ISSN 2686-9535

Том 514

Январь - Февраль 2024

ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК.

ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ

НАУКА

1727

СОДЕРЖАНИЕ

Том 514, 2024

ХИМИЯ

Легированные наночастицы кремния. Обзор
С. С. Бубенов, С. Г. Дорофеев 3

Синтез полифункциональных О-содержащих соединений с ацетальным фрагментом низкотемпературным озонолизом 1,3-диоксепинов
Э. Р. Беляева, Ю. Г. Борисова, Г. З. Раскильдина, Р. М. Султанова, С. С. Злотский 27

Синтез новых композиционных сорбентов на основе фосфатов титана, кальция и магния
Н. В. Мудрук, М. В. Маслова, А. И. Николаев 32

Оценка токсичности ионных жидкостей как растворителей в реакции С–С-сочетания
А. Э. Колесников, К. С. Егорова 41

Влияние микроструктуры поверхности на коррозионную устойчивость и магнитные свойства аморфного сплава на основе кобальта Co-Si-Fe-Cr-Al
И. И. Кузнецова, О. К. Лебедева, Д. Ю. Культин, Н. С. Перов, Л. М. Кустов 50

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Антифрикционные композиты на основе двухкомпонентного модифицированного фенолформальдегидного связующего
М. О. Панова, Д. И. Буяев, В. В. Шапошникова 59

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Прогнозирование механических свойств высокоэнтропийного карбида $(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})C$ с применением потенциала машинного обучения
Н. С. Пикалова, И. А. Балякин, А. А. Юрьев, А. А. Ремпель 65

Влияние природы растворителя на биологическую активность золотосодержащих систем
А. А. Воронова, А. В. Наумкин, А. Ю. Переяславцев, Ц. Бацалова, Б. Джамбазов, А. Ю. Васильков 72

CONTENTS

Volume 514, 2024

CHEMISTRY

Doped Silicon Nanoparticles. A Review
S. S. Bubenov, S. G. Dorofeev 3

Synthesis of Polyfunctional O-Containing 1,3-Dioxepines Connected with an Acetal Fragment by Low-Temperature Ozonolysis
E. R. Belyaeva, Yu. G. Borisova, G. Z. Raskildina, R. M. Sultanova, S. S. Zlotsky 27

Synthesis of Novel Composite Sorbents Based on Titanium, Calcium and Magnesium Phosphates
N. V. Mudruk, M. V. Maslova, A. I. Nikolaev 32

Evaluation of Toxicity of Ionic Liquids as Solvents in C–C Cross-Coupling Reaction
A. E. Kolesnikov, K. S. Egorova 41

Effect of Surface Microstructure for Corrosion Resistance and Magnetic Properties of an Amorphous Cobalt-Based Co-Si-Fe-Cr-Al Alloy
I. I. Kuznetsova, O. K. Lebedeva, D. Yu. Kultin, N. S. Perov, L. M. Kustov 50

CHEMICAL TECHNOLOGY

Antifrictional Composites Based on a Two-Component Modified Phenol-Formaldehyde Binder
M. O. Panova, D. I. Buyaev, V. V. Shaposhnikova 59

PHYSICAL CHEMISTRY

High-Entropy Carbide $(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})C$ Mechanical Properties Prediction with the Use of Machine Learning Potential
N. S. Pikalova, I. A. Balyakin, A. A. Yuryev, A. A. Rempel 65

Effect of the Solvent Nature on the Biological Activity of Gold-Containing Systems
A. A. Voronova, A. V. Naumkin, A. Yu. Pereyaslavtsev, T. Batsalova, B. Dzhambazov, A. Yu. Vasil'kov 72

ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ, 2024, том 514, с. 3–26

ХИМИЯ

УДК 546.28-121;546.281;546.282.3;54-114;54-182

ЛЕГИРОВАННЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ КРЕМНИЯ. ОБЗОР

© 2024 г. С. С. Бубенов[1,*], С. Г. Дорофеев[1]

Поступило 24.05.2023 г.
После доработки 08.08.2023 г.
Принято к публикации 16.08.2023 г.

Легированные наночастицы кремния сочетают в себе доступность и биосовместимость материала с широким разнообразием функциональных свойств. В обзоре рассмотрены способы получения легированных наночастиц кремния, основными из которых являются химическое осаждение из газовой фазы, отжиг нестехиометрических соединений кремния, диффузионное легирование. Собраны данные о достигнутых содержаниях примесей; для важного частного случая фосфора показано, что избыточная относительно растворимости в кремниевых кристаллах примесь не проявляет электрической активности. Приведены закономерности в распределении примесей внутри наночастиц, исследованные в последнее десятилетие с помощью информативных методов атомно-зондовой томографии и твердотельного ЯМР. Рассмотрены перспективные оптические и электрофизические свойства легированных наночастиц кремния, на примере локализованного плазмонного резонанса показана существенная роль положения примесей в дизайне материала с искомыми свойствами.

Ключевые слова: наночастицы кремния, нанокристаллы кремния, квантовые точки, легирование наночастиц, локализованный плазмонный резонанс, неорганические люминофоры

DOI: 10.31857/S2686953524010011

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение 3
2. Получение легированных наночастиц кремния 4
2.1. Химическое осаждение из газовой фазы . . . 4
2.2. Диспропорционирование соединений кремния при термическом отжиге 7
2.3. Диффузионное легирование, абляция, коллоидный синтез 11
3. Свойства легированных наночастиц кремния 14
3.1. Оптическое поглощение в УФ-видимой области 14
3.2. Оптическое поглощение в ИК-области, локализованный плазмонный резонанс 15
3.3. Фотолюминесценция 17
3.4. Электрический транспорт в легированных наночастицах кремния 19
4. Заключение 21
5. Список литературы 22

1. ВВЕДЕНИЕ

Кремний, как известно, не был материалом первого транзистора, но в дальнейшем он занял господствующую роль в микроэлектронике благодаря подходящему значению ширины запрещенной зоны и возможности глубокой очистки этого элементарного полупроводника, а способность образовывать прочную пленку пассивирующего оксида на поверхности укрепила эту его позицию. Сейчас, более чем полвека спустя, высокотехнологичные устройства настолько распространены, а процессы их производства настолько масштабированы, что все больше внимания приходится уделять доступности элементов, входящих в их состав (в качестве примера можно привести опасения относительно мировых запасов индия [1] и легкодоступного лития [2]). Повсеместная распространенность кремния, развитая кремниевая промышленность, долгие годы научных и технологических изысканий в настоящее время образуют прочный фундамент неиссякающего интереса исследователей к новым кремниевым материалам.

Нанотекстурирование способно придать кремнию новые функциональные свойства. Так, открытие Кэнхэмом (Canham) красной фотолюминесцении пористого кремния в 1990 г. [3] спровоцировало всплеск интереса к давно известному материалу. Для ряда других возможных применений наноразмерность кремниевых кристаллитов исследуется с целью купировать недостатки объемного материала. К примеру, известно, что сильнолегированный кремний обладает

[1] *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991 Москва, Россия*
[*] *E-mail: s.bubenov@gmail.com*

высокими значениями фактора термоэлектрической мощности (около 5 мВ $мК^{-2}$), однако высокое значение теплопроводности понижает термоэлектрическую добротность ZT до неконкурентоспособного значения в 0.01 [4]. Переход к композитам с наночастицами производят с целью затруднить транспорт фононов за счет межзеренных границ, электропроводность при этом понижается не столь существенно.

Перспективность использования кремния в качестве материала анода в составе литий-ионных батарей основывается на высочайшем теоретическом значении удельной емкости в 3600 мА ч $г^{-1}$. Существенную трудность представляет четырехкратное увеличение объема с нарушением механической целостности электрода, сопутствующее конверсионному переходу в $Li_{15}Si_4$. В то же время в нанокремнии за счет его пористой структуры расширение отдельных частиц не приводит к столь радикальному изменению геометрических размеров всего электрода в целом [5, 6].

Появление настоящего обзора мотивировано обнаружением новых функциональных свойств у легированных наночастиц кремния (**нч-Si**) в прошедшее десятилетие. В 2013 г. для сильнолегированных фосфором нч-Si продемонстрировано существование локализованного плазмонного резонанса (**ЛПР**) в ближней ИК-области [7], что открыло возможности для их использования в фотонике и плазмонике. В 2019 г. совместным легированием нч-Si бором и фосфором удалось расширить спектральный диапазон фотолюминесценции (**ФЛ**) частиц в инфракрасную область вплоть до 1450 нм, что повысило привлекательность материала для использования в качестве биомаркеров или для усиления сигнала в волоконно-оптических линиях связи [8].

В столь динамично развивающейся области знания нам нередко приходилось встречать сообщения, находящиеся в прямом противоречии друг с другом, что обусловило критический подход к обзору и тщательный отбор упоминаемых публикаций. Обзор ограничивается только нч-Si – “нульмерными” объектами, наноразмерными по всем трем пространственным координатам; будут рассмотрены как свободные наночастицы, так и композиты из нч-Si, включенных в изолятор. При отборе материала предпочтение сделано в пользу статей, где изменение функциональных свойств можно однозначно связать с проникновением примесей в наночастицы, или где это проникновение было непосредственно показано с помощью элементного анализа.

Наночастицы полупроводника термодинамически нестабильны, поэтому дефекты в них носят неравновесный характер. Таким образом, способ получения легированных наночастиц будет оказывать существенное влияние на состояние поверхности или интерфейса, распределение примесей, и, в конечном счете, на проявляемые функциональные свойства. Как следствие, мы предполагаем разумным вначале рассмотреть подходы к изготовлению легированных нч-Si и через связь с ними рассмотреть строение, свойства и возможные практическое применение получаемых объектов.

И прежде чем перейти к изложению согласно этому плану, сделаем следующее замечание: легирование наночастиц подразумевает необычно высокие содержания примесей (**СП**) по сравнению с массивными кристаллами и микрокристаллами полупроводника. Если вся частица состоит из тысяч атомов кремния, то даже один атом примеси будет соответствовать СП в сотые доли процента, что находится в вырожденной области для легированного объемного материала. Когда СП в наночастицах доходит до десятков процентов, корректнее говорить об образовании твердых растворов, однако и для таких материалов можно встретить наименования “легированные” или “сверхлегированные” [9]. Зачастую, бóльшая часть примеси в таком случае находится на поверхности частиц и оказывается электрически неактивна, поэтому об уровне легирования (**УЛ**) корректно говорить лишь в отношении той части примеси, которая придает наночастицам полезные свойства.

2. ПОЛУЧЕНИЕ ЛЕГИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ КРЕМНИЯ

2.1. Химическое осаждение из газовой фазы

Одним из наиболее распространенных способов получения легированных нч-Si является химическое осаждение из газовой фазы (**ХОГФ**). В абсолютном большинстве публикаций используется реакция пиролиза силана. Так, пиролиз на нити накаливания приводит к достаточно крупным (20–38 нм) частицам в форме октаэдров или усеченных октаэдров [10]. Однако же получения более чистого продукта диссоциации силана достигают не контактом с горячей поверхностью, а с помощью плазменного разряда, инициро-

ванного поглощением микроволнового излучения (плазменно-химическое осаждение из газовой фазы) [11], или за счет поглощения силаном интенсивного лазерного излучения с подходящей длиной волны (лазерно-индуцированное ХОГФ) [12, 13]. Эти пиролитические методики приводят к весьма похожим результатам – получаемый ансамбль приближенно сферических частиц, по данным масс-спектрометрии, обладает весьма широким логарифмически нормальным распределением по размерам с полной шириной на половине высоты в 30–60% [11, 12]. Средним размером получаемых частиц можно управлять, изменяя общее давление в реакторе, концентрацию силана в смеси SiH_4/Ar, подводимую мощность; на состав поверхности можно повлиять дополнительным введением H_2 в газовую смесь [8, 14]. Получаемые гидрогенизированные частицы содержат приповерхностный слой аморфного кремния вокруг кристаллического ядра. Это объясняется тем, что нуклеация и рост частиц происходят при быстром (порядка нескольких миллисекунд [15]) нагреве за счет случайно протекающих поверхностных реакций в условиях затрудненного теплообмена в газовой фазе. Флуктуации температуры сильнее проявляются у более мелких частиц из-за большей удельной площади поверхности. К тому же с уменьшением размера наночастиц существенно уменьшается их температура плавления (для нч-Si размером 4 нм она составляет всего 500°C [16]). Вследствие этих двух факторов для малых частиц достигаемые температуры оказываются достаточными для кристаллизации, в отличие от более крупных частиц, образующихся в результате роста [7]. Легирование происходит в процессе синтеза частиц за счет подмешивания в газовую смесь газа-прекурсора примеси, причем эта добавка не вызывает заметного изменения размера образующихся частиц [9, 17].

Синтетический метод можно охарактеризовать через доступное СП, который в случае наночастиц кремния определяют как:

$$\text{СП} = \frac{N_{\text{примесь}}}{N_{\text{примесь}} + N_{\text{Si}}}, \quad (1)$$

где $N_{\text{примесь}}$ и N_{Si} – это количества вещества примеси и кремния соответственно. Для примеси фосфора в качестве прекурсора в методиках ХОГФ удобно использовать фосфин. Полученные СП составляли от 2 до 18 ат. %, причем частицы сохраняли кристаллическую решетку кремния, по данным электронной [9] и рентгеновской дифракции [7, 18], примесей фосфидов кремния также не наблюдалось. Эффективность захвата примеси фосфора при относительно низком содержании фосфина в реакционной смеси (до 1 : 30 по отношению к силану) составляет около 100% [14, 15], однако исследованный диапазон соотношений количеств силана и фосфина простирается вплоть до эквимолярной смеси. При высоких содержаниях фосфина (1 : 20 и более по объему относительно силана) в наночастицы включается по разным данным только 20–60% всего фосфора [7, 15, 18].

Исследование спектров ЭПР легированных фосфором нч-Si в диапазоне СП до 1% и диапазоне среднего размера частиц от 4.3 до 30 нм показало, что фосфор присутствует в кристаллической решетке в качестве примеси замещения. В целом спектры для наночастиц аналогичны спектрам для монокристаллического кремния, сильнолегированного фосфором [19]. Элементное картирование методом сканирующей просвечивающей электронной микроскопии в темном поле с большим углом (HAADF-STEM) также подтверждает успешное легирование, поскольку положение фосфора повторяет положение кремния [18].

