



УДК 538.975; 539.217

## Электрофизические и сорбционные характеристики гетероструктуры прополис/кремний

Тутов Е.А., Тутов А.Е.

*ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж*

Бутусов И.Ю.

*Воронежская государственная технологическая академия, Воронеж*

Илюшина Т.Н., Рудакова Л.В.

*Воронежская государственная медицинская академия, Воронеж*

Поступила в редакцию 02.02.2009 г.

---

### Аннотация

Методами импедансной спектроскопии и высокочастотных вольт-фарадных характеристик впервые исследованы электрофизические параметры гетероструктуры прополис/кремний в условиях сорбции паров воды.

**Ключевые слова:** прополис, адсорбция, вольт-фарадные характеристики

Electrophysical parameters of propolisi/silicon heterostructure are investigated with the methods of impedance spectroscopy and high-frequency C-V characteristics under the conditions of water sorption.

**Key words:** propolisi, water sorption, high-frequency C-V characteristics

---

### Введение

Создание и исследование гетеропереходов на основе неорганических полупроводников и материалов биологического происхождения относится к актуальным направлениям современного материаловедения. Некоторые природные композиционные материалы (прополис, мумиё, камедь, терпентин) могут представлять интерес для оптоэлектронных устройств [1] и биосенсоров [2].

Изучение сорбции паров воды полимерами естественного и искусственного происхождения имеет фундаментальный и прикладной аспекты [3]. Так как для гетерогенных систем зачастую характерен смешанный электронно-ионный механизм проводимости, важное значение приобретает анализ активной и реактивной составляющих проводимости в широком диапазоне частот переменного электрического поля. В исследовании сенсорных гетероструктур методика высокочастотных вольт-фарадных характеристик (ВЧ ВФХ)

---

зарекомендовала себя как удобный и информативный инструмент [4,5]. Целью работы являлось изучение электрофизических и сорбционных характеристик гетероструктуры прополис/кремний.

## Эксперимент

Пленки прополиса толщиной 20-30  $\mu\text{m}$ , сформированные из 20%-го спиртового раствора на полированных пластинах монокристаллического кремния n-типа проводимости с удельным сопротивлением 0,3  $\text{Ohm}\cdot\text{cm}$ , обладали хорошей адгезией к поверхности подложки. Несмотря на сложный химический состав (более трехсот компонентов), пленки прополиса проявляют свойства полупроводникового материала с оптической шириной запрещенной зоны  $\sim 3 \text{ eV}$  и по рентгеноструктурным данным работы [6] могут иметь кристаллическую структуру.

Естественный оксидный слой с подложки не удалялся, что способствовало достаточно высокому качеству гетерограницы полупроводник/диэлектрик в формируемой структуре. Растровая микрофотография (электронный микроскоп JEOL-6380LV) поверхности пленки показана на рис. 1.

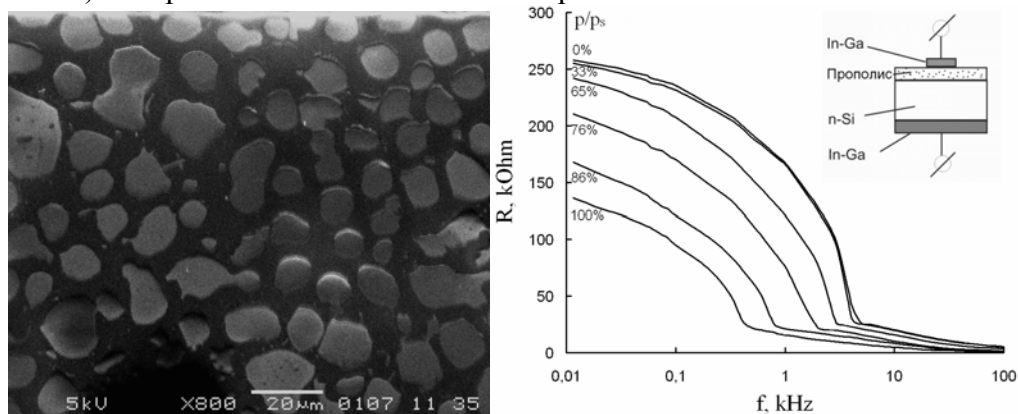


Рис. 1. Растровая микрофотография поверхности пленки прополиса на кремнии (слева) и частотная зависимость сопротивления структуры прополис/кремний при различных значениях относительной влажности воздуха (справа)

