

М.П. ГОРІШНИЙ

Інститут фізики НАН України, відділ молекулярної фотоелектроніки
(Просп. Науки, 46, Київ 03028; e-mail: miron.gorishny@gmail.com)**ВИЗНАЧЕННЯ ЕНЕРГІЇ УРБАХА E_u
І ОПТИЧНОЇ ШИРИНИ ЗАБОРОНЕНОЇ ЗОНИ E_g
СУБМІКРОННИХ ПЛІВОК ФУЛЕРЕНІВ C_{60} І C_{70} .
ЗАЛЕЖНОСТІ E_u І E_g ЦИХ ПЛІВОК ВІД ЇХ
ТОВЩИНИ В ДІАПАЗОНІ 20–5000 нм**

УДК 535.393.2

Детально досліджено довгохвильовий край спектрів коефіцієнта поглинання α плівок фулеренів C_{60} і C_{70} товщиною 20–5000 нм в області 1,492–2,605 еВ. Вперше визначено величини ширини оптичної забороненої зони E_g і енергії Урбаха E_u субмікронних плівок C_{60} і C_{70} . Встановлено, що величина E_u зменшується, а величина E_g збільшується при зростанні товщини плівок C_{60} і C_{70} від 20 до 5000 нм і від 20 до 1000 нм відповідно. Найбільше, проміжне і найменше значення E_g плівок C_{60} і C_{70} одержано методами Таука, класичним і Коді відповідно. Середнє значення $\langle E_g \rangle$ співпадає з величиною E_g для класичного методу. Оцінено середні величини параметра $\langle \alpha_0 \rangle$ експоненціальних ділянок довгохвильових крайових спектрів $\alpha(E)$, які значно більші для плівок C_{70} . Довгохвильові крайові спектри $\alpha(E)$ апроксимовано експоненціальними лініями з параметрами $\langle \alpha_0 \rangle$, $\langle E_g \rangle$ і E_u .

Ключові слова: плівка, спектр поглинання, апроксимація, функція Гауса, фулерени C_{60} і C_{70} , енергія Урбаха, оптична ширина забороненої зони.

1. Вступ

Фулерени C_{60} і C_{70} були відкриті в 1985 році [1]. Молекула C_{60} – це квазісферичний кластер симетрією I_h , утворений 12 п'ятикутними і 20 шестикутними гранями з 60 атомами карбону в їхніх вершинах. В молекулі C_{70} симетрією D_{5h} дві півсфери кластера C_{60} з'єднані поясом з 5 додаткових бензольних кілець вздовж екваторіальної лінії, внаслідок чого молекула C_{70} має квазіеліпсоїдну форму [2]. Ці матеріали широко використовуються як акцептори електронів в органічних сонячних елементах [3]. C_{60} застосовувався в сонячних елементах [4], фотоелектричних пристроях [5], фотокаталізаторах [6], фототерапії [7] і біодатчиках [8]. C_{70} сильніше поглинає в довгохвильовому спе-

ктральному діапазоні 1,771–2,480 нм і підходить для заміни C_{60} в сонячних елементах [9]. Досліджено фотоелектричні властивості об'ємних гетеропереходів на основі похідних C_{60} і C_{70} з неароматичними і тетрациклічними арильними замісниками (електронні акцептори), що інкорпоровані в полімерну матрицю РТВ7-Th (донор електронів). При тому, найвищу продуктивність спостережено для цих похідних з моноциклічними і біциклічними ароматичними фрагментами, для яких напруження холостого ходу V_{xx} і густина струму короткого замикання $J_{кз}$ становлять 0,8 В і 10 мА/см² відповідно [10].

За даними мас-спектрометрії [11], у процесі синтезу фулеренів утворюються молекули з різною кількістю атомів карбону. Основними компонентами цієї суміші є найбільш стабільні молекули C_{60} і C_{70} . В роботі [12] за спектрами поглинання C_{60} , C_{70} і суміші C_{60}/C_{70} досліджено динаміку змін складу плівок C_{60}/C_{70} в процесі їх термічного наповнення у вакуумі.

Таук та ін. описали непрямі електронні переходи між розширеними енергетичними станами валентної зони і зони провідності плівок аморфного

Цитування: Горішний М.П. Визначення енергії Урбаха E_u і оптичної ширини забороненої зони E_g субмікронних плівок фулеренів C_{60} і C_{70} . Залежності E_u і E_g цих плівок від їх товщини в діапазоні 20–5000 нм. *Укр. фіз. журн.* **70**, № 5, 305 (2025).

© Видавець ВД “Академперіодика” НАН України, 2025. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

ISSN 2071-0194. *Укр. фіз. журн.* 2025. Т. 70, № 5

германію (*a*-Ge) відношенням: $\omega^2 \varepsilon_2 \sim (\hbar\omega - E_g)^2$, де ω – циклічна частота світла; ε_2 – уявна частина комплексної діелектричної функції ε ; $\hbar\omega$ – енергія фотона світла і E_g – оптична ширина забороненої зони відповідно. При тому, величина E_g визначалась екстраполяцією прямолінійної ділянки залежності $\hbar\omega (\varepsilon_2)^{0,5} = f(\hbar\omega)$ до нульового значення ординати [13]. Методами спектроскопії фототермічного відхилення і пропускання досліджено розподіл локалізованих станів всередині забороненої зони у плівках товщиною 0,52–1,28 мкм сплавів на основі аморфного кремнію (гідрогенізовані *a*-SiC і *a*-SiGe). При тому, на залежності $\log \alpha = f(\hbar\nu)$ виділено три області краю поглинання цих плівок: область дефектів (1,0–1,5 еВ); хвіст Урбаха (1,5–1,9 еВ) і область переходів між розширеними станами біля країв валентної зони і зони провідності (1,9–2,2 еВ). Для плівок *a*-SiC і *a*-SiGe величини E_g і енергії Урбаха E_u становлять 1,79–2,17 еВ і 58–115 меВ відповідно [14].

Край поглинання плівок C_{60} подібний до такого для плівок на основі аморфного Si (*a*-SiC і *a*-Si:H). При тому, спостережено віброну структуру (резонанси) 1,51; 1,68; 1,83; 1,93 і 2,00 еВ в забороненій зоні плівок C_{60} . Для цих плівок $E_g = 1,64$ еВ і $E_u = 61$ меВ [15, 16]. Край спектра поглинання плівок C_{70} товщиною 1 мкм подібний до такого для плівок *a*-Si:H/SiN товщиною 1,6 мкм. Для C_{70} одержано величини $E_g = 1,65$ еВ і $E_u = 55$ меВ, які близькі до таких для *a*-Si:H/SiN, що становлять 1,66 еВ і 69 меВ відповідно. В області енергій фотонів $E < 1,6$ еВ плече поглинання C_{70} при 1,5 еВ різко схоже на поглинання звисаючих зв'язків кремнію в *a*-Si:H/SiN [17].

Під дією зовнішнього тиску спостережено збільшення величини і червоне зміщення краю поглинання полікристалічних гранул суміші C_{60}/C_{70} . При тому, величина E_g зменшується і наближається до нуля при тиску 20,5 ГПа. Після зняття цього тиску край поглинання цих гранул відновлюється до початкового вигляду, що свідчить про відсутність деструкції молекул C_{60} і C_{70} . Припускається, що при тисках $\geq 20,5$ ГПа гранули C_{60}/C_{70} можуть мати металічну провідність [18]. Для полікристалічних гранул C_{70} спостережено червоне зміщення краю поглинання без зміни його нахилу при тисках ≤ 10 ГПа [19].

