

06;07;12

Спектрально-люминесцентные свойства пчелиного клея

© С.И. Драпак

Институт проблем материаловедения им. И.М. Францевича НАН Украины,
58001 Черновцы, Украина
e-mail: drapak@unicom.cv.ua

(Поступило в Редакцию 19 июня 2006 г. В окончательной редакции 22 декабря 2006 г.)

Исследована концентрационная зависимость интенсивности фотолюминесценции спиртового раствора прополиса при комнатной температуре. Установлено, что в отличие от преобладающего большинства органических соединений и сложных смесей (включая и натуральный пчелиный мед), для которых максимальная интенсивность фотолюминесценции наблюдается при определенном соотношении вещество—растворитель, интенсивность фотолюминесценции возрастает с увеличением концентрации прополиса и максимальна для эластичных твердотельных пленок. Воздействие температуры ($T \approx 520\text{--}570\text{ K}$) на пленки прополиса не приводит ни к смещению края фундаментального поглощения, ни к изменению вида спектрального распределения фотолюминесценции ($E_{\text{max}} = 2.9\text{ eV}$ при $T = 300\text{ K}$), однако приводит к уменьшению интенсивности излучения, что может быть обусловлено нарушением структурной молекулярной упорядоченности исследуемых пленок. Сделан вывод о перспективности использования прополиса для создания различного типа оптоэлектронных устройств.

PACS: 78.55.-m, 78.40.Me

Использование различного типа органических соединений, а также композитных материалов в электронике непрерывно расширяется [1–4]. Отдельную группу составляют исследования возможности использования органических веществ биологической природы (зеленый листок, белок, мумие и др., часть из которых формально можно рассматривать как композиционные материалы природного происхождения) в качестве составных компонентов различного типа оптоэлектронных устройств [5–8]. В [9,10] была показана принципиальная возможность изготовления гибридных фоточувствительных структур полупроводник (*p*-InSe, *n*-Si)—пчелиный клей (прополис), в которых биологически активное органическое вещество природного происхождения ведет себя как полупроводник *p*-типа проводимости. Отсутствие, за редким исключением [11,12], в литературе сведений, касающихся физических свойств этого вещества, усложняет поиск путей оптимизации основных фотоэлектрических параметров такого типа структур, а также выявление их новых функциональных свойств.

В настоящей работе исследуется концентрационная зависимость интенсивности и спектральное распределение фотолюминесценции (*PL*) спиртовых растворов прополиса (*P*) при комнатной температуре. Для сравнения исследовалась также концентрационная зависимость интенсивности излучения водных растворов натурального пчелиного меда, глюкозы и сахарозы при $T = 300\text{ K}$. Исследовано влияние температурного воздействия ($T \approx 250\text{--}300^\circ\text{C}$) на спектры оптического пропускания (в диапазоне $\lambda = 380\text{--}850\text{ nm}$) и *PL* пленок *P*, полученных из спиртового раствора на аморфных стеклянных подложках.

Для проведения исследований использовались натуральный прополис, натуральный зрелый пчелиный мед, глюкоза и сахароза. В качестве растворителей использовались 96%-ный этиловый спирт (для изготовления растворов прополиса) и дистиллированная вода (для изготовления растворов меда, глюкозы и сахарозы). Растворы различных концентраций приготавливались в весовом соотношении: грамм вещества/грамм воды. Пленки *P* на поверхности аморфных стеклянных подложек создавались одним из наиболее распространенных методов — методом отливки (solution casting) [13]. Возбуждение *PL* производилось квантами лазерной линии 337.15 nm (энергия кванта 3.67 eV), а спектры записывались в автоматическом режиме с использованием дифракционного монохроматора МДР-23 и стандартной системы синхродетектирования. Спектры излучения корректировались с учетом нелинейностей элементов измерительного комплекса. Все измерения проводились при комнатной температуре.