Несмотря на столь внушительную долю включенного фосфора, превышающую предел растворимости фосфора в объемном материале в десятки раз (~0.5 ат. % при 1200°C [20, стр. 763]), его электрическая активность оказывается невысока. Лишь 2–5% всех атомов фосфора являются источниками свободных носителей, по данным спектроскопии ЭПР [14]; моделирование локализованного плазмонного резонанса в сверхлегированных наночастицах приводит к доле активной примеси в 1% [9].

Для объяснения этого эффекта привлекают приповерхностную сегрегацию фосфора, наблюдаемую в нч-Si, полученных методом ХОГФ. Действительно, окисление легированных фосфором наночастиц кислородом воздуха с последующим стравливанием естественного окисла приводит к падению относительного содержания фосфора на 60–90% по результатам химического анализа методами масс-спектрометрии вторичных ионов (**МСВИ**) [14] и атомно-эмисионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (**АЭС-ИСП**) [15] для слаболегированных частиц, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (**РФЭС**) [18] и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии [7] – для

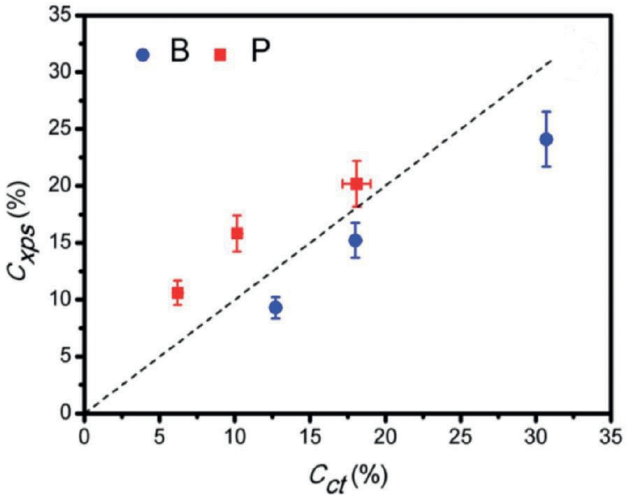

Рис. 1. Сравнение содержаний примесей (ат. %) бора и фосфора, определенных химическим титрованием (c_{ct}) и из спектров РФЭС (c_{xps}); пунктирная линия соответствует совпадению определяемых значений. Публикуется с разрешения правообладателя [18]. Copyright © 2015 John Wiley and Sons.

сверхлегированных. В последнем случае часть фосфора оказывается утрачена даже при хранении в инертной атмосфере, что свидетельствует об очень слабой связи или о физической сорбции части примеси [7]. Расчет содержания фосфора в нч-Si, по данным РФЭС, приводит к завышенным значениям (рис. 1), что закономерно, учитывая то, что в этом методе анализа исследуется поверхность и приповерхностные слои глубиной до ~3 нм [18]. Все вышеперечисленное свидетельствует о том, что большая часть фосфора сконцентрирована в приповерхностном слое кремния. Поскольку примесь в таком виде не придает полезные свойства нч-Si, а лишь понижает устойчивость к окислению, от поверхностного фосфора целесообразно избавляться с помощью травления. В то же время с точки зрения функциональных свойств есть прямая корреляция между высокими СП непосредственно после синтеза и концентрацией носителей заряда – УЛ.

В качестве альтернативных исходных соединений для плазмохимического синтеза легированных фосфором нч-Si были предложены тетрахлорсилан, водород и $P(OCH_3)_3$ [21]. Поверхность частиц при этом оказывается терминирована связями Si–H, Si–Cl, а также группами Si–O–Si вследствие взаимодействия с материалом реактора. Сведения о СП в данном случае отсутствуют, однако успешность легирования на качественном уровне подтверждается данными РФЭС, электрическая активность примеси констатируется на основе спектров ЭПР [21]. Использование органического прекурсора фосфора вызывает закономерные опасения о загрязнении продукта углеродом. На спектрах комбинационного рассеяния образцов не обнаружено колебаний, связанных с наличием углерода, но исключить возможность загрязнения только на этом основании невозможно.

В случае примеси бора наиболее исследованным прекурсором примеси является диборан. Исследованы образцы с содержанием примеси бора от 0.4 до 60 ат. % (данные АЭС-ИСП): тетраэдрическая “алмазная” структура сохраняется только при содержании примеси не более 42 ат. % [13, 22, 23]. Высокие СП отвечают образованию твердых растворов, при этом так же, как и в случае фосфора, концентрация носителей заряда коррелирует с СП. Эффективность, с которой примесь бора захватывается в частицы из газовой фазы, может составлять от 10 до 70% [14, 15, 18]. Такое различие может быть связано как со средним размером получаемых частиц, так и с нюансами плазмохимического процесса.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры сверхлегированных частиц (СП равно 7%) позволяют установить присутствие атомов бора, координированных как четырьмя, так и тремя атомами кремния [17], из чего сделан вывод о наличии примеси бора на поверхности частиц или в приповерхностном слое. В противоположность фосфору, содержание бора в нч-Si, рассчитанное на основании данных РФЭС, оказывается заниженным (рис. 1) [10, 18]. По данным элементного анализа, масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (**МС-ИСП**), МСВИ и РФЭС доля бора в частицах после окисления воздухом и травления плавиковой кислотой либо возрастает, либо не меняется [14, 15, 18], что свидетельствует о том, что поверхностной сегрегации бора не происходит. Помимо обнаруженных поверхностных и приповерхностных положений, примесь представлена и в глубине кремниевых ядер, где ее концентрация может быть даже выше. Электрическая активность бора в нч-Si, согласно моделированию ЛПР, также выше – до 5.2% [9]. Элементное картирование подтверждает, что в образце бор ассоциирован с кремнием [18].

В случае бора также имели место исследования альтернативных прекурсоров примеси: BF_3 и $B(CH_3)_3$. Сравнение этих двух исходных веществ позволило сделать однозначный выбор в пользу трифторида, использование триметилборана

приводит к существенно меньшей кристалличности и к загрязнению продукта углеродом [24].

Данные РФЭС частично окисленных нч-Si свидетельствуют о том, что в случае сверхлегированных частиц большее содержание прекурсора примеси в газовой смеси способствует лучшему проникновению примеси вглубь наночастиц, по крайней мере для условий синтеза, описанных в источнике [18]. В случае фосфора это приводит к некоторому выравниванию радиального распределения, в случае бора – усугубляет различия между поверхностью и более глубинными слоями частицы.

Совместное легирование бором и фосфором нч-Si диаметром от 2.9 до 7.3 нм также было реализовано методом ХОГФ и охарактеризовано качественно с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. В данном случае внедрение примеси дополнительно подтверждается коллоидной растворимостью в донорных растворителях, характерной для присутствия атомов бора на поверхности. Моделирование люминесцентных свойств, по результатам полуэмпирических расчетов [25] при условии отсутствия ЛПР, позволяет оценить среднее число атомов бора в наночастицах в 5–10, а фосфора – в 5–20, что в пересчете на УЛ составляет около 0.3 и 0.5 ат. % соответственно. При этом заложенные количества бора и фосфора в реакторе в данном случае составляли 4 и 13 ат. % относительно кремния соответственно [8].

Во всех отношениях необыкновенный результат был получен при плазмохимическом пиролизе силана вместе с 2,2,5,5-тетраметилгептандионатом эрбия. За счет столь значительного Z-контраста между примесью и матрицей в просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (**ПЭМ ВР**) оказалось возможным наблюдать отдельные атомы эрбия внутри нанокристаллов кремния. По данным РФЭС легированные эрбием нч-Si устойчивей к окислению кислородом воздуха – образующийся слой оксида на поверхности тоньше и содержит меньше кислорода. Достигнуты УЛ до 1 ат. %, что на два порядка превышает растворимость эрбия в объемном кремнии. Радиальное распределение примеси было исследовано с помощью жидкостного травления плавиковой кислотой: эрбий концентрируется в приповерхностных слоях наночастиц [26].

При формировании наночастиц в плазмохимическом синтезе ионы и радикалы примеси обладают высоким химическим потенциалом, который приводит к необратимому захвату примесей растущими частицами [16]. Вследствие этого удается вводить примеси до содержаний в десятки ат. %, а также легировать добавками, обладающими низким сродством к кремниевой матрице, такими как *f*-элементы.

К недостаткам ХОГФ, как метода получения легированных нч-Si, можно отнести однообразие доступного профиля примеси по глубине, низкую долю электрически активной примеси, а также рост двойникования в нанокристаллах по мере увеличения СП [7, 18]. Двойниковые границы могут рассеивать носители заряда, что понижает частоту максимума ЛПР и вызывает уширение его полосы [7, 9].

2.2. Диспропорционирование соединений кремния при термическом отжиге

В противоположность методу ХОГФ, при котором синтез частиц происходит за несколько миллисекунд, рассмотрим другой распространенный способ – отжиг пересыщенных твердых растворов кремния в различных диэлектрических средах (стеклообразных или керамических материалах) или соединений, в которых средняя степень окисления кремния меньше +4, – это нестехиометрическое (богатое кремнием) боросиликатное стекло (**БСС**), фосфоросиликатное стекло (**ФСС**), борофосфорное силикатное стекло (**БФСС**), продукты смешения гидридсилсесквиоксана $(HSiO_{1.5})_n$ с борной и/или фосфорной кислотами [27, 28]; SiO, соосажденный в вакууме вместе с элементарным фосфором [29, 30]; а также нестехиометрические нитрид, оксинитрид или карбид кремния, в которые предварительно внедрена легирующая примесь. При таком отжиге пересыщенные твердые растворы распадаются, а соединения в промежуточных степенях окисления диспропорционируют. Формирование частиц и захват примеси типично происходят в течение 30–60 мин при температуре 850–1300°C в инертной атмосфере. Наиболее распространенным методом получения исходных материалов для отжига является магнетронное распыление из одной или нескольких мишеней. Прекурсоры для этих материалов [31–50] сведены в табл. 1; в этой же таблице приведены данные для второго по распространенности метода – ионной имплантации [51–61]. Также нестехиометрические стекла можно получать лазерной абляцией кремниевой мишени, покрытой P_2O_5, в атмосфере кислорода [62], и ме-

Таблица 1. Прекурсоры и методы получения материалов для синтеза нч-Si

Метод получения	Материал	Прекурсоры	Ссылка
Магнетронное распыление	Богатое кремнием БСС	$Si + SiO_2 + B_2O_3$ $Si + B + SiO_2$	[31–33] [34, 35]
	Богатое кремнием ФСС	Si + ФСС $Si + SiO_2 + P_2O_5$ $Si + SiO_2 + PH_3$	[36–38] [32, 39] [34]
	Богатое кремнием БФСС	$Si + SiO_2$ + ФСС + БСС $Si + SiO_2 + P_2O_5 + B_2O_3$ Si + ФСС + B_2O_3	[40, 41] [32, 42–46] [47]
	SiC_x:P	Si:P + SiC	[48]
	SiC_x:B	Si + SiC:B	[49]
	SiN_x:Sb	$Si + Si_3N_4 + Sb$	[50]
Ионная имплантация	Богатое кремнием БСС	$SiO_2 + Si^+ + B^+$	[51, 52]
	Богатое кремнием ФСС	$SiO_2 + Si^+ + P^+$	[51, 53–55]
	Богатое кремнием мышьяковое силикатное стекло	$SiO_2 + Si^+ + As^+$	[51, 53, 54]
	Композит нч-Si/Si(B)O_x	нч-Si/SiO_2 + B^+	[56]
	Композит нч-Si/Si(P)O_x	нч-Si/SiO_2 + P^+	[57–60]
	Композит нч-Si/Si(As)O_x	нч-Si/SiO_2 + As^+	[61]

тодом ХОГФ, окисляя смесь SiH_4 и PH_3/B_2H_6 кислородом [63] или CO_2 [64]. Богатый кремнием оксинитрид получают методом ХОГФ из N_2O и разбавленного аргоном силана с добавкой фосфина для легирования [65–69], богатый кремнием оксикарбид – из SiH_4, CH_4, CO_2 и H_2 с добавкой фосфина [70].

После отжига легированные нч-Si оказываются включенными в матрицу диэлектрика. Контролируемое напыление слоев диэлектрика между слоями, обогащенными кремнием, позволяет получать сверхрешетки из частиц. Такой способ изготовления обеспечивает бóльшую монодисперсность ансамбля частиц и более равномерное распределение примеси [29, 41, 65]. Добавление прекурсора примеси вызывает размягчение стеклянной матрицы, что ведет к большей диффузионной длине атомов кремния в матрице во время отжига и к росту размера образующихся частиц [29, 34, 40], также при введении примеси в виде оксида на размер частиц влияет сопутствующее изменение кислородной нестехиометрии [34, 35]. Легирующая примесь распределяется между нч-Si и матрицей, что затрудняет исследование материала и однозначное описание его свойств. Так, легирование нч-Si в матрице нитрида сурьмой подтверждается малозаметным плечом в спектрах РФЭС, ростом проводимости образцов на несколько порядков, ростом концентрации носителей заряда в композите, определенной по эффекту Холла. В то же время даже эта комбинация признаков не позволяет ответить на вопрос о положении сурьмы на интерфейсе или внутри нч-Si [50].

Есть множество других убедительных примеров, подтверждающих легирование нч-Si, внедренных в матрицу: появление резонанса Фано для оптических фононов кремния в спектрах комбинационного рассеяния [31], появление сигналов поглощения на свободных носителях в ИК-спектрах [36], появление сигнала свободного электрона и линий сверхтонкого расщепления ^{31}P в спектрах ЭПР [37, 62], кремниевое окружение примеси, по данным спектров РФЭС [71]. Возникновение тока между частицами в приложенном электрическом поле также подтверждает включение фосфора в нч-Si, если показано, что внедрение примеси в SiO_2 не приводит к такому эффекту [66, 67].

Несмотря на убедительную демонстрацию легирования, химический анализ долгое время проводили только для композитов нч-Si/диэлектрик в целом, а УЛ высчитывали косвенным путем. К примеру, для частиц размером 3.5 нм в матрице оксинитрида для примеси предполагают распределение Пуассона, а также тушение ФЛ

при включении даже единичного атома фосфора. Падение интенсивности ФЛ в такой модели приводит к УЛ до 0.9 ат. % для образца со средним содержанием фосфора во всем композите 1.75 ат. %. С учетом объемной доли наночастиц только ~15% от всей примеси в образце находится в нч-Si [65]. Предположение биномиального распределения примеси позволяет рассчитать ее содержание в наночастицах из интенсивности сигнала ЭПР, соответствующего частицам с лишь одним нескомпенсированным атомом примеси. Для частиц средним диаметром 5 нм таким образом было определено, что отношение числа носителей заряда к общему количеству примеси в образце равно 30% и УЛ составляет не менее 0.12 ат. % [39].

