

06;07;11;12

## Рентгеновские исследования молекулярных пленок прополиса, сформированных из спиртового раствора, на поверхности скола слоистых соединений $A_2^5B_3^6$

© С.И. Драпак, С.В. Гаврилюк, В.М. Каминский, З.Д. Ковалюк

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

(Поступило в Редакцию 11 сентября 2007 г.)

Представлены результаты рентгеновского исследования структуры молекулярных пленок прополиса, полученных из раствора, на поверхности скола слоистых селенида и теллурида висмута (0001). Показано, что несмотря на химическое взаимодействие между полупроводниковыми подложками и компонентами органического вещества молекулярная структурная упорядоченность пленок прополиса является идентичной для пленок этого вещества, полученных на поверхности аморфных стеклянных подложек. Обнаружено, что результатом химического и деформационного взаимодействия между органическим веществом и слоистым соединением  $A_2^5B_3^6$  является образование наноразмерной органично-неорганической сэндвич-структуры на расстоянии  $\sim 0.3 \mu\text{m}$  от границы раздела слоистый кристалл—прополис.

PACS: 61.05.cp, 62.23.St, 68.65.-k

### Введение

Диапазон органических соединений, используемых в микро- и оптоэлектронике, непрерывно расширяется [1,2]. Причем в процесс изготовления различного типа оптоэлектронных устройств вовлекаются как биологически активные вещества природного происхождения (белок, терпентин, камедь и др.) [3–5], так и биосистемы (кожа, зеленый лист и др.) [6,7]. В [8,9] показана принципиальная возможность изготовления гибридных фоточувствительных структур полупроводник—продукт жизнедеятельности медоносных пчел — прополис (P), в которых биологически активное органическое вещество природного происхождения ведет себя как полупроводник *p*-типа проводимости. Электрические свойства и диапазон фоточувствительности таких структур зависят как от агрегатного состояния органического вещества (жидкое, твердое), способа его нанесения на полупроводниковые пластины, так и от материала подложки [8]. Причем гетероконтакты в системе полупроводник—P обладают значительной фоточувствительностью ( $\sim 10^3$ – $10^4$  V/W) за краем поглощения как полупроводниковой, так и органической компоненты структур [8,9], т. е. при  $h\nu$ ,  $E_g\text{Sc}$ ,  $E_g^{\text{opt}}\text{P}$  ( $E_g\text{Sc}$  — ширина запрещенной зоны полупроводника,  $E_g^{\text{opt}}\text{P}$  — величина, которая для органических соединений является аналогом ширины запрещенной зоны в неорганических материалах).

Согласно [10], для P  $E_g^{\text{opt}} = 3.07 \text{ eV}$  (при  $T = 300 \text{ K}$ ) соответствует энергии излучения лазеров, используемых в приобретающих популярность оптических устройствах считывания и записи информации Blu-ray и Hd DVD. При определенном способе нанесения пленок органического вещества на поверхность *p*-InSe фоточувствитель-

ность структур *p*-InSe—P „охватывает“ практически весь телекоммуникационный оптический диапазон длин волн (optical telecommunication-wavelength) [8].

Известно, что свойства гибридных органо-неорганических структур зависят от физических свойств пленок органических соединений. В свою очередь, физические свойства слоев органических соединений зависят от структуры вещества (текстуры с ориентированными кристаллитами, квазиаморфные, аморфные), которая в значительной степени предопределяется условиями нанесения слоев на подложку (температура подложки, скорость формирования, скорость охлаждения подложки и др.) [11]. Свойства гибридных органо-неорганических фоточувствительных структур зависят также от свойств интерфейсов (областей вблизи контакта двух разнородных материалов), поскольку ряд процессов, играющих важную роль в функционировании электронных приборов (инжекция и фотогенерация носителей заряда [12], рекомбинация экситонов [13]), протекает именно на интерфейсах.

В зависимости от химического состава и физических свойств контактирующих материалов на интерфейсах может наблюдаться ряд физико-химических явлений [14], каждое из которых может оказывать существенное влияние на физические свойства органических пленок, сформированных на поверхности неорганической подложки, электронные свойства интерфейса и гетероконтактов в целом. Как свидетельствуют рентгеновские исследования, независимо от технологии нанесения P на полупроводниковые подложки с большой концентрацией поверхностных состояний пленки органического вещества являются аморфными [15]. В это же время пленки P, сформированные из спиртового раствора на аморфных стеклянных подложках

или подложках из  $\text{BaF}_2$ , характеризуются молекулярной структурной упорядоченностью, т.е. кристаллической структурой [15,16].

Как показано в [10], квантовый выход фотолюминесценции в „синей“ области оптического спектра именно структурированных пленок Р заметно превышает аналогичное значение для аморфных пленок. Пленки Р, полученные на поверхности скола слоистого  $\text{InSe}$  (плотность поверхностных состояний  $\leq 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  [17]) из спиртового раствора, также характеризуются молекулярной структурной упорядоченностью. Однако кристаллическая структура пленок Р на поверхности селенида индия иная, нежели на поверхности стекла или  $\text{BaF}_2$  [15,16]. Согласно предположениям, сделанным в [16,18], это может быть связано как с химическим взаимодействием компонентов Р и  $\text{InSe}$ , так и с деформационным взаимодействием между конденсированными пленками Р и поверхностью этого полупроводника. В связи с этим отметим, что в последнее время наблюдается возрастание интереса к исследованию процессов деформации поверхности слоистых кристаллов (верхних слоев) под воздействием различных технологических операций, обусловленное перспективностью использования таких поверхностей в планарных нанотехнологиях, например [19–22].

