

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный университет»

На правах рукописи
Логунов Лев Сергеевич



**СВОЙСТВА МЕДНЫХ ПРОВОДНИКОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ
МЕТОДОМ ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННОГО ОСАЖДЕНИЯ
МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРА**

05.27.06 - технология и оборудование для производства полупроводников,
материалов и приборов электронной техники

АВТОРЕФЕРАТ диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Санкт-Петербург 2016

Работа выполнена на кафедре лазерной химии и лазерного материаловедения, Института химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Научный руководитель: **Тверьянович Юрий Станиславович**, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой лазерной химии и лазерного материаловедения, Института химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»

Официальные оппоненты: **Чарыков Николай Александрович**, д.х.н., профессор, профессор кафедры физической химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

Шалымов Роман Вадимович, к.х.н., доцент, доцент кафедры лазерных измерительных и навигационных систем ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт аналитического приборостроения Российской академии наук

Защита состоится 09 февраля 2017 года в 16 часов на заседании диссертационного совета Д 212.229.02 созданного на базе ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» по адресу: 195251, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29, Химический корпус, ауд. 52.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» и на сайте университета: <http://www.spbstu.ru>

Автореферат разослан «__» _____ 2016 года.

Ученый секретарь диссертационного совета
диссертационного совета Д 212.229.02,
д.ф.-м.н., доцент



Мишин М.В.

Общая характеристика работы

Актуальность работы.

Метод лазерного осаждения металла из раствора электролита позволяет создавать токопроводящие микро- и нано- размерные металлические структуры на поверхности диэлектриков и полупроводников различных типов. С помощью ЛОМР могут быть осаждены на поверхность различных диэлектриков многие металлы, но наибольшее практическое значение имеет осаждение меди и никеля в силу их широкого применения в качестве проводящих материалов в микроэлектронике. В технологии ЛОМР используются малые объемы растворов металлизации и не используются растворы травления, что уменьшает вред, наносимый окружающей среде [94].

Одним из перспективных металлов для создания сенсоров является медь. Данная работа, в том числе, посвящена исследованию сенсорных свойств пористых медных осадков, сформированных на поверхности диэлектрика методом лазерно-индуцированного осаждения металла из раствора на диэлектрической подложке ситалл СТ-50-1, а также изучению влияния ряда восстановителей на электрические, электрохимические и сенсорные свойства полученных медных осадков.

Цель диссертационной работы.

Механизм формирования токопроводящих металлических осадков методом ЛОМР пока слабо изучен. В частности, не ясна роль органических лигандов при формировании проводящих медных осадков на поверхности диэлектриков. В литературе так же отсутствуют сведения о возможном использовании синтезированных таким образом медных осадков. Поэтому дальнейшие исследования были направлены на:

- изучение влияния природы лиганда и координации меди на процесс лазерно-индуцированного осаждения металлов;
- определение оптимальных параметров лазерно-индуцированного осаждения меди, приводящих к получению проводящих осадков;
- изучение электротранспортных характеристик синтезированных медных осадков на поверхности диэлектрика и установлении их взаимосвязи со структурами медных комплексов в растворе;
- изучение возможности использования, полученных проводящих медных структур в качестве материала для платформы микросенсоров.

Научная новизна.

1. Впервые использованы лиганды, совмещающие координирующие и восстановительные свойства в процессе формирования токопроводящих осадков в методе ЛОМР.
2. Впервые изучено влияние строения комплекса меди в растворе на процесс лазерного осаждения меди из раствора. Показано, что способ координации атома меди с органическими лигандами в растворе напрямую связан с возможностью формирования токопроводящих осадков.

3. Изучены электрокаталитические свойства пористых медных осадков, полученных методом ЛОМР, и произведена оценка эффективной площади поверхности относительно эталонного медного проводника.
4. Показана зависимость дисперсности осадка, развитости поверхности и каталитических свойств от количества ОН-групп в молекуле лиганда-восстановителя.

Практическая значимость.

Практическая значимость работы связана с возможностью применения метода, лазерно-индуцированного осаждения металлов в микроэлектронике и разработке новых материалов, являющихся основой (платформой) для нового вида микросенсоров.

Положения выносимые на защиту.

1) Получение медных токопроводящих структур на поверхности стеклокерамики методом ЛОМР связано с наличием в растворе для осаждения комплексов, образованных ионами меди и органическими лигандами, которые координируются с металлом через функциональные ОН группы. Координация через иные функциональные группы, в т.ч. карбоксильные, аминогруппы и др. не приводит к формированию проводящих структур.

2) Концентрационные области компонентов раствора с лигандом тартрата Na-K, в пределах которых происходит формирование проводящих осадков ограничены с одной стороны - низкой концентрацией ионов меди в растворе с другой стороны - формированием комплексами меди с указанным лигандом полимерных структур. Интервал pH, в пределах которого происходит формирование проводящих осадков соответствует области существования в растворе комплекса $\text{CuT}_2(\text{OH})_2^{4-}$.

3) Структура и электрохимические свойства медного осадка, полученного методом ЛОМР находятся в прямой зависимости от структуры молекул восстановителя, используемого при лазерно-индуцированном осаждении меди. Чем большее количество функциональных ОН групп содержит молекула восстановителя, тем большей пористостью, дисперсностью и высокоразвитой поверхностью обладает осадок. Это, в свою очередь, при использовании таких осадков в качестве электродов в электрохимических ячейках, способствует повышению их аналитического отклика по току при детектировании малых концентраций компонентов водных растворов.

Апробация работы

Материал диссертации был представлен на 17 российских и международных конференциях. По теме диссертации опубликовано 11 статей в российских и международных научных журналах (в т.ч. 10 публикаций в журналах из списка ВАК), тезисы 17 докладов, а также 3 патента РФ.

Структура диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных результатов и выводов, и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 128 страницах машинописного текста, включает 67 рисунков и 23 таблицы. Список цитируемой литературы содержит 107 наименований.

Во введении, дана краткая характеристика проблем, затрагиваемых в диссертационной работе, сформулированы основные цели и задачи.