Согласно [14], для подавляющего большинства органических соединений, а также веществ, имеющих сложный химический состав (смесей, композитов), максимальная интенсивность *PL* наблюдается при определенном соотношении вещество/растворитель. И действительно, максимальная интенсивность *PL* наблюдается для 1%-го раствора глюкозы (рис. 1, кривая 3), 2.5%-го раствора сахарозы (рис. 1, кривая 4). Максимальная интенсивность *PL* наблюдается и для 1.25%-го раствора натурального пчелиного меда (рис. 1, кривая 2), который, как и прополис, является чрезвычайно сложной смесью органических веществ (в составе пчелиного меда обнаружено более трехсот различных компонентов [15]). Следует отметить, что для глюкозы, сахарозы и натурального пчелиного меда в чистом виде (не растворен-

ных в растворителе) люминесценция не наблюдается, хотя тот же натуральный мед можно рассматривать как $\sim 80\%$ -ный водный раствор смеси сухих веществ, поскольку в его состав входит около 20% воды [15]. В то же время для P интенсивность PL возрастает с увеличением его концентрации в растворителе и максимальна для твердотельных пленок, полученных из спиртового раствора на аморфных стеклянных подложках (рис. 1, кривая 1; рис. 2, кривые 1–4). Причем, как свидетельствуют рентгеновские исследования, несмотря на сложный химический состав P [16], таким пленкам свойственна структурная молекулярная упорядоченность, т. е. кристаллическая структура [17].

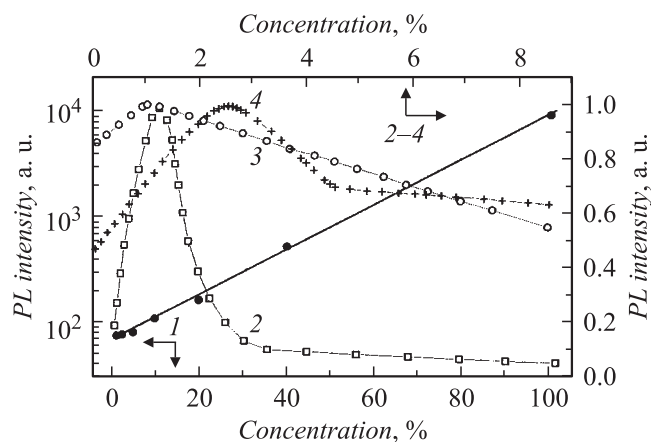


Рис. 1. Концентрационная зависимость интенсивности фотолуминесценции спиртового раствора прополиса (1) и водных растворов натурального пчелиного меда (2), сахарозы (3), глюкозы (4). $T = 300$ К. Формально 100%-ное содержание прополиса в растворе соответствует твердотельным пленкам этого вещества, полученным из спиртового раствора методом отливки на аморфных стеклянных подложках.

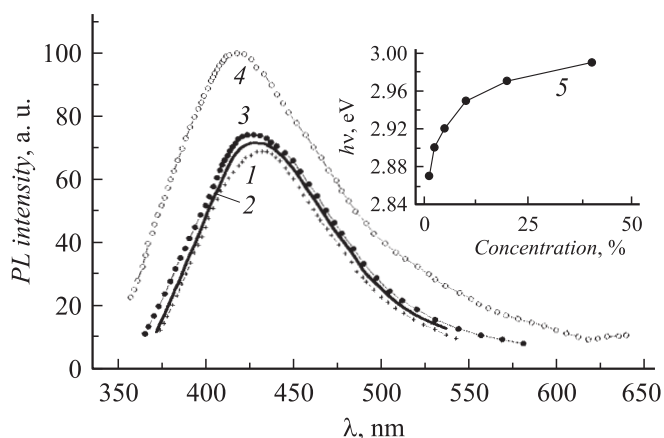


Рис. 2. Спектральное распределение фотолуминесценции спиртового раствора прополиса с различной концентрацией органического вещества в растворителе: 1 — 1.25, 2 — 2.5, 3 — 5, 4 — 10%, а также зависимость положения максимума фотолуминесценции от концентрации прополиса в растворе (кривая 5). $T = 300$ К.

