

ХІМІЯ

УДК 541.64; 681.586

DOI <https://doi.org/10.32782/pcsd-2024-3-1>

Юлія МАРКІВ

магістр, Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Університетська, 1, м. Львів, Україна, 79000

ORCID: 0009-0005-1618-5390

Оксана КОНОПЕЛЬНИК

кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри загальної фізики, Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Університетська, 1, м. Львів, Україна, 79000

ORCID: 0000-0003-4514-7340

Scopus-Author ID: 22938146000

Олена АКСІМЕНТЬЄВА

доктор хімічних наук, професор, головний науковий співробітник кафедри фізичної та колоїдної хімії, Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Університетська, 1, м. Львів, Україна, 79000

ORCID: 0000-0003-3836-9607

Scopus-Author ID: 56095558000

Богдан ЦІЖ

доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри загальнотехнічних дисциплін, Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій імені С. Г. Гжицького, вул. Пекарська, 50, м. Львів, Україна, 79010

ORCID: 0000-0002-1319-1016

Scopus-Author ID: 8068605400

Бібліографічний опис статті: Марків, Ю., Конопельник, О., Аксіментьєва, О., Ціж, Б. (2024). Особливості оптичного поглинання та структури тонких плівок поліаміноаренів. *Проблеми хімії та сталого розвитку*, 3, 3–10, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2024-3-1>

ОСОБЛИВОСТІ ОПТИЧНОГО ПОГЛИНАННЯ ТА СТРУКТУРИ ТОНКИХ ПЛІВОК ПОЛІАМІНОАРЕНІВ

Спряжені полімери, у тому числі поліаміноарени, активно використовуються у багатьох галузях досліджень, зокрема, для вдосконалення сенсорів, оптоелектронних та фотонних пристроїв завдяки унікальним фізико-хімічним властивостям пов'язаним з наявністю π -спряжених електронних зв'язків, делокалізованих вздовж полімерного ланцюга. Останніми роками зріс інтерес до використання спряжених полімерів у сенсорах (хемосенсорах) як чутливих до дії різних газів полімерних плівок.

Вивчено особливості структури та оптичного поглинання тонких плівок поліаміноаренів – поліаніліну та поліортотолуїдину на прозорих скляних субстратах з нанесеним шаром оксиду олова. Для отримання зразків використано метод хімічної окисної полімеризації аміноаренів у водному розчині сульфатної кислоти під дією еквімолярної кількості персульфату амонію.

Проаналізовано особливості оптичного поглинання тонких плівок поліаміноаренів на оптично-прозорій напівпровідниковій поверхні в діапазоні довжин хвиль 300–1100 нм. Встановлено, що спектри поглинання характеризуються наявністю широких смуг в області 300–450 нм та 700–900 нм, зумовлених електронними переходами у спряженій полімерній системі та поглинанням вільних носіїв заряду (поляронів). Використовуючи метод Таука, визначено оптичну ширину забороненої зони поліаміноаренів (E_g). Встановлено, що значення E_g для поліаніліну та поліортотолуїдину становлять $2,62 \pm 0,07$ та $3,05 \pm 0,10$ eV відповідно. Наявність замісника у бензольному кільці

ймовірно зменшує довжину спряження π -електронних зв'язків, що призводить до підвищення енергії переходу з валентної зони в зону провідності.

Плівки поліаміноаренів протестовано на сенсорну чутливість до випарів органічних розчинників. Встановлено, що максимальна чутливість поліаніліну до нітробензолу спостерігається при $\lambda > 800$ нм, а поліортотолуїдину до диметилформаміду – при $\lambda > 700$ нм. При цьому значення оптичної ширини забороненої зони за наявності органічних молекул змінюються мало, що може свідчити про фізичний характер адсорбції органічних молекул на поверхні поліаміноаренів.

Ключові слова: поліанілін, поліортотолуїдин, спектри поглинання, оптична ширина забороненої зони, сенсорна чутливість, органічні розчинники.