Основное содержание диссертационной работы

В первой главе, представляющей собой аналитический обзор по теме диссертационного исследования, рассмотрены химические факторы влияющие на протекание реакции и получение токопроводящих осадков в методе лазерно-индуцированного осаждения. Произведен анализ функции отдельных компонентов раствора в процессе формирования токопроводящих осадков в методе ЛОМР. Отдельно выделено влияние структуры комплекса «металл-лиганд» в растворе на протекание реакции по различным механизмам.

Во второй главе описаны методики проведения экспериментов по лазерному осаждению меди из раствора, основные методы исследования медных осадков на поверхности диэлектрика, полученных методом лазерно-индуцированного осаждения меди из раствора, а также основные методы исследований растворов, используемых в методе ЛОМР.

Эксперименты по лазерно-индуцированному осаждению металла из раствора проводились на специализированной установке ЛОМР, в которой луч твердотельного лазера фокусируется в пятно диаметром 5-10 мкм на поверхности диэлектрика, помещенного в специальный раствор для осаждения. Диэлектрическая подложка помещалась в специально сконструированную кювету, заполнявшуюся раствором меднения. Под действием излучения лазера на границе раздела «раствор-подложка» инициировался процесс восстановления меди. Для осаждения на диэлектрические поверхности использовали непрерывный Nd:YAG лазер (длина волны лазерного излучения – 532нм) с диапазоном рабочих мощностей 100 - 2000 мВт. Предварительный анализ топологии осадка проводился с помощью отражательного металлографического микроскопа марки ММН-2 (объективы с оптическим увеличением в 10, 20, 40 крат).

Далее в главе описываются аналитические методы исследований.

Третья глава посвящена результатам экспериментальных работ.

В начале главы в пункте **5.1** описываются критерии оптимального выбора объектов исследования. Для примера приведены результаты лазерно-индуцированного осаждения с использованием традиционного раствора для химического меднения. Оптимальной величиной выбранного в результате исследований параметра осаждения (мощность лазерного излучения, концентрация, pH и др.) принята такая величина, при которой удается получать наименьшие значения электрического сопротивления линейного фрагмента осадка длиной не менее 10мм, что позволяет исключить влияние случайных факторов. В отдельных случаях, в расчет принималась временная стабильность параметров электрического сопротивления, а также влияние мощности лазерного излучения на ширину зоны активации диэлектрической поверхности в поле лазерного излучения (зависимость ширины структуры от мощности лазерного излучения).

Использование традиционного раствора меднения с восстановителем-формальдегидом приводит к осаждению медных осадков с удельным электрическим сопротивлением в 2.5-4 порядка выше, чем у чистой меди. При этом сопротивление дорожки самопроизвольно возрастает более чем в 3 раза в течении 30 дней с момента лазерного синтеза.

В литературе [1] описывается возможность использования растворов, в которых функцию восстановителя берет на себя лиганд, поэтому дальнейшие исследования направлены на изучение именно таких растворов. Для целей исследования приготовлены три концентрационные серии растворов с pH равным 10.5; 11.5 и 12.5 (пункт 5.2.1). Составы растворов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Составы растворов.

| pH 10,5; 11,5; 12,5 | pH 10,5; 11,5; 12,5 | pH 10,5; 11,5; 12,5 | pH 10,5; 11,5; 12,5 | pH 10,5; 11,5; 12,5 |
|--|--|---|--|--|
| 0,0075M Cu - тартрат($C_4H_4O_6$) 0,001M NaOH | 0,0375M Cu - тартрат($C_4H_4O_6$) 0,005M NaOH | 0,075M Cu - тартрат($C_4H_4O_6$) 0,01M NaOH | 0,225M Cu - тартрат($C_4H_4O_6$) 0,03M NaOH | 0,375M Cu - тартрат($C_4H_4O_6$) 0,05M NaOH |

Осаждение медных структур на поверхности стеклокерамики марки ситалл СТ-50-1 проводилось со скоростью сканирования поверхности лазерным лучом 2.5 мкм/сек., при исходящей мощности лазера 1000 Мвт.

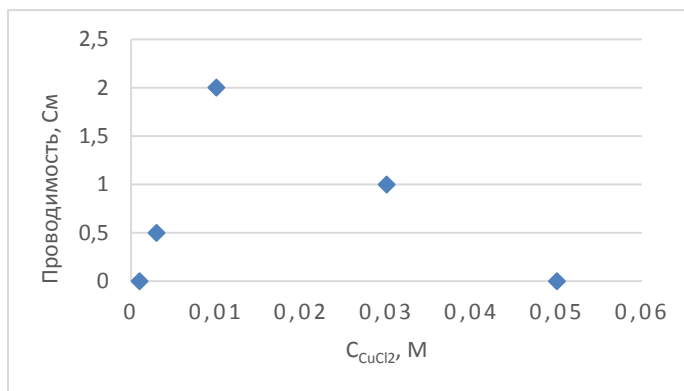


Рисунок 1. Зависимость проводимости линейного участка медной структуры, синтезированной методом лазерно-индуцированного осаждения, длиной 1 см, от концентрации соли меди, соответствующей кратности компонентов раствора.

Изменение pH в диапазоне от 10 до 12,5 ед. не влияет на процесс формирования токопроводящих осадков. Как видно из рисунка 1, существует область концентраций компонентов, в пределах которой можно получать токопроводящие осадки. Превышение, равно как и понижение концентраций компонентов приводит к осаждению непроводящих структур. Данный эффект вполне объясним в области низких концентраций. Что касается высоких концентраций, то он не связан с возможным увеличением оптической

плотности раствора. Как показано в работе, на длине волны 532 нм (длина волны лазерного излучения), при изменении концентрации компонентов поглощение раствора меняется незначительно (от 0,023 до 0,17). Объяснение эффекту следует искать путем изучения строения комплексов «металл-лиганд», существующих в данных концентрационных областях. Их строение будет рассмотрено в пункте 5.4.