В настоящей работе представлены результаты рентгеноструктурных исследований пленок Р, сформированных из спиртового раствора на поверхности скола (0001) слоистых селенида и теллурида висмута, для которых анизотропия упругих свойств не столь существенна, как, например, для слоистых соединений  $\text{A}^3\text{B}^6$  ( $\text{InSe}$  и  $\text{GaSe}$ ) [23,24].

## 1. Образцы и методика эксперимента

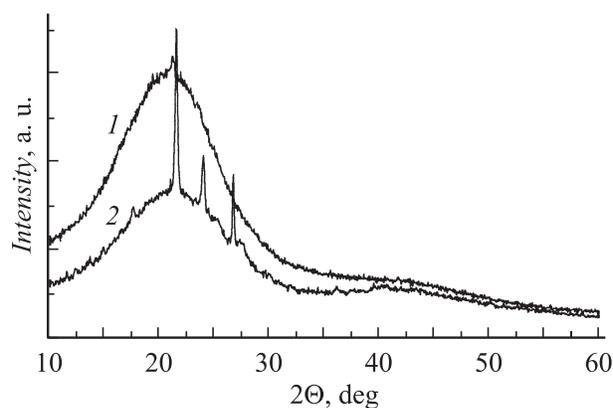
Для исследований использован натуральный прополис. Пленки Р наносились на поверхность неорганических подложек (аморфные стеклянные подложки, поверхность скола (0001) классических термоэлектрических материалов —  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) из раствора одним из наиболее распространенных методов —методом отливки (solution casting) [25]. В качестве растворителя органического вещества использовался 96% этиловый спирт.

Дифрактометрические исследования проводились при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). Рентгеновские исследования тонких органических пленок имеют свои ограничения вследствие малых сечений рассеяния атомов углерода [26]. В результате глубокого проникновения  $\text{CuK}\alpha$ -излучения в органический материал на результаты исследований существенно влияет излучение, отраженное от неорганической подложки [26]. Поэтому для рентгеновских исследований использовались пленки Р толщиной более  $0.1 \mu\text{m}$ .

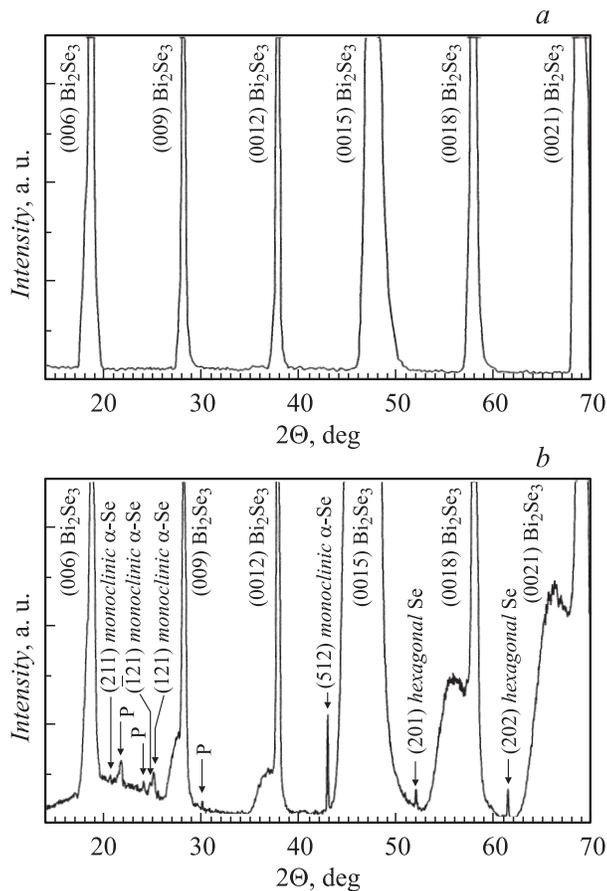
## 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Несмотря на то что натуральный Р является аморфным веществом (рис. 1, кривая 1), появление на фоне широкого диффузного пика с максимумом при  $2\Theta \approx 22^\circ$  (соответствует отражению от аморфной стеклянной поверхности [26]) четких дифракционных пиков при углах  $2\Theta = 17.64, 21.65, 23.95, 26.75, 30^\circ$  (рис. 1, кривая 2) свидетельствует об образовании кристаллической структуры пленок Р, полученных из спиртового раствора на поверхности стеклянных подложек. Из анализа положения этих дифракционных максимумов по формуле Вульфа–Брэгга следует, что они хорошо индексируются для слоистой периодической структуры с периодом идентичности вдоль нормали к плоскости подложки  $C \approx 30 \text{ \AA}$ .

