

УДК 621.315.592

Гетероконтакт прополис—кремний

С. И. Драпак, В. Б. Орлецкий, З. Д. Ковалюк

Институт проблем материаловедения им. Францевича Национальной академии наук Украины, Черновицкое отделение, г. Черновцы, Украина

В. Д. Фотий

Центральное конструкторское бюро "Фотон-Кварц", г. Черновцы, Украина

Впервые создан гетероконтакт (ГК) кремний *n*-типа проводимости — прополис (продукт жизнедеятельности пчел). Показано, что в этом контакте прополис ведет себя аналогично полупроводнику *p*-типа проводимости. Обнаружено, что исследуемый гетероконтакт обладает заметной фоточувствительностью в инфракрасной области спектрального диапазона. Обсуждаются перспективы применения фотодетекторов нового поколения.

В последнее время в литературе все чаще встречаются результаты исследований физических свойств биологических объектов [1], а также сведения об исследовании непосредственных контактов между неорганическими полупроводниками и электролитами [2], полимерами [3, 4], биологическими объектами [5–8]. При определенном конструктивном решении основные фотоэлектрические параметры структур полупроводник—биологический объект могут быть на уровне или даже значительно превышать аналогичные величины серийно выпускаемых традиционных устройств [7].

Ниже приводятся результаты первых исследований ГК кремний—прополис. 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 %). Кроме того, в прополисе содержатся ферменты, органические кислоты, антибиотики, ряд витаминов (в том числе и провитамин — каротин, который обладает полупроводниковыми свойствами и в обычных условиях разлагается на воздухе в течение нескольких минут), множество микроэлементов (алюминий, ванадий, железо, кальций, кремний, марганец, стронций) [9]. В литературе содержится большое количество работ, посвященных в основном исследованию химического состава прополиса, например [10], а также влиянию его или компонентов, входящих в его состав, на те или иные заболевания. При этом каждое новое исследование химического состава приводит к выявлению все новых и новых составляющих элементов этого соединения. На сегодняшний день в составе пчелиного клея удалось

идентифицировать и извлечь из него около 180 (включая такие многосоставные, как воск) компонентов. Исследование же физических свойств прополиса сводится в основном к определению его удельного веса, температурных интервалов, при которых этот продукт находится в том или ином агрегатном состоянии и т. п. Первое упоминание о создании и исследовании электрических и фотоэлектрических свойств ГК полупроводник—прополис (на примере слоистого InSe *p*-типа проводимости) представлено в работе [8].

Для изготовления гетероструктур использовались промышленные кремниевые подложки *n*-типа проводимости с удельным сопротивлением $n \cong 100\text{--}1000 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ при $T = 300 \text{ К}$. Для получения равномерной по толщине пленки прополиса полупроводниковая подложка, предварительно смоченная спиртовым раствором пчелиного клея, помещалась в центрифугу. Толщина полученных таким образом пленок органического соединения колебалась в пределах 10–30 мкм, а их удельная проводимость составляла $\cong 10^{-6}\text{--}10^{-7} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. В качестве токовыводящего контакта со стороны прополиса использовалось серебро. Измерения стационарных вольт-амперных характеристик (ВАХ) показали, что полученные указанным выше способом структуры обладают четким выпрямляющим свойством (при напряжениях смещения $|U| = 1,5\text{--}2 \text{ В}$ прямой ток превышает обратный в ~ 10 раз). Типичная ВАХ одной из таких структур представлена на рис. 1. Отметим, что электрические параметры исследуемых структур не обнаруживали признаков деградации с момента изготовления (на протяжении 4 мес), а направление пропускания всегда соответствовало отрицательной полярности внешнего источника тока на полупроводнике. Стабильность электрических свойств исследуемых структур может свидетельствовать об отсутствии необратимых химических

реакций (превращений) на границе раздела прополис—кремний. Вольт-фарадные характеристики (ВФХ) исследуемых ГК были частотно-зависимыми, что характерно для полупроводниковых структур с большим последовательным сопротивлением [8], и в области смещений $|U| = 0,4-0,5$ В при частотах измерения $\omega = 10-50$ кГц имели вид типичных низкочастотных ВФХ металл—диэлектрик—полупроводник. Однако при увеличении напряжения смещения $|U|$ емкость ГК резко уменьшалась и приобретала отрицательные значения. Это явление представляет собой предмет отдельного исследования. Отметим только, что подобное поведение ВФХ было обнаружено и исследовано в халькогенидных переключающих материалах, а также в пленках поликристаллического кремния, формируемых в процессе эпитаксиального наращивания монокристаллической пленки [11, 12]. Отсутствие изменений электрических свойств исследуемых структур при изменении толщины прополиса в два раза и более свидетельствует о том, что "ответственность" за подобное поведение ВФХ несет переходный слой, локализованный на границе раздела.

