

## Рентгеновские исследования структуры пленок прополиса

© С.И. Драпак, А.П. Бахтинов, С.В. Гаврилюк, Ю.И. Прилуцкий\*, З.Д. Ковалюк

Институт проблем материаловедения им. И.М. Францевича  
Национальной академии наук Украины, Черновицкое отделение,  
58001 Черновцы, Украина

\* Киевский национальный университет им. Т.Г. Шевченко,  
01033 Киев, Украина

E-mail: drapak@unicom.cv.ua

(Поступила в Редакцию 25 октября 2005 г.)

Впервые исследована структура пленок органического вещества биологической природы — прополиса — на неорганических подложках. Обнаружено, что несмотря на сложный химический состав (в состав входит более 300 различных компонентов), пленкам прополиса, полученным из спиртового раствора на аморфных стеклянных подложках и на полупроводниковых подложках с низким числом оборванных связей, свойственна кристаллическая структура.

PACS: 61.10.Nz, 61.66.Nq

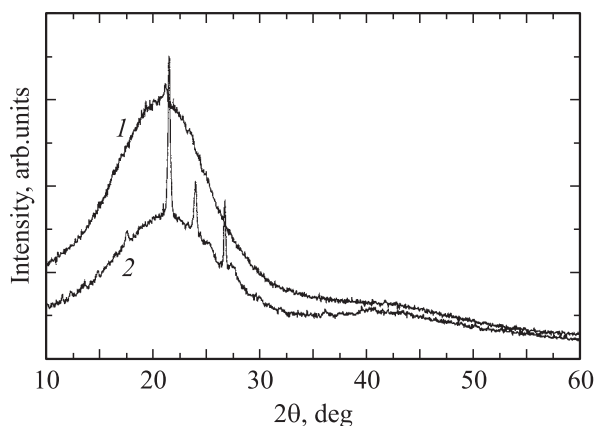
Круг используемых в оптоэлектронике органических соединений различного типа непрерывно расширяется [1]. Особый интерес представляют исследования контакта полупроводников — вещество биологической природы [2,3]. В работах [4,5] показана принципиальная возможность изготовления гибридных фоточувствительных структур полупроводник (*p*-InSe, *n*-Si)–продукт жизнедеятельности медоносных пчел (прополис), в которых биологически активное органическое вещество природного происхождения ведет себя как полупроводник *p*-типа проводимости. В работах [4,6] показано, что электрические свойства и диапазон фоточувствительности структур полупроводник–прополис зависят как от агрегатного состояния органического вещества (жидкое, твердое), способа его нанесения на полупроводниковые пластины, так и от материала подложки. Известно, что физические свойства слоев искусственно синтезированных органических соединений зависят от структуры вещества (текстуры с ориентированными кристаллитами, квазиаморфные, аморфные), которая в свою очередь определяется условиями их нанесения на подложку (температура подложки, скорость формирования, скорость охлаждения подложки и др.) [7]. В работе [8] сделано предположение, что, несмотря на чрезвычайно сложный химический состав прополиса [9], пленкам этого вещества, полученным из спиртового раствора, присуща некоторая своеобразная упорядоченность (по аналогии с неорганическими полупроводниками присущ дальний порядок). Это предположение основывалось на том, что температурная энергия активации проводимости таких пленок в определенном температурном интервале коррелировала с оптической шириной запрещенной щели [8].

В настоящей работе впервые представлены результаты рентгеноструктурных исследований пленок прополиса из спиртового раствора на различных неорганических подложках.

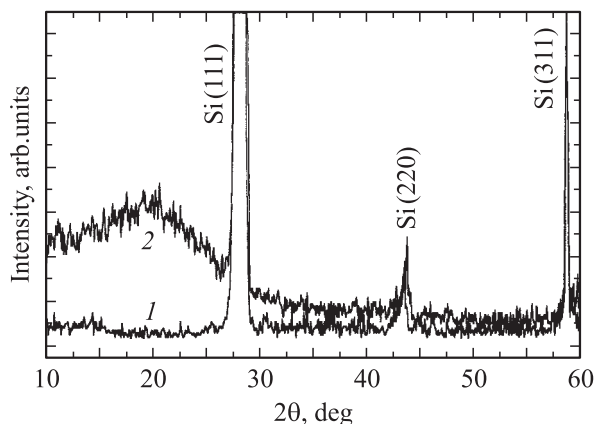
Пленки прополиса получали из 10% спиртового раствора на поверхности аморфных стеклянных подложек, моноселенида индия и кремния при комнатной температуре. В качестве растворителя использовался 96% этиловый спирт. Поскольку исследование гетеросистем полупроводник–прополис проводится с целью изучения возможности использования прополиса в оптоэлектронных устройствах [4–6], для обеспечения высокого качества гетерограницы кремний/органическое вещество слой окисла и поверхности Si не удалялся [10]. Дифрактометрические исследования структуры пленок прополиса проводились в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении при комнатной температуре. Как известно, рентгеновские исследования тонких пленок органических материалов имеют ограничения, связанные с малыми сечениями рассеяния атомов углерода [11]. Вследствие глубокого проникновения  $\text{CuK}\alpha$ -излучения в органический материал на результаты исследований существенно влияет излучение, отраженное от поверхности подложки [11]. Поэтому для рентгеновских исследований использовались пленки прополиса с толщиной, достаточной для детектирования характеристических пиков исследуемого материала. Увеличение толщины этих пленок приводило только к росту интенсивности пиков на рентгеновских дифрактограммах.