Yuliia MARKIV

Master's degree, Ivan Franko National University of Lviv, 1 University str., Lviv, Ukraine, 79000

ORCID: 0009-0005-1618-5390

Oksana KONOPELNYK

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor at the Department of General Physics, Ivan Franko National University of Lviv, 1 University str., Lviv, Ukraine, 79000

ORCID: 0000-0003-4514-7340

Scopus-Author ID: 22938146000

Olena AKSIMENTYEVA

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Chief Researcher at the Department of Physical and Colloidal Chemistry, Ivan Franko National University of Lviv, 1 University str., Lviv, Ukraine, 79000

ORCID: 0000-0003-3836-9607

Scopus-Author ID: 56095558000

Bohdan TSIZH

Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the Department of General Technical Disciplines, Lviv National University of Veterinary Medicine and Biotechnology named after S. H. Gzytsky, 50 Pekarska str., Lviv, Ukraine, 79010

ORCID: 0000-0002-1319-1016

Scopus-Author ID: 8068605400

To site this article: Markiv, Yu., Konopelnyk, O., Aksimentyeva, O., Tsih, B. (2024). Osoblyvosti optychnogo poglynnannia i struktury tonkyh plivok poliaminoareniv [Features of optical absorption and structure of thin films of polyaminoarenes]. *Problems of Chemistry and Sustainable Development*, 3, 3–10, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2024-3-1>

FEATURES OF OPTICAL ABSORPTION AND STRUCTURE OF THIN FILMS OF POLYAMINOARENES

Conjugated polymers, including polyaminoarenes, are actively used in many fields of research to improve sensors, optoelectronic and photonic devices, due to their unique physicochemical properties related to the presence of π -conjugated electronic bonds delocalized along the polymer chain. In recent years, there has been an increased interest in the use of conjugated polymers in sensors (chemosensors) as polymer films sensitive to the action of various gases.

The peculiarities of the structure and optical absorption of thin films of polyaminoarenes – polyaniline and polyorthotoluidine on transparent glass substrates with an applied layer of tin oxide were studied. The method of chemical oxidative polymerization of aminoarenes in an aqueous solution of sulfuric acid under the action of an equimolar amount of ammonium persulfate was used to obtain the samples.

The peculiarities of the optical absorption of thin films of polyaminoarenes on an optically transparent semiconductor surface in the wavelength range of 300–1100 nm were analyzed. It was established that the absorption spectra are characterized by the presence of broad bands in the region of 300–450 nm and 700–900 nm, caused by electronic transitions in the conjugated polymer system and the absorption of free charge carriers (polarons). Using Tauc's method, the optical band gap of polyaminoarenes (E_g) was determined. It was established that the values of E_g for polyaniline

and polyorthotoluidine are 2.62 ± 0.07 and 3.05 ± 0.10 eV, respectively. The presence of a substituent in the benzene ring probably reduces the conjugation length of π -electron bonds, which leads to an increase in the energy of the transition from the valence band to the conduction band.

Polyaminoarene films were tested for sensory sensitivity to vapors of organic solvents. It was found that the maximum sensitivity of polyaniline to nitrobenzene is observed at $\lambda > 800$ nm, and polyorthotoluidine to dimethylformamide – at $\lambda > 700$ nm. At the same time, the values of the optical band gap in the presence of organic molecules change little, which may indicate the physical nature of the adsorption of organic molecules on the surface of polyaminoarenes.

Key words: polyaniline, poly-ortho-toluidine, absorption spectra, optical band gap, sensor sensitivity, organic solvents.

Актуальність проблеми. Спряжені полімери, у тому числі поліаміноарени, активно використовуються у багатьох галузях наукових досліджень, зокрема, для розробки та вдосконалення сенсорів, хімічних джерел струму, оптоелектронних та фотонних пристроїв завдяки унікальним фізико-хімічним властивостям (Lu, 2021). Електронна провідність, оптичне поглинання або випромінювання, електрохімічна активність та ємність, каталітичні, сенсорні та інші властивості цих полімерів пов'язані з наявністю π -спряжених електронних зв'язків, делокалізованих вздовж полімерного ланцюга (Beugisangchin, 2021). Останніми роками зріс інтерес до використання спряжених полімерів у газових сенсорах (хемосенсорах) як чутливих до дії різних газів полімерних плівок у зв'язку з їх кращою технологічністю, простотою синтезу і використання, нижчою собівартістю, а в ряді випадків і кращими експлуатаційними параметрами (Аксіментьєва, 2018; Tsizh, 2023).