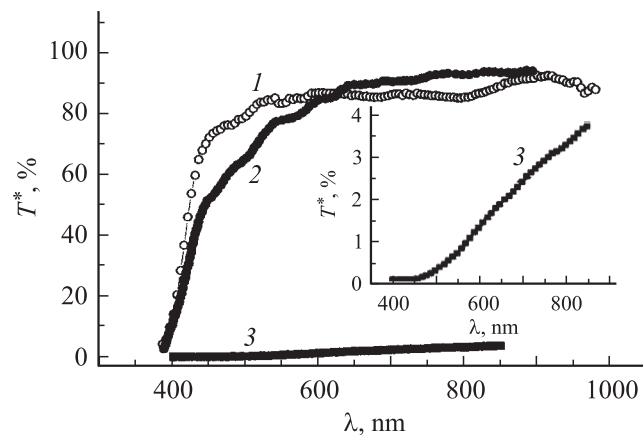


Рис. 3. Спектры пропускания T^* исходного материала — слоя натурального прополиса толщиной $d \approx 30 \mu\text{m}$ (кривая 3) — и пленок прополиса, полученных из спиртового раствора на аморфных стеклянных подложках, до (1) и после (2) температурного воздействия ($T \approx 250\text{--}300^\circ\text{C}$), измеренные при $T = 300$ К.

На рис. 3 представлены спектры оптического пропускания T^* слоя натурального P (кривая 3) и пленок P , осажденных на аморфные стеклянные подложки из спиртового раствора (кривая 1). И если в диапазоне длин волн $\Delta\lambda = 450\text{--}850$ nm слои натурального P толщиной $d \approx 30 \mu\text{m}$ характеризуются низким значением коэффициента пропускания, то пленки P , полученные из спиртового раствора, являются практически прозрачными ($T^* \approx 90\%$ при толщине пленки $D \leq 30 \mu\text{m}$). При этом для пленок P в коротковолновой области спектрального диапазона, соответствующей электронным переходам, наблюдается резкое изменение коэффициента поглощения (край собственного поглощения, характерный для органических полупроводников). Значение энергетической щели $E_g P$ (E_g — псевдощель в энергетическом спектре органических соединений, соответствующая ширине запрещенной зоны в неорганических полупроводниках) определялось методом, использованным при анализе свойств проводящих полимеров [18] — экстраполяцией зависимости $(\alpha hv)^2$ от энергии фотона (α — коэффициент поглощения) к значению $\alpha(hv) = 0$ (рис. 4, кривая 5), что характерно для прямых оптических переходов [19]. Значения $\alpha(hv)$ рассчитывались из спектров $T^* = f(hv)$ [20] при коэффициенте отражения пленок P $R < 10\%$.

Спектральное распределение PL для растворов и пленок P несколько различно. Так, спектры PL спиртовых растворов P представляют собой полосы, ширина и положение максимума для которых зависят от концентрации органического вещества в растворе (рис. 2), что может быть связано с влиянием поля, индуцированного молекулами растворителя, на молекулы компонентов исследуемого материала [14]. Причем с увеличением концентрации P в растворе положение максимума смещается в сторону меньших длин волн (больших

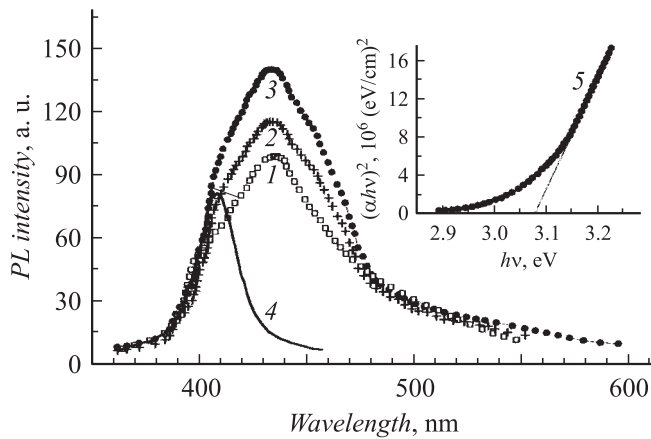


Рис. 4. Спектральное распределение фотолюминесценции натурального прополиса (исходный материал) (1) и пленок прополиса, полученных из спиртового раствора на аморфных стеклянных подложках, до (3) и после (2) температурного воздействия ($T \approx 250\text{--}300^\circ\text{C}$), измеренное при $T = 300\text{ K}$. На вставке зависимость $(\alpha hv)^2 = f(hv)$ при $T = 300\text{ K}$ (кривая 5) для структурированных пленок прополиса, 4 — полоса, идентифицированная в спектрах фотолюминесценции прополиса путем их разложения на составляющие по методу Аленцева—Фока.