Прямую и детальную информацию о содержании и положении примеси оказалось возможным получить с помощью атомно-зондовой томографии (**АЗТ**) за счет латерального пространственного разрешения этого метода в 0.3–0.5 нм. Для малых содержаний фосфора в композите на уровне 0.06 ат. % распределение примеси после отжига оказывается случайным, при содержаниях на уровне 0.4–0.5 ат. % растворимость фосфора в матрице превышена, и примесь сегрегирует в образовавшихся нч-Si [29]. Для образцов нч-Si со средним диаметром 1.8–3.7 нм, включенных в матрицу оксида [29, 32] или оксинитрида [68, 69], 15–25% всей примеси фосфора находится внутри нанокристаллов, 30–35% – на интерфейсе, а 40–65% – в матрице. При исследовании более крупных частиц диаметром до 15 нм было обнаружено, что 60% всей примеси оказывается внедрено в кристаллические ядра [30]. Построение проксиграмм (гистограмм удаленности) визуализирует распределение примеси внутри нч-Si: в зависимости от условий синтеза концентрация фосфора либо проходит через максимум на интерфейсе [34, 68, 69], либо монотонно нарастает вглубь наночастиц [29, 32] (рис. 2а). Установлено достижимое СП в 11–12 ат. % для частиц в матрице оксида со средним диаметром от 2.5 до 15 нм; более высокие содержания фосфора приводили к образованию наночастиц фосфида кремния, по данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии [29, 30]. В случае бора примесь концентрируется в матрице, а в самих кремниевых ядрах ее концентрация понижена (рис. 2б). Максимальное установленное СП составляет 1.0 ат. % для частиц в матрице оксида со средним диаметром 3.0 нм [32]. За счет получения информации об отдельных частицах в ансамбле оказывается возможным исследование корреляции размера частиц и содержания примеси. Однако в случае примеси бора явной зависимости не обнаружено [32], данные для примеси фосфора противоречивы [32, 68, 69].

Совместное введение бора и фосфора в нестехиометрический оксид перед отжигом способствует включению обеих примесей в нч-Si. При отжиге богатого кремнием БФСС при 1250°C проксиграммы, построенные по данным атомно-зондовой микроскопии, выявили локальные максимумы концентрации бора и фосфора внутри наночастиц, причем максимум для бора был

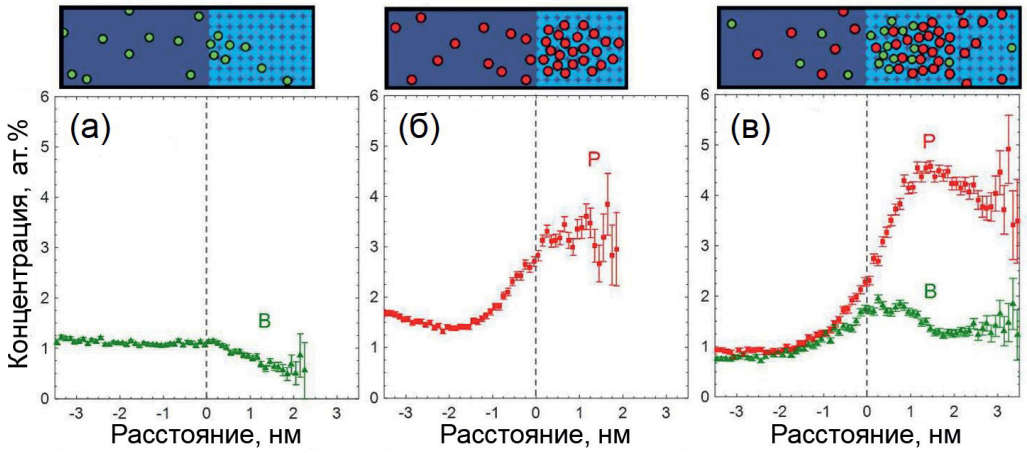

Рис. 2. Проксиграммы внедренных в оксидную матрицу нч-Si легированных бором (а), фосфором (б), совместно бором и фосфором (в). Ноль отсчета соответствует интерфейсу кремний/оксид, положительные значения отвечают кремниевым ядрам, отрицательные – диэлектрической матрице. Адаптировано с разрешения правообладателя [32]. Copyright © 2016 American Chemical Society.

расположен ближе к поверхности (рис. 2в). Для того же образца установлено рекордное СП бора для частиц в матрице – 1.7 ат. %. Проведенный анализ кластеров показал, что с ростом температуры отжига уменьшается доля одиночных атомов бора и фосфора в наночастице и возрастает доля кластеров P–P и B–P. Бор и фосфор как элементы 13-ой и 15-ой групп соответственно способны как к зарядовой компенсации друг друга в кремнии, так и к компенсации размерных напряжений [32].

Нч-Si могут быть высвобождены из силикатной матрицы с помощью травления в 46%-й плавиковой кислоте в течение 1 ч. Элементное картирование HAADF-STEM полученных образцов подтверждает, что и фосфор, и бор ассоциированы в образце с кремниевыми частицами [43]. Исследование состава высвобожденных из матрицы совместно-легированных нч-Si диаметром от 2.2 до 14.1 нм методом АЭС-ИСП обнаружило концентрации фосфора 1–4 ат. % и бора 10–20 ат. % [42]. Первый диапазон СП согласуется с соответствующим значением, определенным при помощи АЗТ для частиц в матрице, в то время как в случае бора наблюдается многократное превышение. Высокие концентрации примесей также подтверждаются данными энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (до 7.2 ат. % фосфора) и ИК-спектроскопии (до 28.1 ат. % бора) [43]. Для объяснения различия привлекают низкую чувствительность АЗТ к бору и преимущественное травление богатых фосфором слоев кремниевых ядер [32], хотя разумным представляется также учесть возможность восстановления бората на гидрогенизированной поверхности частиц в процессе травления. Уже высвобожденные совместно легированные нч-Si были вновь заключены в матрицу оксида кремния. СП в результате этого процесса возросло с 1.2 до ~2%, по данным АЗТ [72]; однако этого наблюдения недостаточно для полного объяснения различия содержания бора для частиц в матрице и высвобожденных частиц.

Легированные бором частицы после высвобождения из матрицы обладают достаточным ζ-потенциалом (от –30 до –40 мВ) для образования устойчивых коллоидов в метаноле и воде. Несмотря на окисление частиц метанолом или следами воздуха, очевидное из ИК-спектров, по данным ПЭМ ВР аморфный слой на поверхности частиц не обнаруживается. Уникальное золеобразование в отсутствие стабилизатора объясняют ионизацией приповерхностной примеси бора, находящейся в позиции замещения атома кремния [42, 43]. С другой стороны, решающую роль могут играть ионизированные поверхностные атомы бора. В гидрогенизированных нч-Si, таких как продукты синтеза ХОГФ или травления окисленных частиц в HF, согласно квантовохимическим расчетам методом DFT именно трехкоординированное положение бора на поверхности в виде $B{\equiv}Si_3$, $B{\equiv}(Si_2H)$ или концевых группировок $-BH_2$ является наиболее энергетически выгодным [73]. В то же время весьма изящным способом с помощью кросс-поляризационного твердотельного ЯМР было показано, что в коллоидном растворе поверхностные атомы бора в нч-Si четырехкоординированы [28] вследствие присоединения оснований Льюиса – молекул растворителя, ионов F^-. Это и приводит к образованию заряда на частицах.

Нестехиометрический оксид кремния также может быть получен методом ионной имплантации кремния в SiO_2, при этом совместно с кремнием также можно внедрить в образец атомы бора, фосфора и мышьяка [51]. Для имплантации используются пучки ионов с энергией 7–200 кэВ [51, 57, 58], торможение которых в матрице приводит к нескольким атомным смещениям на каждый нм пробега, поэтому особое внимание уделяется пассивации дефектов после имплантации, что достигается отжигом в инертной атмосфере при температуре 1000–1200°C [51, 55, 57–59], импульсным лазерным отжигом [56, 61], отжигом при температуре 450–500°C в молекулярном [51, 58] или атомарном водороде [57].

Ионная имплантация в целом уступает магнетронному распылению при получении наночастиц в диэлектрической матрице и при их легировании за счет неоднородного профиля внедренных атомов. Из этой неоднородности следует пространственное распределение содержания и размеров нч-Si в матрице. Имплантация ионов мышьяка [53] и бора [52] перед отжигом не привела к изменению размера получаемых частиц, определенного с помощью метода АЗТ, внедрение же фосфора увеличило размер полученных частиц из-за изменения кинетики роста [53, 55]. Полученные частицы характеризовались довольно широким логарифмически нормальным распределением по размерам, что позволило установить зависимость концентрации примеси в частицах от размера на основании данных АЗТ, нормированных с помощью МСВИ и скорректированных на эффект локально-

го увеличения. Внедрение 5×10^{15} см$^{-2}$ примеси и 6×10^{16} см$^{-2}$ кремния в оксид кремния с последующим отжигом при 1100°C в атмосфере азота привело к образованию ансамбля частиц размером от 1 до 6 нм. Концентрация примеси (фосфора или мышьяка) практически не зависела от размера частиц и составляла 5–6 ат. %, только в некоторых самых малых частицах диаметром меньше 1.5 нм концентрация заметно отличалась в бóльшую сторону.

Здесь авторы считают нужным упомянуть гипотезу самоочищения наночастиц, постулирующую существование некоторого критического размера частиц, меньше которого примесный дефект принципиально термодинамически нестабилен. К примеру, ранние квантовохимические расчеты предсказывали критический размер в 2 нм при легировании гидрогенизированных нч-Si [74]. С другой стороны, в работах [75, 76] с чисто термодинамических позиций справедливо отмечено, что химические потенциалы компонентов системы невозможно изменять совершенно независимо. Для поддержания равновесия питательной среды со все меньшими наночастицами требуется все большее пересыщение, что в итоге приводит к уменьшению концентрации предшественника примеси вплоть до фактического отсутствия и сопутствующей термодинамической невозможности легирования. Для легирования нч-Si фосфором из расплава SiP был рассчитан критический размер в 1.3 нм. В то же время в других системах (к примеру, в оксиде кремния) растворимость компонентов может быть существенно ниже, что должно понижать критический размер, определенный таким образом. Вышеупомянутые результаты АЗТ для оксидной матрицы противоречат гипотезе самоочищения, не обнаруживая даже тренда на уменьшение СП с размером. Также не обнаруживается сегрегация примеси на интерфейсе Si/SiO_2, которую считают признаком самоочищения [53]. Однако АЗТ не дает информации о фазовом составе наночастиц, поэтому определенные высокие содержания фосфора в случае частиц меньше 1.5 нм могут относиться к наночастицам фосфида кремния, особенно с учетом возросшей погрешности определения СП в столь малых частицах. К тому же, обработка данных АЗТ включает в себя моделирование, параметризация которого несколько изменяет вычисленные размеры частиц. Таким образом, вопрос о самоочищении нч-Si от фосфора остается дискуссионным.

Имплантация же бора приводит к совершенно отличным результатам: только 48% частиц содержали хотя бы один атом примеси, даже среди легированных частиц лишь примерно в каждой шестой СП превышало 2 ат. %. Преимущественно легировались более крупные частицы, в более мелких бор концентрировался на интерфейсе Si/SiO_2: 4–10 атомов примеси находились на границе частиц в слое толщиной 5 Å [52].

Легирование нч-Si, полученных после совместной имплантации примеси и кремния, в случае примеси бора подтверждается тушением ФЛ даже после отжига имплантационных дефектов [51], а в случае примесей фосфора и мышьяка – выпрямляющим действием частиц в структурах металл–оксид–полупроводник. Следует отметить, что контрольный опыт с имплантацией только примеси не приводил к такому же росту проводимости [54].

Ионной имплантацией возможно внедрять примеси также и в готовые композиты Si/диэлектрическая матрица, однако уже при дозах в 3×10^{14} см$^{-2}$ и более может наступать аморфизация частиц, а торможение ионов и сопутствующие атомные смещения создают пересыщение матрицы кремнием, способное вызывать кристаллизацию дополнительных нч-Si в образце и рост уже существующих нанокристаллов [60]. Все эти процессы затрудняют интерпретацию результатов спектроскопических исследований. В любом случае, после внедрения примеси требуется отжиг для удаления имплантационных дефектов [59]. Легирование нч-Si по такой методике в случае бора и мышьяка было доказано только косвенно за счет тушения ФЛ [56] и по небольшому изменению оптических констант по данным эллипсометрии [61] соответственно. Легирование фосфором было продемонстрировано напрямую с помощью АЗТ и наблюдения ЛПР [58].

Легирование в процессе образования нч-Si по реакции диспропорционирования кремниевых соединений позволяет получать ансамбли легированных частиц с низкой полидисперсностью. Достижимые УЛ фосфором сопоставимы с таковыми для метода ХОГФ, легирование бором затруднено из-за сегрегации примеси на интерфейсе Si/матрица.