На рис. 2 представлены рентгенодифрактограммы моноселенида висмута  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (a) и пленок Р, сформированных из спиртового раствора на поверхности скола (0001) этого полупроводника (b). Появление кроме интенсивных дифракционных отражений от плоскостей (006), (009), (0012), (0015), (0018) и (0021) монокристалла  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (рис. 2, b) дифракционных пиков при углах  $2\Theta = 21.65, 23.95, 30^\circ$ , характерных для пленок Р на стеклянных подложках, свидетельствует о том, что на поверхности селенида висмута слоистая структура пленок органического вещества является идентичной таковой для пленок на стекле. В данном случае дифракционные пики пленок Р на углах  $2\Theta = 17.64$  и  $26.75^\circ$  „экранированы“ более интенсивными дифракционными отражениями от плоскостей (006) и (009)  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (рис.2, b). Кроме того, на рентгенодифрактограмме моноселенида индия со сформированными на его поверхности пленками Р (рис. 2, b) наблюдается еще ряд четких дифракционных максимумов на углах  $2\Theta = 20.46, 24.89, 25.18, 42.67, 51.92, 61.71^\circ$ , соответствующих различным модификациям селена: дифракционные максимумы при  $2\Theta = 20.46, 24.89, 25.18, 42.67^\circ$  соответствуют



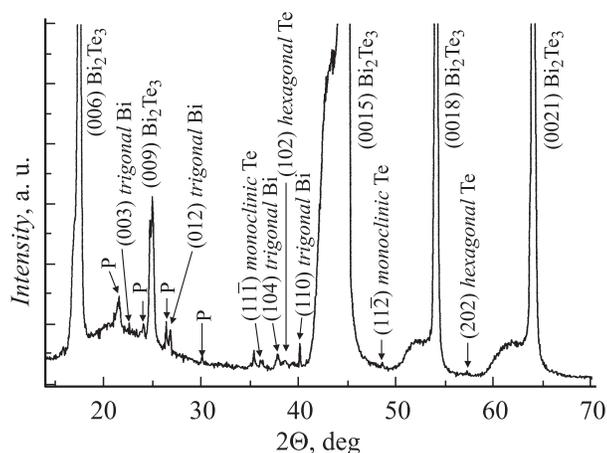
**Рис. 1.** Рентгеновские дифрактограммы слоев натурального прополиса (1) и пленок прополиса, полученных из спиртового раствора (2), на стеклянных подложках.



**Рис. 2.** Рентгеновские дифрактограммы  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (a) и  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  со сформированной на его поверхности пленкой прополиса (b)

$\alpha$ -модификации красного селена моноклинной сингонии, а при  $2\Theta = 51.92, 61.71^\circ$  — серому металлическому Se гексагональной сингонии [27].

Рентгеновская дифрактограмма  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  со сформированной на поверхности этого полупроводника пленкой P (рис. 3) сходна с таковой для системы пленка P– $\text{Bi}_2\text{Se}_3$



**Рис. 3.** Рентгеновская дифрактограмма  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  со сформированной на его поверхности пленкой прополиса.

(рис. 2). Кроме интенсивных дифракционных отражений от плоскостей (006), (009), (0015), (0018), (0021) монокристалла  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и дифракционных пиков при углах  $2\Theta = 21.65, 23.95, 26.75, 30^\circ$ , положение которых совпадает с положением дифракционных максимумов для пленок P, сформированных на стеклянных подложках (дифракционный пик при  $2\Theta = 17.64^\circ$  „экранирован“ более интенсивным дифракционным отражением от плоскости (006) полупроводниковой подложки), на рентгенодифрактограмме наблюдается еще ряд дополнительных дифракционных максимумов, соответствующих различным модификациям висмута и теллура [27].

Дифракционные максимумы при  $2\Theta = 22.49, 27.19, 37.98, 39.65^\circ$  соответствуют Vi тригональной сингонии, при  $2\Theta = 36.11, 48.61^\circ$  — Te моноклинной сингонии, а при  $2\Theta = 38.30, 56.91^\circ$  — Te гексагональной сингонии. Дифракционный пик с максимумом при  $2\Theta = 35.45^\circ$  — не идентифицирован. Появление этих максимумов свидетельствует о химическом взаимодействии между компонентами P и полупроводниковыми подложками.

Прополис (пчелиный клей) 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%), эфирным масел и балзамов (около 10%) [28]. Из-за наличия в его составе таких биологически активных компонентов, как высшие антибиотики, флавоноиды и аминокислоты (в том числе и фенольные кислоты) [29], P оказывает антисептическое, противовоспалительное, противогрибковое, противобактериальное и противовирусное действие [30]. Кроме того, прополис является противоопухолевым и гепатопротективным (нормализует функции и метаболизм печени при ее повреждениях) средством [30]. Несмотря на обилие литературы по исследованию химического состава и биологической активности P нам не удалось обнаружить данных о возможном химическом взаимодействии между наиболее химически активными компонентами этого вещества — аминокислотами (в составе P, за исключением гистидина и глицина, обнаружены те же аминокислоты, что и в крови человека [28,29]) и слоистыми соединениями  $\text{A}_2^5\text{B}_3^6$ .

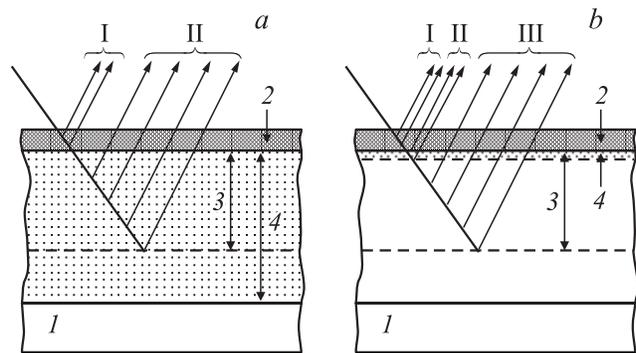
Однако известен целый ряд металлоорганических соединений Vi типа  $\text{Vi}_2\text{X}_3$ , где X — метил ( $\text{CH}_3$ ), этил ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ) или фенил ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ) и др., а также теллура (например,  $\text{Te}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ) [31,32]. Более того, одной из функций аминокислот является выведение тяжелых металлов из организма человека [33]. Слоистые соединения  $\text{A}_2^5\text{B}_3^6$  характеризуются наличием двух видов связей в кристалле. Связь атомов внутри слоя сильная, преимущественно ковалентная, а между слоями — слабая, типа ван-дер-ваальсовой. Каждый слой  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  или  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  в направлении, перпендикулярном оси симметрии C, содержит пять моноатомных плоскостей Se(Te)–Bi–Se(Te)–Bi–Se(Te). В верхней и нижней плоскостях каждого монослоя этих соединений расположены атомы халькогенида, что должно было