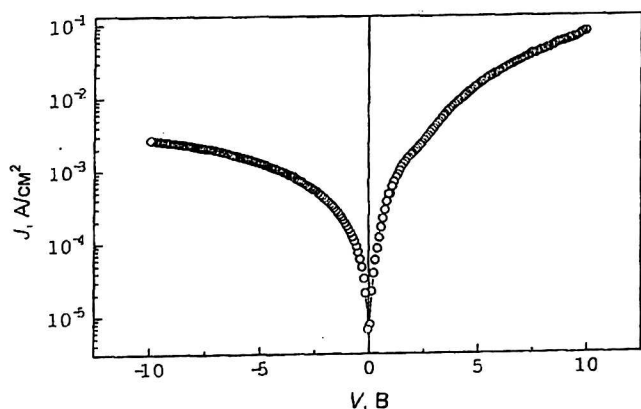


Рис. 1. Стационарная вольт-амперная характеристика структуры прополис—кремний при $T = 295$ К

При освещении полученных структур возникает фотоЭДС ($\sim 0,27$ В при мощности падающего светового потока 100 мВт/см²), причем ее знак не изменяется при изменении длины волны и локализации светового зонда на поверхности ГК, а величина фотоответа преобладает при освещении структур со стороны пленки прополиса. Фотонапряжение во всех структурах характеризуется отрицательной полярностью полупроводника, что коррелирует с направлением пропускания ВАХ. Типичная спектральная зависимость токовой фоточувствительности Q , определенной как отношение фототока к числу падающих фотонов ГК прополис—кремний представлена на рис. 2. В отличие от целого ряда контактов полупроводник — биологический объект, где длинноволновая граница спектрального распре-

деления относительной квантовой эффективности определяется шириной зоны полупроводника [5, 6 и др.], фоточувствительность исследуемой структуры сдвинута в более длинноволновую область спектрального диапазона по отношению к ширине запрещенной зоны полупроводника. Как следует из рис. 2, фоточувствительность исследуемых структур практически идентична, как при освещении со стороны прополиса, так и со стороны полупроводника. Следует отметить, что исследование спектров поглощения прополиса засвидетельствовало прозрачность этого материала в исследуемом диапазоне длин волн. Возникновение фотопроводимости за пределами собственной полосы поглощения характерно для материалов, подвергшихся облучению частицами большой энергии и связано с возникновением радиационных дефектов [13]. Однако интенсивность фотопроводимости в этом случае значительно ниже, наблюдаемой для структуры прополис—кремний [13]. Вполне вероятно, что речь может идти об образовании на ГК сложного переходного слоя, образующегося в результате взаимодействия прополиса с кремнием в первые минуты после контакта (до полимеризации прополиса), или возникновением экситона в биологическом объекте [14]. Каждое из приведенных предположений требует проведения дополнительных исследований.

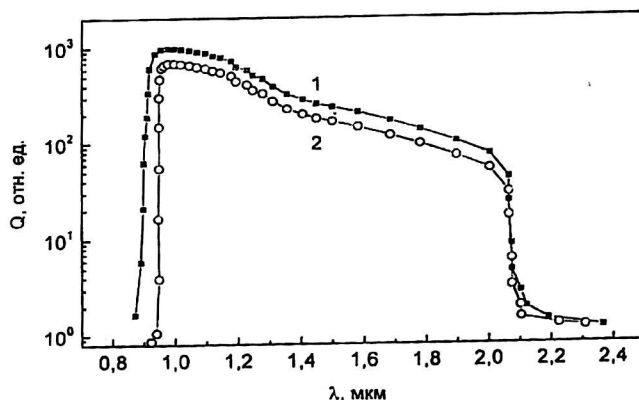


Рис. 2. Спектральные зависимости токовой фоточувствительности Q структуры прополис—кремний при $T = 295$ К:

1 — освещение со стороны прополиса; 2 — со стороны полупроводника

Выводы

Несмотря на то, что механизм фоточувствительности ГК прополис—кремний пока что до конца не ясен, уже сейчас можно сделать ряд заключений.