2.3. Диффузионное легирование, абляция, коллоидный синтез

При диффузионном легировании наночастиц примесь поступает из пространственно

удаленного источника, например из δ-слоев в напыленных планарных структурах. Так, были исследованы структуры $SiO_2/P–SiO_2/SiO/SiO_2$, полученные электроннолучевым испарением [77], и $SiN_x/Sb/SiN_x$, полученные магнетронным распылением [78]. Если температура достаточна для диффузии примеси в матрице, то результат принципиально не отличался от метода отжига легированного нестехиометрического оксида, нитрида и т.д. [50, 78], в то время как при более низких температурах легирование не происходило. Так, для легирования в матрице оксида требуются температуры выше 900°C [79]. Легирование подтверждается РФЭС [77], по данным МСВИ, за счет сдвига профиля фосфора в образцах после отжига и совпадения его формы с таковой для кремния, а также изменением природы иона, которым в основном представлен фосфор, с PO_2^- на P^- [79]. Количество введенной примеси регулируют, изменяя толщину δ-слоев. Больший интерес представляют методики, в которых диффузионному легированию подвергают уже готовые частицы. К примеру, такого можно достичь напылением δ-слоя $P–SiO_2$ на планарную структуру, в которой отжигом уже был получен массив наночастиц в оксиде. Для предотвращения испарения примеси также наносили маскирующий слой оксида кремния поверх δ-слоя. Для проведения легирования в этих условиях достаточно температуры в 900°C. Если проводить легирующий отжиг при температуре ниже температуры роста частиц, то размер частиц остается практически неизменным. В то же время с помощью МСВИ можно пронаблюдать перераспределение фосфора и его концентрирование в слое нч-Si, а включение фосфора непосредственно в кремниевые частицы подтверждается РФЭС. Пересчет интегральной интенсивности на суммарный объем частиц в слое приводит к максимальному СП в 6 ат. %. Моделирование диффузии, захвата и высвобождения примеси позволило установить, что захват ограничивается только диффузионно и не предоставляет дополнительного барьера. Барьер диффузии фосфора в оксиде составляет 3.5 эВ, барьер высвобождения примеси из нч-Si – 4.4 эВ. Таким образом, определенная энергия связи примеси в наночастице в оксидной матрице оказалась равна 0.9 ± 0.1 эВ, что подтверждает термодинамическую природу высокой растворимости фосфора в нч-Si [80].

Схожая методика постсинтетического легирования была предложена для коллоидных нч-Si, высвобожденных из оксидной матрицы [81]. К золю гидрогенизированных частиц в безводном толуоле добавляли раствор борной кислоты в этаноле, а затем 15%-й раствор гидридсилсесквиоксана в метилизобутилкетоне для формирования маскирующего слоя, после чего сушили. Оптимальные условия для последующего отжига: температура 500°C, продолжительность 1 ч, восстановительная атмосфера – инертный газ с 5%-м содержанием H_2. При температуре 600°C происходило спекание частиц. Размер легированных нч-Si по этой методике несколько уменьшается по сравнению с исходными за счет травления и расхода кремния на восстановление бора из оксида. Установленное с помощью МС-ИСП содержание примесей в оптимальных условиях зависит от размера исходных частиц и составляет 5.0, 3.8, 2.5 ат. % для частиц со средним диаметром 3.7, 4.4, 7.1 нм соответственно [81]. Этот эффект связывают с понижением доли аморфного (“квазикристаллического”) кремния в исходных частицах, полученных диспропорционированием гидридсилсесквиоксана, с увеличением их размера. Действительно, когда та же методика была опробована на частицах с высокой степенью кристалличности размером 6 нм [81], СП составило всего 0.5 ат. %, а данные РФЭС показали, что примесь находится в поверхностном слое, в противовес значительной доле четырехкоординированного кремнием бора в продуктах легирующих отжигов частично аморфизованных нч-Si. Распределение примеси было дополнительно охарактеризовано спектроскопией характеристических потерь энергии электронов с латеральным разрешением: при сканировании индивидуальной частицы зарегистрирован четкий максимум сигнала примеси, по форме и положению практически совпадающий с сигналом кремния [81]. Полученное содержание бора существенно превосходит таковое для других “термодинамических” методик. В то же время зависимость СП от размера частиц можно отнести к недостаткам подхода.

Для диффузионного постсинтетического легирования коллоидных нч-Si, покрытых тонкой оболочкой оксида, можно использовать ампульный отжиг с газообразным прекурсором примеси [82, 83]. Для легирования фосфором в качестве источников примеси опробованы элементарный фосфор и фосфин [82]. Для протекания процесса необходима температура 700–1000°C, отжиг занимает от нескольких часов до нескольких суток, в зависимости от температуры. Количество

вводимой примеси возможно регулировать за счет давления газообразного предшественника. Значительная часть примеси задерживается оксидом, в то же время содержание фосфора в кристаллических ядрах после отжига составляет от 0.19 до 2.0 ат. %. Отличительной чертой диффузионно легированных нч-Si является высокая доля ионизированной примеси, достигающая 34%. С точки зрения функциональных свойств легирование проявляет себя через ЛПР в ИК-области и через термоэлектрический эффект. Распределение примеси фосфора внутри кремниевых ядер достаточно равномерно, по данным рентгеноспектрального элементного картирования HAADF-STEM; рост частоты ЛПР при пошаговом травлении HF позволил предположить концентрирование легирующей добавки в глубинных слоях кремниевых ядер, по сравнению с приповерхностными [82]. Для легирования бором с помощью диборана сообщается о несколько меньшем достижимом СП, равном 0.25 ат. % [83].

Методом диффузионного легирования газообразным прекурсором в качестве весьма необычной для нанокремния примеси была исследована сера [84]. Так же как и в случае фосфора, здесь наблюдается захват примеси поверхностным слоем оксида, максимальное достигнутое СП в кремниевых ядрах составило 0.5 ат. %, что на четыре порядка превышает растворимость серы в массивных кремниевых кристаллах. Пошаговое травление плавиковой кислотой показало, что распределение серы в кристаллических ядрах равномерно. Для прессованных таблеток из легированных частиц определили отрицательное и высокое по абсолютной величине значение коэффициента Зеебека, равное -1.7 мВ K^{-1}, что подтвердило электрическую активность примеси. Прекурсором примеси в методике является элементарная сера, легирование происходит при температурах от 500 до 900°C [84]. Также проводили отжиги с элементарным селеном и теллуром при температуре 850°C в течение 5 ч, содержание примесей после травления составило около 0.6 ат. %. С точки зрения функциональных свойств успешное легирование подтверждается сильным предкраевым оптическим поглощением, характерным для сверхлегированного серой объемного кремния. Следует отметить, что отжиги с халькогенами при температурах выше 825°C приводят к перекристаллизации части материала с образованием микростержней [85]. В настоящий момент легирование из газовой фазы в большей степени развито для донорных примесей, предоставляющих удобные источники в виде летучих простых веществ.

Внедрение примеси в готовые частицы также было проведено электрохимически, травленая пластина со слоем пористого кремния была использована в качестве катода, а электролитом служил раствор LiCl в 99%-м этаноле. Предполагается, что литий в нч-Si является примесью внедрения, что согласуется с тем, что рентгеновская дифракция обнаружила рост параметра элементарной ячейки после легирования. Максимум ФЛ сместился в коротковолновую область, а время жизни люминесценции уменьшилось, что связывают с действием растягивающего напряжения на зонную структуру [86].

Методики диффузионного легирования позволяют разделить стадию синтеза и стадию внедрения примеси. Таким образом не изменяются условия синтеза, чувствительность продукта к которым с точки зрения среднего размера, полидисперсности, кристалличности, морфологии и выхода может быть весьма высока; не происходит загрязнения реактора примесью. Также постсинтетическое легирование совместимо со всеми методами получения нч-Si, в том числе с высокопроизводительными, такими как испарение поликристаллического кремния в аргоновом плазмотроне.

Для легирования нч-Si серой описана еще одна методика – лазерная абляция кремниевой пластины в среде сероуглерода [87]. Рентгеноспектральный элементный анализ показал в этом случае существенное загрязнение продукта углеродом и кислородом, а по микрофотографиям ПЭМ видно, что частицы имеют композитный характер. Тем не менее, повышенное оптическое поглощение в ИК-области в этом случае тоже наблюдалось [87].

В отличие от других наночастиц полупроводника, легирование нч-Si коллоидным методом практически не изучено. Легированные частицы, терминированные хлором, были получены при совместном восстановлении хлоридов фосфора и кремния магниевой пылью в глиме при 50°C [88]. Галоген на поверхности был переведен в октильную стабилизирующую группу действием реактива Гриньяра. Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия обнаружила высокое СП (до 5%) в полученных нч-Si. ЭПР-спектры образца содержали интенсивный сигнал при аномально высоком значении g-фак-

тора 2.008, чему предлагаются возможные объяснения в виде неоднородного уширения из-за анизотропии *g*-фактора или уширения из-за прямого взаимодействия спинов ядер фосфора в кластерах [88].

Коллоидным методом также возможно легировать нч-Si переходными металлами: по реакции фазы Цинтля, содержащей примесь, с NH_4Br [89, 90], или при совместном восстановлении хлорида металла с тетрахлорсиланом с помощью алюмогидрида лития в растворителе [91, 92]. Такими методиками можно получить весьма малые частицы размером 2.4–4.0 нм. Легирование Fe до СП 0.9 ат. % [89], Ni – до 0.6% [91], Cu – до 1.3 ат. % [92] подтверждается только химическими методами и изменением оптических свойств. Присутствие марганца на поверхности наночастиц подтверждается данными ЭПР на основании сверхтонкого расщепления сигнала от оборванных связей на секстет ядром металла [90], достигнуто СП до 0.6 ат. % [91].

3. СВОЙСТВА ЛЕГИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ КРЕМНИЯ

3.1. Оптическое поглощение в УФ-видимой области

Легирование нч-Si в первую очередь влияет на чувствительную электронную структуру, которую, в частности, можно исследовать с помощью оптического поглощения. При малых интенсивностях падающего света из всех особенностей спектра поглощения нч-Si в УФ-видимой области удобнее всего сначала выделить край поглощения. Со стороны области высоких энергий поверх края поглощения может присутствовать плечо, в области низких энергий край переходит в экспоненциально спадающий "хвост" поглощения. Рассеяние света также вносит в спектр свой вклад, который может усиливаться за счет процесса частичной агломерации, например, в случае окисленных нч-Si в полярных растворителях [17]. Край поглощения можно использовать для определения величины оптической энергетической щели $E_{опт.}$ с помощью построения Тауца.

Неоднородность оптических свойств в ансамбле заставляет усомниться в применимости этой методики для нч-Si, поэтому в работе [93] был проведен подробный анализ влияния полидисперсности ансамблей на спектры поглощения. Включение распределения по размерам в модель приводит к появлению экспоненциального "хвоста" прикраевого поглощения, вклад которого при уменьшении размера частиц становится все более заметным, и для образцов со средним размером в 4.5 нм уже может несколько затруднить идентификацию краевого поглощения, которая, тем не менее, остается возможной.

Нч-Si, сверхлегированные бором, не подвержены агломерации и поэтому хорошо подходят для исследования спектроскопией поглощения. При построении в координатах для непрямозонных полупроводников на спектрах присутствует линейный участок; экстраполяция к пересечению с абсциссой позволяет вычислить энергию непрямого перехода. При варьировании СП бора от нуля до 31%, $E_{опт.}$ уменьшается с 1.5 до 0.9 эВ. Плечо на крае поглощения ассоциируют с прямым межзонным переходом, его энергию оценивают из максимума производной спектра. При таком же росте УЛ энергия прямого перехода уменьшается с 3.58 до 3.06 эВ. Сдвиг в красную область спектра объясняют смещением зоны проводимости в направлении энергетической щели [17].

Влияние примесей элементов 13 и 15 групп Периодической системы, а также изоэлектронных примесей, на спектры поглощения нч-Si также изучено квантово-химическими расчетами методом DFT в следующих вариациях: DFT-GGA в приближении независимых частиц [94] и более пригодным для описания возбужденных состояний времяразрешенным методом в адиабатическом LDA [95, 96]. Для центрального положения единичного атома примесей из 13, 14 и 15 групп в гидрогенизированных частицах диаметром до 2.2 нм при расчетах не обнаружено существенного сдвига края поглощения по сравнению со спектрами нелегированных частиц [94], однако в низкоэнергетической области спектра присутствуют полосы, обусловленные переходами с участием примесных уровней, интенсивность этих полос уменьшается с ростом размера частиц [94, 96]. Для нч-Si диаметром 1.8 нм, одновременно содержащей бор и фосфор вблизи центра, поглощения на дефектных уровнях не наблюдается [94]. То же верно для нч-Si диаметром 1.4 нм, содержащих на поверхности 1 или 2 трехкоординированных атома фосфора, однако такое положение фосфора вызывает сдвиг края поглощения на 0.3–0.4 эВ в длинноволновую область [95, 96].

Один из немногих фактов, на котором сходятся все теоретические исследования, – это возможность пассивации оборванной связи

в нанокремнии фосфором, в результате которой исчезают глубокие уровни и устанавливается электронная структура как у бездефектного материала. Так, при пассивации дефектной окисленной нч-Si поглощение при низких энергиях отсутствует, и спектр практически совпадает со спектром нелегированной частицы. При внедрении одного атома фосфора в бездефектную частицу (или второго атома фосфора в пассивированную) в приповерхностное положение из-за нечетного числа электронов в структуре появляются глубокие уровни. В электронном строении частицы с двумя атомами фосфора в приповерхностном положении нет глубоких примесных уровней, однако энергия межзонного перехода оказывается понижена на 0.17 эВ по сравнению с нелегированной частицей [95].

Легирование нч-Si переходными металлами, с другой стороны, оказывает заметное влияние и на форму спектра поглощения: появляется полоса в области 4.1–4.5 эВ [91], с ростом содержания примеси край поглощения сдвигается в красную область [92].

Также для примесей Mn, Ni, Cu были исследованы спектры наведенного поглощения; они существенно отличаются по форме от таковых для нелегированных нч-Si. Наведенное поглощение в экситонной области моментально (с характерным временем менее 100 фс) угасает во всех легированных образцах, что свидетельствует об образовании новых дефектных уровней и появлении соответствующих каналов релаксации [91].

3.2. Оптическое поглощение в ИК-области, локализованный плазмонный резонанс

Методы нелинейной оптики незаменимы для прояснения процессов, происходящих в нч-Si. Так, во множестве теоретических работ вычисляли энергию связи носителя заряда с примесным атомом, получаемые значения не соответствовали представлениям об элементах 13 и 15 групп как о мелких примесях в нанокремнии. Утверждалось, что фосфор может быть мелким донором только в частицах диаметром более 20 нм [74]. Спектроскопия наведенного поглощения в ИК-области позволяет следить за динамикой носителей заряда, делокализованных внутри одной частицы. Для собственных наночастиц прямозонных и непрямозонных полупроводников время жизни биэкситона должно линейно возрастать с объемом частицы. Легированные фосфором нч-Si следуют этому тренду

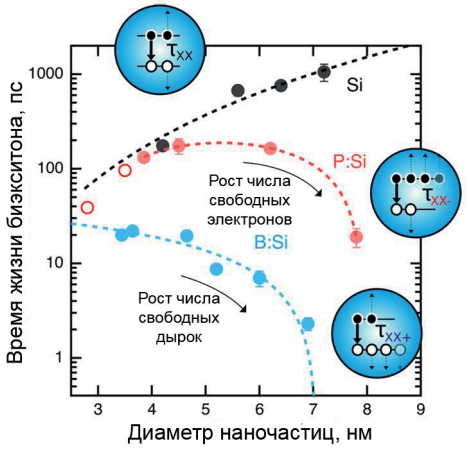

Рис. 3. Время жизни нейтрального/заряженного биэкситона в нч-Si как функция размера: собственные частицы (черные символы), легированные фосфором (красные символы), легированные бором (голубые символы). Адаптировано с разрешения правообладателя [97]. Copyright © 2019 American Chemical Society.