Для плівок C_{60} характерні три фази в залежності від температури: орієнтаційна заморожена фа-

за 1 ($T \leq 150$ К); фаза 2 орієнтаційного розладу ($150 < T \leq 260$ К) і фаза 3 вільного обертання молекул C_{60} ($260 < T < 470$ К). Величини E_g і E_u плівок C_{60} товщиною 1,0–8,5 мкм не змінюються у фазі 1 і змінюються повільно у фазі 2 та швидко у фазі 3. При тому, у фазах 2 і 3 величина E_g зменшується, а величина E_u збільшується при зростанні температури плівки C_{70} товщиною 8,5 мкм. Ці величини становили 1,6–1,7 еВ і 30–59 меВ відповідно. При тому, на величину E_u сильно впливає орієнтаційний розлад молекул C_{60} , а інтеркаляція O_2 не змінює її. Це означає, що хвостовий параметр E_u є внутрішньою характеристикою плівок C_{60} [20].

Умови приготування сильно впливають на структуру, оптичні властивості і механічні напруження у плівках C_{60} . Комплексні оптичні і електрон-мікроскопічні дослідження показали, що полікристалічні плівки C_{60} мають край фундаментального поглинання біля 1,65 еВ і залежність E_g від величини механічного напруження P $dE_g/dP = -2,8 \times 10^{-10}$ еВ/Па. В аморфних плівках C_{60} механічне напруження зменшується і їх край поглинання знаходиться біля 2,2 еВ [21].

В роботах [13–21] досліджено довгохвильовий край поглинання і визначено величини E_g і E_u плівок C_{60} і C_{70} товщиною $d \geq 1$ мкм і відсутні дані по визначенню величини E_g і E_u плівок C_{60} і C_{70} товщиною $d < 1$ мкм. Для субмікронних плівок C_{60} і C_{70} ці дослідження актуальні та необхідні для глибшого розуміння роботи сонячних елементів, сенсорів та інших пристроїв на основі різних композитів, до складу яких входять тонкі шари C_{60} і C_{70} . Величина E_u визначає крутизну нахилу довгохвильового краю поглинання і необхідна для оцінки ступеня структурованості субмікронних плівок C_{60} і C_{70} , зумовленого електронними станами дефектів в забороненій зоні. За величиною E_g можна оцінювати можливе значення порогів поглинання цих плівок, що дуже важливо для визначення ефективності перетворення світлової енергії в електричну енергію сонячних елементів та інших подібних пристроїв на основі композитів з субмікронними шарами C_{60} і C_{70} .

В нашій роботі вперше буде визначено величини E_g і E_u субмікронних плівок C_{60} і C_{70} з метою виявлення можливих особливостей характеристик краю поглинання цих плівок. Буде проведено аналіз спектрів поглинання плівок C_{60} і C_{70} товщиною

в межах 20–5000 нм з метою визначення залежності величин E_g і E_u від товщини цих плівок.

2. Прямі і непрямі електронні переходи і оптична ширина забороненої зони в напівпровідниках

В кристалічних напівпровідниках згідно з напівкласичною теорією, в якій енергія електронів квантується і фотони описуються класичними електромагнітними хвилями, швидкість переходу (ймовірність переходу за одиницю часу) електрона з валентної зони в зону провідності визначається рівнянням [22]:

$$W = \left(\frac{2\pi}{\hbar}\right) |M|^2 N(E), \quad (1)$$

де M , $N(E)$ і E – матричний елемент переходу, спільна електронно-діркова густина станів і енергія фотона ($E = \hbar\omega = h\nu$) відповідно. При прямому (вертикальному) переході хвильовий вектор $\mathbf{k}$ електрона не змінюється. В цьому випадку коефіцієнт поглинання $\alpha(E < E_g) = 0$ і

$$\alpha(E \geq E_g) \sim (E - E_g)^{0,5}, \quad (2)$$

де E_g – ширина оптичної забороненої зони кристалічного (полікристалічного) напівпровідника. При тому, величину E_g згідно з співвідношенням (2) можна визначити шляхом екстраполяції прямолінійної ділянки графіка $\alpha^2 = f(E)$ до точки з ординатою $\alpha^2 = 0$ і абсцисою $E = E_g$ [22, 23].

В непрямому (невертикальному) переході хвильовий вектор $\mathbf{k}$ електрона змінюється. В цьому випадку поглинання фотона електроном супроводжується поглинанням або випромінюванням фонона з врахуванням закону збереження імпульсу. Швидкість непрямого переходу W (рівняння (1)) менша від такої для прямого переходу. Відповідний коефіцієнт поглинання $\alpha = 0$ при енергії фотонів $E < E_g$ і

$$\alpha(E \geq E_g) \sim (E \pm \hbar\Omega - E_g)^2, \quad (3)$$

де $\hbar\Omega$ – енергія фонона при його випромінюванні ($+\hbar\Omega$) і поглинанні ($-\hbar\Omega$) відповідно [22, 24]. Оскільки $\hbar\Omega \ll E$, то співвідношення (3) можна записати у вигляді рівняння з врахуванням, що $E = h\nu$:

$$(\alpha)^{0,5} = A(h\nu - E_g), \quad (4)$$

де A – стала величина. Отже, при непрямих переходах величину E_g кристалічних (полікристалічних) напівпровідників згідно з рівнянням (4) можна визначити шляхом екстраполяції прямолінійної ділянки графіка $\alpha^{0,5} = f(h\nu)$ до точки з ординатою $\alpha^{0,5} = 0$ і абсцисою $h\nu = E_g$. Нижче для зручності метод визначення величини E_g згідно з рівнянням (4) будемо називати класичним.

Край поглинання аморфних плівок германію описано співвідношенням Таука [13]:

$$\omega^2 \varepsilon_2 \sim (\hbar\omega - E_g)^2. \quad (5)$$

Це співвідношення можна перетворити в рівняння:

$$\omega^2 \varepsilon_2 = A_1(\hbar\omega - E_g)^2, \quad (6)$$

де A_1 – стала величина. Уявна складова діелектричної функції $\varepsilon_2 = 2nk$, де n і k – показники заломлення і поглинання середовища відповідно. Коефіцієнт поглинання середовища $\alpha = 2\omega k/c$, де c – швидкість світла в середовищі [25]. Після математичних перетворень одержимо, що $\varepsilon_2 = \alpha c n / \omega$. Підставимо цей вираз для ε_2 в рівняння (6) і врахуємо, що $\hbar\omega = h\nu$. Після математичних перетворень одержимо:

$$(\alpha h\nu)^{0,5} = A_2(h\nu - E_g), \quad (7)$$

де $A_2 = A_1 \hbar / (cn)$ – стала величина. Рівняння (7) використовується для опису краю поглинання непрямих електронних переходів в аморфних напівпровідниках.

Інший підхід для опису непрямих переходів в аморфних напівпровідниках запропоновано Коді і співавторами на основі їх припущення, що дипольний момент переходу M (рівняння (1)) постійний [26]:

$$(\alpha/h\nu)^{0,5} = A_3(h\nu - E_g), \quad (8)$$

де A_3 – стала величина. На основі методів Таука і Коді величину E_g можна визначити екстраполяцією прямолінійних ділянок графіків рівнянь (7) і (8) до нульових значень ординат $(\alpha h\nu)^{0,5}$ і $(\alpha/h\nu)^{0,5}$ відповідно.

Край коефіцієнта поглинання α аморфних напівпровідників на відміну від різкого краю їх кристалічних аналогів є широким і його умовно можна розділити на три області: а) міжзонне поглинання з $\alpha > 10^4 \text{ см}^{-1}$; б) експоненціальна область

(хвіст Урбаха) з $\alpha = 1-10^3 \text{ см}^{-1}$ і с) хвіст слабого поглинання з $\alpha < 1 \text{ см}^{-1}$. Причиною краю Урбаха є електронні переходи між дефектними станами в забороненій зоні поблизу верхнього краю валентної зони і нижнього краю зони провідності. Хвіст слабого поглинання може бути зумовленим домішками. Якщо припустити, що дефектні стани в аморфному напівпровіднику приблизно описуються параболічними смугами, то густини електронних станів $N(E)$ поблизу країв валентної зони і зони провідності можуть екстраполюватись глибше в заборонену зону. Тоді $E_g = E_{c \text{ opt}} - E_{v \text{ opt}}$, де $E_{c \text{ opt}}$ і $E_{v \text{ opt}}$ – мінімум і максимум екстрапольованих параболічних смуг густини біля країв зони провідності і валентної зони відповідно [27, 28].