На рис. 1 представлены рентгеновские дифрактограммы от слоев исходного материала — натурального прополиса (дифрактограмма 1) — и слоев, полученных из спиртового раствора прополиса (дифрактограмма 2), на аморфных стеклянных подложках. Широкий диффузный пик с максимумом при  $2\theta \approx 22^\circ$  соответствует отражению от аморфной стеклянной поверхности [11]. На дифрактограмме 2 (рис. 1) кроме этого пика ( $2\theta \approx 22^\circ$ ) наблюдаются пики при углах  $2\theta = 17.64, 21.65, 24.02, 26.83^\circ$ . Наличие четких пиков в дифрактограммах пленок органических соединений, например гексафенила [11], обычно связывается с их кристаллической структурой.

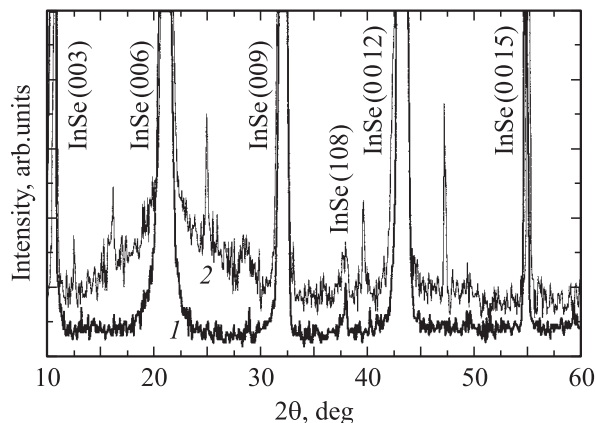
На дифрактограмме пленок прополиса, полученных на поверхности (111) Si (дифрактограмма 2 на рис. 2, кроме характерных для кремния пиков при углах  $2\theta = 28.23, 43.75, 58.62^\circ$ ) (дифрактограмма 1 на рис. 2) наблюдается дополнительный широкий пик (при  $2\theta \approx 20.34^\circ$ ), что характерно для аморфных структур. Это позволяет предположить, что пленки прополиса, полученные на поверхности (111) Si, являются аморфными. Как известно, поверхность системы Si-SiO<sub>2</sub> является источником зарядовых состояний, локализованных как в SiO<sub>2</sub>, так и на границе раздела Si-SiO<sub>2</sub> и связанных с отклонением от стехиометрии в переходном слое толщиной  $\sim 1-1.5$  nm [12]. Вполне вероятно, что аморфная структура пленок органического вещества в этом случае обусловлена не только межмолекулярным взаимодействием молекул прополиса в процессе испарения растворителя, но и взаимодействием между молекулами органического вещества и зарядовыми состояниями в системе Si-SiO<sub>2</sub>.



**Рис. 1.** Рентгеновские дифрактограммы от слоев натурального прополиса (исходный материал) (1) и слоев прополиса, полученных из спиртового раствора (2), на стеклянных подложках.



**Рис. 2.** Рентгеновские дифрактограммы Si (1) и пленок прополиса, полученных из спиртового раствора на Si-подложках (2). Характерные для кремния пики при углах  $2\theta = 28.23, 43.75, 58.62^\circ$  на обеих дифрактограммах совпадают.



**Рис. 3.** Рентгеновские дифрактограммы InSe (1) и пленок прополиса, полученных из спиртового раствора на подложках из моноселенида индия (2). Характерные для InSe пики при углах  $2\theta = 10.64, 21.35, 32.23, 37.95, 43.21, 54.90^\circ$  на обеих дифрактограммах совпадают.