до ~50 нм^3 (диаметр 4–5 нм), затем резко отклоняются от него в меньшую сторону (рис. 3), что однозначно подтверждает способность фосфора в нч-Si к ионизации при превышении некоторого критического размера. При исследовании легированных бором нч-Si диаметром от 3.5 нм такой критический размер не установлен, с другой стороны, дырки в исследованных образцах появлялись в результате поверхностного легирования в результате образования донорно-акцепторных аддуктов с растворителем, а не благодаря ионизации примеси замещения. Также из динамики релаксации экситона были рассчитаны характерные времена Оже-процессов: время жизни положительного триона составляет 0.7–3.6 нс, отрицательного заряженного – 13–17 нс [8, 97].

Наличие делокализованных носителей заряда в частицах делает возможным появление особенности в спектре поглощения в виде одной или нескольких широких полос ЛПР. На форму полосы ЛПР оказывают влияние размер и форма частиц, их материал, диэлектрическая проницаемость окружающей среды [98]. Плазмонный резонанс проявляется лишь у сверхлегированных нч-Si, для которых предполагают вырожденный (металлический) характер, однако ЛПР наночастиц полупроводника существенно отличается от ЛПР наночастиц металла. Так, плазмонная полоса наночастиц полупроводника располагается в ИК-области, а не в видимом диапазоне, количество носителей заряда в наночастицах полупроводника можно менять независимо от размера, благодаря меньшему числу носителей

в частице можно существенно и обратимо влиять на их концентрацию (следовательно, и на положение полосы) после синтеза частиц, иначе говоря, ЛПР наночастиц полупроводника может быть настроен динамически [99].

ЛПР является коллективным колебанием носителей заряда, для его появления необходимо, по разным оценкам, от 4 или от 10 носителей [58, 99]. Поскольку такие процессы весьма сложны, ЛПР чаще всего описывается в классическом приближении. К примеру, для сферических частиц используют аналитическое решение задачи о рассеянии Ми в квазистатическом приближении, а диэлектрическую функцию металлических (вырожденных) наночастиц описывают с помощью модели Друде. Для спектрального положения ω_{sp} максимума ЛПР приближенно получают [7, 9, 100]:

$$\omega_{sp} = \sqrt{\frac{N_c e^2}{m^* \varepsilon_0 \left(\varepsilon_\infty + 2\varepsilon_m\right)}}, \qquad (2)$$

где e – элементарный заряд, m^* – эффективная масса носителей заряда, ε_0 – диэлектрическая постоянная, ε_∞ – высокочастотная диэлектрическая постоянная материала, ε_m – диэлектрическая проницаемость окружающей среды, N_c – концентрация носителей заряда.

Применимость такого классического подхода в целом и уравнения (2) в частности подтверждается расчетами в приближении сильно связанных валентных электронов (**ПССВЭ**) в варианте RPA (*random phase approximation*, приближение случайных фаз). Вычислительная сложность метода позволяет исследовать частицы размером до 4.0 нм, содержащие до 335 атомов фосфора или бора в позициях замещения атомов кремния. При малом количестве атомов примеси спектр поглощения представляет собой набор узких полос, соответствующих одноэлектронным возбуждениям примеси. Когда количество атомов фосфора в частице составляет ~10, появляется более высокоэнергетический вклад, соответствующий коллективному возбуждению, – ЛПР. При дальнейшем росте УЛ вклад ЛПР становится доминирующим. Расчетные положения максимумов поглощения действительно зависят от $N_c^{1/2}$ и совпадают с предсказанными по уравнению (2) для частиц диаметром 4 нм и более. Другой важный результат квантово-химического расчета заключается в том, что большое количество дефектов оборванных связей в нч-Si не приводит к аналогичному коллективному колебанию; для получения ЛПР необходимо легирование нч-Si водородоподобными примесями [9, 71].

При описании ИК-спектров реальных образцов наночастиц приходится дополнять простейшую комбинацию уравнений. В теории Друде коэффициент затухания Γ не зависит от частоты. Для такого случая основным каналом затухания плазмонных колебаний является электрон-электронное рассеяние, что весьма правдоподобно для наночастиц металлов, концентрация свободных носителей заряда в которых очень высока. Если Γ постоянна, то интенсивность поглощения полосы ЛПР со стороны коротких волн нарастает как λ^2, где λ – длина волны. В наночастицах полупроводника могут доминировать другие процессы затухания плазмонов, которые будут приводить к разным показателям степени при длине волны в спектральной зависимости поглощения: 1.5 для рассеяния на акустических фононах, 2.5 – на оптических фононах, 3 или 3.5 – на заряженных примесях [36]. Частотная зависимость Γ приводит к асимметричной форме резонанса, в наночастицах полупроводника эту частотную зависимость упрощенно моделируют сигмоидной функцией [100, 101].

При соблюдении одинаковых условий пиролитического синтеза частота ЛПР в нч-Si увеличивается вместе с СП. Для примеси фосфора удавалось получить резонанс с положением максимума от 0.07 до 0.3 эВ [7], для бора диапазон значений составляет 0.13–0.38 эВ [9, 13] (рис. 4). Распределение примесей и природа поверхностной пассивации оказывают влияние на наличие ЛПР. Частицы, сверхлегированные фосфором, изначально обладают ЛПР [7], но даже краткого контакта с воздухом достаточно, чтобы резонанс пропал из-за захвата носителей заряда дефектами, образовавшимися в процессе окисления. Продолжительное окисление приводит к более совершенному интерфейсу Si/SiO_x, в результате чего плазмонный резонанс вновь появляется [9]. В случае примеси бора есть сообщения о том, что неокисленные нч-Si не проявляют ЛПР, однако даже следовые количества кислорода в сухом боксе при нагревании могут привести к появлению плазмонных свойств. После травления окисленных частиц, легированных фосфором, в парáх плавиковой кислоты плазмонная полоса присутствует/появляется [9, 102], для бора данные противоречивы [17, 102]. ЛПР присутствует у диффузионно легированных фосфором

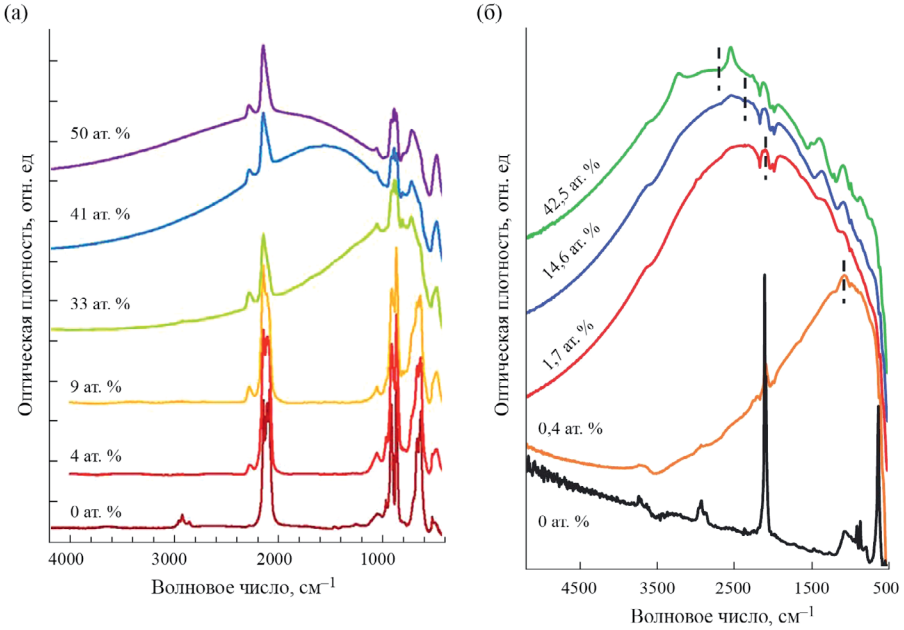

Рис. 4. ИК-спектры нч-Si с разным уровнем легирования: (а) частицы, синтезированные плазмохимически (на спектрах указан номинальный уровень легирования фосфором, заданный соотношением реагентов); (б) частицы, синтезированные лазерно-индуцированным пиролизом (для спектров указано содержание бора в частицах). Адаптировано с разрешения правообладателей [7] (Copyright © 2013 American Chemical Society) и [13] (Copyright © 2019 John Wiley and Sons).

нч-Si со слоем оксида на поверхности, а также сохраняется при травлении HF и при последующем окислении вследствие более равномерного радиального распределения примеси [82]. При высоких СП фосфора во включенных в диэлектрическую матрицу нч-Si ЛПР также удалось пронаблюдать [30, 58].

Моделирование ЛПР приводит к концентрации носителей заряда в нч-Si, сверхлегированных фосфором и бором до 1.05×10^{21} см$^{-3}$ [7] и 4.9×10^{20} см$^{-3}$ [17] соответственно. Если поделить эти значения на численную плотность атомов кремния в материале, то мы получим 0.01–0.02, что во много раз меньше СП, достигнутого в образцах. Доля активной примеси обычно находится на уровне одного или нескольких процентов [9, 30], однако при УЛ 0.4% для бора была зафиксирована доля активной примеси в 39% [13], для фосфора же относительно высокая доля 34% наблюдалась при диффузионном легировании до СП 0.95 ат. % [82]. В целом в случае фосфора не удавалось получить концентрацию носителей заряда, существенно превышающую растворимость примеси в монокристаллах Si, что может быть связано с объединением “избыточного” фосфора в электрически неактивные кластеры [58]. Подвижность носителей заряда внутри легированных частиц, определенная по ЛПР, составляет ~400 см^2 В$^{-1}$ с$^{-1}$ для электронов и ~100 см^2 В$^{-1}$ с$^{-1}$ для дырок, что сравнимо со значениями подвижности в монокристаллическом кремнии [9].

3.3. Фотолюминесценция

Легирование нч-Si водородоподобной примесью не приводит к новым значимым свойствам с точки зрения ФЛ. При введении фосфора в “термодинамический” синтез отжигом нестехиометрических соединений кремния для малых содержаний примеси интенсивность ФЛ возрастает из-за компенсации P_b-дефектов интерфейса [38]. Бóльшие содержания фосфора в синтезе приводят к тушению ФЛ, что связывают с безызлучательной Оже-релаксацией [15, 36]. Присутствие любых количеств бора также приводит к значительному гашению, дополнительный вклад в которое могут вносить структурные напряжения, вызванные присутствием меньшего по размеру примесного атома [15, 35].

Легирование бором делает частицы более устойчивыми к окислению, а также к травлению HF. Присутствие бора на поверхности нч-Si или рядом с ней способствует коллоидной растворимости, в том числе и в плавиковой кислоте [44]. За счет этого возможно отделить легированные нч-Si, синтезированные в матрице, от собствен-

ных частиц и проанализировать спектры ФЛ первых. Легирование бором приводит к падению интенсивности ФЛ более чем в 1000 раз. Максимум люминесценции приходится на 1.14–1.2 эВ, однако полоса простирается в область низких энергий далеко за значение ширины запрещенной зоны для объемного материала. Следовательно, излучательный процесс происходит с участием акцепторных уровней примеси. Время релаксации ФЛ оказывается пониженным, по сравнению с собственными нч-Si, и составляет ~10 мкс [33].

Совместно легированные нч-Si ярко люминесцируют, энергия максимума ФЛ оказывается смещена в длинноволновую область на 400–500 мэВ относительно собственных наночастиц такого же размера, что согласуется с излучательным переходом между донорным и акцепторным уровнями близко расположенных фосфора и бора соответственно [8]. Таким образом, варьируя размер нч-Si, можно получить материал с эффективной люминесценцией в диапазоне 0.85–1.8 эВ, в то время как возможная энергия ФЛ собственных частиц ограничена снизу шириной запрещенной зоны кристаллического кремния. Полуэмпирические расчеты в ПССВЭ для гидрогенизированных частиц диаметром до 10.4 нм с усреднением по случайным конфигурациям атомов примеси предсказывают уменьшение энергетической щели в нч-Si с ростом количества бора и фосфора в них (рис. 5), причем в этой модели кластеры B → P оказывают лишь

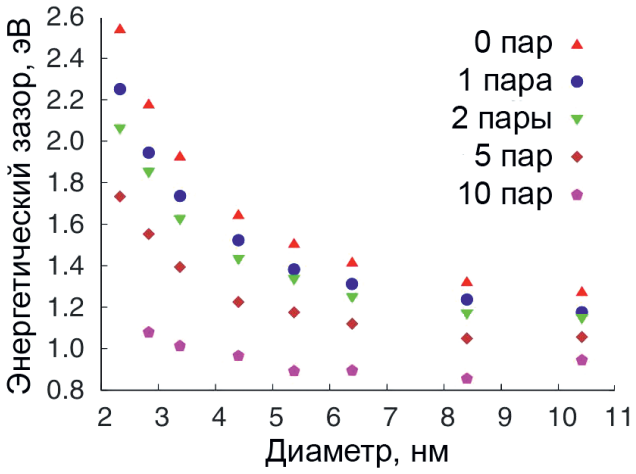

Рис. 5. Величина энергетической щели для совместно легированных нч-Si разного диаметра с разным числом пар бор–фосфор, усредненная по случайным конфигурациям атомов примеси. Адаптировано с разрешения правообладателя [25]. Copyright © 2018 American Physical Society.

незначительное влияние на энергию межзонного перехода, а существенному понижению способствуют близко расположенные атомы примеси, не связанные непосредственно [25]. DFT-расчеты для малых частиц (1.4 нм) предсказывают существенное понижение энергетической щели для относительно нестабильных конфигураций с бóльшим средним удалением атомов бора и фосфора в частице и относительно близким расположением атомов примеси одного сорта [103]. Экспериментально определенное время релаксации ФЛ совместно легированных частиц находится в диапазоне 10–100 мкс [8, 42], подтверждая результаты расчетов методом DFT с временны́м разрешением [103].