В умовах воєнних дій та після їх завершення значна частина територій нашої держави залишається забрудненою залишками отруйних і токсичних речовин, які здатні до газовиділення, тому детектування таких газів є вкрай необхідним для швидкого виявлення прихованих шкідливих речовин або їх компонентів, а також для моніторингу стану навколишнього середовища.

В цьому аспекті особливо привабливими виглядають оптичні сенсори, оскільки не потребують зовнішнього електричного сигналу, а їх відгук можна передавати на великі відстані за допомогою оптоволоконних систем. Тому вивчення оптичних властивостей спряжених полімерів в умовах дії токсичних газів є актуальною науковою задачею з практичним значенням.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Багатьма авторами показано, що оптимальними сенсорними елементами цього класу є тонкі плівки електропровідних поліаміноаренів,

зокрема, поліаніліну та його похідних, у т.ч. наноструктурованих композиційних структур на їх основі (Maan, 2018; Nguyen, 2022).

Поліанілін (ПАН) та його похідні належать до класу поліаміноаренів і є одними з найбільш перспективних електропровідних полімерів, які застосовуються в органічній електроніці, сенсоріці, альтернативній енергетиці. Окрім цікавих та керованих оптичних властивостей, ці полімери мають низьку вартість та прості у синтезі. Елементарна ланка ПАН (Рис. 1, а) складається з аміногрупи і бензольного кільця, спряжена система якого має рівномірний і симетричний розподіл шестиелектронної π -електронної хмари (Beugisangchin, 2021).

Похідним ПАН є поліортотолуїдин (ПоТ), який має схожу структуру (Рис. 1, б), проте містить електрондонорний замісник бензольного кільця – метильну групу, в орто-положенні до аміногрупи. Наявність у бензольному кільці замісника призводить до певного перерозподілу електронної густини і, як наслідок, до зміни електронних параметрів речовини і таким чином зумовлює виникнення нових, відмінних від ПАН, фізичних властивостей.

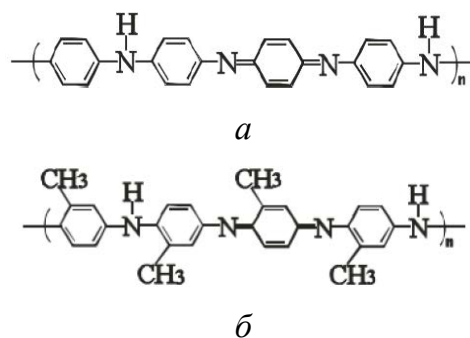


Рис. 1. Хімічна структура: а – ПАН; б – ПоТ

З електричної точки зору спряжені полімери є напівпровідниками. Енергетична щілина нелегованих полімерів зазвичай перевищує 2 еВ. Щоб збільшити рух електронів у π -спряженій системі, необхідно зменшити різницю рівнів енергії, спричинену розщепленням енергетичної зони, щоб

легко подолати різницю енергій між валентною зоною та зоною провідності. Змінюючи хімічну структуру полімерів, можна отримати потрібне значення ширини забороненої зони, що забезпечить краще поглинання сонячного спектру.

Метою роботи стало дослідження особливостей оптичного поглинання спряжених поліаміноаренів різної молекулярної структури і вплив адсорбції газів на спектри поглинання, оптичну ширину забороненої зони (E_g) та інші оптичні властивості поліаміноаренів.

Виклад основного матеріалу дослідження. Поліаміноарени отримували в тонкому шарі на оптично-прозорих електропровідних субстратах, використовуючи метод хімічної окисної полімеризації, при якому полімерна плівка формується безпосередньо на поверхні електроду (Горбенко, 2018). Як субстрати використано скляні пластинки марки К-8 розміром $1 \times 2,5 \times 0,1$ см, вкриті з одного боку провідним шаром SnO_2 . Оптичне пропускання таких підкладок $T > 85\%$ в інтервалі довжин хвиль 400–900 нм.

Синтез поліаміноаренів у тонкому шарі проводили з 0,1 М розчинів мономерів у 0,5 М сірчаній кислоті за температури $T = 293$ К. Як окисник використовували еквімолярний розчин персульфату амонію.

