цій статті результати досліджень отримано за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України (№ державної реєстрації 0120U102184 держбюджетної теми «Синтез, фізико-хімічні та термодинамічні властивості нанорозмірних і наноструктурованих матеріалів для електрохімічних систем»).

ЛІТЕРАТУРА

1. *Du B., Yi J., Yan H. et al.* Temperature Induced Aggregation of Organic Semiconductors. *Chem. Eur. J.* 2020. Vol. 27(9). P. 2908–2919. (<https://doi.org/10.1002/chem.202002559>).
2. *Tripathy S.K.* Refractive indices of semiconductors from energy gaps. *Opt. Mater.* 2015. Vol. 46. P. 240–246. (<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.04.026>).
3. *Ravindra N.M., Ganapathy P., Choi J.* Energy gap–refractive index relations in semiconductors – An overview. *Infrared Phys. Technol.* 2007. Vol. 50(1). P. 21–29. (<https://doi.org/10.1016/j.infrared.2006.04.001>).
4. *Gomaa H.M., Yahia I.S., Zahran H.Y.* Correlation between the static refractive index and the optical bandgap: Review and new empirical approach. *Physica B.* 2021. Vol. 620. P. 413246. (<https://doi.org/10.1016/j.physb.2021.413246>).
5. *Lü C., Yang B.* High refractive index organic-inorganic nanocomposites: Design, synthesis and application. *J. Mater. Chem.* 2009. Vol. 19. P. 2884–2901. (<https://doi.org/10.1039/B816254A>).
6. *Yetisen A.K., Montelongo Y., Butt H.* Rewritable three-dimensional holographic data storage via optical forces. *Appl. Phys. Lett.* 2016. Vol. 109. P. 061106. (<https://doi.org/10.1063/1.4960710>).
7. *Kim K.-C.* Effective graded refractive-index anti-reflection coating for high refractive-index polymer ophthalmic lenses. *Mater. Lett.* 2015. Vol. 160. P. 158–161. (<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.07.108>).
8. *Li X., Yu X., Han Y.* Polymer thin films for antireflection coatings. *J. Mater. Chem. C.* 2013. Vol. 1. P. 2266–2285. (<https://doi.org/10.1039/C2TC00529H>).
9. *Sanders D.P.* Advances in Patterning Materials for 193 nm Immersion Lithography. *Chem. Rev.* 2010. Vol. 110(1). P. 321–360. (<https://doi.org/10.1021/cr900244n>).
10. *Chandrappa H., Bhajantri R.F., Ranjitha et al.* Simple fabrication of PVA-ate (amaranthus tricolor leaves extract) polymer biocomposite: An efficient UV-shielding material for organisms in terrestrial and aquatic ecosystems. *Opt. Mater.* 2020. Vol. 109. P. 110204. (<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110204>).
11. *Aziz S.B., Brza M.A., Nofal M.M. et al.* A Comprehensive Review on Optical Properties of Polymer Electrolytes and Composites. *Materials.* 2020. Vol. 13(17). P. 3675. (<https://doi.org/10.3390/ma13173675>).
12. *Inzelt G.* Recent advances in the field of conducting polymers. *J. Sol. St. Electrochem.* 2017. Vol. 21(7). P. 1965–1975. (<https://doi.org/10.1007/s10008-017-3611-6>).
13. *MacDiarmid A.G.* Synthetic metals: a novel role for organic polymers. *Synth. Met.* 2002. Vol. 125(1). P. 11–22. ([https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(01\)00508-2](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(01)00508-2)).