В пункте 5.2.2 представлены исследования результатов ЛОМР в более широком диапазоне рН (от 3,5 до 13,5, скорость сканирования 2.5 мкм/сек и мощность лазерного излучения 1000мВт) для раствора состава CuCl_2 0.01М тартрат($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$) 0,03М NaOH. Исследования свойств полученных осадков показали, что в кислотной среде (рН <7) осаждение металлической меди происходит кластерами, и получить проводящий осадок не удается. В области рН 7-12.5, электрическое сопротивление получаемых медных осадков сравнимо с чистой медью. При рН>13 осаждения не происходит. Графически зависимость представлена на рисунке 2.

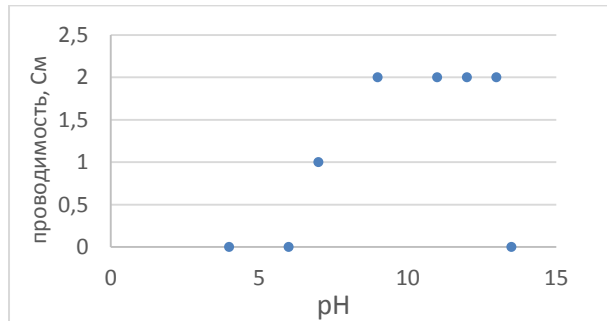


Рисунок 2. Зависимость электрического сопротивления линейного участка медной структуры, синтезированной методом лазерно-индуцированного осаждения длиной 1 см, от рН раствора.

Наблюдается соответствие с литературными данными относительно общей картины изменения состава и строения комплексов в системе $\text{CuCl}_2\text{-KNaT-NaOH-H}_2\text{O}$ при различном pH (рисунок 3).

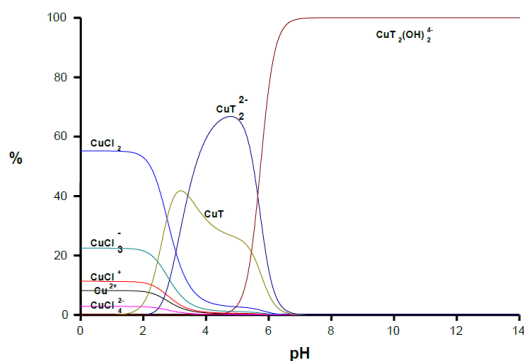


Рисунок 3. Распределение форм комплексов от pH для системы $\text{CuCl}_2\text{-KNaT-NaOH-H}_2\text{O}$ [2]

Сопоставление зависимостей (рисунки 2,3) и учет амфотерности гидроксида меди (существование в сильно щелочном растворе ионов меди в форме гидроксоанионов), позволяет предположить, что доминирующий при pH: 7- 13 комплекс $\text{CuT}_2(\text{OH})_2^{4-}$ служит исходным состоянием для выделения металлической меди на поверхности диэлектрика при лазерном воздействии. [2]

Поиск информации о строении и форме комплекса в растворе $\text{CuCl}_2\text{-C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa -NaOH-H}_2\text{O}$ не дал очевидного ответа. Комплексообразование возможно, как и с OH^- так и с COO^- группами. В литературе описан анализ ИК спектров поглощения комплексных соединений иона алюминия в растворе и твердой фазе, содержащих анионы карбоновых кислот (тарترات, цитрат, лактат, салицилат). В работах авторов [1] показано строение форм анионных комплексов алюминия с карбоновыми окси кислотами при различном pH при pH 2-4 комплексообразование происходит посредством карбонильных групп,

при pH 4-9 карбонильных и окси групп, при pH>9 только окси групп, при pH>10 данных нет. Поэтому было сделано предположение о различном способе координации тартрат иона и катиона меди в зависимости от pH.

В литературном обзоре работы показано, что при pH= 6 комплексообразование катиона меди с тартратом Na-K происходит с участием карбонильных и гидроксильных групп. В случае образования комплекса меди с тартратом при щелочном pH (8-13) не существует объективной оценки строения комплекса в растворе, поэтому здесь потребовалось провести детальное исследование.

В пункте 5.3 приведены результаты экспериментальных исследований ИК спектроскопии с целью характеризизации комплекса в системе CuCl_2 (0.01M) - $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa}$ (0.01M-0.06M) – NaOH (0.1M) - H_2O .

Для интерпретации результатов потребовалось знание спектральных параметров «свободного» лиганда – тартрат аниона.

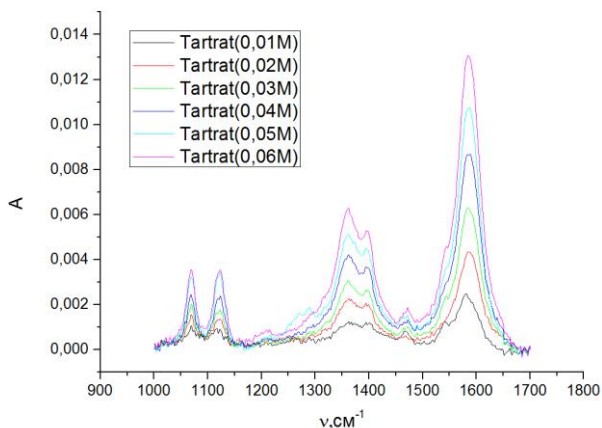


Рисунок 4. Спектры ИК растворов системы $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa}$ (0.01M-0.06M) – NaOH (0.1M) - H_2O

После регистрации и обработки спектров НПВО для растворов со свободным легандом (рисунок 4), на основании теоретического расчета и литературных данных, было проведено отнесение полос поглощения в области частот 1000 – 1700 см⁻¹ (таблица 2).

В таблице 2 приведено спектральное положение максимумов наблюдаемых полос и проведено их отнесение. За единицу принята оптическая плотность на частоте 1585 см⁻¹.