Після нанесення плівок протягом 6–10 хвилин зразки промивали дистильованою водою та сушили у вакуумній шафі до постійної маси при температурі 360–380 К. Отримували рівномірні покриття зеленого (ПАН) або фіолетового (ПоТ) кольору з міцною адгезією до поверхні електроду (Рис. 2, а, б).

Товщину плівок вимірювали за допомогою інтерференційного мікроскопа МП-4. Згідно проведених вимірів товщина плівок становила 345 ± 27 нм.

Структурні особливості плівок вивчали методами оптичної (Nicomed) і атомно-силової мікроскопії (АСМ мікроскоп AFM Park NX-10, область зондування 10×10 нм) на поверхні кремнію і оксиду олова.

Вимірювання спектрів оптичного поглинання проводили використовуючи фотометр СФ-46, у діапазоні довжин хвиль 300–1100 нм при температурі 293 К. Як еталон застосовували чисту скляну пластинку з шаром SnO_2 .

Для тестування сенсорних властивостей поліаміноаренів отримані зразки поміщали

у кюветне відділення спектрофотометра і визначали значення оптичної густини (D_0) в інтервалі 300–1100 нм. Після цього плівки витримували у камері з парами органічного розчинника (концентрація пари $0,25$ мг/см³) упродовж 1–9 хвилин до встановлення стаціонарного значення оптичної густини (D) і знімали спектр у тому ж спектральному діапазоні.

Згідно даних оптичної мікроскопії мікроструктура плівок ПАН і ПоТ типова для спряжених полімерів (Аксіментьєва, 1998). Як можна бачити з мікрофотографій (рис. 2) плівки характеризуються рівномірною аморфною (ПАН) або аморфно-кристалічною структурою (ПоТ) і складаються з кристалічних областей, вбудованих в аморфну матрицю.

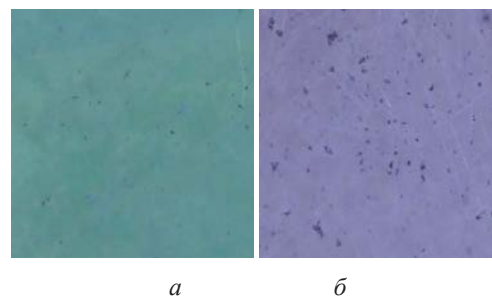


Рис. 2. Мікрофотографії плівок:
а – ПАН; б – ПоТ

При дослідженні структури плівок за допомогою атомно-силової мікроскопії (Рис. 3) підтверджена глобулярна структура полімерної плівки ПАН з середнім розміром глобул 100–200 нм. Така ж картина характерна для плівок ПоТ, розмір глобул не перевищує 200 нм.

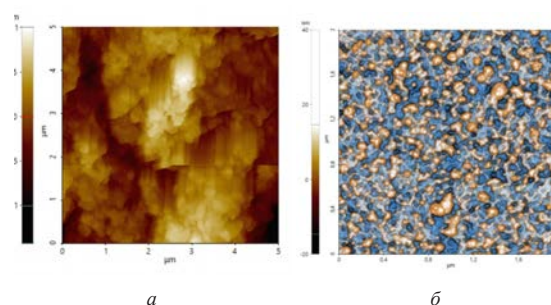


Рис. 3. АСМ-зображення:
а – ПАН на Si, б – ПоТ на SnO_2

Одним із інформативних методів визначення оптичних властивостей органічних напівпровідників є дослідження їхнього оптичного поглинання в УФ, видимій та ближній ІЧ

областях спектра. Цей метод дає можливість вивчити процеси оптично індукованих переходів у матеріалах.

Для вивчення оптичних властивостей поліаміноаренів виміряно оптичну густину плівок ПАН і ПоТ на підкладках SnO₂ в інтервалі довжин хвиль 300–1100 нм. Відповідні дані представлені на Рис. 4, 5.

Спектр поглинання плівки ПАН характеризується двома смугами (рис. 4). Яскраво виражене поглинання спостерігається в діапазоні довжин хвиль 320–440 нм. Максимум першої смуги знаходиться біля 380 нм та відповідає за π-π*-переходи в забороненій зоні спряженого полімеру. Друга, довгохвильова смуга, що відповідає делокалізованим носіям заряду, спостерігається при λ = 830 нм.