При совместном легировании только часть нч-Si содержит одинаковые количества активного фосфора и бора. Зарядовая и размерная компенсации примесей способствуют существенному понижению энергии образования частицы. Этот эффект особенно заметен для мелких частиц и приводит к повышенной доле идеально скомпенсированных частиц среди них по сравнению с чисто случайным распределением. Для частиц большего размера квантовый выход ФЛ падает со своего маща ксимального значения 12%, при том что время жизни возбужденного состояния остается практически неизменным. Из этого следует возросшая доля нескомпенсированных частиц, “темных” из-за быстрой Оже-релаксации [42]. В то же время предполагают, что избыточный бор концентрируется на поверхности и не является источником носителей заряда [44], а избыточный фосфор не ионизуется при диаметре меньше некоего критического [8].

Спектры люминесценции отдельных частиц, легированных совместно бором и фосфором, обнаруживают большое спектральное уширение в 100–350 мэВ даже при температуре в 77 K, так что вполне логично заключить, что в каждой частице существует множество относительных конфигураций бора и фосфора, между уровнями которых и происходят излучательные переходы [45].

Нч-Si диаметром 2.5 нм, легированные переходными металлами и стабилизированные алкильными группами, обладают ФЛ с максимумом в области ~2.6 эВ [91]. Нелегированные частицы с тем же средним размером и составом поверхности характеризуются максимумом при 3.0 эВ [92]. Внедрение небольшого количества примеси на уровне одного-двух атомов на частицу не понижает квантовый выход ФЛ, он остает-

ся на уровне 15–20% [89–92]. Большее содержание (4–10 атомов) заметно снижает квантовый выход [89, 92].

При легировании нч-Si эрбием для характерной ФЛ этого катиона при 1540 нм в спектрах возбуждения зарегистрированы “межзонные” переходы кремния. Из зависимостей интенсивности ИК-люминесценции и времени разгорания ФЛ от светового потока возбуждающего излучения было определено сечение возбуждения, на уровне (1.2–1.3) × 10^{-17} $см^{-2}$, что на четыре порядка превышает сечение возбуждения для отдельных ионов эрбия. Таким образом, действительно реализуется эффективная передача возбуждения с кремниевой матрицы на примесь [26].

3.4. Электрический транспорт в легированных наночастицах кремния

Протекание электрического тока на макроскопических масштабах подразумевает исследование свойств множества нч-Si в некотором диэлектрическом окружении. Это окружение может включать газ, естественный окисел на поверхности частиц, представлять собой матрицу, в которой частицы и были синтезированы. Как следствие, зачастую образцы нч-Si нуждаются в дополнительной обработке для появления заметной проводимости: рыхлые порошки подвергают давлению на уровне 200 атм [10], естественный окисел удаляют травлением плавиковой кислотой [19, 104]. Спекание нч-Si приводит к образованию микрокристаллических структур, в результате чего проводимость, очевидно, также возрастает [14, 105].

Из множества параметров, влияющих на проводимость, сначала рассмотрим плотность упаковки частиц – их объемную долю в композите – с точки зрения теории перколяции. Из DFT-расчетов известно, что для “прыжков” носителей между двумя нч-Si, разделенными оксидом кремния, необходимо расстояние менее 0.5 нм [106]. Для макроскопического тока необходима сеть таких “соприкасающихся” частиц в образце, которая появляется, когда объемная доля нч-Si превышает порог перколяции. Послепороговая проводимость находится в степенной зависимости от содержания кремния в полном согласии с теорией.

Перенос электрона между частицами сопровождается энергетическим барьером зарядки частицы как конденсатора – эффект, называемый кулоновской блокадой. Также свой вклад в барьер может давать несоответствие энергетических уровней наночастиц разного размера вследствие эффекта квантово-размерного ограничения или легирования. Получаемая задача активируемого туннельного транспорта феноменологически соответствует прыжковому механизму с переменной длиной прыжка. Температурная зависимость проводимости описывается уравнением (3) [107]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\beta}\right], \quad (3)$$

где σ_0 – высокотемпературная проводимость, T_0 – характеристическая температура, β – характеристическая экспонента. Для композитов гидрогенизированных легированных нч-Si коэффициент β в температурной зависимости проводимости (уравнение 3) равен 1/2, что соответствует механизму Эфроса–Шкловского. Кулоновский барьер, фигурирующий в этой модели, возникает из-за того, что большинство частиц оказываются заряжены. Это, в свою очередь, происходит вследствие перераспределения электронов для выравнивания химического потенциала в частицах с разным УЛ.

Для возможного перехода от изолирующих свойств к металлической проводимости с ростом концентрации носителей заряда на основе классических представлений был предложен аналог критерия Мотта. В случае кремния он формулируется как:

$$N_c r^3 \approx 0.18, \quad (4)$$

где N_c – концентрация носителей заряда, а r – радиус контактирующих граней. Для нч-Si диаметром 8 нм это приводит к оценке необходимой $N_c = 5 \times 10^{20}$ $см^{-3}$. Учет необходимости туннелирования через слой диэлектрического материала может привести к тому, что металлический режим проводимости композита окажется недостижим вовсе.

В рамках теории Эфроса–Шкловского характеристическую температуру можно связать с длиной локализации электрона ξ:

$$T_0 = \frac{Ce^2}{4\pi\varepsilon_r k_B \xi}, \quad (5)$$

где ε_r – эффективная диэлектрическая проницаемость композита, k_B – постоянная Больцма-

на, e – элементарный заряд, C – безразмерная константа. Рассчитанная из экспериментальных данных длина локализации растет с УЛ, и при $N_c = 2.8 \times 10^{20}$ см$^{-3}$ уже равна трем диаметрам наночастицы (для частиц размером 7–8 нм), что может свидетельствовать о близлежащем пороге металлической проводимости [108].

Пленки слаболегированных (при номинальном УЛ 1 ат. % и менее) гидрогенизированных нч-Si диаметром от 5 до 12 нм, нанесенные по технологии спин-коутинга в инертной атмосфере, могут быть использованы в качестве токопроводящего канала в полевом транзисторе. Отношение токов в открытом и закрытом состояниях находится в диапазоне 10^1–10^4. Получаемые каналы обладают n-типом проводимости как в случае примеси бора, так и в случае примеси фосфора, подвижность электронов находится на уровне 10^{-6}–(5×10^{-4}) см^2 В$^{-1}$ с$^{-1}$. Легирование оказывает сильное влияние на пороговое напряжение, смещая его в положительную сторону в случае бора, и в отрицательную – в случае фосфора. Таким образом, бор проявляет себя как акцепторная примесь и понижает уровень Ферми, а фосфор, напротив, является донором, повышающим уровень Ферми. Из порогового напряжения можно, в предположении совпадения свойств нч-Si с объемным материалом, вычислить приближенно долю активной примеси, которая оказывается на уровне 0.01–1% (рис. 6). Высокий номинальный УЛ 10% приводит к невозможности управления с помощью внешнего поля как для фосфора, так и для бора, что объясняется вырожденной, металлической природой сильнолегированных нч-Si. Для малых частиц размером около 5 нм введение даже одного атома примеси приводит к значительному возрастанию концентрации примеси. Пленки из таких нч-Si состоят из смеси собственных и вырожденных частиц, что приводит к высоким значениям тока утечки [109].

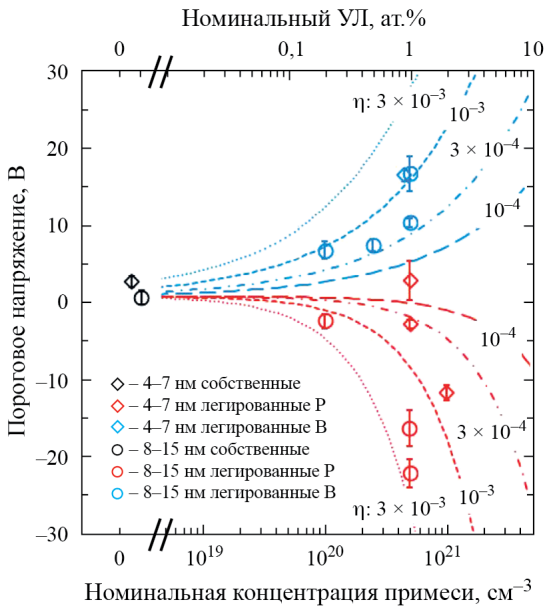

Рис. 6. Пороговое напряжение полевого транзистора с токопроводящим каналом из нч-Si разного размера в зависимости от номинального уровня легирования для примеси фосфора (красные символы) и бора (синие символы), а также из нелегированных частиц (черные символы). Линии соответствуют разным уровням электрической активности примеси η. Адаптировано с разрешения правообладателя [109]. Copyright © 2014 American Chemical Society.

Малые (1.8–4 нм) слаболегированные фосфором нч-Si, включенные в слои оксинитрида слоистой структуры оксинитрид/оксид кремния, не обнаруживают свободных носителей заряда, однако приложение сильного электрического поля высвобождает электроны и способствует их переносу в структуре, что выражается во врéменном макроскопическом токе. Из средней длины пробега можно вычислить суммарный перенесенный заряд и отнести его к общему количеству частиц с тем, чтобы получить долю электрически активной примеси. Доля активной примеси растет с уменьшением размера частиц и достигает 7% для нч-Si диаметром 2.4 нм с СП 0.48 ат. % [66, 67]. В случае легированных бором нч-Si в матрице оксида перенесенный заряд в аналогичных условиях оказывается меньше, чем для собственных частиц. Диапазон исследованных размеров составил 2–5 нм, диапазон СП – 0.13–1.3 ат. % [63]. Следует отметить, что снижение значения тока во времени могло происходить и вследствие развития кулоновской блокады, из-за чего полученные величины электрической активности, возможно, были недооценены.

Состояние поверхности/интерфейса наночастиц оказывает влияние на проводимость. Спектроскопия электрически детектируемого ЭПР в случае легированных фосфором нч-Si показывает участие в транспорте P_b-центров и изолированных донорных атомов фосфора. Применение того же метода при освещении указывает на возможность рекомбинации фотогенерированных носителей заряда на дефектах оборванных связей [19]. Таким образом, внедрение фосфора может влиять на проводимость косвенно, за счет пассивации дефектов. Расчеты методом функций Грина для кремниевых наностержней пред-

сказывают полную компенсацию оборванной связи атомом фосфора и восстановление баллистического режима транспорта [110].

Также косвенно на проводимость образцов наночастиц влияет изменение восстановительных свойств при легировании. Видимо, именно с образованием более толстого (0.3–0.5 нм) слоя естественного оксида и связано наблюдение пониженной проводимости легированных фосфором частиц [10]. В случае гидрогенизированных или слабоокисленных нч-Si легирование как фосфором, так и бором существенно улучшает проводимость [10, 19, 104].

Карбид кремния является более узкозонным изолятором по сравнению с оксидом, поэтому его применение в качестве диэлектрической матрицы улучшает электропроводность. Проводимость композита легированных бором нч-Si/SiC описана как флуктуационно-индуцированное туннелирование через диэлектрик между металлическими островками вблизи порога перколяции. Температурная зависимость проводимости в этой модели следующая [111]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-T_0}{T + T_1}\right), \quad (6)$$

где σ_0 – высокотемпературная проводимость, T_0 и T_1 – характеристические температуры, T – температура.

Под действием высокого напряжения в композите из легированных нч-Si и матрицы SiC может установиться режим ограничения тока пространственным зарядом. Вольтамперная характеристика в этом случае определяется следующей зависимостью:

$$I = aV + bV^m, \quad (7)$$

где I – ток, V – напряжение, a, b, m – подгоночные параметры. Температурная зависимость проводимости носит простой активационный характер [49, 104].

Пленки из нч-Si, совместно легированных бором и фосфором, нанесенные по технологии спин-коутинга из метанола, обладают проводимостью на уровне 10^{-6}–10^{-7} См см$^{-1}$, что сравнимо с проводимостью нелегированных частиц. Пленки обладают сенсорными свойствами по отношению к водяному пару, проводимость при давлении пара в 0.03 атм возрастает на восемь порядков по сравнению с проводимостью в сухой атмосфере [112].

Электрический транспорт в пленках нч-Si и композитах нч-Si/диэлектрик определяется в основном переносом носителей заряда между частицами, о чем говорит подвижность носителей заряда в композите, на 6 порядков уступающая таковой внутри частиц. Первоочередную роль для проводимости играет контакт между частицами и, как следствие, объемная доля полупроводникового материала.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Внедрение примесей в нч-Si приводит к существенным изменениям их функциональных свойств. Изменение оптических свойств при легировании однозначно подтверждает электрическую активность примесей бора и фосфора в нч-Si диаметром более 4.5 нм. Легирование водородоподобной примесью одного сорта тушит ФЛ, однако в компенсированных частицах можно добиться эффективного испускания с максимумом от 0.85 эВ. При высоком УЛ фосфором или бором нч-Si обладают локализованным плазмонным резонансом в ближней ИК-области.

Транспортные измерения также подтверждают донорную (акцепторную) природу примеси фосфора (бора) в нч-Si. Легирование водородоподобной примесью существенно улучшает проводимость получаемых из частиц пленок и композитов.

Высокая проводимость необходима для использования наночастиц кремния в составе материала анода в литий-ионных батареях, сочетание ее с контролем типа проводимости позволяет применять легированные нч-Si в верхних поглощающих слоях фотоэлектрических элементов вместо аморфного кремния [24]. Легированные наночастицы кремния могут обладать сенсорными свойствами, и даже выступать в качестве катализатора дегидрирования алканов [22].

Все эти интригующие свойства нч-Si и области потенциального применения этого материала обуславливают интерес к детальному исследованию зависимости его свойств от количества и распределения примесей, состояния поверхности или интерфейса. Особого упоминания в этой связи заслуживает метод АЗТ, впервые примененный для нч-Si в прошлом десятилетии.

Результаты проведенных исследований противоречат первоначальным представлениям о самоочищении нч-Si от примесей: даже при легировании “термодинамическими” методами содержание примеси фосфора может достигать 12 ат. %, синтез методом ХОГФ позволяет получать и бóльшие содержания. Растворимость бора в наночастицах оказалась невысокой, “сверхлегирование” можно осуществлять только плазменным пиролизным методом. Доля электрически активной водородоподобной примеси в любом случае оказывается невысока (менее 40%, типично – около 1–5%) и понижается с ростом СП. Примечательно, что достигнутые УЛ фосфором и бором для нч-Si существенно не превышают растворимости этих примесей в крупнокристаллическом кремнии. Избыточная в этом смысле примесь по всей видимости подвержена сегрегации на поверхности частиц или кластеризации в их объеме.