бы препятствовать химическому взаимодействию между слоистыми соединениями  $A_2^5B_3^6$  и веществами, имеющими окислительную или кислотную природу [34]. Однако это справедливо только для идеальных кристаллов. Реальные кристаллы всегда содержат различного типа дефекты. Именно поэтому в эксперименте и наблюдается протекание химических реакций при обработке слоистых полупроводников, например азотной кислотой, или концентрированными водными растворами нитратов некоторых малоактивных металлов ( $Ag^+$ ,  $Pd^+$ ,  $Hg^{+1,+2}$ ) [34].

Согласно [23], в реальных слоистых соединениях  $A_2^5B_3^6$  плотность дислокации  $\rho$ , расположенных перпендикулярно оси симметрии  $C$ , колеблется в пределах от  $10^2$  до  $10^6 \text{ см}^{-2}$ , а вдоль оси симметрии  $C$  доходит до  $10^{10} \text{ см}^{-2}$ . Известно, что самым простым способом определения дислокаций и их распределения по поверхности кристалла является травление [35]. Травление поверхности слоистых соединений  $A_2^5B_3^6$  имеет свою специфику. Так, при травлении поверхности халькогенидов висмута определенными травителями (в состав травителей обычно входят сильные кислоты, например, азотная или серная) образуются ямки травления, которые имеют строго определенную форму в плоскости монослоя — гексагональную (форму шестиугольника) [23]. Согласно [22], глубина таких полостей в слоистых кристаллах не превышает толщины одного монослоя.

Травление поверхности слоистых соединений  $A_2^5B_3^6$  с уже существующими „гексагональными“ ямками травления, травителями другого состава приводит к появлению ямок травления, которые имеют в плоскости монослоя форму треугольника [23]. В зависимости от времени травления и от состава травителя размер стороны треугольника в плоскости монослоя таких ямок может достигать микронных размеров. В объеме такие плоскости травления имеют вид остроконечной или срезанной пирамиды, вершина которой направлена в глубь кристалла (параллельно гексагональной оси симметрии) [23]. Травление дислокаций в слоистых соединениях  $A_2^5B_3^6$  приводит к уширению дифракционных максимумов кристаллов, а также к ослаблению сил Ван-дер-Ваальса, в результате чего наблюдается увеличение параметра решетки  $c$  (т.е. наблюдается смещение дифракционных максимумов в сторону меньших углов) [23]. При этом  $\Delta c$  находится в пределах сотых или тысячных долей ангстрема [23].

В случае химического взаимодействия компонентов  $P$  со слоистыми соединениями  $A_2^5B_3^6$  положение дифракционных отражений от плоскостей  $Bi_2Se_3$  и  $Bi_2Te_3$  не изменится. Не меняется и форма самих дифракционных пиков. Однако их интенсивность несколько уменьшается. Кроме этого, появляются дополнительные достаточно широкие максимумы, плотно „прилегающие“ к брэгговским (рис. 2, *b* и рис. 3). Такая ситуация наблюдается при рассеянии рентгеновских лучей от кристаллов с дефектами, ограниченными по размерам (точечные дефекты, флуктуационные неоднородности



**Рис. 4.** Схема отражения рентгеновских лучей от полупроводниковой подложки со сформированной на ее поверхности пленкой прополиса в том случае, если возникновение избыточного количества дефектов (дислокаций) имеет место на глубине, превышающей глубину полупоглощения рентгеновских лучей (*a*) и в тонком приповерхностном слое (*b*): 1 — полупроводниковая подложка; 2 — пленка прополиса; 3 — глубина полупоглощения рентгеновских лучей в полупроводниковой подложке; 4 — область с избыточным количеством дефектов (дислокаций); I — отражение рентгеновских лучей от пленки прополиса; II — от области полупроводниковой подложки с избыточным количеством дефектов (дислокаций); III — от недеформированной области полупроводниковой подложки.

состава, зародыши частиц новой фазы, дислокационные петли малого диаметра и др.) и создающими вокруг себя статистические поля атомных смещений, убывающими по закону  $1/r^2$  [36].

Дополнительные максимумы, плотно „прилегающие“ к дифракционным отражениям от плоскостей полупроводниковых подложек, можно было бы считать диффузными только тогда, когда результатом химического взаимодействия между компонентами  $P$  и  $Bi_2Se_3$  ( $Bi_2Te_3$ ) являлось бы возникновение количества дефектов (дислокаций) во всей толщине полупроводниковой подложки или на глубине, превышающей глубину полупоглощения рентгеновских лучей в ней, как это схематически изображено на рис. 4, *a*.