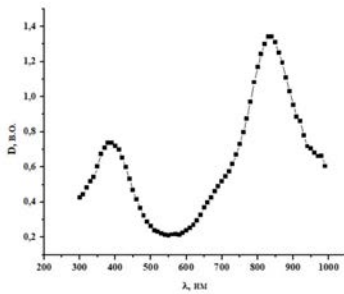


Рис. 4. Спектр поглинання плівки ПАН на SnO₂

Спектр плівки ПоТ характеризується наявністю двох смуг поглинання (Рис. 5). Перша смуга, максимум якої знаходиться при 330 нм, відповідає за електронні π-π*-переходи в забороненій зоні. Наступна смуга спостерігається в діапазоні довжин хвиль 650–850 нм, її пік розташований при λ = 750 нм. Вона притаманна n-π*-переходу в іміно-хіноїдних структурах поліаміноаренів (Конопельник, 2016).

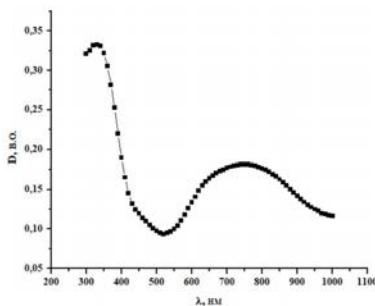


Рис. 5. Спектр поглинання плівки ПоТ на SnO₂

Фундаментальним параметром зонної структури напівпровідників є ширина забороненої зони. На основі спектрів поглинання та, використовуючи метод Таука, можна визначити оптичну ширину забороненої зони спряжених полімерів. Співвідношення Таука (Таус) описує поглинання фотонів в аморфних матеріалах (Таус, 1968):

$$\alpha E = (E - E_g)^\gamma,$$

де E_g – оптична ширина забороненої зони, eВ; α – коефіцієнт поглинання, який вимірюється в см⁻¹; E – енергія падаючого фотона, eВ; γ – індекс, який набуває дискретних значень, залежно від типу оптичного переходу в напівпровіднику.

Теорія оптичних переходів між валентною зоною і зоною провідності ґрунтується на правилі $k^\vec{}$ – відбору. Існує два типи переходів: прямий і непрямий. Якщо хвильовий вектор електрона не змінюється та не виникає фононної взаємодії, то такий перехід є прямим. Якщо мінімум зони провідності не відповідає такому самому значенню $k^\vec{}$ валентної зони, то для виконання закону збереження імпульсу під час переходів потрібна участь фонона і називається такий перехід непрямим. (Данильчук, 2020).

Тип оптичного переходу у напівпровіднику залежить від коефіцієнта поглинання α . Якщо значення α більше, ніж 10⁴ см⁻¹, то перехід є прямим, якщо $\alpha < 10^4$ см⁻¹, то – непрямий (Маан, 2018). Отримано графіки залежності коефіцієнта поглинання від енергії фотонів для досліджених зразків (Рис. 6). Значення α плівок поліаміноаренів на всьому видимому діапазоні є більшим, ніж 10⁴ см⁻¹.

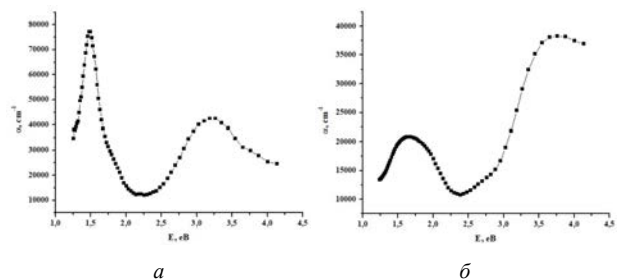


Рис. 6. Залежність коефіцієнта поглинання від енергії фотонів: а – ПАН на SnO₂; б – ПоТ на SnO₂

Отже, зразки мають пряму оптичну заборонену зону, що дозволяє отримати її ширину, побудувавши графік, на якому по осі абсцис – енергія фотона E , а по осі ординат – $(\alpha E)^\gamma$, та

екстраполювати лінійну частину цієї залежності до $(\alpha E)^2=0$ (Рис. 7). Координата точки перетину цієї прямої із віссю X буде оптичною шириною забороненої зони досліджуваного зразка.