Таблица 2. Частоты наблюдаемых полос и их отнесение.

| ν max, см ⁻¹ | Отнесение формы нормальных колебаний | Название функциональной группы, которое характеризует колебание |
|-----------------------------|--------------------------------------|---|
| 1585 | $\nu_k^{as}(-CO_2^-)$ | карбонильные |
| 1400 | $\nu_{CO}^s(-CO_2^-)$ | карбонильные |
| 1362 | $\sigma_{OH,CH}$ | смешанные |
| 1120 | $\nu_{CO}(-COH)$ | спиртовые |
| 1068 | $\nu_{CO}(-COH)$ | спиртовые |

Для построения зависимостей интенсивности характеристичных линий от концентрации использовались данные по интенсивностям компонентов сложного контура для каждой длины волны. На рисунке 5 представлено изменение интенсивности антисимметричного колебания карбонильной группы на длине волны 1585см⁻¹ от концентрации тартрата.

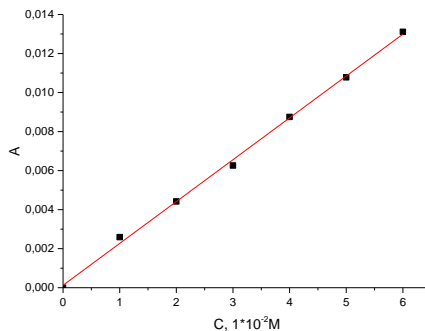


Рисунок 5. Зависимость относительной интенсивности антисимметричного валентного колебания C-O карбонильной группы на длине волны 1585см-1 от концентрации $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa}$.

В работе приводятся зависимости для всех интерпретированных длин волн, указанных в таблице 2. Как видно на рисунке 5, выполнимость закона Ламберта-Бера в концентрационной области 0.01-0.06M/л тартрата в растворах со «свободным» лигандом позволяет построить градуировочные графики для свободного лиганда и использовать их для получения сведений о составе и характере взаимодействия тартрат иона в системах с солями меди.

Для определения участия гидроксильных и/или карбонильных групп в комплексообразовании тартрат аниона с катионом меди (II) в щелочной среде в области оптимальных концентраций формирования проводящих осадков методом ЛОМР, была измерена и обработана серия растворов системы CuCl_2 (0.01, 0.02M) - $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa}$ (0.01-0.06M) – NaOH (0.1M) - H_2O

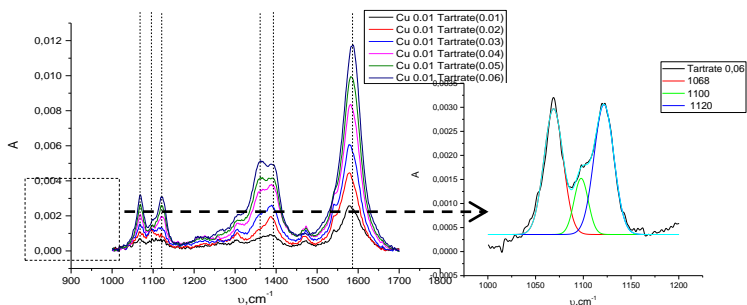


Рисунок 6. Спектры ИРВО водных раствора CuCl_2 (0.01M) - $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa}$ (0.01M-0.06M) – NaOH (0.1M) - H_2O

Как видно из рисунка 6 при добавлении меди возникает новая полоса поглощения 1100 см^{-1} . Кроме полосы 1585 см^{-1} , частотный сдвиг максимумов полос поглощения отсутствует.

При сопоставлении зависимостей изменения интенсивности характеристичных линий от концентрации тартрат иона системы $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa}$ – NaOH - H_2O с системой CuCl_2 - $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa}$ – NaOH - H_2O были выявлены следующие зависимости:

Спектральные параметры полос гидроксильных групп $\nu_{\text{с-о}}(\text{C-OH})$ 1068 см^{-1} и 1120 см^{-1} в растворах сегнетовой соли, а именно интенсивности (при сохранении частот максимумов) чувствительны к присутствию катиона меди в растворе. Аналогично ведет себя и интенсивность полосы 1362 см^{-1} . Такое поведение полосы 1362 см^{-1} вполне объяснимо, если учесть форму колебания. Согласно расчетам частот колебаний тетрагидрата калия натрия тартрата полоса 1362 см^{-1} отвечает смешанному колебанию, включающему изменению углов C-OH и C-C-H , в большей степени C-C-H . Таким образом, присутствие меди в растворе косвенно отразилось на величине оптической плотности раствора в максимуме полосы.

Интенсивность и положение полос $\nu_{as}^{C-O(-CO_2^-)}$ не меняется при введении Cu^{2+} в раствор, интенсивность полосы 1585 см^{-1} , в пределах погрешности, совпадает с интенсивностью тех же линий в растворах без Cu для интервала концентрации по тартрату 0,01-0,06 М/л.

Интенсивность и положение полос для симметричного валентного колебания С-О карбонильной группы $\nu_s^{C-O(-CO_2^-)}$ в двух сравниваемых системах (с медью и без) не меняется. Это свидетельствует о том, что карбонильные группы остаются несвязанными в растворе состава 0,01-0,02 М/л Cu^{2+} , соотношение $[Cu^{2+}:Tartrate]$ от 1:1 до 1:6, $C_{NaOH}:C_{Cu} = 4:1$.

Далее в работе представлены данные КР спектроскопии с приведением интерпретации полос. На основании полученных результатов спектральных исследований системы $CuCl_2 - C_4H_4O_6KNa - NaOH - H_2O$, можно предположить, что комплексообразование меди с тартрат анионом происходит через гидроксильные группы. Форма комплекса при избытке $NaOH$ представлена на рисунке 7.

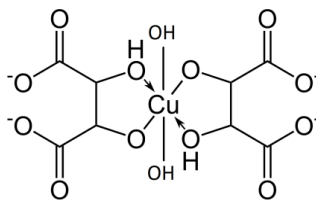


Рисунок 7. Форма комплекса тартрата меди при $[CuCl_2] / [OH^-] = 1:4$

Как было показано ранее (раздел 5.2) при повышении концентрации компонентов системы $CuCl_2 - C_4H_4O_6KNa - NaOH - H_2O$, при сохранении соотношения $Cu:T$ равного 1:3 и физических параметров осаждения, отсутствует возможность получать токопроводящий осадок при концентрации Cu^{2+} выше 0,06 М/л. Для объяснения этого явления потребовалось

дополнительное исследование влияния концентрации ионов Cu^{2+} на строение комплексов в системе $\text{CuCl}_2 - \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa} - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$. Была приготовлена серия из растворов с сохранением соотношения 1:3:4 для CuCl_2 (0.04-0.4M) - $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa}$ (0.12-1.2M) — NaOH (0.16-1.6M) — H_2O .