С другой стороны, возникновение дополнительных дефектов в отдельном монослое слоистого кристалла не приводит к искажению структуры последующих слоев. По всей видимости, в нашем случае несколько ослабленные по сравнению с исходными монокристаллами дифракционные максимумы являются результатом отражения от плоскостей (006), (009), (0012), (0015), (0018) и (0021) недеформированной части полупроводниковой подложки, а широкие максимумы, плотно „прилегающие“ к брэгговским — от тонкой приповерхностной области с избыточным количеством дефектов и дислокаций (рис. 4, *b*), возникновение которых обусловлено химическим взаимодействием между компонентами  $P$  и  $Bi_2Se_3$  ( $Bi_2Te_3$ ). Подтверждением этому служат результаты рентгеновских исследований пластины селенида висмута толщиной  $\sim 9 \pm 1 \mu\text{м}$ , на

одной из поверхностей которой была сформирована пленка Р. При сканировании такой пластины со стороны пленки Р рентгенодифрактограмма идентична приведенной на рис. 2, *b*, при сканировании с противоположной стороны — идентична представленной на рис. 2, *a*. При этом глубина полупоглощения  $\text{CuK}\alpha$ -излучения в  $\text{CuK}\alpha$   $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  составляет  $\mu_{\text{Bi}_2\text{Se}_3} \approx 7.36 \mu\text{m}$ .

Расчет глубины полупоглощения  $\text{CuK}\alpha$  излучения в  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  проводился по формулам:

$$I = I_0 \exp(-\mu_{\text{Bi}_2\text{Se}_3} d)$$

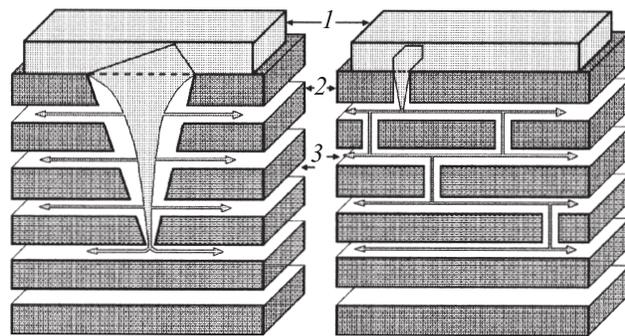
и

$$\mu_{\text{Bi}_2\text{Se}_3} = \rho_{\text{Bi}_2\text{Se}_3} \left( \frac{2m_{\text{Bi}}}{m_{\text{Bi}_2\text{Se}_3}} \mu_{\text{Bi}} + \frac{3m_{\text{Se}}}{m_{\text{Bi}_2\text{Se}_3}} \mu_{\text{Se}} \right),$$

где  $d$  — расстояние, на котором в полупроводнике интенсивность  $I$   $\text{CuK}\alpha$ -излучения затухает в  $e$  раз,  $\rho_{\text{Bi}_2\text{Se}_3}$  — плотность  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  ( $\rho_{\text{Bi}_2\text{Se}_3} = 7.68 \text{ g/cm}^3$  [37]),  $m_{\text{Bi}}$ ,  $m_{\text{Se}}$ ,  $m_{\text{Bi}_2\text{Se}_3}$  — атомная масса соответствующего химического элемента, а  $\mu_{\text{Bi}} = 232.8 \text{ cm}^2/\text{g}$  и  $\mu_{\text{Se}} = 78.25 \text{ cm}^2/\text{g}$  для  $\text{CuK}\alpha$  излучения [38]. Глубина полупоглощения  $\text{CuK}\alpha$  излучения в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , рассчитанная аналогичным образом, составляет  $\mu_{\text{Bi}_2\text{Te}_3} \approx 4.93 \mu\text{m}$  ( $\mu_{\text{Te}} = 277.2 \text{ cm}^2/\text{g}$  [38]).

Сравнение положения дифракционных максимумов, „ответственных“ за отражение  $\text{CuK}\alpha$ -излучения от плоскостей (006), (009), (0012), (0015), (0018) и (0021) приповерхностного слоя и недеформированной области монокристалла, свидетельствует об увеличении параметра решетки  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  вдоль нормали к слоям для различных образцов на  $\Delta c = 1.01\text{--}1.03 \text{ \AA}$ . Для различных образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  увеличение параметра  $c$  составляет  $\Delta c = 1.06\text{--}1.08 \text{ \AA}$ . Как уже отмечалось выше, в результате травления дефектов в слоистых соединениях  $\text{A}_2^5\text{B}_3^6$  увеличение параметра  $c$  не превышает сотых или тысячных долей ангстрема. Поэтому такое значительное увеличение параметра решетки  $c$  в приповерхностном слое монокристаллов  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  является не столько следствием травления дислокаций, сколько результатом внедрения органических компонентов в межслоевое пространство слоистых соединений  $\text{A}_2^5\text{B}_3^6$ .

Расстояние между атомами халькогена в соседних слоях (ширина щели ван-дер-ваальсова) в  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  меньше (длина связи Se—Se составляет  $3.30 \text{ \AA}$  [23]), чем в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (длина связи Te—Te составляет  $3.57$  [23] или  $3.72 \text{ \AA}$  [37]), т.е. сила взаимодействия между слоями в  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  больше, чем в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Поэтому в результате внедрения органических компонент в межслоевое пространство  $\Delta c$  для  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  больше, чем для  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Толщина такого органо-неорганического сэндвич-слоя, чисто формально оцененная по соотношению интенсивностей дифракционных отражений от плоскостей исходных образцов и соответствующих им отражений от плоскостей в „деформированном“ слое полупроводниковой подложки со сформированной на ее поверхности пленкой Р, составляет  $\sim 350 \pm 10 \text{ nm}$  (для подложек из  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ) и  $\sim 280 \pm 10 \text{ nm}$  (для  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ). Возможные пути внедрения



**Рис. 5.** Схематическое изображение возможных путей внедрения органических компонент прополиса в межслоевое пространство слоистой полупроводниковой подложки в том случае, если результатом химического взаимодействия является образование только треугольных (*a*) или только гексагональных (*b*) в плоскости монослоя ямок травления: 1 — прополис (спиртовой раствор прополиса), 2 — монослой и 3 — межслоевое пространство слоистого полупроводника.