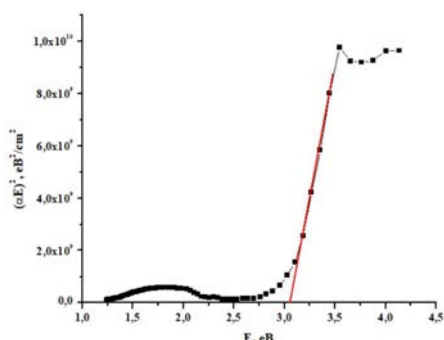


Рис. 7. Визначення ширини забороненої зони ПоТ на SnO₂

Оптична ширина забороненої зони ПАН становить $2,62 \pm 0,07$ eV, а ПоТ – $3,05 \pm 0,10$ eV. Можна припустити, що наявність електрондонорного замісника в орто-положенні бензольного кільця створює певні бар'єри перенесенню заряду, спричиняє збільшення оптичної ширини забороненої зони E_g спряженого полімеру, що може бути спричинене зменшенням довжини спряження через особливості процесу синтезу і можливості утворення розгалужень полімерного ланцюга (Аксіментьєва, 1998).

Отримані плівки були протестовані на сенсорну чутливість до випарів органічних розчинників – диметилформаміду (ДМФА) та нітробензолу (НБ). Встановлено, що за наявності органічних молекул відбувається зменшення оптичної густини плівок у спектральному діапазоні 750–900 нм (для ПАН-НБ) та 450–1000 нм (ПоТ-ДМФА) (Рис. 8 а, б).

Спектр поглинання плівки ПАН (рис. 8, а), показує, що інтенсивність другої смуги зменшується зі збільшенням часу витримки у парах НБ, а її максимум зсувається у бік менших

довжин хвиль. Помітні зміни також спостерігаються для плівки ПоТ під дією ДМФА. З рис. 8, б можна побачити, що за наявності органічних молекул змінюється положення максимуму другої смуги, а також інтенсивність поглинання. В спектрі поглинання тонкої плівки ПоТ, витриманої в парах ДМФА з'являється третя смуга з максимумом при $\lambda = 900$ нм та її інтенсивність збільшується, коли час перебування плівки в середовищі ДМФА досягає 6 хвилин.

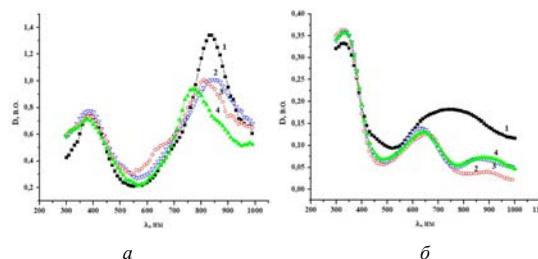


Рис. 8. Спектри оптичного поглинання плівок за дії органічних парів при різному часі витримки: а – ПАН-НБ: 1–0 хвилин; 2–1 хвилина; 3–3 хвилини; 4–5 хвилин; б – ПоТ-ДМФА: 1 – 0 хвилин; 2–3 хвилини; 3–6 хвилин; 4–9 хвилин

Сенсорну чутливість плівок поліаміноаренів на дію випарів НБ та ДМФА визначено як $|\Delta D|/D_0$ (табл. 1). З наведених в таблиці даних видно, що найменше значення чутливості спостерігається для смуг, що відповідають електронним $\pi-\pi^*$ – переходам в забороненій зоні полімерних плівок. Максимальне значення сенсорної чутливості обох досліджуваних поліаміноаренів отримано для довгохвильової смуги поглинання.

Порівнюючи чутливість полімерних плівок до випарів органічних розчинників можна відзначити, що тонкі плівки ПоТ демонструють вищі значення сенсорної чутливості для всіх спостережуваних смуг поглинання.

Таблиця 1

Сенсорна чутливість плівок ПАН та ПоТ до дії органічних розчинників

Назва полімеру	Газ	λ , нм	D_0 , в.о.	D , в.о.	$ \Delta D /D_0$, %
Поліанілін	НБ	380	0.73	0.71	2.8
		770	0.88	0.94	6.8
		840	1.34	0.73	45.5
Поліортотолуїдин	ДМФА	330	0.33	0.36	9.1
		640	0.16	0.13	18.8
		750	0.18	0.07	61.1
		890	0.15	0.07	53.3

Максимальну чутливість зафіксовано для плівки ПоТ на дію ДМФА при $\lambda > 700$ нм, що досягає значень понад 60%. Таким чином, наявність замісника в бензольному кільці ПоТ спричиняє суттєве збільшення сенсорної чутливості даного полімеру.