Для сравнения были использованы спектры водных растворов четырёхводного тетрагидрата калий- натрий тартрата (0.12-1.2M) с добавлением щелочи.

На полученных спектрах в области концентраций меди 0.01-0.4 наблюдается смещение полосы $\nu_{\text{as}}^{\text{CO}}$ в низкочастотную область. В насыщенном растворе смещение достигает величины 23см^{-1} , в отличие от раствора со свободном лигандом, где смещение составляет 5см^{-1} . Это позволяет предположить возможность формирования координационных связей тартрат аниона с ионом меди через гидроксильные группы. Для проверки этого предположения данные спектров НПВО представили, как зависимость оптической плотности и максимума интенсивности полосы ν_{as} от концентрации (рисунок 8).

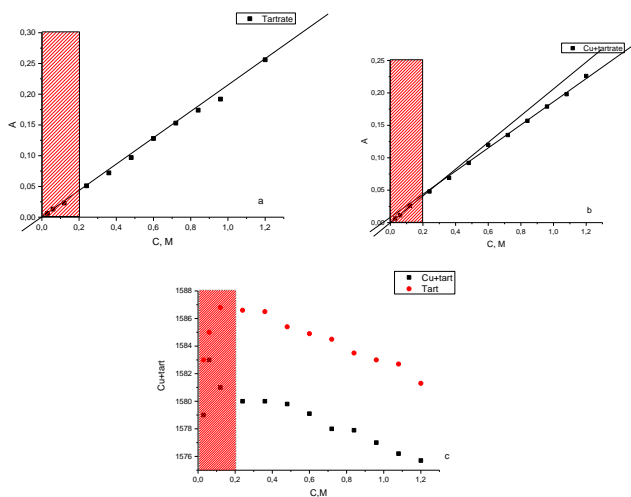


Рисунок 8. Зависимость интенсивности поглощения полосы $\nu_{\text{as}}^{\text{CO}}$ ($-\text{CO}_2$ -) на длине волны 1585 см-1 и 1100 см-1 в растворах без меди (а), с медью (б) от концентрации тартрата Na-K. Зависимость спектрального положения максимума полосы поглощения $\nu_{\text{as}}^{\text{CO}}$ ($-\text{CO}_2$ -) (с) от концентрации тартрата Na-K.

На рисунке 8 представлена зависимость интенсивности полосы поглощения от концентрации тартрат калия, натрия в присутствии (рисунок 8б) и без ионов меди (II) (рисунок 8а), заштрихованная область концентрации соответствует интервалу концентраций, при которых идет реакция ЛОМР. В растворах сравнения (без меди – рисунок 8а) отклонения от закона Ламберта-Бера отсутствуют. Однако при добавлении меди (рисунок 8б) видно, что область концентраций, где выполняется закон Л.Б., совпадает с областью оптимальных концентраций для ЛОМР. Превышение концентрации тартрата меди выше чем 0,2М влечет за собой отклонение от закона Л.Б. и отсутствие возможности получать токопроводящие осадки. Отсюда следует, что невыполнимость закона Л.Б. в области концентраций от 0.025 до 1.2М связана с усилением внешнемолекулярных взаимодействий медного комплекса. При этом взаимодействие происходит с участием карбонильных групп. Увеличение вязкости раствора, содержащего Cu^{2+} , с превращением его в гель при высоких концентрациях, наблюдаемое нами и подтверждаемое литературными данными, позволяет предположить существование процесса полимеризации в виннокислых растворах солей катионов переходных металлов. Из растворов, близких к нейтральным, полимерные формы удастся выделить и охарактеризовать рентгенографически [2D], однако выделить их из щелочных растворов затруднительно. Попытка выделить из щелочного раствора кристаллические формы медно-тартратного комплекса методом изотермического испарения привела к выделению кристаллов, идентифицированных рентгенографически как хлорид натрия и неидентифицируемой маслообразной массы. Как отмечалось в литературе,

получение вязких веществ указывает на явление полимеризации. Частота полосы ν_{as}^{CO} ($-CO_2-$) смещается от 1585cm^{-1} в разбавленных растворах до 1565cm^{-1} в концентрированных растворах (после изотермического испарения). Такое сильное низкочастотное смещение свидетельствует также о существенном связывании системы (полимеризации) через карбонильную группу медного комплекса.

Так же в тексте работы приведены дополнительные подтверждения результатов ИК, КР спектроскопии с помощью исследования спектров электронного поглощения системы $\text{Cu-C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa} - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$.

Исследование электронного поглощения в полосе, относящейся к d-d переходу ($2E_g-2T_2g$) медного комплекса дает следующие результаты: максимум поглощения в разбавленном растворе ($C_{\text{Cu}} = 0,01\text{M}$) находится при 676nm (коэффициент экстинкции $k=50$), что согласуется с литературными данными. С ростом концентрации Cu^{2+} от $0,04$ до $0,4\text{M/l}$ наблюдается смещение максимума в длинноволновую область от 676nm до 682nm и уменьшение коэффициента экстинкции от 50 до $41,7$. Смещение максимума полосы электронного поглощения и уменьшение E связано с ослаблением связей в координационном полиэдре меди, при октаэдрических искажениях его симметрии. Батохромный сдвиг полосы по мере увеличения концентрации с гипохромным эффектом не противоречат результатам ИК и КР спектроскопии той же системы.

Полученные спектральные данные, приводят к предположению о связывании молекул комплекса друг с другом при повышении концентрации через карбонильные группы (полимеризация), что ведет к наблюдаемым эффектам в полосе d-d переходов.