Хвіст поглинання Урбаха описується такою функціональною залежністю [27]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp \left(\frac{E - E_g}{E_u} \right), \quad (9)$$

де α_0 і E_u – стала величина (вимірюється в см^{-1}) і енергія Урбаха відповідно. Після логарифмування рівняння (9) маємо:

$$\log(\alpha) = \log(\alpha_0) + (E - E_g)/(E_u \cdot \ln 10),$$

де $\ln 10 \approx 2,3026$. Тоді для двох значень $\alpha(E_2)$ і $\alpha(E_1)$ різниця $\log(\alpha(E_2)) - \log(\alpha(E_1)) = (E_2 - E_1)/(2,3026 \cdot E_u)$ і

$$E_u = \frac{E_2 - E_1}{2,3026(\log(\alpha(E_2)) - \log(\alpha(E_1)))}. \quad (10)$$

Отже, енергія Урбаха E_u чисельно рівна або обернена величині тангенсу кута нахилу прямолінійної ділянки графіка $\log(\alpha) = f(E)$ до осі ординат або осі абсцис відповідно.

В роботі [22] детально досліджено спектри $\alpha(E)$ кристалів, порошків і аморфних Si, Ge і GaAs. Обчислення E_g цих напівпровідників проведено на основі графіків α (лінійна регресія), α^2 , $\alpha^{0,5}$, $(\alpha \cdot E)^{0,5}$ і $(\alpha/E)^{0,5}$ від енергії фотонів E та інших методів. Запропоновано нову методологію визначення E_g з використанням апроксимації спектра $\alpha(E)$ сигмоїдною функцією Больцмана (sigmoid-Boltzmann function).

В останні десятиріччя метод Таука став популярним для вивчення прямих і непрямих переходів кристалічних і полікристалічних напівпровідників. Необхідною умовою використання цього методу є те, що край поглинання утворюється тільки

одним міжзонним переходом між параболічними смугами. Квантовані матеріали різної розмірності (двовимірні, одновимірні і точкові) не можуть досліджуватись методом Таука, бо мають сильні смугові хвости, що перекривають фундаментальне поглинання [27].

В даній роботі використано формули (4), (7), (8) і (10) для визначення величин E_g і E_u плівок C_{60} і C_{70} різної товщини.

3. Спектри поглинання плівок фулеренів C_{60} і C_{70} різної товщини

В роботах [9, 15, 16, 17, 20 і 29] вихідні спектри поглинання плівок C_{60} і C_{70} різної товщини наведено в координатах $D(E)$, $\log D(E)$ і $\log \alpha(E)$, де D , α і E – оптична густина, коефіцієнт поглинання і енергія фотонів відповідно. В нашій роботі ці спектри скопійовано і трансформовано в координатах $D(E)$ та приведено до початкових значень D_0 в межах від 0,001 до 0,005. Після того приведені спектри $D(E)$ перераховано в координатах $\alpha(E)$. На наш погляд, спектри $\alpha(E)$ є більш інформативними. Для всіх цих перетворень використано комп'ютерну програму Origin.

В роботі [12] спектри поглинання плівок C_{60} і C_{70} товщиною 20 нм апроксимовано функціями Гауса в області 1,4–6,2 еВ. Для плівки C_{60} у довгохвильовій області 1,4–3,0 еВ спостережено смуги поглинання 1,999; 2,469 (плече) і 2,774 еВ, які ідентифіковано як $h_u \rightarrow t_{1u}$ перехід (перша смуга) і два $h_u \rightarrow t_{1g}$ переходи (друга і третя смуги). В спектрах поглинання плівки C_{70} в області 1,4–3,0 еВ проявляється широка смуга при 2,344 еВ ($e''_2 \rightarrow a''_2$ перехід) і слабкі смуги (плечі) 1,889 еВ ($e''_1 \rightarrow e''_1$ або $a''_2 \rightarrow a''_1$ переходи); 2,022 еВ (віброне повторення смуги 1,889 еВ з внутрішньомолекулярною частотою 1073 см^{-1}) і 2,176 еВ ($a'_2 \rightarrow e''_1$ перехід).

При енергії фотонів $E = 1,999 \text{ еВ}$ (область $h_u \rightarrow t_{1u}$ переходу) одержано такі значення ефективного коефіцієнта поглинання α : $8,88 \cdot 10^3$; $6,33 \cdot 10^3$; $3,18 \cdot 10^3$; $0,85 \cdot 10^3$ і $6,60 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ для плівок C_{60} товщиною 20, 70, 900, ~ 1000 і 5000 нм (рис. 1, криві 1, 2, 3, 4 і 5 відповідно). Порівняння цих спектрів показує, що величина α зменшується при збільшенні товщини плівок C_{60} , тобто закон Бугера–Ламберта не виконується (криві 1, 2, 3 і 4). Для плівки C_{60} товщиною 5000 нм (крива 5) величи-

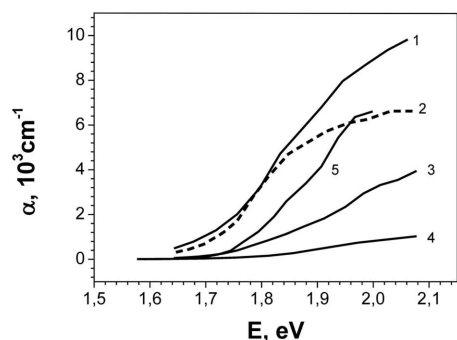


Рис. 1. Довгохвильові крайові спектри коефіцієнта поглинання α плівок C_{60} товщиною 20, 70, 900, (~ 1000) і 5000 нм (криві 1, 2, 3, 4 і 5 відповідно). Ці криві створено на основі оригінальних спектрів, які скопійовано з: [9] (для кривої 1), [29] (для кривих 2 і 3), [16] (для кривої 4) і [20] (для кривої 5)

на α є більшою від такої для плівок C_{60} товщиною 900 і ~ 1000 нм (криві 3 і 4 відповідно) і є близькою до такої для плівки C_{60} товщиною 70 нм при $E = 1,999$ еВ (крива 2). Величина α плівок C_{60} товщиною 20 і 70 нм є однакою і становить $3,17 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ при $E = 1,796$ еВ (криві 1 і 2). Аналіз спектрів поглинання $D(E)$, які в даній (нашій) роботі не наведено, показав, що оптична густина D плівок C_{60} товщиною ~ 1000 нм менша від такої для плівок C_{60} товщиною 900 нм. Це свідчить про те, що товщина ~ 1000 нм плівок C_{60} в роботах [15, 16] завищена. При виконанні закону Бугера–Ламберта вона повинна становити 241 нм порівняно з плівкою C_{60} товщиною 900 нм.

При енергії фотонів $E = 1,999$ еВ (область $a''_2 \rightarrow a''_1$ переходу) одержано такі значення величини α : $36,44 \cdot 10^3$; $19,32 \cdot 10^3$; $2,96 \cdot 10^3$ і $12,86 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ для плівок C_{70} товщиною 20, 160, ~ 1000 і 1000 нм (рис. 2, криві 1, 2, 3 і 4 відповідно). Спостережено зменшення величини коефіцієнта поглинання α при збільшенні товщини плівок C_{70} від 20 до 1000 нм, тобто закон Бугера–Ламберта не виконується, як і для плівок C_{60} . Величина товщини ~ 1000 нм плівки C_{70} в роботах [15, 16] є завищеною. Наші оцінки показують, що порівняно з плівкою C_{70} товщиною 1000 нм (крива 4) при виконанні закону Бугера–Ламберта вона повинна становити 230 нм. Для плівок C_{60} і C_{70} товщиною 20 нм коефіцієнт поглинання α другої плівки в 4,1 разів більший, що свідчить про сильніше поглинання C_{70} в довгохвильовій області 1,6–2,1 еВ.