органического вещества в межслоевое пространство полупроводниковой матрицы схематически изображены на рис. 5.

В том случае, если результатом химического взаимодействия между  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) и компонентами Р является образование пирамидальных ямок травления (треугольных в плоскости монослоя), практически все компоненты органического вещества „имеют доступ“ к межслоевому пространству полупроводниковой подложки (рис. 5, *a*). Если результатом травления является образование только гексагональных по форме в плоскости монослоя ямок травления — внедрение органических компонент Р в щели Ван-дер-Ваальса будет носить селективный характер, поскольку размеры таких полостей строго ограничены [22]. В этом случае процесс внедрения органических компонент в глубь слоистой подложки осуществляется следующим образом. Компоненты Р заполняют первую от поверхности (от границы раздела полупроводник/Р) ван-дер-ваальсову щель. В местах существования дефектов во втором слое снова образуются гексагональные по форме в плоскости слоя ямки травления, сквозь которые органические компоненты проникают в следующее межслоевое пространство. Схематически это изображено на рис. 5, *b*.

Обращает на себя внимание тот факт, что если для подложек из  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  химическое взаимодействие компонент Р происходит преимущественно с атомами Bi (на дифракционной рентгенограмме появляются дифракционные пики, соответствующие различным модификациям селена) (рис. 2, *b*), то для подложек из  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  — как с атомами Bi, так и с атомами Te (рис. 3). Согласно [39], электроотрицательность атомов висмута составляет  $\chi = 2.02$ , а селена —  $2.55$ , т.е. в случае формирования пленок Р на поверхности скола  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  в химическое взаимодействие с компонентами Р

вовлекаются атомы с меньшим значением  $\chi$ . В это же время электроотрицательность атомов теллура составляет  $\chi = 2.01$  [39], т.е. значения  $\chi$  для атомов Te и Bi очень близки. В результате для  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  в процессы химического взаимодействия вовлекаются атомы обоих химических элементов полупроводниковой подложки.

Вследствии химического взаимодействия между компонентами P и полупроводниковой подложкой возникают микродеформации кристаллической решетки  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ), что приводит к образованию дополнительного количества хаотически распределенных краевых дислокаций в верхних слоях кристаллов  $\Delta\rho$ . Значения  $\Delta\rho$  оценивалось по уширению дифракционных максимумов приповерхностной области полупроводниковой подложки  $\beta^2 = B^2 - b^2$ , где  $B$  — полуширина дифракционного максимума (0021) приповерхностной области слоистого полупроводника;  $b$  — полуширина данного максимума исходных кристаллов.

Поскольку анизотропия упругих свойств для слоистых соединений  $\text{A}_2^5\text{B}_3^6$  незначительна [23], для определения плотности избыточных дислокаций формально использовалась модель изотропного кристалла, в которой значение уширения  $\beta$  связано с  $\rho$  соотношением [40]

$$\beta = 3.26 \sqrt{\frac{\varepsilon}{E}} \sqrt{\rho} \operatorname{tg} \theta_0,$$

где  $\varepsilon$  — упругая энергия, которой характеризуется единица длины дислокации,  $E$  — модуль Юнга,  $\theta_0$  — положение максимума для исходного кристалла. В результате возникновения дополнительного количества дислокаций в слое полупроводниковой подложки, прилегающей к границе раздела „полупроводник–пленка“ органического вещества, общая плотность дислокаций увеличивалась на  $(0.98-2.06) \cdot 10^2 \text{ cm}^{-2}$  для различных образцов  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и на  $(4.26-6.12) \cdot 10^2 \text{ cm}^{-2}$  для различных образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

Как уже отмечалось выше, структура пленок P, сформированных из спиртового раствора на поверхности скола слоистого InSe [16], существенно отличается от таковой для пленок на поверхности стеклянных подложек и, как следует из представленных выше исследований, — на поверхности скола  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Деформационное взаимодействие между конденсированными пленками органического вещества и подложками слоистых полупроводников определяется их упругими постоянными [18]. В слоистых соединениях расстояние между атомами в плоскости слоя значительно меньше межслоевых расстояний, что и определяет анизотропию сил связей в таких кристаллах [24].

Для InSe расстояние между атомами Se и In внутри слоя In–Se  $\sim 2.53 \text{ \AA}$  [24], для  $\text{Bi}_2\text{Se}_3 \sim 3.07 \text{ \AA}$  (Bi–Se, внутри слоя), и  $\sim 2.99 \text{ \AA}$  (Bi–Se, к краям слоя), а для  $\text{Bi}_2\text{Te}_3 \sim 3.22 \text{ \AA}$  (Bi–Te, внутри слоя), и  $\sim 3.12 \text{ \AA}$  (Bi–Te, к краям слоя) [23]. Поэтому упругие постоянные, характеризующие модуль Юнга и коэффициент Пуассона в плоскости слоя, меньше для  $\text{Bi}_2\text{Te}_2$  (самые