Подводя итог раздела 5.3 можно сказать:

- устойчивость комплексов меди с тартрат ионом в щелочной среде связана

с гидроксильными группами, обеспечивающими образование прочных хелатных циклов при определенном соотношении $\text{Cu}^{2+}(\text{1X}): \text{OH}(\text{2X})$;

- участие карбонильных групп при снижении pH ведет к ослаблению комплекса или образованию малорастворимых соединений;
- в щелочной среде недостаток тартрат ионов ($[\text{Cu}]: [\text{T}] < 1:2$) приводит к неустойчивости системы с точки зрения гетерогенных равновесий;
- отрицательно заряженный комплекс в щелочных растворах обладает способностью к полимеризации с участием карбонильных групп;
- реакция ЛОМР прекращается при полимеризации тартратных комплексов меди в области концентраций больше 0.06м/л;
- предположение о необходимости связывания атома меди с органической молекулой через гидроксильную группу для формирования токопроводящих осадков методом ЛОМР, нуждается в экспериментальной проверке путем исследования процессов формирования медного осадка в растворах, содержащих лиганды с различными функциональными группами.

Далее в разделе 5.4 приведены подробные исследования восстановительной способности лигандов при проведении реакции ЛОМР, выбран ряд комплексов меди, которые обладают различными координирующими функциональными группами. Использовали раствор состава: лиганд 0.06М, CuCl_2 0.01М, NaOH 0.1М.

В разделе приведены исследования полученных осадков. Результаты представлены в таблице 4.

Таблица 4. Анализ полученных осажденных структур.

| Лиганд | Количество осажденной меди в линейном участке структуры длиной 1 см, мкг (по данным ААС). | Ширина дорожки, мкм | Соппротивление на 1мм длины, Ом |
|--------|---|---------------------|---------------------------------|
| Сорбит | 56.50 | 165 | 4.5 |

| | | | |
|-------------------------|-------|-----|----|
| Эритрит | 29.16 | 130 | 16 |
| Тартрат калия натрия | 40.20 | 145 | 9 |
| Глицерин | 44.74 | 125 | 4 |
| Салициловая кислота | 28.69 | 250 | - |
| Лимонная кислота | 33.98 | 150 | - |
| Этиленгликоль | 12.80 | 70 | - |
| Щавелевая кислота | 0.46 | 100 | - |
| ЭДТА | 0 | 100 | - |
| Пиридин | 11.03 | 100 | - |
| Моноэтаноламин | 11.12 | 215 | - |
| Триэтаноламин | 9.85 | 100 | - |
| Этилендиамин | 8.41 | 130 | - |
| Триэтиламин | - | | |

Сопоставляя результаты исследований структуры осадков методом электронной микроскопии и результаты атомно-адсорбционной спектроскопии осадка (ААС) можно выявить следующую закономерность: количество меди в структурах, осажденных из комплексов меди с кислородосодержащими лигандами, заметно больше чем у азотосодержащих

комплексов меди. Все структуры, полученные с азот-координированными лигандами, не проводят электрический ток. В то же время, для кислород-координированных лигандов можно выделить группу лигандов, которая приводит к формированию наиболее монолитных медных структур: это тартрат, сорбит, эритрит, глицерин. Данные лиганды образуют в щелочных средах связь с медью через гидроксильную группу, остальные же лиганды координируются через другие функциональные группы (напр. карбонильную, азотистую группу).

В работе описано, что эффективными восстановителями в реакции LCLD являются слабые восстановители полиолы с высоким восстановительным потенциалом. В силу последних результатов, изложенных в разделе, можно рассмотреть влияние полиолов как более слабых комплексообразующих веществ.

В пункте 5.5 исследования проведены для серии растворов, содержащих Cu тартрат 0,01M восстановитель - полиол 0,075M NaOH 0,05M. Синтезированные медные осадки были получены с использованием 6 различных спиртов: формальдегид (в гидратированной форме), этанол, 1,2-пропиленгликоль, глицерин, ксилит и сорбит. Результаты измерения сопротивления на переменном токе представлены в таблице 5.

Таблица 5. Измерение активной составляющей электрического сопротивления медных структур, синтезированных методом ЛОМР с использованием полиолов в качестве восстановителя.

| Восстановитель | Электрическое сопротивление линейного участка медной структуры длиной 1 см, Ом |
|-----------------------|---|
| Формалин | 1800 |
| Этанол | не проводит |
| 1,2-пропиленгликоль | 8,3 |

| | |
|----------|-----|
| Глицерин | 4 |
| Ксилит | 1.2 |
| Сорбит | 4 |

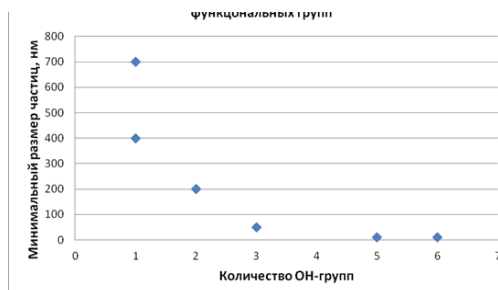


Рисунок 9. Зависимость минимального размера частиц медного осадка от количества функциональных групп спиртов

Сопоставляя результаты исследований структуры осадков методом электронной микроскопии (рисунок 9) и их электрические свойства (таблица 5), полученные методом измерения электропроводности на переменном и постоянном токе, можно выявить следующую закономерность: структура осадка, т.е. геометрия и дисперсность микрокристаллов меди, формирующих осадок, зависит от химических свойств применяемого восстановителя. В случае формальдегида это осадок сформированный крупными кубическими кристаллами (размером до 1 мкм), которые образуют пористые структуры вследствие того, что соприкасаются друг с другом преимущественно гранями и ребрами. Это приводит к появлению высокого вклада контактных явлений в общую проводимость осадка. Высокая пористость может также способствовать развитию процессов адсорбции, окисления и т.д. в процессе хранения осажденной медной дорожки в условиях комнатной температуры и влажности, что приводит к нестабильности величины электрического сопротивления от времени.

Для дальнейших исследований электрохимических свойств медных осадков, сформированных методом лазерно-индуцированного осаждения, в пункте 5.6 были выбраны циклическая вольтамперометрия и импедансная спектроскопия.