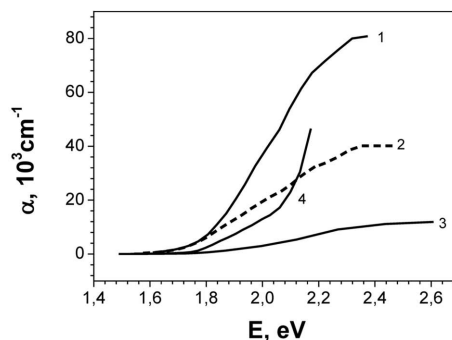


Рис. 2. Довгохвильові крайові спектри коефіцієнта поглинання α плівок C_{70} товщиною 20, 160, ~ 1000 і 1000 нм (криві 1, 2, 3 і 4 відповідно). Ці криві створено на основі оригінальних спектрів, які скопійовано з: [9] (для кривої 1), [17] (для кривих 2, 4) і [16] (для кривої 3)

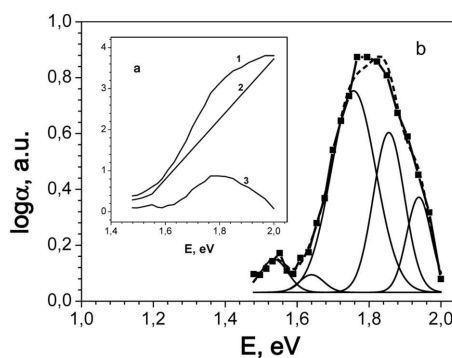


Рис. 3. Спектри довгохвильового краю коефіцієнта поглинання α плівки C_{60} товщиною 5000 нм в напівлогарифмічному масштабі: на вставці ліворуч криві 1, 2 і 3 відповідають вихідному спектру, базовій лінії і їх різниці відповідно (а); апроксимація функціями Гауса кривої 3 з використанням комп'ютерної програми Origin (б). Назва осі ординат є однаковою для всіх графіків на рис. 3, а і 3, б. Вихідні дані для кривої 1 взято з [20]

В роботі [15] спостережено смуги при 1,51; 1,68; 1,83; 1,93 і 2,00 еВ на довгохвильовому краю спектра поглинання $\log \alpha = f(E)$ плівки C_{60} товщиною ~ 1000 нм. Припускається, що ці смуги утворюють вібронну прогресію з $0 \rightarrow 0$ -переходом при 1,51 еВ [15]. З метою підтвердження цього припущення в даній роботі досліджено довгохвильовий край спектра поглинання $\log \alpha = f(E)$ плівки C_{60} товщиною 5000 нм, для якої ця структура повинна проявлятися краще. Відповідний спектр поглинання, базову лінію та їх різницю наведено на рис. 3, а (вкладка ліворуч, криві 1, 2 та 3 відповідно). Для кривої 3 проведено апроксимацію функціями Гау-

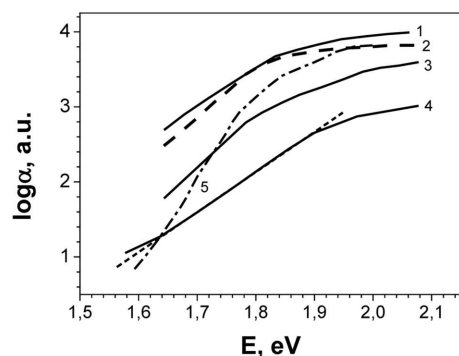


Рис. 4. Спектри довгохвильового краю коефіцієнта поглинання α плівок C_{60} товщиною 20, 70, 900, (~ 1000) і 5000 нм (криві 1, 2, 3, 4 і 5 відповідно) в напівлогарифмічному масштабі. Штриховою лінією позначено екстрапольовану пряму апроксимованої експоненціальної ділянки кривої 4. Вихідні дані для кривої 1 взято з [9]; кривих 2 і 3 – з [29]; кривої 4 – з [16] і кривої 5 – з [20]

са і одержано смуги при 1,536; 1,640; 1,757; 1,855 і 1,939 еВ (рис. 3, б), які за положенням близькі до наведених вище смуг, за винятком смуги при 2,00 еВ. Смуга 2,00 еВ спостережена в спектрах поглинання плівок C_{60} меншої товщини і за положенням близька до енергії 1,999 еВ синглетного ($h_u \rightarrow t_{1u}$)-переходу [12]. Смуга 1,536 еВ за положенням близька до енергії $0 \rightarrow 0$ – триплетного екситона C_{60} , яка становить 1,50 еВ [30]. Враховуючи ці дані, можна припустити, що довгохвильовий край поглинання плівок C_{60} формується в результаті накладання смуг вібронної прогресії триплетного екситона при 1,536; 1,640; 1,757; 1,855 і 1,939 еВ та смуги синглетного екситона 1,999 еВ.

Спостережені вище зменшення величини коефіцієнта поглинання α при зростанні товщини плівок C_{60} і C_{70} зумовлені такими причинами: а) різною точністю вимірювання товщини цих плівок в роботах [9, 15, 16, 17, 20 і 29]; б) зменшенням ефективного поглинання внаслідок збільшення концентрації різноманітних молекулярних агрегатів у плівках більшої товщини. Детальне вивчення цих причин не є метою даної роботи і може бути предметом наступних досліджень.

4. Визначення величини енергії Урбаха E_u за спектрами коефіцієнта поглинання α плівок C_{60} і C_{70} різної товщини

Енергія Урбаха E_u є важливою характеристикою плівок C_{60} і C_{70} . За її величиною можна визначати

крутизну нахилу довгохвильового краю поглинання і оцінювати ступінь упорядкування структури цих плівок.

Для визначення величини E_u використано рівняння (10) і результати апроксимації прямими лініями експоненціальних ділянок спектрів $\alpha(E)$ з використанням програми Origin. Спектри поглинання $\log \alpha(E)$ плівок C_{60} товщиною 20, 70, 900, ~ 1000 і 5000 нм наведено на рис. 4 (криві 1, 2, 3, 4 і 5 відповідно). В напівлогарифмічному масштабі експоненціальні ділянки цих графіків для всіх плівок C_{60} спостережено у вигляді прямих ліній. Наприклад, штриховою лінією наведено екстрапольовану пряму апроксимації до кривої 4. Графіки $\log \alpha(E)$ плівок C_{60} товщиною ~ 1000 і 5000 нм мають S-подібний вигляд (криві 4 і 5 – відповідно). На цих графіках спостережено три області: початок слабого поглинання $E < 1,63$ еВ ($\log \alpha(E) \leq 1,26$ в.о.); експоненціальне поглинання 1,63–1,89 еВ ($1,26 < \log \alpha(E) \leq 2,62$ в.о.) і поглинання $h_u \rightarrow t_{1u}$ -переходу 1,89–2,000 еВ ($2,62 < \log \alpha(E) \leq 3,81$ в.о.). Відповідні вихідні спектри виміряно методами спектроскопії оптичного пропускання і фототермічного відхилення [16, 20]. Другий метод є більш чутливим в довгохвильовій області і дозволяє точніше виміряти області слабого і експоненціального поглинання цих плівок. Спектри поглинання плівок товщиною 20, 70 і 900 нм (криві 1, 2 і 3 відповідно) виміряно лише методом спектроскопії оптичного пропускання [9, 29]. Для цих плівок в даній роботі спостережено другу і третю області поглинання.

Величина E_u визначалась за кутом нахилу екстрапольованих прямих апроксимації згідно з рівнянням (10). Одержано такі значення E_u : 82, 66, 60, 81 і 35 меВ для плівок C_{60} товщиною 20, 70, 900, ~ 1000 і 5000 нм відповідно. Зменшення величини E_u може свідчити про зменшення концентрації дефектних станів в забороненій зоні і, відповідно, збільшення ступеня упорядкування структури плівок C_{60} при зростанні їх товщини від 20 до 5000 нм.