На основі спектрів поглинання плівок ПАН та ПоТ, які перебували у випарах органічних розчинників, пораховано їхню оптичну ширину забороненої зони. Отримані значення E_g становлять для ПАН-НБ – $2,60 \pm 0,10$ еВ і ПоТ-ДМФА – $3,07 \pm 0,10$ еВ, і близькі до вихідних значень, тому можна припустити, що наявність органічних молекул на поверхні поліаміноаренів має переважно характер фізичної адсорбції і не впливає на будову зонної структури поліаміноаренів.

Висновки і перспективи подальших досліджень. Вивчено особливості структури та оптичного поглинання поліаміноаренів – поліаніліну та полі-орто-толуїдину, отриманих на прозорих SnO_2 субстратах методом хімічної окисної полімеризації «in situ». Встановлено, що оптичне поглинання поліаміноаренів характеризується наявністю широких смуг в області 300–50 нм та 700–900 нм, зумовлених електронними переходами у спряженій системі та поглинанням вільних носіїв заряду (поляронів). Використовуючи метод Таука, визначено оптичну ширину забороненої зони поліаміноаренів (E_g), яка для ПАН і ПоТ становить $2,62 \pm 0,07$ та $3,05 \pm 0,10$ еВ відповідно.

Протестовано сенсорну чутливість плівок до токсичних газів, як модельні об'єкти

використано випари нітробензолу та диметилформаміду. Встановлено, що максимальна чутливість ПАН до НБ спостерігається при $\lambda > 800$ нм, а ПоТ до ДМФА при $\lambda > 700$ нм. Значення оптичної ширини забороненої зони мало залежить від наявності органічних молекул на поверхні поліаміноаренів.

Отримані результати планується використати для створення чутливих елементів оптичних сенсорів газів, що виділяються з залишків токсичних речовин на забруднених внаслідок воєнних дій територіях, та моніторингу стану атмосфери в небезпечних зонах. Для підвищення чутливості і швидкодії таких сенсорів будуть синтезовані композиційні структури з включеннями нанокластерів оксиду графену та наночастинок TiO_2 , ZnO , SiO_2 та ін. Завдяки розвиненій поверхні таких структур та наявності синергетичних ефектів, зумовлених особливостями зонної структури органічних і неорганічних напівпровідників, очікується значне покращення всіх експлуатаційних параметрів газових сенсорів.

Подяка

Дослідження, викладені у статті, виконані за грантового фінансування Національного фонду досліджень України в рамках конкурсу «Наука для зміцнення обороноздатності України» в рамках проекту 2023.04/0133 (Державний реєстраційний номер: 0124U003799) «Розробка детекторів для експрес-контролю токсичних речовин на забруднених територіях» (2024–2025).

ЛІТЕРАТУРА:

1. Huizhi Lu, Xunlai Li, Qingquan Lei. Conjugated Conductive Polymer Materials and its Applications: A Mini-Review. *Organic Chemistry*. 2021. 9.
2. Mahnoush Beygisangchin, Suraya Abdul Rashid, Suhaidi Shafie, Amir Reza Sadrolhosseini, Hong Ngee Lim Preparations, Properties, and Applications of Polyaniline and Polyaniline Thin Films—A Review. *Polymers (Basel)*. 2021.13(12). 2003.
3. Аксіментьєва О., Ціж Б., Чохань М. Сенсори контролю газових середовищ у харчовій промисловості та довікллі. *Львів : Піраміда*. 2018. 282 с
4. Tsizh, B., Aksimentyeva, O., Horbenko, Yu., Holyaka, R. Polymer composite nanostructures for selective gas sensors. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2023. 767(1). P. 159–166.
5. Maan A. Saleh, Abdulazeez O.Mousa, Mohammed Hadi Shinen Study the Optical Properties of Polyaniline-PEDOT Nano Composite. *International Journal of Multidisciplinary and Current Research*. 2018. 6.
6. Thien-Phap Nguyen, Philippe Le Rendu Graphene-based polymer composites for photocatalytic applications. *Innovations in Graphene-Based Polymer Composites*. 2022.
7. Горбенко Ю., Дзерин М., Ціж Б., Аксіментьєва О. Спосіб отримання чутливих елементів сенсорів на основі поліаміноаренів. Патент № 123712, Україна, 2018, Бюл. № 5.
8. Аксіментьєва О. Електрохімічні методи синтезу та провідність спряжених полімерів. *Львів : Світ*. 1998. 153 с.
9. Конопельник О., Савицький Н., Аксіментьєва О., Горбенко Ю. Вплив наночастинок срібла на спектри поглинання та структуру тонких плівок поліорто-толуїдину. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2016. 17(4). С. 599–603.