значений энергии) (рис. 2, кривая 5) и стремится к значениям, близким к E_g , определенному из спектров оптического поглощения пленок P (рис. 4, кривая 4). Наличие такой полосы в спектрах PL спиртовых растворов P , а также полосы с положением максимума $E_{\text{max}} = 3.05\text{--}3.07\text{ eV}$ в спектрах пленок P (рис. 4, кривая 4) (которая была идентифицирована в спектрах PL пленок P путем их разложения на составляющие по методу Аленцева—Фока [21]) может быть связано с межзонной излучательной рекомбинацией для неорганических материалов или с излучательными переходами между наивысшей занятой молекулярной орбиталью (the highest occupied molecular orbital — HOMO) и самой низкой незанятой молекулярной орбиталью (the lowest unoccupied molecular orbital — LUMO) для органических соединений [22]. Спектральное распределение PL для пленок P имеет более сложный вид (рис. 4, кривая 3): наличие заметных изломов по обе стороны от максимума ($\lambda_{\text{max}} = 434\text{ nm}$) свидетельствует о присутствии нескольких сортов центров люминесценции в P , что характерно как для неорганических материалов, содержащих различные примеси (в том числе и структурные дефекты [23]), так и для сложных молекулярных смесей [12]. Принимая во внимание структурную молекулярную упорядоченность исследуемых пленок P , более сложный вид спектрального распределения PL , по сравнению с таковым для растворов P (по аналогии с неорганическими полупроводниками [23]), можно было бы связать в том числе и с наличием в кристаллической структуре органического вещества различного типа дефектов. Тем не менее идентичность спектрально-

го распределения излучения структурно упорядоченных пленок P (рис. 4, кривая 3) и исходного материала — натурального прополиса (рис. 4, кривая 1), который, как свидетельствуют рентгеновские исследования [17], является аморфным веществом, опровергает это предположение. Следует отметить, что абсолютная величина квантового выхода PL пленок P , полученных из спиртового раствора, на порядок (в 8–10 раз) превышает аналогичную величину для натурального P и в 2–3 раза для пленок, которые были подвергнуты температурному воздействию.

Прополис представляет собой чрезвычайно сложную смесь органических веществ, в основном состоящую из смолистых веществ (50–55%), воска (до 30%), эфирных масел и бальзамов (около 10%). В состав этого вещества входят органические кислоты, около 6 высших антибиотиков, ряд витаминов и микроэлементов (Al, V, Fe, Ca, Si, Mn, Sr), а также природные ферменты [16]. Причем химический состав P не является одинаковым для различных географических регионов. Как свидетельствует анализ литературных данных по химическому составу P , например [16, 24–27], преобладающее число компонентов входит в состав этого вещества независимо от его географического происхождения (изменяется только их процентное соотношение). Ряд специфических веществ, обнаруженных в составе P только того или иного географического происхождения, составляют 0.01–0.001% веса этого вещества. Тем не менее изменение процентного соотношения компонентов, входящих в состав P (или даже удаление части определенных компонентов), не приводит к изменению вида спектров PL этого вещества. Об этом свидетельствует идентичность спектрального распределения PL исходного материала (рис. 4, кривая 1) и пленок P , полученных из спиртового раствора (рис. 4, кривая 3). Исследуемые пленки фактически представляют собой спиртовой экстракт из натурального P : в их составе по сравнению с исходным материалом отсутствует воск, который практически не растворяется в спирте и который сам по себе является сложной смесью органических соединений (в состав воска входит около 50 химических соединений [16]). В этом случае увеличение интенсивности PL пленок по сравнению с натуральным P (рис. 4, кривые 1, 3) может быть связано с увеличением концентрации центров излучения.