На рис. 5 наведено спектри $\log \alpha(E)$ плівок C_{70} різної товщини. Величину E_u для плівки C_{70} товщиною ~ 1000 нм визначено в області енергій фотонів E 1,492–1,618 і 1,492–1,808 еВ (крива 3). В першій і в другій області одержано значення E_u 61 і 79 меВ відповідно. Перше значення E_u співпадає з таким плівок C_{60} товщиною ~ 1000 нм, яке одер-

Таблиця 1. Значення величин оптичної ширини забороненої зони E_g , енергії Урбаха E_u , і параметра $\langle\alpha_0\rangle$ для плівок фулеренів C_{60} і C_{70} різної товщини

Фулерен	d , нм	E_g , eV			$\langle E_g \rangle$, eV	E_u , меВ	$\log \alpha_1$, в.о.	$\log \alpha_2$, в.о.	E_1 , eV	E_2 , eV	$\langle\alpha_0\rangle$, см^{-1}
		$(\alpha^*E)^{0,5}$	$(\alpha)^{0,5}$	$(\alpha/E)^{0,5}$							
C_{60}	20	1,596	1,586	1,576	1,586	82	2,700	3,502	1,645	1,796	244,71
	70	1,637	1,632	1,625	1,631	66	2,464	3,387	1,645	1,785	235,92
	900	1,653	1,649	1,645	1,649	60	1,722	2,923	1,645	1,811	56,32
	~ 1000	1,665	1,658	1,651	1,658	81	1,276	2,439	1,638	1,856	24,00
	5000	1,675	1,675	1,672	1,674	35	1,215	2,889	1,632	1,767	54,40
C_{70}	20	1,663	1,652	1,640	1,652	79	2,805	4,037	1,614	1,837	1039,79
	160	1,604	1,595	1,582	1,594	77	2,442	3,758	1,562	1,795	420,14
	~ 1000	1,662	1,637	1,608	1,636	79	1,002	2,811	1,492	1,808	67,77
	1000	1,683	1,678	1,673	1,678	57	2,410	3,526	1,673	1,820	279,31

жано в роботах [15, 16]. В даній роботі для аналізу використано значення 79 меВ, яке визначене в більш широкій області енергій фотонів. Отже, величина E_u становить 79, 77, 79 і 57 меВ для плівок C_{70} товщиною 20, 160, ~ 1000 і 1000 нм (криві 1, 2, 3 і 4 відповідно), тобто E_u також зменшується при збільшенні товщини цих плівок від 20 до 1000 нм. Винятками є плівки C_{60} і C_{70} товщиною ~ 1000 нм, для яких E_u становить 81 і 79 меВ відповідно. Можна припустити, що в [15, 16] досліджено термічно осаджені плівки C_{60} з меншим ступенем упорядкування структури.

Значення E_u , координат початку (E_1 ; $\log \alpha_1$) та кінця (E_2 ; $\log \alpha_2$) співпадання екстрапольованих прямих апроксимації із графіками $\log \alpha = f(E)$ для всіх плівок C_{60} та C_{70} наведено в табл. 1.

Встановлено, що для всіх плівок величини E_u , визначені за рівнянням (10) і з використанням прямої апроксимації в програмі Origin, практично співпадають. При прямоїнійній апроксимації відносна похибка вимірювань E_u для плівок C_{60} та C_{70} не перевищувала 5% з коефіцієнтом кореляції більшому від 0,995. В даній роботі для всіх цих плівок величини E_u одержані при D_0 в межах від 0,001 до 0,005.

5. Визначення оптичної ширини забороненої зони E_g плівок C_{60} і C_{70}

Вище було показано, що величина ширини оптичної забороненої зони E_g непрямих електронних переходів аморфних і склоподібних напівпровід-

ників визначається методами Таука і Коді шляхом екстраполяції прямоїнійних ділянок графіків функцій $(\alpha^*E)^{0,5}$ і $(\alpha/E)^{0,5}$ від енергії фотонів E до нульових значень ординат. Значення відповідних абсцис визначають величину E_g . Для знаходження величини E_g непрямих електронних переходів кристалічних і полікристалічних напівпровідників використовують графік функції $(\alpha)^{0,5} = f(E)$ (вище ми умовно назвали цей метод класичним).

Графіки функцій $(\alpha^*E)^{0,5}$, $(\alpha)^{0,5}$ і $(\alpha/E)^{0,5}$ від енергії фотонів E побудовано на основі рівнянь (7), (4) і (8) відповідно. Для плівки C_{60} товщи-

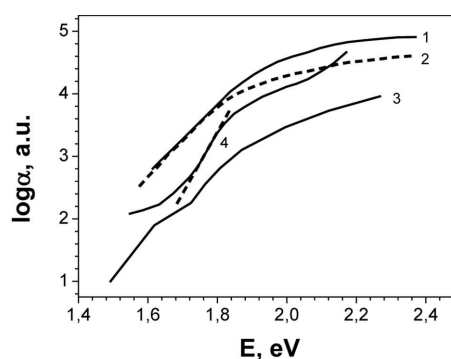


Рис. 5. Спектри довгохвильового краю коефіцієнта поглинання α плівок C_{70} товщиною 20, 160, ~ 1000 і 1000 нм (криві 1, 2, 3 і 4 відповідно) в напівлогарифмічному масштабі. Штриховою лінією позначено екстрапольовану пряму апроксимацію експоненціальної ділянки кривої 4. Вихідні дані для кривої 1 взято з [9]; кривих 2 і 3 — з [17] і кривої 4 — з [16]

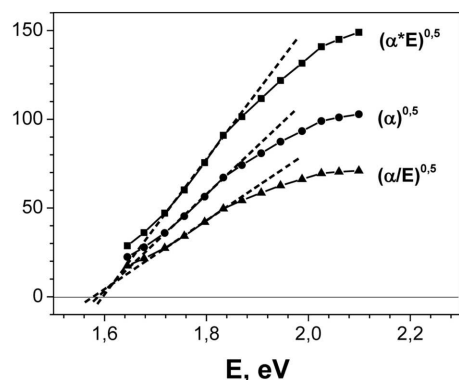


Рис. 6. Залежності функцій $(\alpha^*E)^{0,5}$, $(\alpha)^{0,5}$ і $(\alpha/E)^{0,5}$ від енергії падаючих фотонів E для довгохвильового краю спектра поглинання плівки C_{60} товщиною 20 нм. Цифрова шкала осі ординат однакова для трьох графіків. Для кожного графіка назва осі ординат відповідає напису праворуч біля цих графіків. Величини α і E виміряно в см^{-1} і еВ відповідно

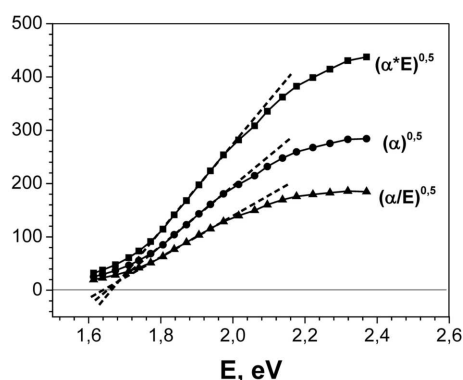


Рис. 7. Залежності функцій $(\alpha^*E)^{0,5}$, $(\alpha)^{0,5}$ і $(\alpha/E)^{0,5}$ від енергії падаючих фотонів E для довгохвильового краю спектра поглинання плівки C_{70} товщиною 20 нм. Всі позначення такі ж, як на рис. 6

ною 20 нм ці графіки з екстрапольованими прямолінійними ділянками наведено на рис. 6. Величину E_g визначено шляхом перетину екстрапольованої прямолінійної ділянки графіка з горизонтальною прямою нульової ординати. За абсцисами цих точок одержано такі значення величини E_g : 1,596; 1,586 і 1,576 еВ для функцій $(\alpha^*E)^{0,5}$ (метод Таука), $(\alpha)^{0,5}$ (класичний метод) і $(\alpha/E)^{0,5}$ (метод Коді) від E відповідно. Найбільше значення E_g дає метод Таука, проміжне – класичний метод і найменше – метод Коді. Величина $\langle E_g \rangle = 1,586$ еВ чисельно дорівнює середньому від значень E_g , які

одержано для трьох методів. Вона практично співпадає з величиною E_g , визначеною згідно з класичним методом. Зміна величини E_g для трьох методів відносно $\langle E_g \rangle$ становить 0,63; 0,00 і –0,63% відповідно.