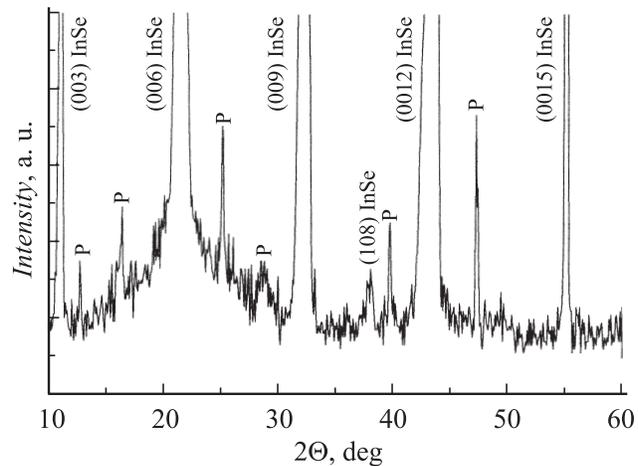


Рис. 6. Рентгеновская дифрактограмма InSe со сформированной на его поверхности пленкой прополиса.

маленькие) и  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  [23], чем для InSe [24]. Это значит, что  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  легче разрушаются в базисной плоскости, чем InSe. При этом  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  разрушается сильнее, чем  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . В результате на рентгенодифрактограммах  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ )–пленка P наблюдаются дополнительные дифракционные максимумы, характерные для различных модификаций Se (рис. 2, b), Te и Bi (рис. 3), которые свидетельствуют о химическом взаимодействии между органическим веществом и полупроводниковой подложкой.

В то же время на рентгеновских дифрактограммах InSe–пленка P (рис. 6) дополнительные пики, которые свидетельствовали бы о химическом взаимодействии между P и InSe, отсутствуют. С другой стороны, селенид индия характеризуется значительно большей анизотропией упругих свойств ( $C_{11}/C_{33} > 2$  и  $C_{11}/C_{44} > 6$  [24]) по сравнению с  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) (для слоистых соединений  $\text{A}_2^5\text{B}_3^6$  отношение  $C_{11}/C_{33}$  только немногим превышает единицу, а  $C_{11}/C_{44}$  — двойку [23]).

Высокая анизотропия упругих свойств позволяет в InSe легко сдвигать слои относительно друг друга в базисной плоскости (0001), что невозможно в случае селенида индия и осажденным материалом происходит в верхних слоях, имеющих наноразмерную толщину. По всей видимости, результатом деформационного или химического и деформационного взаимодействия между P и InSe является образование так называемой гофры (периодически расположенные дефекты), как это имеет место для определенным образом охлажденной системы слоистый полупроводник–напыленная пленка металла [19]. В результате этого самоорганизация органических молекул P из спиртового раствора в процессе формирования пленок на „гофрированной“ поверхности InSe будет иной, нежели на поверхности аморфного

стекла, или на геометрически „ровной“ (за исключением окрестностей ямок травления) и более „твердой“ (по сравнению с InSe) поверхности слоистых соединений  $A_2^5B_3^6$ .

## Заключение

Представлены результаты рентгеновских исследований структуры молекулярных пленок прополиса, полученных из спиртового раствора на поверхности скола селенида и теллурида висмута (0001). Показано, что несмотря на химическое взаимодействие между полупроводниковыми подложками и органическим веществом молекулярная структурная упорядоченность пленок прополиса является идентичной для упорядоченности пленок этого вещества на поверхности аморфных стеклянных подложек. Изменение молекулярной структурной упорядоченности наблюдается для пленок прополиса, сформированных на поверхности слоистого InSe, который характеризуется более сильной анизотропией упругих свойств по сравнению с  $Bi_2Se_3$  и  $Bi_2Te_3$ .

Обнаружено, что результатом химического и деформированного взаимодействия между прополисом и слоистыми соединениями  $A_2^5B_3^6$  является образование наноразмерной органо-неорганической сэндвич-структуры на расстоянии  $\sim 0.3 \mu m$  от границы раздела слоистый кристалл–сформированная пленка прополиса. Поскольку в результате химического взаимодействия компонентов прополиса с халькогенидами висмута (с образованием Bi- и Te-органических соединений и различных модификаций Bi и Te) пленки этого биополимера не теряют способности к структурированию, результаты данных исследований представляют интерес с точки зрения возможности получения сред, представляющих собой упорядоченные ансамбли ориентированных в пространстве определенного типа молекул (в данном случае Bi- и Te-органических соединений), кластеров, наночастиц, которые, как известно, могут обладать уникальными физическими свойствами [41,42].