Применение легированных наночастиц кремния пока еще только начинается, тем не менее уже имеется ряд связанных с ним публикаций. Например, в работе [113] добавление 0.2% PH_3 в SiH_4 при изготовлении многослойной структуры нч-Si/SiO_2 привело к росту оптического усиления лазерной среды на основе такой структуры в 1.6 раза. В то же время при увеличении концентрации фосфина до 1% на стадии изготовления структуры итоговое усиление было ниже, чем в отсутствие легирования. Авторы связывают это с пассивацией поверхностных дефектов нч-Si фосфором и увеличением потерь на Оже-эффект при дальнейшем увеличении его содержания. В работе [114] многослойную *p-i-n*-структуру нч-Si/SiO_2 исследовали в качестве солнечного элемента. Структура состояла из 25 пар слоев, легированных бором, 10 нелегированных пар и 35 пар, легированных фосфором. Структура имела диодную вольт-амперную характеристику, электродвижущая сила такой структуры на свету составила 373 мВ, из-за большого числа диэлектрических слоев получаемый при этом ток весьма мал. При переходе к структуре нч-Si/SiC удается достичь приемлемую для практического использования плотность тока 19 мА $см^{-2}$ при стандартном солнечном освещении [49]. В этой работе исследована структура из примерно 19 пар легированных бором слоев нч-Si/SiC на монокристаллической подложке из кремния *n*-типа. ЭДС такой структуры на свету достигала 463 мВ при эффективности преобразования 4.66%. Еще большая эффективность (13.4%) достигнута на структуре из 5 пар слоев нч-Si/SiO_2, легированных бором, на подложке *n*-Si [115]. Интересно применение легированных фосфором нч-Si в качестве активного носителя наночастиц серебра для усиления комбинационного рассеяния (SERS, *surface enhanced Raman spectroscopy*), что позволило достичь предела обнаружения ДНК 1.5 мкг $л^{-1}$[116].

Разработка новых и развитие существующих методик синтеза перспективны с точки зрения повышения электрической активности водородоподобных примесей, исследования экзотических для кремния допантов, получения совместно легированных бором и фосфором нч-Si в высокоэнергетических конфигурациях с еще более длинноволновой фотолюминесценцией.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе исследования на человеке или животных не проводились.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Duan H., Wang J., Liu L., Huang Q., Li. J.* // Prog. Photovolt: Res. Appl. 2016. V. 24. P. 83–93. https://doi.org/10.1002/pip.2654
2. *Tarascon J.-M.* // Nature Chem. 2010. V. 2. P. 510–510. https://doi.org/10.1038/nchem.680
3. *Canham L.T.* // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 57. № 10. P. 1046–1048. https://doi.org/10.1063/1.103561
4. *Narducci D., Giulio F.* // Materials. 2022. V. 15. 1214. https://doi.org/10.3390/ma15031214
5. *Tang F., Tan Y., Jiang T., Zhou Y.* // J. Mater. Sci. 2022. V. 57. P. 2803–2812. https://doi.org/10.1007/s10853-021-06679-3
6. *Long B., Zou Y., Li Z., Ma Z., Jiang W., Zou H., Chen H.* // ACS Appl. Energy Mater. 2020. V. 3. № 6. P. 5572–5580. https://doi.org/10.1021/acsaem.0c00534
7. *Rowe D.J., Jeong J.S., Mkhoyan K.A., Kortshagen U.R.* // Nano Lett. 2013. V. 13. P. 1317–1322. https://doi.org/10.1021/nl4001184
8. *Limpens R., Pach G.F., Neale N.R.* // Chem. Mater. 2019. V. 31. P. 4426–4435. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b00810
9. *Zhou S., Pi X., Ni Z., Ding Y., Jiang Y., Jin C., Delerue C., Yang D., Nozaki T.* // ACS Nano. 2015. V. 9. № 1. P. 378–386.

https://doi.org/10.1021/nn505416r

10. *Scriba M.R., Britton D.T., Härting M.* // Thin Solid Films. 2011. V. 519. P. 4491–4494. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.01.330
11. *Knipping J., Wiggers H., Rellinghaus B., Roth P., Konjhodzic D., Meier C.* // J. Nanosci. Nanotechnol. 2004. V. 4. P. 1039–1044. https://doi.org/10.1166/jnn.2004.149
12. *Ledoux G., Guillois O., Porterat D., Reynaud C., Huisken F., Kohn B., Paillard V.* // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. № 23. P. 15942–15951. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.15942
13. *Rohani P., Banerjee S., Sharifi-Asl S., Malekzadeh M., Shahbazian-Yassar R., Billinge S.J.L., Swihart M.T.* // Adv. Funct. Mater. 2019. V. 29. 1807788. https://doi.org/10.1002/adfm.201807788
14. *Lechner R., Stegner A.R., Pereira R.N., Dietmueller R., Brandt M.S., Ebbers A., Trocha M., Wiggers H., Stutzmann M.* // J. Appl. Phys. 2008. V. 104. 053701. https://doi.org/10.1063/1.2973399
15. *Pi X.D., Gresback R., Liptak R.W., Campbell S.A., Kortshagen U.* // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. 123102. https://doi.org/10.1063/1.2897291
16. *Kortshagen U.R., Sankaran R.M., Pereira R.N., Girshick S.L., Wu J.J., Aydil E.S.* // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 11061–11127. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00039
17. *Zhou S., Ni Z., Ding Y., Sugaya M., Pi X., Nozaki T.* // ACS Photonics. 2016. V. 3. № 3. P. 415–422. https://doi.org/10.1021/acsphotonics.5b00568
18. *Zhou S., Pi X., Ni Z., Luan Q., Jiang Y., Jin C., Nozaki T., Yang D.* // Part. Part. Syst. Charact. 2015. V. 32. P. 213–221. https://doi.org/10.1002/ppsc.201400103
19. *Stegner A.R., Pereira R.N., Klein K., Lechner R., Dietmueller R., Brandt M.S., Stutzmann M., Wiggers H.* // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. 026803. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.026803
20. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. Т. 3. кн. 1. Лякишев Н.П. (ред.). М.: Машиностроение, 2001. 872 с.
21. *Zhou S., Ding Y., Pi X., Nozaki T.* // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 105. 183110. https://doi.org/10.1063/1.4901278
22. *Chen J., Rohani P., Karakalos S.G., Lance M.J., Toops T.J., Swihart M.T., Kyriakidou E.A.* // Chem. Commun. 2020. V. 56. P. 9882–9885. https://doi.org/10.1039/D0CC02822C
23. *Ni Z., Pi X., Zhou S., Nozaki T., Grandidier B., Yang D.* // Adv. Opt. Mater. 2016. V. 4. P. 700–707. https://doi.org/10.1002/adom.201500706
24. *Antognini L., Paratte V., Haschke J., Cattin J., Dréon J., Lehmann M., Senaud L.-L., Jeangros Q., Ballif C., Boccard M.* // IEEE J. Photovolt. 2021. V. 11. № 4. P. 944–956. https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2021.3074072
25. *Delerue C.* // Phys. Rev. B. 2018. V. 98. 045434. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.045434
26. *Wang K., He Q., Yang D., Pi X.* // Adv. Opt. Mater. 2022. V. 10. № 24. 2201831. https://doi.org/10.1002/adom.202201831
27. *Sugimoto H., Fujii M., Imakita K.* // Nanoscale. 2014. V. 6. P. 12354–12359. https://doi.org/10.1039/c4nr03857f
28. *Milliken S., Cui K., Klein B.A., Cheong IT., Yu H., Michaelis V.K., Veinot J.G.C.* // Nanoscale. 2021. V. 13. P. 18281–18292. https://doi.org/10.1039/d1nr05255a
29. *Trad F., Giba A.E., Devaux X., Stoffel M., Zhigunov D., Bouché A., Geiskopf S., Demoulin R., Pareige P., Talbot E., Vergnat M., Rinnert H.* // Nanoscale. 2021. V. 13. P. 19617–19625. https://doi.org/ 10.1039/d1nr04765e
30. *Valdenaire A., Giba A.E., Stoffel M., Devaux X., Foussat L., Poumirol J.-M., Bonafos C., Guehairia S., Demoulin R., Talbot E., Vergnat M., Rinnert H.* // ACS Appl. Nano Mater. 2023. V. 6. P. 3312–3320. https://doi.org/10.1021/acsanm.2c05088
31. *Kanzawa Y., Fujii M., Hayashi S., Yamamoto K.* // Solid State Commun. 1996. V. 100. № 4. P. 227–230. https://doi.org/10.1016/0038-1098(96)00408-5
32. *Nomoto K., Sugimoto H., Breen A., Ceguerra A.V., Kanno T., Ringer S.P., Perez-Wurfl I., Conibeer G., Fujii M.* // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. P. 17845–17852. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b06197
33. *Sugimoto H., Fujii M., Fukuda M., Imakita K., Hayashi S.* // J. Appl. Phys. 2011. V. 110. 063528. https://doi.org/10.1063/1.3642952
34. *Nomoto K., Cui X.-Y., Breen A., Ceguerra A.V., Perez-Wurfl I., Conibeer G., Ringer S.P.* // Nanotechnology. 2022. V. 33. 075709. https://doi.org/10.1088/1361-6528/ac38e6
35. *Hao X.J., Cho E.-C., Flynn C., Shen Y.S., Conibeer G., Green M.A.* // Nanotechnology. 2008. V. 19. 424019. https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/42/424019
36. *Mimura A., Fujii M., Hayashi S., Kovalev D., Koch F.* // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. № 19. P. 12625–12627. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.12625
37. *Sumida K., Ninomiya K., Fujii M., Fujio K., Hayashi S., Kodama M., Ohta H.* // J. Appl. Phys. 2007. V. 101. 033504. https://doi.org/10.1063/1.2432377
38. *Fujii M., Mimura A., Hayashi S., Yamamoto K.* // J. Appl. Phys. 2000. V. 87. № 4. P. 1855–1857. https://doi.org/10.1063/1.372103
39. *Almeida A.J., Sugimoto H., Fujii M., Brandt M.S., Stutzmann M., Pereira R.N.* // Phys. Rev. B. 2016. V. 93. 115425. https://doi.org/ 10.1103/PhysRevB.93.115425
40. *Fujii M., Yamaguchi Y., Takase Y., Ninomiya K., Hayashi S.* // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85. № 7. P. 1158–1160. https://doi.org/10.1063/1.1779955

41. *Fukuda M., Fujii M., Hayashi S.* // J. Lumin. 2011. V. 131. P. 1066–1069. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.01.023
42. *Sugimoto H., Fujii M., Imakita K., Hayashi S., Akamatsu K.* // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. P. 11850–11857. https://doi.org/10.1021/jp4027767
43. *Sugimoto H., Fujii M., Imakita K., Hayashi S., Akamatsu K.* // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. P. 17969–17974. https://doi.org/10.1021/jp305832x
44. *Sugimoto H., Fujii M., Imakita K., Hayashi S., Akamatsu K.* // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. P. 6807–6813. https://doi.org/10.1021/jp312788k
45. *Kanno T., Sugimoto H., Fucikova A., Valenta J., Fujii M.* // J. Appl. Phys. 2016. V. 120. 164307. https://doi.org/10.1063/1.4965986
46. *Hori Y., Kano S., Sugimoto H., Imakita K., Fujii M.* // Nano Lett. 2016. V. 16. № 4. P. 2615–2620. https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b00225
47. *Fujio K., Fujii M., Sumida K., Hayashi S., Fujisawa M., Ohta H.* // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 93. 021920. https://doi.org/10.1063/1.2957975
48. *Zeng Y., Dai N., Cheng Q., Huang J., Liang X., Song W.* // Mater. Sci. Semicond. Process. 2013. V. 16. P. 598–604. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2012.10.010
49. *Song D., Cho E.-C., Conibeer G., Flynn C., Huang Y., Green M.A.* // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2008. V. 92. P. 474–481. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2007.11.002
50. *So Y.-H., Huang S., Conibeer G., Green M.A.* // EPL. 2011. V. 96. 17011. https://doi.org/10.1209/0295-5075/96/17011
51. *Mathiot D., Khelifi R., Muller D., Duguay S.* // Mater. Res. Soc. symp. proc. 2012. 1455. mrss12-1455-ii08-21. https://doi.org/10.1557/opl.2012.1238.
52. *Demoulin R., Muller D., Mathiot D., Pareige P., Talbot E.* // Phys. Status Solidi RRL. 2020. V. 14. 2000107. https://doi.org/10.1002/pssr.202000107
53. *Demoulin R., Roussel M., Duguay S., Muller D., Mathiot D., Pareige P., Talbot E.* // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. P. 7381–7389. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b08620
54. *Khelifi R., Mathiot D., Gupta R., Muller D., Roussel M., Duguay S.* // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 102. 013116. https://doi.org/10.1063/1.4774266
55. *Yang P., Gwillaim R.M., Crowe I.F., Papachristodoulou N., Halsall M.P., Hylton N.P., Hulko O., Knights A.P., Shah M., Kenyon A.P.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2013. V. 307. P. 456–458. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2012.12.077
56. *Качурин Г.А., Черкова С.Г., Володин В.А., Марин Д.М., Тетельбаум Д.И., Becker H.* // ФТП. 2006. Т. 40. № 1. С. 75–81.
57. *Murakami K., Shirakawa R., Tsujimura M., Uchida N., Fukata N., Hishita S.-I.* // J. Appl. Phys. 2009. V. 105. 054307. https://doi.org/10.1063/1.3088871
58. *Zhang M., Poumirol J.-M., Chery N., Majorel C., Demoulin R., Talbot E., Rinnert H., Girard C., Cristiano F., Wiecha P.R., Hungria T., Paillard V., Arbouet A., Pécassou B., Gourbilleau F., Bonafos C.* // Nanophotonics. 2022. V. 11. № 15. P. 3485–3493. https://doi.org/10.1515/nanoph-2022-0283
59. *Качурин Г.А., Яновская С.Г., Тетельбаум Д.И., Михайлов А.Н.* // ФТП. 2003. Т. 37. № 6. С. 738–742.
60. *Zhang M., Poumirol J.-M., Chery N., Rinnert H., Giba A.E., Demoulin R., Talbot E., Cristiano F., Hungria T., Paillard V., Gourbilleau F., Bonafos C.* // Nanoscale. 2023. V. 15. P. 7438–7449. https://doi.org/10.1039/D3NR00035D
61. *Ruffino F., Romano L., Carria E., Miritello M., Grimaldi M.G., Privitera V., Marabelli F.* // J. Nanotechnol. 2012. V. 2012. 635705. https://doi.org/10.1155/2012/635705
62. *Makimura T., Yamamoto Y., Mitani S., Mizuta T., Li C.Q., Takeuchi D., Murakami K.* // Appl. Surf. Sci. 2002. V. 197–198. P. 670–673. https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00438-5
63. *Hiller D., López-Vidrier J., Gutsch S., Zacharias M., Wahl M., Bock W., Brodyanski A., Kopnarski M., Nomoto K., Valenta J., König D.* // Sci. Rep. 2017. V. 7. 8337. https://doi.org/10.1038/s41598-017-08814-0
64. *Kobayashi H., Akaishi R., Kato S., Kurosawa M., Usami N., Kurokawa Y.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2020. V. 59. SGGF09. https://doi.org/10.7567/1347-4065/ab6346
65. *Gutsch S., Hartel A.M., Hiller D., Zakharov N., Werner P., Zacharias M.* // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 100. 233115. https://doi.org/10.1063/1.4727891
66. *Gutsch S., Laube J., Hiller D., Bock W., Wahl M., Kopnarski M., Gnaser H., Puthen-Veettil B., Zacharias M.* // Appl. Phys. Lett. 2015. V. 106. 113103. https://doi.org/10.1063/1.4915307
67. *Hiller D., López-Vidrier J., Gutsch S., Zacharias M., Nomoto K., König D.* // Sci. Rep. 2017. V. 7. 863. https://doi.org/10.1038/s41598-017-01001-1
68. *Nomoto K., Hiller D., Gutsch S., Ceguerra A.V., Breen A., Zacharias M., Conibeer G., Perez-Wurfl I., Ringer S.P.* // Phys. Status Solidi RRL. 2017. V. 11. № 1. 1600376. https://doi.org/10.1002/pssr.201600376
69. *Gnaser H., Gutsch S., Wahl M., Schiller R., Kopnarski M., Hiller D., Zacharias M.* // J. Appl. Phys. 2014. V. 115. 034304. https://doi.org/10.1063/1.4862174
70. *Shyam S., Das D.* // J. Alloys Compd. 2021. V. 876. 160094. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160094
71. *Pi X., Delerue C.* // Phys. Rev. Lett. 2013. V. 111. 177402. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.177402