Графіки функцій $(\alpha^*E)^{0,5}$, $(\alpha)^{0,5}$ і $(\alpha/E)^{0,5}$ від E для плівки C_{70} товщиною 20 нм наведено на рис. 7. Для графіків функцій $(\alpha^*E)^{0,5}$, $(\alpha)^{0,5}$ і $(\alpha/E)^{0,5}$ від E одержано значення E_g 1,663; 1,652 і 1,640 еВ відповідно. Зміна величини E_g для трьох методів відносно $\langle E_g \rangle = 1,652$ еВ становить 0,67; 0,00 і –0,73% відповідно. Порівняння показує, що розбіжність між $\langle E_g \rangle$ і значеннями E_g для трьох методів є близькою за величиною для плівок C_{60} і C_{70} .

Величина $\langle E_g \rangle$ плівок C_{60} збільшується від 1,586 до 1,674 еВ при зростанні їх товщини від 20 до 5000 нм. Для плівок C_{70} величина $\langle E_g \rangle$ збільшується від 1,594 до 1,678 еВ при зростанні їх товщини від 160 до 1000 нм. Винятком є плівка C_{70} товщиною 20 нм, для якої E_g більша і становить 1,652 еВ. Якщо це значення розглядати як відхилення, то можна стверджувати, що величина E_g також зростає при збільшенні їх товщини від 20 до 1000 нм.

За результатами апроксимації прямими лініями в програмі Origin відносна похибка вимірювання E_g всіх плівок C_{60} і C_{70} не перевищувала 5% з коефіцієнтом кореляції не менше 0,992.

Отже, $\langle E_g \rangle$ плівок C_{60} і C_{70} близькі за величиною і збільшуються при зростанні їх товщини в межах 20–5000 і 20–1000 нм відповідно.

Електронно-мікроскопічні дослідження структури плівок суміші C_{60}/C_{70} товщиною 195 нм показали, що вона залежить від типу підкладки і є переважно аморфною, в яку вкраплені округлі і голчасті кристаліти розміром в межах 50–200 нм [12]. Враховуючи це, можна стверджувати, що при збільшенні товщини плівок C_{60} і C_{70} зростає інтенсивність утворення кристалітів у віддалених від підкладки шарах цих плівок, яка зумовлена вандер-ваальсовою взаємодією між молекулами C_{60} і C_{70} . Це зумовлює збільшення відносної маси кристалічної фази у плівках C_{60} і C_{70} більшої товщини. Для кристалічної фази характерна більша крутизна нахилу довгохвильового краю поглинання (менша величина E_u) і більша величина E_g порівняно з аморфною фазою. Тому спостережене вище збільшення ступеня впорядкування структури (зменшення величини E_u) і величини E_g

при зростанні товщини плівок C_{60} і C_{70} зумовлене збільшенням внеску кристалічної фази в поглинання цих плівок.

6. Визначення параметра

α_0 плівок C_{60} і C_{70}

Після логарифмування рівняння (9) і наступних математичних перетворень з заміною E_g на $\langle E_g \rangle$ одержимо

$$\log \alpha_0 = \log \alpha - \frac{(E - \langle E_g \rangle)}{2,3026 \cdot E_u}, \quad (11)$$

де енергія фотонів E належить проміжку абсцис $\{E_1; E_2\}$ співпадання екстрапольованої апроксимації прямими лініями і експоненціальних ділянок графіків функцій $\log \alpha = f(E)$. Після потенціювання знаходимо величину α_0 . Згідно з рівнянням (11), параметр $\log \langle \alpha_0 \rangle = \log \alpha_0(E = \langle E_g \rangle)$ на графіку $\log \alpha = f(E)$, при умові, що $\langle E_g \rangle$ належить проміжку $\{E_1; E_2\}$. Такий спосіб можна умовно назвати прямим потенціюванням. Якщо $\langle E_g \rangle$ не належить проміжку $\{E_1; E_2\}$, то необхідно розрахувати величину α_0 згідно з рівнянням (11) при енергії фотонів E з проміжку $\{E_1; E_2\}$. На основі усереднення цих даних визначено величину $\langle \alpha_0 \rangle$. Аналіз даних табл. 1 показав, що $\langle E_g \rangle$ належить проміжку $\{E_1; E_2\}$ для плівок C_{60} товщиною ~ 1000 і 5000 нм та всіх плівок C_{70} . Для цих плівок $\langle \alpha_0 \rangle$ можна визначати прямим потенціюванням. Наприклад, прямим потенціюванням визначено значення α_0 23,83 і 54,12 см^{-1} , які близькі за величиною до значень $\langle \alpha_0 \rangle$ 24,00 і 54,40 см^{-1} (табл. 1), обчислених за рівнянням (11) для плівок C_{60} товщиною ~ 1000 і 5000 нм відповідно. Величина різниці $(\alpha_0 - \langle \alpha_0 \rangle)$ відносно розрахованих значень $\langle \alpha_0 \rangle$ цих плівок становить $-0,7$ і $-0,5\%$ відповідно.

Для прикладу на рис. 8 довгохвильовий крайовий спектр коефіцієнта поглинання α плівок C_{60} товщиною 5000 нм (суцільна крива) апроксимовано експонентою (штрихова крива), розрахованою згідно з рівнянням (11) і такими параметрами: $\langle \alpha_0 \rangle = 54,40 \text{ см}^{-1}$; $\langle E_g \rangle = 1,674 \text{ eV}$ і $E_u = 0,035 \text{ eV}$. Спостережено, що експоненціальна лінія і спектр $\alpha(E)$ співпадають на проміжку енергій фотонів $E \{1,632; 1,767 \text{ eV}\}$. При $E < 1,632 \text{ eV}$ і $E > 1,767 \text{ eV}$ експоненціальна лінія проходить нижче і вище спектра α (рис. 8, а, вставка ліворуч і рис. 8, б відповідно). Те саме спостереже-

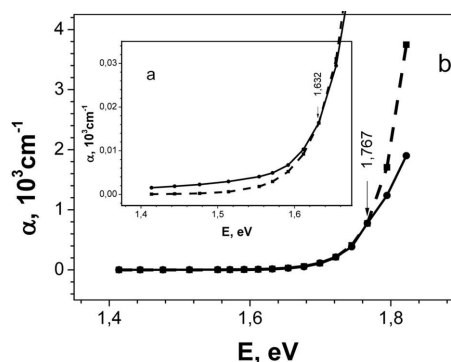


Рис. 8. Спектр коефіцієнта поглинання α плівки C_{60} товщиною 5000 нм (суцільна крива) і його апроксимація експоненціальною лінією (штрихова крива): а – в області 1,414–1,654 eV (вставка, ліворуч); б – в області 1,414–1,822 eV. Вихідні дані для суцільної кривої взято з [20]

но для спектрів $\alpha(E)$ плівок C_{60} і C_{70} товщиною $d \geq 1$ мкм, якщо їх апроксимувати експоненціальними лініями з характерними для цих плівок параметрами $\langle \alpha_0 \rangle$, $\langle E_g \rangle$ і E_u , наведеними в табл. 1. Встановлено, що для субмікронних плівок C_{60} і C_{70} апроксимована експоненціальна лінія співпадає з спектром $\alpha(E)$ і проходить вище нього в області $E_1 \leq E \leq E_2$ і $E > E_2$ відповідно.

Область слабого поглинання 1,4–1,6 eV вихідних спектрів субмікронних плівок C_{60} і C_{70} в роботах [17, 29] записана у вигляді горизонтальної прямої лінії. Ця область відповідає умові $E < E_1$. Можна припустити, що для субмікронних плівок C_{60} і C_{70} в цій області апроксимована експоненціальна лінія буде проходити нижче спектра $\alpha(E)$, як у випадку плівки C_{60} товщиною 5000 нм (рис. 8, а).