На рис. 3 представлены дифрактограммы от поверхности (0001) подложки слоистого InSe (дифрактограмма 1) и пленок прополиса, полученных на этой поверхности (дифрактограмма 2). Появление дополнительных дифракционных пиков (дифрактограмма 2 на рис. 3) при значениях углов  $2\theta = 25.02, 28.62, 39.79, 47.30^\circ$  помимо характерных для InSe пиков при углах  $2\theta = 10.64, 21.35, 32.23, 37.95, 43.21, 54.90^\circ$  (дифрактограмма 1 на рис. 3) свидетельствует об образовании критической структуры пленок органического вещества на поверхности моноселенида индия, для которой, как известно, характерна низкая плотность поверхностных состояний ( $\leq 10^{10}$  cm<sup>-2</sup>) [13]. Причем кристаллическая решетка пленок прополиса, полученных на поверхности InSe, иная, чем на поверхности аморфного стекла (дифрактограмма 2 на рис. 1).

Химические реакции и адсорбция органических молекул на поверхности диэлектрической подложки происходят в результате взаимодействия между молекулами, которые находятся в состоянии „слабой“ энергетической связи с поверхностью. Хемсорбцию органических молекул прополиса в случае осаждения на поверхность (0001) слоистого InSe необходимо рассматривать как гетерогенную каталитическую реакцию, где полупроводник выступает не в роли инертной подложки, на которой происходит химическая реакция, а в качестве одного из компонентов этой реакции [14]. Действительно, реакция разложения полярного растворителя — этилового спирта (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) — может протекать в различных направлениях: C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH → C<sub>3</sub>CHO + H<sub>2</sub> или C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH → C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O в зависимости от положения уровня Ферми [14]. Факторы, сдвигающие уровень Ферми (например, легирование), управляют параметрами реакции. В молекуле спирта связи O–H и C–OH поляризованы, причем центр тяжести электронного облака для связи O–H сдвинут в сторону атома O, а для

связи С–ОН — в сторону группы ОН. При разрыве этих связей на поверхности будут протекать различные реакции взаимодействия с органическим веществом. Поэтому, несмотря на малую плотность оборванных связей на поверхности моноселенида индия, самоорганизация органических молекул прополиса из спиртового раствора в кристаллическую решетку будет иной, чем на поверхности аморфного стекла.

Таким образом, установлено, что, несмотря на сложный химический состав (в состав прополиса входит более 300 различных компонентов [9]), пленкам биологически активного органического вещества природного происхождения, полученным из спиртового раствора на аморфных стеклянных подложках и на полупроводниковых подложках с низким числом оборванных связей, свойственна кристаллическая структура. Причем, как свидетельствуют экспериментальные результаты, именно пленки прополиса с кристаллической структурой обладают максимальным квантовым выходом фотолюминесценции в синей области оптического спектра [6].

## Список литературы

- [1] Т.А. Юрре, Л.И. Рудая, Н.В. Климова, В.В. Шаманин. ФТП **37**, 73 (2003).
- [2] В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, В.Х. Шпунт. Письма в ЖТФ **25**, 8, 76 (1999).
- [3] С.И. Драпак, З.Д. Ковалюк. Письма в ЖТФ **30**, 6, 73 (2004).
- [4] С.И. Драпак, В.Б. Орлецкий, З.Д. Ковалюк, В.В. Нетяга. Письма в ЖТФ **29**, 20, 69 (2003).
- [5] С.И. Драпак, В.Б. Орлецкий, В.Д. Фотий, З.Д. Ковалюк. Прикладная физика **11**, 2, 73 (2004).
- [6] S.I. Drapak, A.P. Bakhtinov, I.T. Drapak, Z.D. Kovalyuk, M.V. Tovarnitskii. J. Optoelectron. Adv. Mater. **7**, 801 (2005).
- [7] Э.А. Силиныш, Л.Ф. Тауре. Органические полупроводники. Знание, М. (1980). 64 с.
- [8] С.И. Драпак, И.Т. Драпак, З.Д. Ковалюк. ЖТФ **74**, 136 (2004).
- [9] В.В. Донцов, В.И. Донцов. Лекарственные растения и продукты пчеловодства. Флокс, Нижний Новгород (1992).
- [10] Е.А. Тутов, Е.Н. Бормонтов, М.Н. Павленко, Г.А. Нетесова, Е.Е. Тутов. ЖТФ **75**, 85 (2005).
- [11] R. Resel, N. Koch, G. Leising, W. Unzog, K. Reichmann. Thin Solid Films **303**, 232 (1997).
- [12] E.B. Deal. J. Electrochem. Soc. **121**, 1980 (1974).
- [13] R.H. Williams, A.J. Mc Avej. J. Vac. Sci. Technol. **2**, 867 (1972).
- [14] Ф. Волькенштейн. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. Наука, М. (1987). С. 432.