Измерения сенсорной активности медных осадков, синтезированных методом ЛОМР, показали, что зависимость Фарадеевского тока при потенциале разложения H_2O_2 от концентрации пероксида водорода в растворе даёт линейную зависимость, изображённую на рисунке 10. Эта зависимость показывает взаимосвязь величины эффективной площади поверхности и сенсорных свойств, и на основе проведенных измерений можно построить диаграмму, описывающую зависимость между количеством гидроксильных групп в молекуле полиола и сенсорными свойствами МПО (рисунок 11).

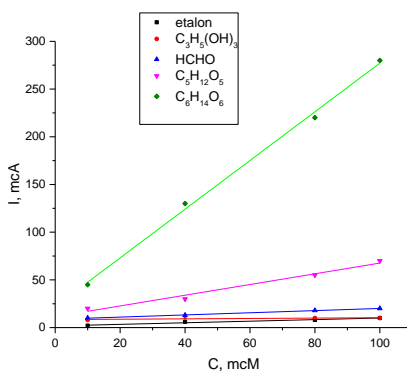


Рисунок 10. Зависимость аналитического сигнала (Фарадеевского тока) от концентрации H_2O_2 для МПО полученных с помощью ряда восстановителей.

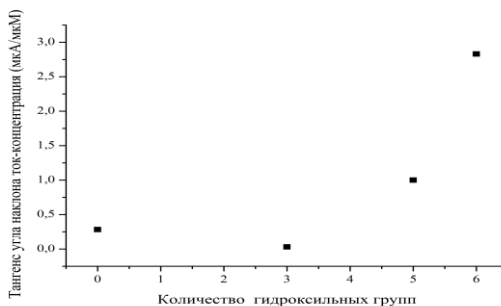


Рисунок 11. Зависимость чувствительности медного сенсора от количества гидроксильных групп у восстановителя.

По результатам электрохимических исследований можно заключить, что синтезированные пористые медные осадки обладают развитой эффективной поверхностью, которая более чем в 30 раз выше, чем у монолитного медного электрода с равной геометрической площадью.

Полученные ПМО обладают линейной зависимостью ток-концентрация в интервале 10-100 мкМ/л для пероксида водорода.

Исследования показывают, что применение восстановителей, содержащих гидроксильные группы, позволяет управлять дисперсностью и истинной поверхностью осадка, которые, в свою очередь, определяют объемную электропроводность и величину фарадеевского тока при электрохимических процессах в жидкофазных ячейках.

Причем проводимость и отклик в электрохимической ячейке растут симбатно с числом гидроксильных групп в молекуле восстановителя.

В пункте 5.7 приводятся исследования температурной зависимости электрического сопротивления медных осадков, сформированных методом лазерно-индуцированного осаждения на поверхности стеклокерамики. Осадки, синтезированные с использованием раствора Cu (0,01M) тартрат (0,03M)

сорбит (0,075M) NaOH (0,05M), представляют наибольший интерес, так как сформированы мелкодисперсными частицами, достигающими наноразмерных величин, а также имеют один из лучших показателей электропроводимости.

В работе приведены результаты измерения сопротивления на переменном токе, измерения сопротивления на постоянном токе в зависимости от температуры, 3-D модель медного осадка, а также фотография, сделанная с помощью оптического микроскопа. Данные измерения позволяют рассчитать удельное сопротивление синтезированного медного осадка.

Расчет удельной электропроводности медного осадка, сформированного методом лазерно-индуцированного осаждения дает величину около $6 \cdot 10^{-8}$ (ом*м), что примерно в 3 раза ниже удельной электропроводности монокристаллической меди.

Возможное наличие проводимости по оксидам меди опровергается температурной зависимостью электрического сопротивления, поскольку оксиды являются полупроводниками, а в зависимостях наблюдается линейное возрастание сопротивления от температуры.

В главе 4 представлены некоторые обобщения и возможный механизм наблюдаемых закономерностей, который можно пытаться объяснить на основе простейшей модели, учитывающей приближенные термодинамические и статистические представления о взаимодействиях на границе «раствор-подложка».

Основные результаты и выводы

1. Формирование проводящих сенсорно-активных медных осадков лазерным методом происходит в растворах, содержащих ОН-координирующие лиганды. Координация через иные функциональные группы, в т.ч. карбонильные, аминогруппы и др. не приводит к формированию проводящих структур.

2. Увеличение числа функциональных ОН-групп в составе лиганда способствует увеличению электропроводности осадка, повышению его дисперсности и формированию высокоразвитой поверхности, более чем на 1,5 порядка превышающей удельную поверхность монолитного медного проводника.

3. Концентрационные области формирования проводящего медного осадка, синтезированного методом ЛОМР, ограничены: с одной стороны - недостаточной концентрацией ионов меди, с другой - переходом к полимерным структурам, образующимся с участием карбонильных групп. рН области формирования проводящего медного осадка определяются областью существования комплексов в растворе со структурой $\text{CuT}_2(\text{OH})_2^{4-}$, в которой ион меди координирован двумя ОН группами.

4. Определены границы концентрационной области формирования проводящего медного осадка, синтезированного методом ЛОМР. Они находятся в пределах 0.001 – 0.05 М медной соли, прочие компоненты раствора содержатся в кратных количествах в соответствии со стехиометрией образующегося комплекса.

5. Определены границы рН области формирования проводящего медного осадка, синтезированного методом ЛОМР. Они находятся в пределах рН от 6 до 13 и совпадают с областью существования комплекса $\text{CuT}_2(\text{OH})_2^{4-}$.

6. Показано, что оптимальным восстановителем для реакции синтеза проводящих медных осадков методом ЛОМР является сорбит, имеющий в составе молекулы 6 гидроксильных групп.

7. Проводящие медные осадки, синтезированные методом лазерно-индуцированного осаждения из водных растворов, содержащих полиолы, обладают развитой эффективной поверхностью, которая более чем в 30 раз выше, чем у монолитного медного электрода с равной геометрической

площадь. Полученные ПМО обладают линейной зависимостью ток-концентрация в интервале 10-100 мкм/л для пероксида водорода. Наилучшие сенсорные характеристики присущи структурам, синтезированным методом ЛОМР из сорбитсодержащих растворов.