1. Результаты первых исследований ГК прополис—кремний позволяют расширить диапазон

материалов, используемых для изготовления фотодетекторов для видимой и инфракрасной области спектрального диапазона.

2. В структуре прополис—кремний первый ведет себя аналогично полупроводнику p -типа проводимости.

3. Существующее различие химического состава прополиса, собранного в различных регионах, свидетельствует о возможности преднамеренного изменения физических и химических свойств путем легирования как неорганическими компонентами (ионами металлов, полупроводниками, диэлектрическими компонентами), так и веществами органического происхождения, которые в обычных условиях подвергаются немедленному разложению в воздушной атмосфере, например каротином. Кроме того, научный и практический интерес представляют и исследования ГК прополиса с другими материалами, в том числе и с биологическими объектами.

Литература

1. Грищук В. П., Давиденко С. А., Жолнер И. Д., Вербицкий А. Б., Курик М. В., Пирятинский Ю. П. // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. В. 21. С. 36.

2. Баран А. П., Егоров А. Г., Аскинази А. Ю., Милоглядова Л. В. // Там же. В. 23. С. 14.

3. Abay B., Onganer Y., Saglam M., Efeoglu H., Turut A., Yagurteu Y. K. // *Microelectronic Engineering*. 2000. V. 51—52. P. 689.

4. Блинова Н. В., Краснопеева Е. Л., Николаев Ю. А., Осадчев А. Ю., Рудь В. Ю., Рудь Ю. В., Теруков Е. И., Шаманин В. В. // ФТП. 2003. Т. 37. В. 1. С. 53.

5. Рудь В. Ю., Рудь Ю. В., Шпунт В. Х. // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. В. 8. С. 76.

6. Рудь В. Ю., Рудь Ю. В., Шпунт В. Х. // ФТП. 1997. Т. 31. В. 2. С. 129.

7. Rinaldi R., Branca E., Cingolani R., Masiero S., Spada G. P., Gollarelli G. // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 78. P. 3541.

8. Drapak S. I., Bakhtinov A. P., Orletskii V. B., Kovalyuk Z. D., Netyaga V. V. // *Book Abstr. Quantum Well Infrared Photodetectors QWIP 2002, Torino, Italy, 2002*. P. 58.

1. Донцов В. В., Донцов В. И. Лекарственные растения и продукты пчеловодства. — Нижний Новгород: Флокс, 1992.

10. Gabrys J., Konecki Z., Krol W., Scheller S., Shani J. // *Pharmacol. Res. Communications*. 1991. V. 18. №. 6. P. 513.

11. Лебедева А. А., Лебедева А. А., Давыдов Д. В. // ФТП. 2000. Т. 34. В. 1. С. 113.

12. Абдуллаев А. Г., Ветхов В. А., Касимов Ф. Д., Мамиконова В. М. // *Микроэлектроника*. 1985. В. 4 (116). С. 21.

13. Вавилов В. С. Действие излучений на полупроводники. — М.: ФИЗМАТГИЗ, 1963.

14. Bassani F., La Rocca G. C., Basko D. M., Agranovich V. M. // ФТП. 1999. Т. 41. В. 5. С. 778.

Propolis—silicium heterocontact

S. I. Drapak, V. B. Orletsky, Z. D. Kovalyuk

Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of National Academy of Sciences of Ukraine, Chernivtsi department, Chernivtsi, Ukraine

V. D. Fotiy

Foton-Quartz Design & Production Ltd, Chernivtsi, Ukraine

For the first time the heterocontact between n -type conduction silicium and propolis (a product of bee activity) is prepared. It is shown that in this contact propolis behaves like to a semiconductor of p -type conducting. It is found that the investigated heterocontact has essential photosensitivity in the infrared spectral range. Perspectives for possible applications of the new kind of photodetectors are discussed.