Воздействие температуры ($T \approx 250\text{--}300^\circ\text{C}$) на пленки P , полученные из спиртового раствора на аморфных стеклянных подложках, также не приводит к изменению спектрального распределения PL (рис. 4, кривая 2). В этом случае уменьшение интенсивности PL может быть обусловлено не только возможным снижением концентрации центров излучения (из-за их частичного испарения), но и нарушением структурной молекулярной упорядоченности пленок под воздействием температуры. Последнее предположение подтверждается изменением спектров оптического пропускания пленок P , подвергнутых температурному воздействию (рис. 3, кривая 2). Добавочное поглощение, которое

проявляется в спектрах пропускания пленок P после температурного воздействия ($\lambda \approx 420\text{--}580\text{ nm}$), может быть обусловлено эффектом Франца–Келдыша, связанным с наличием потенциальных барьеров на границах и поверхностях зерен [28], что применительно к нашему случаю может быть связано с разупорядочением структуры пленок. Переход пленок P , полученных из спиртового раствора, в аморфное состояние под воздействием температуры подтверждается и рентгеновскими исследованиями [29].

Таким образом, исследована концентрационная зависимость интенсивности и спектральное распределение фотолюминесценции спиртовых растворов прополиса при комнатной температуре. Установлено, что в отличие от целого ряда веществ, имеющих сложный химический состав, для которых максимальная интенсивность фотолюминесценции наблюдается при определенном соотношении вещество/растворитель, интенсивность излучения возрастает с увеличением концентрации прополиса в растворе и максимальна для твердотельных пленок, для которых несмотря на сложный химический состав исследуемого вещества свойственна структурная молекулярная упорядоченность. Из спектров оптического поглощения определена ширина запрещенной щели пленок прополиса, полученных из спиртового раствора ($E_g \sim 3.07\text{ eV}$ при комнатной температуре).

Идентичность спектрального распределения фотолюминесценции исходного материала (натурального прополиса, в котором содержится до 30% воска) и пленок, полученных из спиртового раствора, свидетельствует о том, что прополис, согласно классификации материалов для нанотехнологий [30], следует рассматривать как объект с „двумя степенями свободы“, для которых одна часть компонент „ответственна“ за оптические свойства, другая — за транспортные (результаты исследования проводимости прополиса готовятся к публикации). Идентичность спектрального распределения фотолюминесценции пленок прополиса до и после температурного воздействия ($T \approx 250\text{--}300^\circ\text{C}$) свидетельствует о термостойкости компоненты (ряда компонент) прополиса, которая обуславливает резкое поглощение в ультрафиолетовой области спектра, а также особенности люминесцентных свойств этого вещества в целом (т.е. „несет ответственность“ за оптические свойства). Уменьшение интенсивности фотолюминесценции пленок прополиса, подвергнутых температурному воздействию, может быть связано с разрушением их структурной молекулярной упорядоченности.

Поскольку удельное сопротивление пленок прополиса [11], полученных из спиртового раствора, намного меньше сопротивления целого ряда искусственно созданных органических соединений, предлагаемых для использования в светоизлучающих устройствах, например [31], следует сделать вывод о перспективности этого материала для создания светодиодов.