14. Long Y.-Z., Li M.-M., Gu C. et al. Recent advances in synthesis, physical properties and applications of conducting polymer nanotubes and nanofibers. *Prog. Polym. Sci.* 2011. Vol. 36(10). P. 1415–1442. (<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.04.001>).
15. Ćirić-Marjanović G. Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications. *Synth. Met.* 2013. Vol. 177. P. 1–47. (<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.06.004>).
16. Song E., Choi J.-W. Conducting Polyaniline Nanowire and Its Applications in Chemiresistive Sensing. *Nanomater.* 2013. Vol. 3(3). P. 498–523. (<https://doi.org/10.3390/nano3030498>).
17. Dispenza M., Sabatino M.A., Chmielewska D. et al. Inherently fluorescent polyaniline nanoparticles in a dynamic landscape. *React. Funct. Polym.* 2012. Vol. 72(3). P. 185–197. (<https://doi.org/10.1016/j.reactfuncpolym.2012.01.001>).
18. Wang X., Shao M., Shao G. et al. A facile route to ultra-long polyaniline nanowires and the fabrication of photoswitch. *J. Colloid Interf. Sci.* 2009. Vol. 332(1). P. 74–80. (<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.12.033>).
19. Olenych I.B., Aksimentyeva O.I., Monastyrskii L.S., Pavlyk M.R. Electrochromic effect in photoluminescent porous silicon–polyaniline hybrid structures. *J. Appl. Spectroscopy.* 2012. Vol. 79(3). P. 495–498. (<https://doi.org/10.1007/s10812-012-9629-8>).
20. De León-Almazán C.M., Estrada-Moreno I.A., Olmedo-Martínez J.L., Rivera-Armenta J.L. Semiconducting elastomers based on polyaniline/clay nanocomposites and SEBS obtained by an alternative processing technique. *Synth. Met.* 2020. Vol. 268. P. 116460. (<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116460>).
21. Chand P., Vaish S., Kumar Pr. Structural, optical and dielectric properties of transition metal (MFe₂O₄; M = Co, Ni and Zn) nanoferrites. *Physica B.* 2017. Vol. 524. P. 53–63. (<https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.08.060>).
22. Tripathy S.K., Pattanaik A. Optical and electronic properties of some semiconductors from energy gaps. *Opt. Mater.* 2016. Vol. 53. P. 123–133. (<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.01.012>).
23. 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. (<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.05.008>).
24. 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. (<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159989>).
25. Sharma E., Sharma P. Applicability of different models of energy bandgap and refractive index for chalcogenide thin films. *Mater. Today: Proc.* 2020. Vol. 28(1). P. 92–95. (<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.342>).
26. Kondawar S.B., Pethe S.M. Synthesis and characterization of nanofibers of conducting polyaniline and its substitute derivatives. *Adv. Mat. Lett.* 2014. Vol. 5(7). P. 414–420. (<https://doi.org/10.5185/amlett.2014.amwc.1039>).
27. Isac J., Harikrishnan J.I., Nair G. Optical band gap analysis of nano-crystalline ceramic PbSrCaCuO. *J. Adv. Phys.* 2014. Vol. 5. P. 816–822. (<https://doi.org/10.24297/jap.v5i3.1881>).
28. Kimball G.M., Müller A.M., Lewis N.S., Atwater H.A. Photoluminescence-based measurements of the energy gap and diffusion length of Zn₃P₂. *Appl. Phys. Lett.* 2009. Vol. 95. P. 112103. (<https://doi.org/10.1063/1.3225151>).
29. Mergena Ö.B., Arda E. Determination of Optical Band Gap Energies of CS/MWCNT Bio-nanocomposites by Tauc and ASF Methods. *Synth. Met.* 2020. Vol. 269. P. 116539. (<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116539>).