В качестве затворного и базового электродов использовали In-Ga эвтектику. Частотную зависимость электрофизических характеристик структуры In-Ga/прополис/Si изучали в диапазоне 12 Hz - 100 kHz с помощью LCR-метра Goodwill, модель 819. ВЧ ВФХ измеряли на частоте 1 MHz с помощью измерителя иммитансов E7-12. Исследуемый образец помещался в герметичную измерительную ячейку, для удаления паров воды из которой использовали осушитель с силикагелем марки ШСМ. Остаточное давление паров воды считали соответствующим условному значению нулевой относительной влажности. Требуемые значения относительной влажности воздуха  $p/p_s$  задавали с использованием солевых гигростатов [7]. Время установления стационарных состояний при сорбционно-десорбционных процессах составляло порядка одного часа. Все измерения проведены при температуре 295 K.

## Обсуждение результатов

Частотная зависимость емкости конденсаторных структур с пленками прополиса является монотонной и бесструктурной, систематически возрастающей с повышением относительной влажности окружающего воздуха и уменьшением частоты измерительного сигнала. Напротив, на частотной зависимости сопротивления (рис. 1) выделяются два участка с различным характером проводимости, что имеет место как для нормально-сухих пленок прополиса, так и для гидратированных. Возможно, это является следствием гетерогенного строения пленки прополиса, представляющего собой твердофазную эмульсию.

Увеличение количества сорбированных прополисом паров воды, приводящее к росту его эффективной диэлектрической проницаемости и емкости, также сопровождается систематическим сдвигом точки ( $f^*$ ) смены преобладающего механизма проводимости в сторону низких частот. Аналогичную закономерность демонстрирует и частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь, на которой соответствующий максимум релаксационного процесса сдвигается в низкочастотную область при гидратации прополиса (рис. 2). Возможным объяснением такого поведения может быть как “утяжеление” осциллятора, так и увеличение его характеристических размеров при набухании прополиса, что достаточно типично для полимерных материалов.

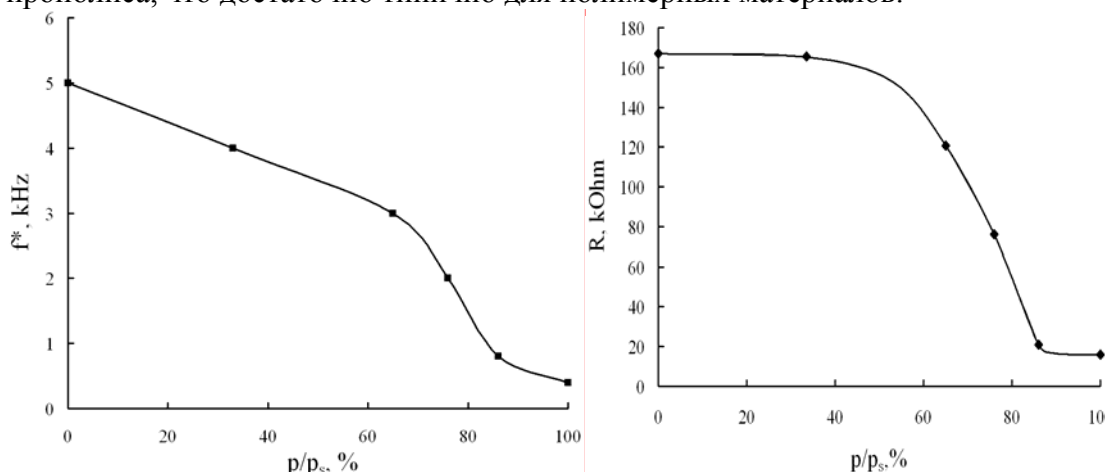


Рис. 2. Зависимость частоты максимума диэлектрических потерь пленок прополиса на кремнии от относительной влажности (слева) и зависимость сопротивления структуры прополис/кремний на частоте 1 kHz от относительной влажности (справа)

На зависимости импеданса структуры от относительной влажности (рис. 2) можно выделить участок относительно высокого сопротивления в области значений относительной влажности  $0 \leq p/p_s \leq 0,6$  и достаточно резкий переход к области относительно низкого сопротивления при  $0,8 \leq p/p_s \leq 1$ . Такое поведение может быть связано с перколяционным механизмом проводимости [8] гидратированных пленок прополиса.