10. Tauc J Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. *Mater Res Bull.* 1968. 3. P. 37–46.
11. Данильчук С., Замуруєва О., Сахнюк В., Федосов С. Прямі і непрямі переходи у кристалічних сполуках $TlInX_2 - SnX_2$ (X – S, Se). *Міжвузівський збірник «Наукові нотатки»*. 2020. 70.

REFERENCES:

1. Huizhi, Lu, Xunlai, Li, Qingquan, Lei. (2021). Conjugated Conductive Polymer Materials and its Applications: A Mini-Review. *Organic Chemistry*, 9.
2. Mahnoush Beygisangchin, Suraya Abdul Rashid, Suhaidi Shafie, Amir Reza Sadrolhosseini, Hong Ngee Lim (2021). Preparations, Properties, and Applications of Polyaniline and Polyaniline Thin Films—A Review. *Polymers (Basel)*, 13(12). 2003.
3. Aksimentieva, O., Tsizh, B., & Chokhan, M. (2018). Sensory kontroliu hazovoykh seredovyshch u kharchovii promyslovosti ta dovkilli [Gas environment control sensors in the food industry and the environment]. *Lviv : Piramida*. 282 s. [in Ukrainian].
4. Tsizh, B., Aksimentyeva, O., Horbenko, Yu., & Holyaka, R. (2023). Polymer composite nanostructures for selective gas sensors. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 767(1). P. 159–166.
5. Maan A. Saleh, Abdulazeez O.Mousa, & Mohammed Hadi Shinen (2018). Study the Optical Properties of Polyaniline-PEDOT Nano Composite. *International Journal of Multidisciplinary and Current Research*, 6.
6. Thien-Phap Nguyen, & Philippe Le Rendu (2022). Graphene-based polymer composites for photocatalytic applications. *Innovations in Graphene-Based Polymer Composites*.
7. Horbenko, Yu., Dzeryn, M., Tsizh, B., & Aksimentieva, O. (2018). Sposib otrymannia chutlyvykh elementiv sensoriv na osnovi poliaminoareniv [The method of obtaining sensitive elements of sensors based on polyaminoarenes]. Patent № 123712, Ukraina, Biul. № 5 [in Ukrainian].
8. Aksimentieva, O. (1998). Elektrokhimichni metody syntezy ta providnist spriazhenykh polimeriv [Electrochemical methods of synthesis and conductivity of conjugated polymers]. *Lviv : Svit*. 153 s. [in Ukrainian].
9. Konopelnyk, O., Savytskyi, N., Aksimentieva, O., & Horbenko, Yu. (2016). Vplyv nanochastynok sribla na spektry pohlynannia ta strukturu tonkykh plivok poliortotoluidynu [Effect of silver nanoparticles on absorption spectra and structure polyorthotoluidine thin films]. *Fizyka i khimiia tverdoho tila – Physics and Chemistry of Solid State*, 17(4), 599–603 [in Ukrainian].
10. Tauc, J. (1968). Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. *Mater Res Bull.*, 3, 37–46.
11. Danylchuk, S., Zamuruieva, O., Sakhniuk, V., & Fedosov, S. (2020). Priami i nepriami perekhody u krystalichnykh spolukakh $TlInX_2 - SnX_2$ (X – S, Se) [Direct and indirect transitions in crystalline compounds $TlInX_2 - SnX_2$ (X – S, Se)]. *Mizhvuzivskiy zbirnyk «Naukovi notatky» – Interuniversity collection «Scientific notes»*, 70 [in Ukrainian].