Список цитируемой литературы

K.Kordas, J.Bekesi, R.Vajtai, L.Nanai, S.Leppavuori, A.Uusimaki, K.Bali, T.F.George, G.Galbacs, F.Ignacz, P.Moilanen. Appl. Surf. Sci., 172, 178 (2001)

Wei Liu, Hongxiu Zhang, Bin Yang, Zhongjian Li, Lecheng Lei, Xingwang Zhang A non-enzymatic hydrogen peroxide sensor based on vertical NiO nanosheets supported on the graphite sheet. Journal of Electroanalytical Chemistry Volume 749, 15 July 2015, Pages 62–67

Hyun-Kon Song, Yong-Ho Jung, Kun-Hong Lee, Le H. Dao Electrochemical impedance spectroscopy of porous electrodes: the effect of pore size distribution, Electrochimica Acta 44 (1999) 3513-3519.

Список опубликованных работ

1. V. A. Kochemirovsky, L. S. Logunov, S. V. Safonov, I. I. Tumkin, Yu. S. Tver'yanovich, L. G. Menchikov. Sorbitol as an efficient reducing agent for laser-induced copper deposition. //Applied Surface Science, 2012, 259, 55-58.
2. V.A. Kochemirovsky, L.G. Menchikov, I.I. Tumkin, L.S. Logunov, S.V. Safonov. Laser-induced chemical liquid phase deposition of copper from aqueous solutions without reducing agents. // Quantum Electronics, 2012, 42, No 8, 693-695.
3. V.A. Kochemirovsky, E.M. Khairullina, S.V. Safonov, L.S. Logunov, I. I. Tumkin, L.G. Menchikov. The influence of non-ionic surfactants on laser-induced copper deposition. // Applied Surface Science, 2013, 280, 494–499.

4. V. A. Kochemirovsky, S. V. Safonov, M. K. Strukov, I. I. Tumkin, L. S. Logunov, and L. G. Menchikov. Glycerol as a Ligand for the Laser-Induced Liquid Phase Deposition of Copper. // *Glass Physics and Chemistry*, 2013, 39, No. 4, pp. 403–408.
5. V. A. Kochemirovsky, E. M. Khairullina, S. V. Safonov, L. S. Logunov, I. I. Tumkin, L. G. Menchikov. Influence of surfactants on laser-induced copper deposition from solution. // *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, 2013, 62 (7), pp. 1570-1578.
6. V.A. Kochemirovsky, S.A.Fateev, L.S. Logunov, I. I. Tumkin, S.V. Safonov. Laser-Induced Copper Deposition with Weak Reducing Agents. // *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9 (2014) pp. 644 – 658.
7. Ilya I. Tumkin, Vladimir A. Kochemirovsky, Mikhail D. Bal'makov, Sergey V. Safonov, Elvira S. Zhigley, Lev S. Logunov, Ekaterina V. Shishkova. "Laser-induced deposition of nanostructured copper microwires on surfaces of composite materials." // *Surface and Coatings Technology*, 264 (2014), 187-192.
8. Lozhkina O.A., Panov M.S., Logunov L.S., Tumkin I.I., Gordeychuk D.I., Kochemirovsky V.A., "Aluminum Chloride Reveals the Catalytic Activity Towards Laser-Induced Deposition of Copper From Water-Based Solutions" // *Int. J. Electrochem. Sci.*, 10:8 (2015), 6084–6091
9. Kochemirovsky V.V., Logunov L.S., Zhigley E.S., Baranauskaite V., "Thermoinduced Laser-Assisted Deposition of Molybdenum From Aqueous Solutions" // *Spie-Int Soc Optical Engineering*, 2015, 954326,
10. VA Kochemirovsky, SA Fateev, LS Logunov, II Tumkin, SV Safonov, "Laser-induced copper deposition with weak reducing agents" // *Fundamentals of Laser Assisted Micro- and Nanotechnologies 2013*, 90650G-90650G-9SV
11. Safonov, SA Fateev, LS Logunov, EM Khairullina, V Kochemirovsky "Laser-induced copper deposition from solution: removing the thermodynamic restrictions" *Advanced Materials Research* 893, (2015) 45-51
12. Патент РФ (изобретение) RU2466515 C1 «Способ лазерного осаждения меди на поверхность диэлектрика», Авторы Кочемировский Владимир Алексеевич (RU),

Логунов Лев Сергеевич (RU), Менчиков Леонид Геннадьевич (RU), Сафонов Сергей Владимирович (RU), Тумкин Илья Игоревич (RU). Опубликовано: 10.11.2012 Бюл. 31.

13. Патент РФ (изобретение) RU2468548 С1 «Способ лазерного осаждения меди из раствора электролита на поверхность диэлектрика», Авторы Кочемировский Владимир Алексеевич (RU), Логунов Лев Сергеевич (RU), Менчиков Леонид Геннадьевич (RU), Сафонов Сергей Владимирович (RU), Тумкин Илья Игоревич (RU). Опубликовано: 27.11.2012 Бюл. 33.
14. Патент РФ (изобретение) RU2474095 С1 «Способ лазерного осаждения меди на поверхность диэлектрика», Авторы Кочемировский Владимир Алексеевич (RU), Логунов Лев Сергеевич (RU), Менчиков Леонид Геннадьевич (RU), Сафонов Сергей Владимирович (RU), Стукалов Александр Юрьевич (RU), Тумкин Илья Игоревич (RU). Опубликовано: 27.01.2013 Бюл. 3.
15. Патент РФ (изобретение) RU2492599 С1 «Способ лазерного осаждения меди из раствора электролита на поверхность диэлектрика», Авторы Кочемировский Владимир Алексеевич (RU), Логунов Лев Сергеевич (RU), Менчиков Леонид Геннадьевич (RU), Сафонов Сергей Владимирович (RU), Тумкин Илья Игоревич (RU). Опубликовано: 10.09.2013 Бюл. 25.