7. Порівняння літературних і одержаних в даній роботі результатів для величин E_g і E_u плівок C_{60} та C_{70} різної товщини

Науковий інтерес становлять дослідження залежності величин E_g і E_u від товщини плівок C_{60} і C_{70} . Запропоновано три методи визначення величини E_g під спільною назвою “рівняння Таука”, які визначаються залежностями функцій $(\alpha^* E)^{0,5}$, $(\alpha)^{0,5}$ і $(\alpha/E)^{0,5}$ від енергії падаючих фотонів $E = h\nu$ [17]. В даній роботі ці методи описано рівняннями (7), (4) і (8) під різними назвами: “метод Таука”, “класичний метод” і “метод Коді” згідно з даними роботи [22].

В даній роботі вперше визначено величини E_g і E_u плівок C_{60} товщиною 20, 70 і 900 нм та плівок C_{70} товщиною 20 і 160 нм. Для цих плівок C_{60} середня величина $\langle E_g \rangle$ становить 1,586; 1,631 і 1,649 еВ, а E_u – 82, 66 і 60 меВ відповідно. Величина $\langle E_g \rangle$ плівок C_{70} субмікронної товщини становить 1,652 і 1,594 еВ, а E_u – 79 і 77 меВ відповідно (табл. 1).

З метою порівняння літературні і результати даної роботи для плівок C_{60} і C_{70} наведено в табл. 2. В цій таблиці результати даної роботи виділено жирним курсивом. Для плівки C_{60} товщиною ~ 1000 нм у [15, 16] величини E_g і E_u становлять 1,640 еВ і 61 меВ відповідно. Ці величини на 1,1 і 24,7% менші від таких у даній роботі (1,658 еВ (середнє значення) і 81 меВ відповідно). Для плівки C_{60} товщиною 5000 нм величини E_g і E_u становлять 1,650 еВ і 37 меВ [20]. Ці величини відрізняються на (–1,4) і 5,7 % від таких у даній роботі (1,674 еВ (середнє значення) і 35 меВ відповідно).

Для плівки C_{70} товщиною 1000 нм величини E_g визначались методами Таука, класичним і Коді. Згідно з цими методами для E_g одержано значення 1,660; 1,650 і 1,640 еВ відповідно [17], які на 1,7; 1,7 і 2,0% менші від таких у даній роботі (1,683; 1,678 і 1,673 еВ відповідно). При тому, значення E_u = 55 меВ в роботі [17] на 3,5% менше від E_u = 57 меВ, одержаного в даній роботі. Для плівки C_{70} товщиною ~ 1000 нм оціночне значення E_g становило $\sim 1,5$ еВ [16], яке на 8,31% менше від значення в даній роботі ($\langle E_g \rangle$ = 1,636 еВ). При то-

му, у [16] величина E_u плівок C_{70} не визначалась. В даній роботі E_u = 79 меВ.

Отже, величини E_g , які одержано в даній роботі, добре узгоджуються з відповідними літературними даними. При тому, відносна їх різниця не перевищувала 2,0%, якщо не враховувати відносну різницю 8,31% для оціночного значення $E_g \sim 1,5$ еВ для плівки C_{70} товщиною ~ 1000 нм.

Величини E_u задовільно узгоджуються для плівки C_{60} товщиною 5000 і 1000 нм (відносна величина різниці становить 5,7 і –3,5%, відповідно). Для плівки C_{60} товщиною ~ 1000 нм відносна величина різниці для E_u є значною і становить (–24,7%).

8. Висновки

Детально досліджено довгохвильовий край спектрів коефіцієнта поглинання $\alpha(E)$ плівок фулеренів C_{60} і C_{70} товщиною 20–5000 нм в області 1,492–2,605 еВ.

Вперше визначено величини E_g і E_u плівок C_{60} товщиною 20, 70 і 900 нм та плівок C_{70} товщиною 20 і 160 нм. Для цих плівок C_{60} середня величина $\langle E_g \rangle$ становить 1,586; 1,631 і 1,649 еВ, а величина E_u – 82, 66 і 60 меВ відповідно. Величина $\langle E_g \rangle$ плівок C_{70} субмікронної товщини становить 1,652 і 1,594 еВ, а величина E_u – 79 і 77 меВ відповідно.

На основі отриманих у даній роботі та літературних результатів, встановлено, що величина E_u зменшується, а величина E_g зростає при збільшенні товщини плівок C_{60} і C_{70} від 20 до 5000 нм і від 20 до 1000 нм відповідно. Це свідчить про зростання ступеня впорядкованості структури і збільшення внеску кристалічної фази в поглинання цих плівок.

Для плівок C_{60} і C_{70} найбільше, проміжне і найменше значення оптичної ширини забороненої зони E_g одержано методами Таука, класичним і Коді відповідно. Середнє значення $\langle E_g \rangle$ співпадає з величиною E_g для класичного методу.

Оцінено середні величини параметра $\langle \alpha_0 \rangle$ експоненціальних ділянок довгохвильових крайових спектрів $\alpha(E)$, які значно більші для плівок C_{70} . Це зумовлено сильнішим поглинанням C_{70} порівняно з таким для C_{60} . Величина $\log \langle \alpha_0 \rangle$ дорівнює ординаті з абсцисою $E = \langle E_g \rangle$, при умові, що $\langle E_g \rangle$ належить проміжку абсцис $\{E_1; E_2\}$ точок співпадання прямих ліній апроксимації і експоненціальної ділянки спектра $\log \alpha(E)$.

Таблиця 2. Порівняння літературних і наших даних для E_g і E_u плівок C_{60} і C_{70} різної товщини

Фулерен	d , нм	E_g , еВ	Різниця, %	E_u , меВ	Різниця, %
C_{60}	~ 1000	$\langle 1,658 \rangle$		81	
	~ 1000 [15, 16]	1,640	–1,1	61	–24,7
	5000	$\langle 1,674 \rangle$		35	
	5000 [20]	1,650	–1,4	37	5,7
C_{70}	1000 (Таук)	1,683		57	
	1000 (Таук) [17]	1,660	–1,7	55	–3,5
	1000 (класичний)	1,678		57	
	1000 (класичний) [17]	1,650	–1,7	55	–3,5
	1000 (Коді)	1,673		57	
	1000 (Коді) [17]	1,640	–2,0	55	–3,5
	~ 1000	$\langle 1,636 \rangle$		79	
	~ 1000 [16]	$\sim 1,500$	–8,31	–	–

Довгохвильові крайові спектри $\alpha(E)$ апроксимовано експоненціальними лініями з параметрами $\langle\alpha_0\rangle$, $\langle E_g\rangle$ і E_u . Встановлено, що для всіх плівок C_{60} і C_{70} апроксимована експоненціальна лінія співпадає з спектром $\alpha(E)$ і проходить вище нього при енергіях фотонів $E_1 \leq E \leq E_2$ і $E > E_2$ відповідно. Ця експонента проходить нижче спектра $\alpha(E)$ при $E < E_1$ для плівок C_{60} і C_{70} товщиною $d \geq 1$ мкм.

Робота виконана за кошти бюджету НАН України (проект № 1.4.B/209).