30. *Dolgonos A., Mason T.O., Poepfelmeier K.R.* Direct optical band gap measurement in polycrystalline semiconductors: A critical look at the Tauc method. *J. Solid State Chem.* 2016. Vol. 240. P. 43–48. (<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.05.010>).
31. *Landi S. Jr., Segundo I.R., Freitas E. et al.* Use and misuse of the Kubelka-Munk function to obtain the band gap energy from diffuse reflectance measurements. *Solid State Commun.* 2022. Vol. 341. P. 14573. (<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2021.114573>).
32. *Makula P., Pacia M., Macyk W.* How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra. *J. Phys. Chem. Lett.* 2018. Vol. 9(23) P. 6814–6817. (<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b02892>).
33. *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. (<https://10.3390/polym12102320>).
34. *Heiba Z.K., Mohamed M.B., Ahmed S.I.* Exploring the physical properties of PVA/PEG polymeric material upon doping with nanogadolinium oxide. *Alexandria Eng. J.* 2022. Vol. 61. P. 3375–3383. (<https://doi.org/10.1016/j.aej.2021.08.051>).
35. *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. (<https://doi.org/10.1007/s00289-020-03426-7>).
36. *Stetsiv Yu., Zhuravets'ka I., Yatsyshyn M. et al.* Thin polyaniline films on a polyethylene terephthalate substrate as Cr(VI) adsorbents. *Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci.* 2021. Vol. LXVI. P. 19–33. (<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2021.66.019>) (in Ukrainian).
37. *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(2). P. 238–246. (<https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.07.001>).
38. *Baker A.G.* The Study of Optical Energy Gap, Refractive Index, and Dielectric Constant of Pure and Doped Polyaniline with HCl and H₂SO₄ Acids. *ARO-The Scientific Journal of Koya University.* 2019. Vol. VII(1). P. 47–52. (<https://doi.org/10.14500/aro.10483>).
39. *Muhammad F.F., Aziz S.B., Hussein S.A.* Effect of the dopant salt on the optical parameters of PVA:NaNO₃ solid polymer electrolyte. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2015. Vol. 26. P. 521–529. (<https://doi.org/10.1007/s10854-014-2430-0>).
40. *Aziz S.B., Hassan A.Q., Mohammed S.J. et al.* Structural and Optical Characteristics of PVA:C-Dot Composites: Tuning the Absorption of Ultra Violet (UV) Region. *Nanomaterials.* 2019. Vol. 9(2). P. 216–236. (<https://doi.org/10.3390/nano9020216>).
41. *Abed-Elmageed A.A.I., Zoromba M.Sh., Hassanien R., Al-Hossainy A.F.* Facile synthesis of spin-coated poly (4-nitroaniline) thin film: Structural and optical properties. *Opt. Mater.* 2020. Vol. 109. P. 110378. (<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110378>).
42. *Sonker R.K., Sabhajeet S.R., Yadav B.C.* TiO₂-PANI nanocomposite thin film prepared by spin coating technique working as room temperature CO₂ gas sensing. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2016. Vol. 27(11). P. 11726–11732. (<https://doi.org/10.1007/s10854-016-5310-y>).
43. *Li X., Zhu H., Wei J.* Determination of band gaps of self-assembled carbon nanotube films using Tauc/Davis–Mott model. *Appl. Phys. A.* 2009. Vol. 97. P. 341–344. (<https://doi.org/10.1007/s00339-009-5330-z>).
44. *Rammah Y.S., Abdalla A.M.* Study of the optical properties and the carbonaceous clusters in DAM-ADC solid state nuclear track detectors. *Radiat. Phys. Chem.* 2017. Vol. 141. P. 125–130. (<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2017.06.016>).
45. *Ali F.M.* Structural and optical characterization of [(PVA:PVP)-Cu²⁺] composite films for promising semiconducting polymer devices. *J. Mol. Struct.* 2019. Vol. 1189. P. 352–359. (<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.04.014>).