ВЧ ВФХ конденсаторной структуры с пленкой прополиса (рис. 3) имеют вид, типичный для структур металл-диэлектрик-полупроводник, и свидетельствуют о невысоких значениях плотности поверхностных состояний и поверхностного заряда гетерограницы прополис – кремний, существенно не изменяющихся при сорбции паров воды. Аналогично выглядят и вольт-сименсные характеристики. Зависимость емкости этой структуры при обогащающем

напряжении смещения (+1 V) от относительной влажности (рис. 3) качественно отражает вид изотермы сорбции паров воды биополимерами [3].

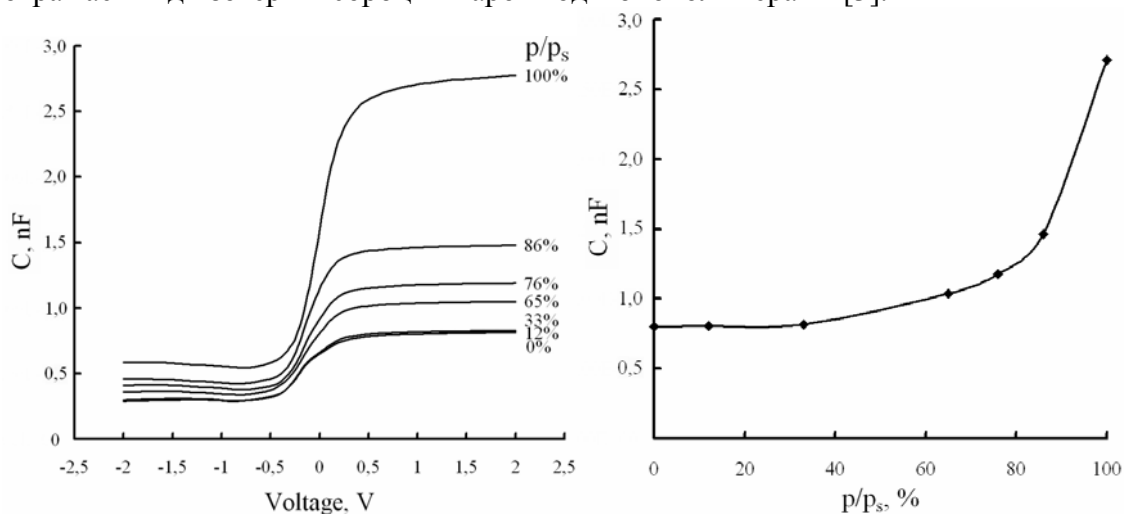


Рис. 3. ВЧ ВФХ структуры In-Ga/прополис/n-Si и ее изменение при вариации относительной влажности (слева) и зависимость высокочастотной емкости структуры In-Ga/прополис/n-Si от относительной влажности воздуха.

Молекулы воды могут поникать в пленку прополиса и при невысоких значениях влажности благодаря малым размерам и большому дипольному моменту. Они располагаются вблизи наиболее доступных полярных групп и экранируют связанные с ними электрические поля, способствуя пластификации биополимера. С ростом поглощения воды в прополисе возникают новые абсорбционные центры и увеличивается их доступность.

В отличие от ароматических полиамидов, содержащих сульфонатные ионогенные группы [5], для пленок прополиса не обнаружено резкого влияния частоты измерительного сигнала на величину и время установления стационарных значений емкости при изменении влажности.