1. H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley. C_{60} : Buckminsterfullerene. *Nature* **318** (6042), 162 (1985).
2. A. Graja, J.-P. Farges. Optical spectra of C_{60} and C_{70} complexes. Their similarities and differences. *Adv. Mater. Opt. Electron.* **8**, 215 (1998).
3. L. Benatto, C.F.N. Marchiori, T. Talka, M. Aramini, N.A.D. Yamamoto, S. Huotari, L.S. Roman, M. Koehler. Comparing C_{60} and C_{70} as acceptor in organic solar cells: Influence of the electronic structure and aggregation size on the photovoltaic characteristics. *Thin Solid Films*. **697**, 137827 (2020).
4. Y. Yi, V. Coropceanu, J.-L. Brédas. Exciton-dissociation and charge-recombination processes in pentacene/ C_{60} solar cells: Theoretical insight into the impact of interface geometry. *J. Am. Chem. Soc.* **131** (43), 15777 (2009).
5. P. Brown, P.V. Kamat. Quantum dot solar cells. Electrophoretic deposition of CdSe- C_{60} composite films and capture of photogenerated electrons with nC_{60} cluster shell. *J. Am. Chem. Soc.* **130** (28), 8890 (2008).
6. H. Yi, D. Huang, L. Qin, G. Zeng, C. Lai, M. Cheng, S. Ye, B. Song, X. Ren, X. Guo. Selective prepared carbon nanomaterials for advanced photocatalytic application in environmental pollutant treatment and hydrogen production. *Appl. Catal. B* **239**, 408 (2018).
7. P. Mroz, G.P. Tegos, H. Gali, T. Wharton, T. Sarna, M.R. Hamblin. Photodynamic therapy with fullerenes. *Photoch. Photobid. Sci.* **6** (11), 1139 (2007).
8. S. Afreen, K. Muthoosamy, S. Manickam, U. Hashim. Functionalized fullerene (C_{60}) as a potential nanomediator in the fabrication of highly sensitive biosensors. *Biosens. Bioelectron.* **63**, 354 (2015).
9. S. Pfuetzner, J. Meiss, A. Petrich, M. Riede, K. Leo. Improved bulk heterojunction organic solar cells employing C_{70} fullerenes. *Appl. Phys. Lett.* **94** (22), 223307 (2009).
10. W. Mech, P. Piotrowski, K. Zarebska, K.P. Korona, M. Kaminska, M. Skompska, A. Kaim. The impact of the presence of aromatic Rings in the substituent on the performance of C_{60}/C_{70} fullerene – based acceptor materials in photovoltaic cells. *J. Electronic Materials* **51**, 6995 (2022).
11. H. Ajie, M.M. Alvarez, S.J. Anz, R.D. Beck, F. Diederich, K. Fostiropoulos, D.R. Kraetschmer, M. Rubin, K.E. Schriver, D. Sensharma, R.L. Whetten. Characterization of the soluble all-carbon molecules C_{60} and C_{70} . *J. Phys. Chem.* **94**, 8630 (1990).
12. M.P. Gorishnyi. Surface morphology of the films of the C_{60}/C_{70} fullerene mixture. Identification of C_{60} and C_{70} in the C_{60}/C_{70} films using absorption spectra. *Ukr. J. Phys.* **68** (5), 318 (2023).
13. J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu. Optical properties and electronic structure of amorphous Germanium. *Phys. Stat. Sol.* **15**, 627 (1966).
14. A. Skumanich, A. Frova, N.M. Amer. Urbach tail and gap states in hydrogenated a -SiC and a -SiGe alloys. *Solid State Commun.* **54** (7), 597 (1985).
15. A. Scumanich. Optical absorption spectra of carbon 60 thin films from 0.4 to 6.2 eV. *Chem. Phys. Lett.* **182** (5), 486 (1991).
16. A. Scumanich. Optical Spectra of Fullerenes: C_{60} a new amorphous semiconductor? *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **270**, 299 (1992). Material Research Society.
17. W. Zhou, S. Xie, S. Qian, T. Zhou, R. Zhao, G. Wang, L. Qian, W. Li. Optical absorption spectra of C_{70} thin films. *J. Appl. Phys.* **80** (1), 489 (1996).
18. V.K. Dolganov, O.V. Zharikov, I.N. Kremenskaja, K.P. Meletov, Yu.A. Ossipyan. High pressure study of the absorption edge of crystalline C_{60}/C_{70} mixture. *Solid State Commun.* **83** (1), 63 (1992).
19. K.P. Meletov, V.K. Dolganov, Yu.A. Ossipyan. Absorption Spectra of fullerite C_{70} at pressures up to 10 GPa. *Solid State Commun.* **87** (7), 639 (1993).
20. T. Gotoh, S. Nonomura, H. Watanabe, S. Nitta, D. Han. Temperature dependence of the optical-absorption edge in C_{60} thin films. *Phys. Rev. B* **58** (15), 10060 (1998).
21. E.Yu. Kolyadina, L.A. Matveeva, P.L. Neluba, E.F. Venger. Analysis of the fundamental absorption edge of the films obtained from the C_{60} fullerene molecular beam in vacuum and effect of internal mechanical stresses on it. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics* **18** (3), 349 (2015).
22. A.R. Zanatta. Revisiting the optical bandgap of semiconductors and the proposal unified methodology to its determination. *Scie. Rep.* **9**, 11225 (2019).
23. Fox, M. In *Optical properties of solids. Chapters 1–3* (Oxford Univ. Press, 2008) [ISBN: 978-0-19-850613-3].
24. P.Y. Yu, M. Cardona. In *Fundamentals of semiconductors. Chapter 6* (Springer, 1996) [ISBN: 3-540-61461-3].
25. A.R. Forouhi, I. Bloomer. Optical properties of crystalline semiconductors and dielectrics. *Phys. Rev. B* **38** (3), 1865 (1988).
26. G.D. Cody, B.G. Brooks, B. Abeles. Optical absorption above the optical gap of amorphous silicon hydride. *Solar Energy Mater.* **8** (1–3), 231 (1982).
27. J. Klein, L. Kampermann, B. Mockenhaupt, M. Behrens, J. Strunk, G. Bacher. Limitations of the Tauc Plot Method. *Adv. Funct. Mater.* **33**, 2304523 (2023).
28. N. Sharma, K. Prabakar, S. Ilango, S. Dash, A.K. Tyagi. Optical band-gap and associated Urbach energy tails in defected AlN thin films grown by ion beam sputter deposition.

- tion: Effect of assisted ion energy. *Adv. Mater. Proc.* **2** (5), 342 (2017).
29. W. Krätschmer, L. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman. Solid C₆₀: A new form of carbon. *Nature* **347**, 354 (1990).
30. S. Kazaoui, N. Minami, Y. Tanabe, M.J. Burne, A. Eilmes, P. Petelenz. Comprehensive analysis of intermolecular charge-transfer excited states in C₆₀ and C₇₀ films. *Phys. Rev. B* **58** (12), 7689 (1998).

Одержано 15.05.24

M.P. Gorishnyi

DETERMINATION OF THE URBACH ENERGY E_u AND THE OPTICAL BAND GAP E_g IN SUBMICRON C₆₀ AND C₇₀ FULLERENE FILMS. DEPENDENCES OF E_u AND E_g OF THE FILMS ON THEIR THICKNESS IN THE RANGE 20–5000 nm

The long-wavelength spectral edge of the absorption coefficient α has been studied in detail within a spectral interval of 1.492–2.605 eV for C₆₀ and C₇₀ fullerene films with thicknesses rang-

ing from 20 to 5000 nm. The values of the optical band gap E_g and the Urbach energy E_u in submicron C₆₀ and C₇₀ films are determined for the first time. It is found that the E_u -value decreases and the E_g -value increases, as the thickness of C₆₀ films increases from 20 to 5000 nm, and the thickness of C₇₀ films from 20 to 1000 nm. The highest, intermediate, and lowest E_g -values for C₆₀ and C₇₀ films are obtained using the Tauc, classical, and Cody methods, respectively. The average value of E_g , $\langle E_g \rangle$, coincides with the E_g -value obtained using the classical method. The average values of the parameter α_0 , $\langle \alpha_0 \rangle$, within the exponential sections of the $\alpha(E)$ spectra are estimated; they turned out significantly larger for C₇₀ films. The long-wavelength edge of the spectra $\alpha(E)$ is approximated by exponential dependences with the parameters $\langle \alpha_0 \rangle$, $\langle E_g \rangle$, and E_u .

Keywords: film, absorption spectrum, approximation, Gaussian function, C₆₀ and C₇₀ fullerenes, Urbach energy, optical band gap.