## Список литературы

- [1] Александрова Е.Л. ФТП. 2004. Т. 38. Вып. 10. С. 1153–1194.
- [2] Антипова М.А., Бочков В.Д., Казарова Ю.А. // Прикладная физика. 2006. № 6. С. 137–141.
- [3] Рудь В.Ю., Рудь Ю.В., Вайполин А.А., Боднарь И.В., Fernelius N. // ФТП. 2003. Т. 37. Вып. 11. С. 1321–1328.
- [4] Драпак С.И., Ковалюк З.Д. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. Вып. 6. С. 73–78.
- [5] Драпка С.И., Ковалюк З.Д. // ЖТФ. 2007. Т. 77. Вып. 9. С. 76–80.
- [6] Рудь В.Ю., Рудь Ю.В., Шпунт В.Х. // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. Вып. 8. С. 76–80.
- [7] Рудь В.Ю., Рудь Ю.В., Шпунт В.Х. // ФТП. 1997. Т. 31. Вып. 2. С. 129–132.
- [8] Драпак С.И., Орлецкий В.Б., Ковалюк З.Д., Нетьяга В.В. // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. Вып. 20. С. 69–76.
- [9] Драпак С.И., Орлецкий В.Б., Фотий В.Д., Ковалюк З.Д. // Прикладная физика. 2004. № 2. С. 73–75.
- [10] Драпак С.И. // ЖТФ. Т. 77. Вып. 8. С. 74–78.
- [11] Силиныш Э.А., Тауре Л.Ф. Органические полупроводники. М.: Знание, 1980. 64 с.
- [12] Поуп М., Свенберг Ч. Электронные процессы в органических кристаллах. М.: Мир, 1985. Т. 1. Ч. 2. С. 331, 375.
- [13] Ishii H., Sugiyama K., Ito E., Seki K. // Adv. Mater. 1999. Vol. 11. N 8. P. 605–625.
- [14] Комолов С.А., Аляев Ю.Г., Бузин И.С. // ЖТФ. 2007. Т. 77. Вып. 2. С. 91–94.
- [15] Драпак С.И., Бахтинов А.П., Гаврилюк С.В., Драпак И.Т., Ковалюк З.Д. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2006. № 8. С. 58–62.
- [16] Драпак С.И., Бахтинов А.П., Гаврилюк С.В., Прилуцкий Ю.И., Ковалюк З.Д. // ФТТ. 2006. Т. 48. Вып. 8. С. 1515–1517.
- [17] Williams R.H., McAvey A.J. // J. Vac. Sci. Technol. 1972. Vol. 2. N 8. P. 867–870.
- [18] Drapak S.I., Bakhtinov A.P., Gavrylyuk S.V., Kovalyuk Z.D. Abstr. E-MRS 07 Spring Meeting. Symp. K: Nanoscale self-assembly and patterning. Strasbourg. 2007. P. II 27.
- [19] Hollensteiner S., Spiecker E., Dieker C., Jager W., Adelung R., Kipp L., Skibowski M. // Mat. Sci. Eng. C. 2003. Vol. 23. N 1–2. P. 171–179.
- [20] Gautam U.K., Vivekchand S.R.C., Govindaraj A., Rao R. // Chem. Commun. 2005. N 31. P. 3995–3997.
- [21] Balitskii O.A. // Mater. Lett. 2006. Vol. 60. N 5. P. 594–599.
- [22] Бахтинов А.П., Водопьянов В.Н., Слынько Е.И., Ковалюк З.Д., Литвин О.С. // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. Вып. 1. С. 86–90.
- [23] Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $Bi_2Te_3$ . М.: Наука, 1972. 320 с.
- [24] Абдуллаев Н.А. // ФТТ. 2006. Т. 48. Вып. 4. С. 623–629.
- [25] Bohlet A., Urbach P., Ammermann D., Kowalsky W. // Mat. Sci. Eng. B. 1998. Vol. 51. N 1–3. P. 58–65.
- [26] Resel R., Koch N., Leising G., Unzog W., Reichmann K. // Thin Solid Films. 1997. Vol. 305. N 1–2. P. 232–242.
- [27] Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). Gmelin–Institut für Anorganische Chemie and Fachinformationszentrum FIZ Karlsruhe, 1995.
- [28] Донцов В.В., Донцов В.И. Лекарственные растения и продукты пчеловодства. Нижний Новгород: Флокс, 1992. 386 с.
- [29] Midorikawa K., Banskota A.H., Tezuka Y., Nagaoka T., Matsushige K., Message D., Huertas A.A.G., Kadota S. // Phytochemical Analysis. 2001. Vol. 12. N 6. P. 366–373.
- [30] Kai Z., Li X., Katsumura Y. // Free Radical Biology & Medicine. 1999. Vol. 27. N 7–8. P. 822–829.
- [31] Кочешков К.А., Сколдинов А.П. Синтетические методы в области металлоорганических соединений сурьмы и висмута. М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1947. 208 с.
- [32] Панкратов А.Н., Учаева И.М. // Журн. неорг. химии. 2004. Т. 49. Вып. 9. С. 1520–1525.
- [33] Нейланд О.Я. Органическая химия. М.: Высш. шк. 1990. 752 с.
- [34] Завражнов А.Ю., Турчен Д.Н. Конденсированные среды и межфазные границы. 1999. Т. 1. Вып. 2. С. 190–196.

- [35] Карханина Н.Я. Технология полупроводниковых материалов. Киев: Техническая литература, 1961. 328 с.
- [36] Кривоглаз М.А. Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах. Киев: Наукова думка, 1983. 438 с.
- [37] Landolt-Bornstein J. Numerical Data and Function Relationships in Science and Technology New Ser. Group III: Crystal and Solid State Physics / Ed. by O. Madelung. Berlin: Springer, 1983.
- [38] Hubbell S.J.H., Veigele W.J., Briggs E.A., Brown R.T., Cromer D.T., Howerton R.J. // J. Phys. Chem. 1975. Vol. 4, P. 538; 1977. Vol. 6. P. 615–616.
- [39] Бердоносков С.С., Менделеева Е.А. Химия. Новейший справочник. М.: Махаон, 2006. 368 с.
- [40] Миркин Л.И. Справочник по рентгено-структурному анализу поликристаллов. М.: Наука, 1968. 468 с.
- [41] Meincke O., Kaempfer D., Weickmann H., Friedrich C., Vathauer M., Warth H. // Polymer. 2004. Vol. 45. N 3. P. 739–748.
- [42] Латыпов З.З., Поздняков О.Ф. // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. Вып. 9. С. 28–33.