

07;12

## Оптические и электрические свойства пленок прополиса

© С.И. Драпак,<sup>1</sup> И.Т. Драпак,<sup>2</sup> З.Д. Ковалюк<sup>1</sup><sup>1</sup> Институт проблем материаловедения им. И.М. Францевича НАН Украины, Черновицкое отделение, 58000 Черновцы, Украина<sup>2</sup> Черновицкий национальный университет им. Ю. Федьковича, 58012 Черновцы, Украина  
e-mail: chimsp@unicom.cv.ua

(Поступило в Редакцию 19 марта 2004 г.)

Исследованы основные оптические и электрические свойства пленок биологически активного органического соединения природного происхождения прополиса. Установлено наличие фотолюминесценции при комнатной температуре с максимумом излучения при 434 нм. Температурная энергия активации проводимости в диапазоне температур 283–300 К составляет 2.9 eV и находится в корреляции с оптической шириной запрещенной зоны.

Использование различного типа органических полупроводниковых материалов в электронике непрерывно расширяется [1,2]. Это обстоятельство стимулирует проведение исследований физических свойств как искусственно синтезированных, так и веществ биологической природы (кожа, зеленый листок, белок и др.), а также возможности использования их в качестве составных компонентов различного типа оптоэлектронных устройств [3–5]. В [6–8] показана принципиальная возможность изготовления гибридных фоточувствительных структур полупроводник (*p*-InSe, *n*-Si)–прополис, в которых органическое вещество природного происхождения ведет себя как полупроводник *p*-типа проводимости.

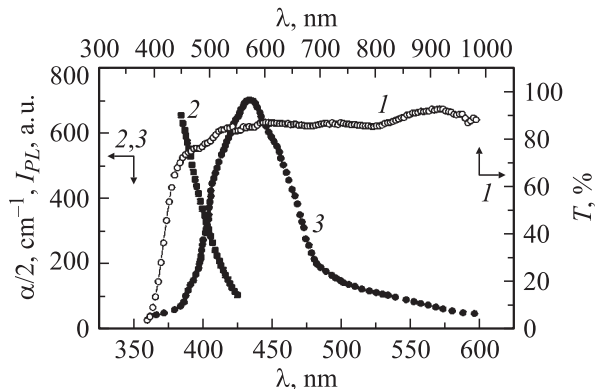
Прополис (пчелиный клей), активно используемый в фармакологии и парфюмерно-косметической промышленности, представляет собой продукт жизнедеятельности медоносных пчел и является чрезвычайно сложной смесью органических веществ, в общих чертах состоящей из смолистых веществ (50–55%), воска (до 30%), эфирных масел и бальзамов (около 10%). В состав прополиса (в дальнейшем для краткости *P*) входят органические кислоты, антибиотики, ряд витаминов и микроэлементов (Al, V, Fe, Ca, Si, Mn, Sr), а также ряд природных ферментов (например, каротин) [9]. В литературе содержится большое количество работ, посвященных в основном исследованию возможности лечения тех или иных заболеваний с помощью *P*, а также его химического состава (см., например, [10]). При этом каждое новое исследование химического состава приводит к выявлению все новых и новых составляющих элементов этого соединения. Исследования физических свойств *P* сводятся в основном к определению его удельного веса, температурных интервалов, при которых это вещество находится в том или ином агрегатном состоянии, и т. п.

В работе впервые определены основные электрические и оптические параметры пленок этого биологически активного органического соединения природного происхождения: измерен спектр пропускания в диапа-

зоне длин волн  $\lambda = 350\text{--}600\text{ nm}$ , спектр фотолюминесценции, определена электропроводность при комнатной температуре и ее температурная зависимость.

Для получения равномерных по толщине пленок капля 10%-го спиртового раствора *P* наносилась на сапфировую подложку, закрепленную на центрифуге. Вращение продолжалось до полного испарения спирта (не более 1 min). Толщина пленок *P* для исследования составляла 15–30  $\mu\text{m}$ . В качестве растворителя использовался 96%-ный этиловый спирт. Удельная проводимость пленок измерялась обычным двухзондовым методом [11]. В качестве токовыводящих контактов использовалось серебро.

Результаты исследования оптических свойств пленок *P* представлены на рис. 1. Как видно, пленки *P* являются прозрачными в диапазоне длин волн от 410 до 600 нм ( $T \approx 90\%$  при толщине пленки  $d \approx 20\ \mu\text{m}$ ) (кривая 1); длинноволновая часть края оптического поглощения в *P* сильно размыта; изменение коэффициента поглощения ( $\alpha$ ) на порядок от  $10^3$  до  $10^2\ \text{cm}^{-1}$  происходит приблизительно в области длин волн от 380 до 410 нм (кривая 2), что соответствует энергии фотонов от 3.26 до 3.02 eV.



**Рис. 1.** Спектры пропускания (1), коэффициента оптического поглощения (2) и фотолюминесценции (3) пленок прополиса.  $T = 288\text{ K}$ .

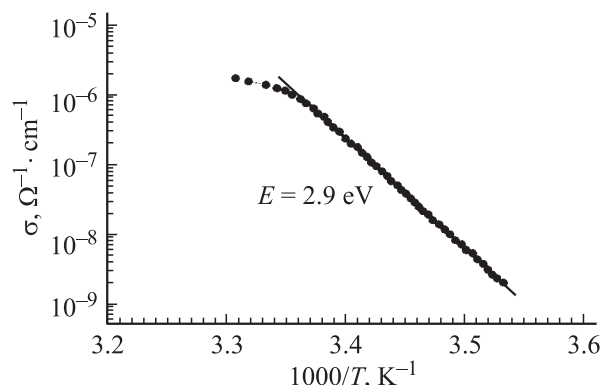


Рис. 2. Температурная зависимость проводимости пленок прополиса.