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] Юрпе Т.А., Рудая Л.И., Климова Н.В., Шаманин В.В. // ФТП. 2003. Т. 37. Вып. 7. С. 73–81.
- [3] Николаев Ю.А., Рудь В.Ю., Рудь Ю.В., Теруков Е.И., Ушакова Т.Н. // ФТП. 2005. Т. 39. Вып. 11. С. 1340–1344.
- [4] Okazaki C. // Jpn. J. Appl. Phys. 1998. Vol. 37. Part 1. N 3A. P. 983–986.
- [5] Рудь В.Ю., Рудь Ю.В., Шпунт В.Х. // ФТП. 1997. Т. 31. Вып. 2. С. 129–132.
- [6] Рудь В.Ю., Рудь Ю.В., Шпунт В.Х. // ЖТФ. 2000. Т. 70. Вып. 2. С. 114–117.
- [7] Драпак С.И., Ковалюк З.Д. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. Вып. 6. С. 73–78.
- [8] Драпак С.И., Нетяга В.В., Прилуцкий Ю.И., Воробец М.О., Ковалюк З.Д. // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. Вып. 18. С. 15–21.
- [9] Драпак С.И., Орлецкий В.Б., Ковалюк З.Д., Нетяга В.В. // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. Вып. 20. С. 69–76.
- [10] Драпак С.И., Орлецкий В.Б., Фотий В.Д., Ковалюк З.Д. // Прикладная физика. 2004. № 2. С. 73–76.
- [11] Драпак С.И., Драпак И.Т., Ковалюк З.Д. // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 11. С. 136–137.
- [12] Drapak S.I., Bakhtinov A.P., Drapak I.T., Kovalyuk Z.D., Tovarnitskii M.V. // J. of Optoelectronics and Advanced Materials. 2005. Vol. 7. N 2. P. 801–804.
- [13] Bohler A., Urbach P., Ammermann D., Kowalsky W. // Mat. Sci. and Eng. B. 1998. Vol. 51. N 1. P. 58–65.
- [14] Parker C.A. Photoluminescence of solutions. Amsterdam–London–New York: Elsevier publishing company, 1968. 510 p.
- [15] Mladenov St. Honey and honey therapy. Sibiu: Ceres Publishing House, 1974. 264 p.
- [16] Донцов В.В., Донцов В.И. Лекарственные растения и продукты пчеловодства. Новгород: Флокс, 1992. 437 с.
- [17] Драпак С.И., Бахтинов А.П., Гаврилюк С.В., Прилуцкий Ю.И., Ковалюк З.Д. // ФТП. 2006. Т. 48. Вып. 8. С. 1515–1517.
- [18] Yoshiko K., Tada K., Onoda M. // Jpn. J. Appl. Phys. 1994. Vol. 33. Part 2. N 128. P. L1785–L1791.
- [19] Sze S.M. Physics of Semiconductor Devices. N.Y.: Wiley Interscience Publ., 1981.
- [20] Уханов Ю.И. Оптические свойства полупроводников. М.: Наука, 1977. 366 с.
- [21] Фок М.В. // Тр. ФИАН СССР. 1972. Т. 59. С. 3–24.
- [22] Yakuphanoglu F., Aydin A., Arsu N., Sekerci M. // ФТП. 2004. Т. 38. Вып. 4. С. 486–489.
- [23] Махний В.П., Слетов А.И., Ткаченко И.В. // ФТП. 2004. Т. 38. Вып. 9. С. 1034–1035.
- [24] Valcic S., Montenegro G., Mujica A.-M., Avila G., Franzblau S., Singh M.P., Maiese W.M., Timmermann B.N. // Verlag der Zeitschrift für Naturforschung: J. Biosciences. 1999. Vol. 54. N 1–2. P. 406–416.
- [25] Markham K.R., Mitchell K.A., Wilkins A.L., Daldy J.A., Yinrong Lu Y. // Phytochemistry. 1996. Vol. 42. N 1. P. 205–211.
- [26] Marcucci M.C., Ferreres F., Garcia-Viguera C., Bankova V.S., De Castro S.L., Dantas A.P., Valente P.H.M., Paulino N. // J. Ethnopharmacology. 2001. Vol. 74. N 2. P. 105–112.

- [27] *Pietta P.G., Gardana C., Pietta A.M.* // *Fitoterapia*. 2002. Vol. 73. N 1. P. S7–S20.
- [28] *Dow I.D., Redfield R.* // *Phys. Rev.* 1972. Vol. B5. N 2. P. 594–603.
- [29] *Drapak S.I., Bakhtinov V.A., Gavrylyuk S.V., Drapak I.T., Kovalyuk Z.D.* // *Abstracts of the E-MRS Spring Meeting 2005. Symp. P: Current trends in optical and X-ray metrology of advanced materials for nanoscale devices. Strasbourg, France, 2005.* P. 20.
- [30] *Алфёров Ж.И., Копьев П.С., Сурис Р.А., Асеев А.Л., Гапонов С.В., Панов В.И., Полторацкий Э.А., Сибельдин Н.Н.* // *Микросистемная техника*. 2003. Вып. 6. С. 3–22.
- [31] *Лебедев Э.А., Гойхман М.Я., Компан М.Е., Кудоярова В.Х., Подешво И.В., Теруков Е.И., Кудрявцев В.В.* // *ФТП*. 2003. Т. 37. Вып. 7. С. 82–83.