

Краткие сообщения

06;07

Оптические и электрические свойства пленок терпентина

© С.И. Драпак,¹ И.Т. Драпак,² З.Д. Ковалюк¹¹ Институт проблем материаловедения им. И.М. Францевича НАН Украины, Черновицкое отделение, 58000 Черновцы, Украина² Черновицкий национальный университет им. Ю. Федьковича, 58012 Черновцы, Украина
e-mail: chimsp@unicom.cv.ua

(Поступило в Редакцию 7 сентября 2004 г.)

Исследованы основные оптические и электрические свойства пленок биологически активного органического соединения природного происхождения терпентина. Установлено наличие ряда максимумов в диапазоне длин волн 350–550 nm в спектре фотолюминесценции при комнатной температуре. Температурная энергия активации проводимости в диапазоне температур 280–300 К составляет 0.53 eV, что значительно меньше оптической ширины запрещенной зоны и свидетельствует об прыжковом характере переноса носителей заряда с переменной длиной прыжка по состояниям вблизи уровня Ферми.

Развитие полупроводниковой оптоэлектроники привело к созданию большой группы гетерофотоэлементов различного функционального назначения [1–3]. Наряду с традиционными твердотельными структурами полупроводник–полупроводник, полупроводник–металл и полупроводник–изолятор все более нарастают исследования гибридных гетероконтактов полупроводник–органическое вещество [4–7]. При определенном конструктивном решении основные фотоэлектрические параметры таких структур могут быть на уровне или даже значительно превышать аналогичные величины серийно выпускаемых традиционных устройств [8]. Особую группу исследований составляют структуры полупроводник–вещество биологического происхождения [9–11]. В [12] показана принципиальная возможность использования терпентина для изготовления фоточувствительных структур, в которых органическое вещество природного происхождения ведет себя как полупроводник *p*-типа проводимости. Одной из особенностей таких структур было смещение активной области фотопреобразования в органическое вещество.

Терпентин (Тр) представляет собой смолистое вещество, которое выделяется при ранении хвойных деревьев и является ценным источником для получения самых разнообразных продуктов технического назначения и биологически активных соединений. Так, Тр применяется для изготовления некоторых видов лаков, служит сырьем для получения камфоры и иммерсионного масла, используемого в микроскопии. Тр используют и при выработке канифоли, представляющей собою смесь смоляных кислот состава $C_{19}H_{29}OON$, а также скипидара — смеси терпеновых ненасыщенных углеводородов общей формулы $C_{10}H_{16}$. В литературе имеются сведения об обратимости химических процессов в составных компонентах Тр не только со временем,

но и под действием освещения [13]. Однако, несмотря на возрастающий интерес к композиционным материалам (перколяционным системам изолятор–проводник, изолятор–полупроводник) [14,15], исследования физических свойств Тр в литературе отсутствуют.

В работе впервые определены основные электрические и оптические параметры пленок этого биологически активного органического соединения природного происхождения: измерен спектр пропускания в диапазоне длин волн $\lambda = 300–900$ nm, спектр фотолюминесценции, определена электропроводность при комнатной температуре и ее температурная зависимость.

Для получения равномерных по толщине пленок капля спиртового раствора Тр наносилась на сапфировую подложку, закрепленную на центрифуге. Вращение продолжалось до полного испарения спирта. Толщина пленок Тр для исследования составляла 20–30 μm , а их плотность — 0.714 g/cm^3 . В качестве растворителя использовался 96-ный этиловый спирт. Удельная проводимость пленок измерялась обычным двухзондовым методом [16]. В качестве токовыводящих контактов использовалось серебро.

Результаты исследования оптических свойств пленок Тр представлены на рис. 1. Как видно из рисунка, пленки Тр являются прозрачными в диапазоне длин волн от 500 до 900 nm ($T \approx 90\%$ при толщине пленки $d \approx 20 \mu\text{m}$) (кривая 1); длинноволновая часть края оптического поглощения в Тр сильно размыта; изменение коэффициента поглощения (α) на порядок от 10^3 до 10^2 cm^{-1} происходит приблизительно в области длин волн от 300 до 400 nm (кривая 2), что соответствует энергии фотонов от 4.13 до 3.1 eV. Отметим, что пленки канифоли, полученные аналогичным методом, являются прозрачными ($T \approx 90\%$ при той же толщине пленки) во всем исследуемом диапазоне длин волн.