46. *Rammah Y.S., El-Sersy A.R., El-Mesady I.A., El-Agawany F.I.* Modifications of Structural, Optical, and Carbonaceous Clusters in Neutron Irradiated $C_{12}H_{18}O_7$ Polymeric Detector. *J. Rad. Nucl. Appl.* 2019. Vol. 4(2). P. 91–100. (<https://doi.org/10.18576/jrna/040203>).
47. *De Paiva A.B., Correr G.I., Ugucioni J.C.* On the photoconductivity behavior of emeraldine-salt polyaniline films. *Synth. Met.* 2021. Vol. 281. P. 116915. (<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2021.116915>).
48. *Kwiatkowska E., Mech W., Wincukiewicz A. et al.* Investigation of polyaniline doped with camphorsulfonic acid in chloroform solution as a hole transporting layer in PTB7: PCBM and perovskite-based solar cells. *Electrochim. Acta.* 2021. Vol. 380. P. 138264. (<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138264>).
49. *Amin, P.O., Ketuly, K.A., Saeed, S.R. et al.* Synthesis, spectroscopic, electrochemical and photophysical properties of high band gap polymers for potential applications in semi-transparent solar cells. *BMC Chemistry.* 2021. Vol. 15. P. 25–40. (<https://doi.org/10.1186/s13065-021-00751-4>).
50. *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. (<https://doi.org/10.1007/s11664-021-08896-7>).
51. *Souri D., Tahan Z.E.* A new method for the determination of optical band gap and the nature of optical transitions in semiconductors. *Appl. Phys. B.* 2015. Vol. 119. P. 273–279. (<https://doi.org/10.1007/s00340-015-6053-9>).
52. *Cabuk M., Gündüz B.* Controlling the optical properties of polyaniline doped by boric acid particles by changing their doping agent and initiator concentration. *Appl. Surf. Sci.* 2017. Vol. 424(3). P. 345–351. (<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.010>).
53. *Moss T.S.* Photoconductivity in the Elements. – New York: Academic Press Inc., 1952. 263 p.
54. *Ravindra N.M., Srivastava V.K.* Variation of refractive index with energy gap in semiconductors. *Infrared Phys.* 1979. Vol. 19(5). P. 603–604. ([https://doi.org/10.1016/0020-0891\(79\)90081-2](https://doi.org/10.1016/0020-0891(79)90081-2)).
55. *Gupta V.P., Ravindra N.M.* Comments on the Moss Formula. *Phys. Status Solidi B.* 1980. Vol. 100(2). P. 715–719. (<https://doi.org/10.1002/pssb.2221000240>).
56. *Herve P., Vandamme L.K.J.* General relation between refractive index and energy gap in semiconductors. *Infrared Phys. Technol.* 1994. Vol. 35(4). P. 609–615. ([https://doi.org/10.1016/1350-4495\(94\)90026-4](https://doi.org/10.1016/1350-4495(94)90026-4)).
57. *Reddy R.R., Ahammed Y.N.* A study on the Moss relation. *Infrared Phys. Technol.* 1995. Vol. 36(5). P. 825–830. ([https://doi.org/10.1016/1350-4495\(95\)00008-M](https://doi.org/10.1016/1350-4495(95)00008-M)).
58. *Kumar V., Singh J.K.* Model for calculating the refractive index of different materials. *Indian. J. Pure Appl. Phys.* 2010. Vol. 48(8). P. 571–574.
59. *Anani M., Mathieu C., Lebid S. et al.* Model for calculating the refractive index of a III–V semiconductor. *Comput. Mater. Sci.* 2008. Vol. 41(4). P. 570–575. (<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2007.05.023>).
60. *Duffy J.A.* Trends in energy gaps of binary compounds: An approach based upon electron transfer parameters from optical spectroscopy. *J. Phys. C: Solid St. Phys.* 1980. Vol. 13(16). P. 2979–2989. (<https://doi.org/10.1088/0022-3719/13/16/008>).
61. *Reddy R.R., Ahammed Y.N., Gopal K.R., Raghuram D.V.* Optical electronegativity and refractive index of materials. *Opt. Mater.* 1998. Vol. 10(2). P. 95–100. ([https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(97\)00171-7](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(97)00171-7)).
62. *El-Sayed S., Abdel-Baset T.A., AbouElfadl A., Hassen A.* Effect of nanosilica on optical, electric modulus and AC conductivity of polyvinylalcohol/polyaniline films. *Physica B.* 2015. Vol. 464. P. 17–27. (<https://doi.org/10.1016/j.physb.2015.02.016>).

SUMMARY

Yuliia STETSIV, Mykhaylo YATSYSHYN, Oleksandr RESHETNYAK

ENERGY BAND GAP AND THE REFRACTIVE INDEX FOR POLYANILINE THIN FILMS OF POLYANILINE IN THIN FILMS ON POLYETHYLENE SURFACE

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

Polyaniline (PAn) films, doped with citric acid, were synthesized on a polyethylene substrate by chemical oxidative polymerization using ammonium peroxydisulfate as an oxidant. The influence of monomer concentration on the optical properties of PAn films was investigated. Optical band gap, absorption coefficient, extinction coefficient, refractive index were calculated as a function of wavelength. Different methods for determining the energy of the energy gap (Tauc method and absorption spectrum fitting) were considered. It was found that the optical band gap for all thin PAn films is due to the direct allowed optical transitions. It was established that the band gap of PAn films decreases with increasing thickness of deposited PAn films. It is established that the optical energies of the band gap of PAn films of different thickness, estimated by the results of optical absorption measurements using Tauc methods and absorption spectrum fitting, are practically commensurate and are in the range of 3.13–2.36 eV for film thicknesses equal to 18.7–137.4 nm, respectively.

Based on the correlations between the optical energy of the band gap and the refractive index of semiconductors using Moss, Ravindra, Ravindra-Gupta, Reddy-Ahmed, Gerve-Vandamme, Kumar-Singh, Annani and Duffy-Reddy ratios, the value of the refractive index of PAn films was calculated and these results were compared with the values obtained from the experimental results. From the obtained results it is seen that the refractive index of PAn films increases with increasing polyaniline film thickness on a polyethylene substrate. The values obtained from the Ravindra and Ravindra-Gupta relations are the closest to the experimental ones. Therefore, the synthesized PE/PAn films can be an available material for the production of optoelectronic devices, for example, for organic field transistors and LEDs.

Keywords: polyaniline, films, refractive index, band gap.

Стаття надійшла: 31.05.2022.
Після доопрацювання: 18.07.2022.
Прийнята до друку: 30.09.2022.