Люминесценция  $P$  наблюдалась при возбуждении светом с длиной волны 337 nm. Спектр фотолюминесценции приведен на рис. 1 (кривая 3). Максимум спектральной зависимости соответствует 434 nm (2.857 eV). Наличие заметных изломов по обе стороны от максимума свидетельствует о присутствии нескольких сортов центров люминесценции в  $P$ , что характерно как для полупроводников, содержащих различные примеси, так и для сложных молекулярных смесей [12].

На рис. 2 представлена температурная зависимость электропроводности  $\sigma(T)$   $P$ . Как видно из рисунка, в диапазоне температур 283–300 K проводимость характеризуется постоянной величиной энергии активации, которая составляет  $\sim 2.9$  eV. При дальнейшем увеличении температуры рост удельной проводимости значительно замедляется, что может быть обусловлено целым рядом причин. Во-первых, замедление роста проводимости с увеличением температуры характерно для материалов, содержащих большое количество примесей, и может быть связано с уменьшением высоты потенциальных барьеров [13]. Во-вторых, такое поведение  $\sigma(T)$  является типичным для некристаллических полупроводников, когда все носители заряда под действием температуры уже перешли из локализованных центров в валентную зону или зону проводимости [14]. И наконец, в предположении, что пленкам  $P$  при  $T < 300$  K присуща некоторая своеобразная упорядоченность (по аналогии с неорганическими полупроводниками присущ дальний порядок), увеличение температуры приводит к разупорядочению структуры  $P$  и ассоциируется с возникновением локализованных состояний в энергетической структуре этого вещества (при 30°C начинается размягчение воска, входящего в состав  $P$ ). Каждое из этих предположений, конечно же, требует проведения дополнительных исследований.

Таким образом, результаты первых исследований проводимости и оптических свойств прополиса свидетельствуют о том, что это биологически активное вещество природного происхождения является полупроводником с оптической шириной запрещенной зоны  $\sim 3$  eV и может

быть использовано при разработке различных типов оптоэлектронных устройств. Следует также подчеркнуть преимущество пленок  $P$  по сравнению с другими искусственно синтезированными органическими веществами, предлагаемыми или даже уже освоенными промышленностью, для использования в качестве составных компонент различных типов электронных устройств [15], которое заключается в значительно меньшем удельном сопротивлении этого вещества (на 4–5 порядков) при большем значении оптической ширины запрещенной зоны. К преимуществам  $P$  по сравнению с исследованными в литературе аналогами (кожа, зеленый листок, белок и др.) [4,5], а также рядом органических полупроводников следует отнести и его стойкость к воздействию окружающей среды [9].

## Список литературы

- [1] Rinaldi R., Branca E., Cingolani R., Masiero S., Spada G.P., Gollarelli G. // Appl. Phys. Lett. 2001. Vol. 78. N 22. P. 3541–3543.
- [2] Юппе Т.А., Рудя Л.И., Климова Н.В., Шаманин В.В. // ФТП. 2003. Т. 37. Вып. 7. С. 73–81.
- [3] Okazaki C. // Jap. J. Appl. Phys. 1998. Vol. 37. Pt 1. N 3A. P. 983–986.
- [4] Рудь В.Ю., Рудь Ю.В., Шпунт В.Х. // ЖТФ. 2000. Т. 70. Вып. 2. С. 114–117.
- [5] Рудь В.Ю., Рудь Ю.В., Шпунт В.Х. // ФТП. 1997. Т. 31. Вып. 2. С. 129–132.
- [6] Drapak S.I., Bakhtinov A.P., Orletskii V.B., Kovalyuk Z.D. // Proc 1<sup>st</sup> APHYS. Badajoz (Spain), 2003.
- [7] Драпак С.И., Орлецкий В.Б., Ковалюк З.Д., Нетяга В.В. // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. Вып. 20. С. 69–76.
- [8] Драпак С.И., Орлецкий В.Б., Фотий В.Д., Ковалюк З.Д. // Прикладная физика. В печати.
- [9] Донцов В.В., Донцов В.И. Лекарственные растения и продукты пчеловодства. Нижний Новгород: Флокс, 1992. 437 с.
- [10] Takaisi-Kikuni N.G. // Planta Med. 1994. Vol. 60. N 3. P. 222–228.
- [11] Карханина Н.Я. // Технология полупроводниковых материалов. Киев: ГИТЛ, 1961. 327 с.
- [12] Parker C.A. // Photoluminescence of Solutions. Amsterdam; London; New York; Elsevier Publ. Company, 1968. 510 с.
- [13] Орешкин П.Т. // Физика полупроводников и диэлектриков. М.: Высшая школа, 1977. 448 с.
- [14] Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. В 2-х т. М.: Мир, 1982.
- [15] Лебедев Э.А., Гойхман М.Я., Копман М.Е., Кудрярова В.Х., Подешво И.В., Текуров Е.И., Кудрявцев В.В. // ФТП. 2003. Т. 37. Вып. 7. С. 82–83.