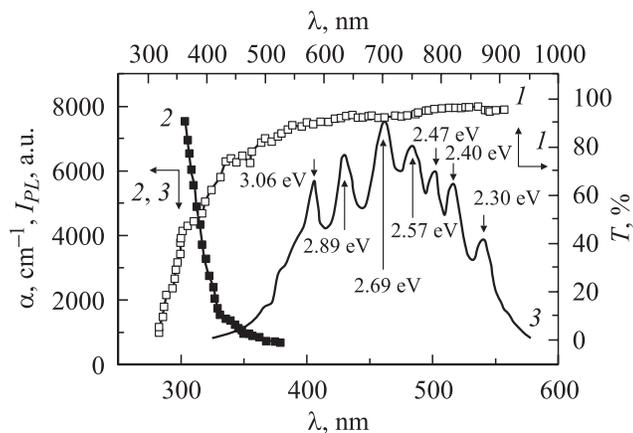


Рис. 1. Спектры пропускания (1), коэффициента оптического поглощения (2) и фотолюминесценции (3) пленок терпентина. $T = 288$ К.

Люминесценция Тр наблюдалась при возбуждении светом с длиной волны 337 nm. Спектр фотолюминесценции приведен на рис. 1 (кривая 3) и состоит из множества пиков в диапазоне $\lambda = 350\text{--}550$ nm. Наличие ряда пиков в спектре излучения свидетельствует о присутствии нескольких сортов центров люминесценции в Тр и характерно как для веществ со сложным энергетическим строением [17], так и для сложных молекулярных смесей [18].

На рис. 2 представлена температурная зависимость электропроводности $\sigma(T)$ Тр. Как видно из рисунка, в диапазоне температур 291–325 К проводимость характеризуется постоянной величиной энергии активации, которая составляет ~ 0.53 eV, что значительно меньше ширины запрещенной щели вещества, ожидаемой из исследований спектра поглощения. В этом случае электропроводность является либо примесной, либо прыжковой с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми. Более детальное исследование температурной зависимости проводимости является предметом отдельной работы. Отметим

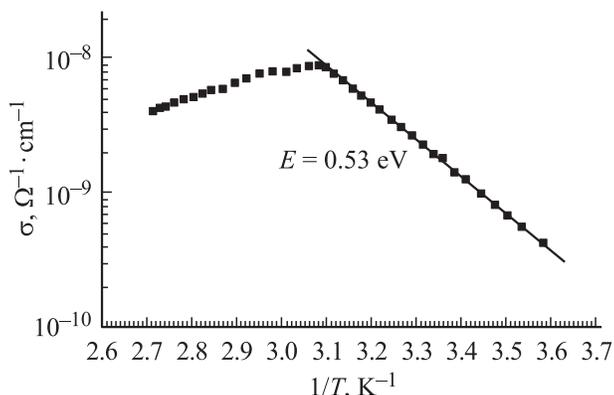


Рис. 2. Температурная зависимость проводимости пленок терпентина.

только, что линейность $\ln \sigma$ как функция от $T^{-1/4}$ в диапазоне $T = 280\text{--}325$ К и наличие участка $\sigma \sim \omega^{0.8}$ (ω — частота измерения) при исследовании проводимости в переменном электрическом поле свидетельствуют о прыжковом характере электропроводности пленок Тр [19]. При дальнейшем увеличении температуры $T > 325$ К электропроводность органического вещества начинает уменьшаться. Такое поведение $\sigma(T)$ может быть обусловлено целым рядом причин. Во-первых, уменьшение электропроводности с температурой может быть связано с насыщением скорости роста носителей заряда, когда все дырки или электроны под действием температуры уже перешли из локализованных центров в валентную зону или зону проводимости соответственно, и является типичным как для аморфных неорганических полупроводников, так и для целого ряда органических соединений [19,20]. Во-вторых, такое поведение $\sigma(T)$ может быть обусловлено уменьшением подвижности носителей заряда вследствие рассеивания на колебаниях решетки. Принимая во внимание, что органическим веществам присуща кристаллографическая структура [21], а даже в аморфных пленках существуют участки, где эта структура сохраняется [19], последнее предположение имеет смысл, хотя и требует проведения дополнительных исследований.