Оценка величины эффективной диэлектрической проницаемости пленок прополиса по результатам измерений емкости дает значительно завышенные значения в связи с тем, что реальная толщина собственно диэлектрического слоя в конденсаторной структуре может быть существенно меньше общей толщины пленки. Аналогичное предположение о расслоении пленок терпентина на высокоомную и низкоомную области в процессе их полимеризации на поверхности полупроводников было высказано авторами работы [9] для объяснения наблюдаемых электрофизических характеристик твердотельных структур с биоорганическими материалами.

## Заключение

Таким образом, электрофизические характеристики полученных из спиртового раствора пленок прополиса на кремнии слабо зависят от относительной влажности окружающего воздуха ~ до 60 %. При значениях  $p/p_s > 80$  % сорбция паров воды может приводить к перколяционному механизму их проводимости и росту диэлектрической проницаемости. Высокая проводимость гидратированной пленки прополиса сопровождается растеканием заряда и возрастанием

эффективной площади затворного электрода, что осложняет количественную интерпретацию емкостных измерений.

### Список литературы

1. Драпак С.И. Спектрально-люминесцентные свойства пчелиного клея // ЖТФ. – 2007. – Т. 77, № 8. – С. 74-78.
2. Эггинс Б. Химические и биологические сенсоры. М. : Техносфера, 2005. – 336 с.
3. Вода в полимерах / Под ред. С.М. Роуланда. – М. : Мир. – 1984. – 555 с.
4. Тутов Е.А., Тутов Е.Е., Кашкаров В.М., Бутусов И.Ю., Бормонтов Е.Н. Емкостный сенсор влажности на основе пористого кремния // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2007. - Т. 7, № 3. С. 534-537.
5. Тутов Е.А., Бормонтов Е.Н., Павленко М.Н., Нетесова Г.А., Тутов Е.Е. МДП структура с полиамидным диэлектриком в условиях сорбции паров воды // ЖТФ. - 2005. - Т. 75, вып. 8. - С. 85-89.
6. Драпак С.И., Бахтинов А.П., Гаврилюк С.В., Прилуцкий Ю.И., Ковалюк З.Д. Рентгеновские исследования структуры пленок прополиса // ФТТ. – 2006. – Т. 48, вып. 8. – С. 1515-1517.
7. Фрайден Дж. Современные датчики. Справочник. / Дж. Фрайден. М.: Техносфера, 2006. – 592 с.
8. Тарасевич Ю.Ю. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы. М.: Едиториал УРСС, 2002. – 112 с.
9. Драпак С.И., Ковалюк З.Д. Обнаружение фоточувствительности гетероконтакта полупроводник – терпентин // Письма в ЖТФ. - 2004. - Т. 30, вып. 6. - С. 73 - 78.

**Тутов Евгений Анатольевич** – к.физ.-мат. н., доцент кафедры физики твердого тела и наноструктур Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (4732) 208-363

**Тутов Алексей Евгеньевич** – студент 5-го курса кафедры физики твердого тела и наноструктур Воронежского государственного университета Воронеж

**Бутусов Игорь Юрьевич** – к.физ.-мат.н., доцент кафедры физики Воронежской государственной технологической академии, Воронеж

**Илюшина Татьяна Николаевна** – к.х.н., ассистент кафедры фармацевтической химии Воронежской государственной медицинской академии, Воронеж

**Рудакова Людмила Васильевна** – к.х.н., доцент кафедры фармацевтической химии Воронежской государственной медицинской академии, Воронеж

**Tutov Evgeniy A.** – Ph.D.(Physics), Associated professor of Solid State Physics and Nanostructures Dept., Voronezh State University, Voronezh, e-mail: ssd126@phys.vsu.ru

**Tutov Aleksey E.** – graduate student of Solid State Physics and Nanostructures Dept., Voronezh State University, Voronezh

**Butusov Igor Yu.** - Ph.D.(Physics), Associated professor of Physics Dept., Voronezh State Technological Academy.

**Ilyushina Tatyana N.** - Ph.D.(Chemistry), Assistant of Pharmaceutics Chemistry Dept., Voronezh State Medical Academy

**Rudakova Lyudmila V.** - Ph.D.(Chemistry), Associated professor of Pharmaceutics Chemistry Dept., Voronezh State Medical Academy.