Таким образом, результаты первых исследований проводимости и оптических свойств терпентина свидетельствуют о том, что это биологически активное вещество природного происхождения является полуизолятором с оптической шириной запрещенной зоны ~ 3.3 eV и может быть использовано при разработке различного типа оптоэлектронных устройств. Следует также подчеркнуть, что абсолютные значения удельного сопротивления Тр не превышают аналогичную величину ряда искусственно синтезированных органических веществ, предлагаемых или даже уже освоенных промышленностью, для использования в качестве составных компонент различного типа электронных устройств [22], обладая при этом большей шириной запрещенной зоны. К преимуществам Тр по сравнению с исследованными в литературе аналогами (кожа, зеленый листок, белок и др.) [9,10], а также рядом органических веществ следует отнести и его стойкость к воздействию окружающей среды.

Список литературы

- [1] Милнс А., Фойхт Д. // Гетеропереходы и переходы металл–полупроводник. М.: Мир, 1975. 432 с.
- [2] Гуревич Ю.В., Плесков Ф.В. // Фотоэлектрохимия полупроводников. М.: Наука, 1983. 320 с.
- [3] Алферов Ж.И. // ФТП. 1998. Т. 32. Вып. 2. С. 3–28.
- [4] Naka S., Shinko K., Okada H., Onnagawa H., Miyashita K. // Jap. J. Appl. Phys. 1994. Vol. 33. Pt 2. N 12B. L1772–L1774.
- [5] Ferrari G., Natali D., Sampietro M., Wenzl F.P., Scherf U., Schmitt C., Guntner R., Leising G. // Organic Electronics. 2002. Vol. 3. N 1. P. 33–42.

- [6] *Abay B., Onganer Y., Saglam M., Efeoglu H., Turut A., Yagurtcu Y.K.* // *Microelectronic Engineering*. 2000. Vol. 51–52. N 4. P. 659–693.
- [7] *Блинова Н.В., Краснопеева Е.Л., Николаев Ю.А., Осадчев А.Ю., Рудь В.Ю., Рудь Ю.В., Теруков Е.И., Шамалин В.В.* // *ФТП*. 2003. Т. 37. Вып. 1. С. 53–56.
- [8] *Rinaldi R., Branca E., Cingolani R., Masiero S., Spada G.P., Gollarelli G.* // *Appl. Phys. Lett.* 2001. Vol. 78. N 22. P. 3541–3543.
- [9] *Рудь В.Ю., Рудь Ю.В., Шпунт В.Х.* // *ФТП*. 1997. Т. 31. Вып. 2. С. 129–132.
- [10] *Рудь В.Ю., Рудь Ю.В., Шпунт В.Х.* // *ЖТФ*. 2000. Т. 70. Вып. 2. С. 114–117.
- [11] *Драпак С.И., Орлецкий В.Б., Фотий В.Д., Ковалюк З.Д.* // *Прикладная физика*. 2004. Т. 11. № 2. P. 73–76.
- [12] *Драпак С.И., Ковалюк З.Д.* // *Письма в ЖТФ*. 2004. Т. 30. Вып. 6. С. 73–78.
- [13] *Ралдугин В.А., Гришко В.В., Гатилов Ю.В., Шакиров М.М., Багрянская И.Ю., Деменкова Л.И.* // *Сибирский хим. журн.* 1992. Вып. 5. С. 66–71.
- [14] *Соцков В.А., Карпенко С.В.* // *ЖТФ*. 2003. Т. 73. Вып. 1. С. 106–109.
- [15] *Соцков В.А.* // *ЖТФ*. 2004. Т. 74. Вып. 11. С. 107–110.
- [16] *Карханина Н.Я.* // *Технология полупроводниковых материалов*. Киев: ГИТЛ, 1961. 327 с.
- [17] *Сердюк В.В., Ваксман Ю.Ф.* // *Люминесценция полупроводников*. Киев; Одесса: Выща школа, 1988. 200 с.
- [18] *Parker S.A.* // *Photoluminescence of Solutions*. Amsterdam; London; New York: Elsevier Publishing Company, 1968. 510 с.
- [19] *Мотт Н., Дэвис Э.* *Электронные процессы в некристаллических веществах*. В 2-х т. М.: Мир, 1982.
- [20] *Yakuphanoglu F., Aydin M., Arsu N., Sekersi M.* // *ФТП*. 2004. Т. 38. Вып. 4. С. 486–489.
- [21] *Силиныи Э.А., Тауре Л.Ф.* // *Органические полупроводники*. М.: Знание, 1980. 67 с.
- [22] *Лебедев Э.А., Гойхман М.Я., Копман М.Е., Кудоярова В.Х., Подешво И.В., Текуров Е.И., Кудрявцев В.В.* // *ФТП*. 2003. Т. 37. Вып. 7. С. 82–83.