72. *Nomoto K., Sugimoto H., Cui X.-Y., Ceguerra A.V., Fujii M., Ringer S.P.* // Acta Mater. 2019. V. 178. P. 186–193. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.08.013
73. *Pi X., Chen X., Yang D.* // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. P. 9838–9843. https://doi.org/10.1021/jp111548b
74. *Chan T.-L., Tiago M.L., Kaxiras E., Chelikowsky J.R.* // Nano Lett. 2008. V. 8. № 2. P. 596–600. https://doi.org/10.1021/nl072997a
75. *Bulyarskiy S.V., Svetukhin V.V.* // Mater. Sci. Eng. B. 2021. V. 272. 115337. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115337
76. *Bulyarskiy S.V., Svetukhin V.V.* // J. Nanopart. Res. 2020. V. 22. 361. https://doi.org/10.1007/s11051-020-05069-1
77. *Perego M., Bonafos C., Fanciulli M.* // Nanotechnology. 2010. V. 21. 025602. https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/2/025602
78. *Chen X., Yang P.* // Int. J. Mod. Phys. B. 2017. V. 31. 1750110. https://doi.org/10.1142/S0217979217501107
79. *Perego M., Seguini G., Fanciulli M.* // Surf. Interface Anal. 2013. V. 45. P. 386–389. https://doi.org/10.1002/sia.5001
80. *Perego M., Seguini G., Arduca E., Frascaroli J., De Salvador D., Mastromatteo M., Carnera A., Nicotra G., Scuderi M., Spinella C., Impellizzeri G., Lenardie C., Napolitani E.* // Nanoscale. 2015. V. 7. P. 14469–14475. https://doi.org/10.1039/C5NR02584B
81. *Milliken S., Cheong IT., Cui K., Veinot J.G.C.* // ACS Appl. Nano Mater. 2022. V. 5. P. 15785–15796. https://doi.org/10.1021/acsanm.2c03937
82. *Bubenov S.S., Dorofeev S.G., Eliseev A.A., Kononov N.N., Garshev A.V., Mordvinova N.E., Lebedev O.I.* // RSC Adv. 2018. V. 8. P. 18896–18903. https://doi.org/10.1039/c8ra03260b
83. *Дорофеев С.Г., Кононов Н.Н., Бубенов С.С., Попеленский В.М., Винокуров А.А.* // ФТП. 2022. Т. 56. № 2. С. 204–212. https://doi.org/10.21883/FTP.2022.02.51963.9727
84. *Popelensky V.M., Chernysheva G.S., Kononov N.N., Bubenov S.S., Vinokurov A.A., Dorofeev S.G.* // Inorg. Chem. Commun. 2022. V. 141. 109602. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109602
85. *Vinokurov A., Popelensky V., Bubenov S., Kononov N., Cherednichenko K., Kuznetsova T., Dorofeev S.* // Materials. 2022. V. 15. 8842. https://doi.org/10.3390/ma15248842
86. *Klimešová E., Kůsová K., Vacík J., Holý V., Pelant I.* // J. Appl. Phys. 2012. V. 112. 064322. https://doi.org/10.1063/1.4754518
87. *Nastulyavichus A.A., Saraeva I.N., Rudenko A.A., Khmelnitskii R.A., Shakhmin A.L., Kirilenko D.A., Brunkov P.N., Melnik N.N., Smirnov N.A., Ionin A.A., Kudryashov S.I.* // Part. Part. Syst. Charact. 2020. V. 37. 2000010. https://doi.org/10.1002/ppsc.202000010
88. *Baldwin R.K., Zou J., Pettigrew K.A., Yeagle G.J., Britt R.D., Kauzlarich S.M.* // Chem. Commun. 2006. P. 658–660. https://doi.org/10.1039/B513330K
89. *Singh M.P., Atkins T.M., Muthuswamy E., Kamali S., Tu C., Louie A.Y., Kauzlarich S.M.* // ACS Nano. 2012. V. 6. № 6. P. 5596–5604. https://doi.org/10.1021/nn301536n
90. *Zhang X., Brynda M., Britt R.D., Carroll E.C., Larsen D.S., Louie A.Y., Kauzlarich S.M.* // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. P. 10668–10669. https://doi.org/10.1021/ja074144q
91. *McVey B.F.P., Butkus J., Halpert J.E., Hodgkiss J.M., Tilley R.D.* // J. Phys. Chem. Lett. 2015. V. 6. № 9. P. 1573–1576. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.5b00589
92. *McVey B.F.P., König D., Cheng X., O'Mara P.B., Seal P., Tan X., Tahini H.A., Smith S.C., Gooding J.J., Tilley R.D.* // Nanoscale. 2018. V. 10. № 33. P. 15600–15607. https://doi.org/10.1039/C8NR05071F
93. *Meier C., Gondorf A., Lüttjohann S., Lorke A.* // J. Appl. Phys. 2007. V. 101. 103112. https://doi.org/10.1063/1.2720095
94. *Ramos L.E., Degoli E., Cantele G., Ossicini S., Ninno D., Furthmüller J., Bechstedt F.* // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. 235310. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.235310
95. *Ni Z., Pi X., Yang D.* // Phys. Rev. B. 2014. V. 89. 035312. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.035312
96. *Pi X., Ni Z., Yang D., Delerue C.* // J. Appl. Phys. 2014. V. 116. 194304. https://doi.org/10.1063/1.4901947
97. *Limpens R., Pach G.F., Mulder D.W., Neale N.R.* // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. P. 5782–5789. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b00223
98. *Kelly K.L., Coronado E., Zhao L.L., Schatz G.C.* // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 668–677. https://doi.org/10.1021/jp026731y
99. *Faucheaux J.A., Stanton A.L.D., Jain P.K.* // J. Phys. Chem. Lett. 2014. V. 5. P. 976–985. https://doi.org/10.1021/jz500037k
100. *Mendelsberg R.J., Garcia G., Li H., Manna L., Milliron D.J.* // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. P. 12226–12231. https://doi.org/10.1021/jp302732s
101. *Kriegel I., Rodríguez-Fernández J., Wisnet A., Zhang H., Waurisch C., Eychmüller A., Dubavik A., Govorov A.O., Feldmann J.* // ACS Nano. 2013. V. 7. № 5. P. 4367–4377. https://doi.org/10.1021/nn400894d
102. *Kramer N.J., Schramke K.S., Kortshagen U.R.* // Nano Lett. 2015. V. 15. P. 5597–5603. https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02287
103. *Somogyi B., Derian R., Štich I., Gali A.* // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. P. 27741–27750. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b09501
104. *Pereira R.N., Niesar S., You W.B., da Cunha A.F., Erhard N., Stegner A.R., Wiggers H., Willinger M.-G., Stutzmann M., Brandt M.S.* // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. P. 20120–20127.

https://doi.org/10.1021/jp205984m

105. *Meseth M., Ziolkowski P., Schierning G., Theissmann R., Petermann N., Wiggers H., Benson N., Schmechel R.* // Scr. Mater. 2012. V. 67. P. 265–268. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2012.04.039
106. *Seino K., Bechstedt F., Kroll P.* // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. 075312. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.075312
107. *Balberg I.* // Physica E Low Dimens. Syst. Nanostruct. 2013. V. 51. P. 2–9. https://doi.org/10.1016/j.physe.2013.02.001
108. *Chen T., Reich K.V., Kramer N.J., Fu H., Kortshagen U.R., Shklovskii B.I.* // Nat. Mater. 2016. V. 15. P. 299–303. https://doi.org/10.1038/nmat4486
109. *Gresback R., Kramer N.J., Ding Y., Chen T., Kortshagen U.R., Nozaki T.* // ACS Nano. 2014. V. 8. № 6. P. 5650–5656. https://doi.org/10.1021/nn500182b
110. *Fernández-Serra M.-V., Adessi Ch., Blase X.* // Nano Lett. 2006. V. 6. № 12. P. 2674–2678. https://doi.org/10.1021/nl0614258
111. *Huang J., Wang L., Sun H., Wang H., Gao M., Cheng W., Chen Z.* // Mater. Sci. Semicond. Process. 2016. V. 47. P. 7–11. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2016.01.005
112. *Sasaki M., Kano S., Sugimoto H., Imakita K., Fujii M.* // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. P. 195–200. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b05604
113. *Li D., Jiang Y., Liu J., Zhang P., Xu J., Li W., Chen K.* // Nanotechnol. 2017. V. 28. 475704. https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa852e
114. *Perez-Wurfl I., Hao X., Gentle A., Kim D.-H., Conibeer G., Green M.A.* // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 95. 153506. https://doi.org/10.1063/1.3240882
115. *Hong S.H., Kim Y.S., Lee W., Kim Y.H., Song J.Y., Jang J.S., Park J.H., Choi S.H., Kim K.J.* // Nanotechnol. 2011. V. 22. № 42. 425203. https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/42/425203
116. *Daoudi K., Columbus S., Falcão B.P., Pereira R.N., Peripolli S.B., Ramachandran K., Kacem H.H., Allagui A., Gaidi M.* // Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc. 2023. V. 290. 122262. https://doi.org/10.1016/j.saa.2022.122262

DOPED SILICON NANOPARTICLES. A REVIEW

S. S. Bubenov[a,#], S. G. Dorofeev[a]

[a] *Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, 119991 Moscow, Russian Federation*

[#] *E-mail: s.bubenov@gmail.com*

Doped silicon nanoparticles combine availability and biocompatibility of the material with a wide variety of functional properties. In this review, the methods of fabrication of doped silicon nanoparticles are discussed, the prevalent of those being chemical vapor deposition, annealing of substoichiometric silicon compounds, and diffusion doping. The data are summarized for the attained impurity contents, in the important case of phosphorus it is shown that impurity, excessive with respect to bulk solubility, is electrically inactive. The patterns of intraparticle impurity distributions are presented, that were studied in the previous decade with highly-informative techniques of atom probe tomography and solid-state NMR. Prospective optical and electrical properties of doped silicon nanoparticles are reviewed, significant role of the position of the impurities is exemplified with plasmonic behavior.

Keywords: silicon nanoparticles, silicon nanocrystals, quantum dots, nanoparticle doping, localized surface plasmon resonance, inorganic luminophores

ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ, 2024, том 514, с. 27–31

ХИМИЯ

УДК 547.461.3

СИНТЕЗ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ О-СОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ С АЦЕТАЛЬНЫМ ФРАГМЕНТОМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ОЗОНОЛИЗОМ 1,3-ДИОКСЕПИНОВ

© 2024 г. Э. Р. Беляева[1], Ю. Г. Борисова[1,*], Г. З. Раскильдина[1], Р. М. Султанова[1], С. С. Злотский[1]

Представлено академиком РАН А.А. Берлиным

Поступило 20.07.2023 г.
После доработки 11.12.2023 г.
Принято к публикации 15.12.2023 г.

Впервые осуществлен синтез 3,5-диоксо-1,7-гептандиалей, 3,5-диоксо-1,7-гептандиолов и производных 1,3-диоксо-1,7-гептандикарбоновой кислоты низкотемпературным озонолизом 1,3-диоксепинов. Показано, что в зависимости от условий разрушения промежуточных пероксидных продуктов озонолиза могут быть с высокой селективностью синтезированы соответствующие индивидуальные диальдегиды, диолы и диэфиры.

Ключевые слова: озонолиз, 1,3-диоксепины, окисление

DOI: 10.31857/S2686953524010027

Озонолиз карбоциклических непредельных соединений широко используется в синтезе различных C_6–C_{10} синтонов с концевыми $HOCH_2$-, CHO-, COOH-группами, которые применяют в современной индустрии при производстве феромонов, простагландинов и других биологически активных препаратов [1]. Озонолиз циклических диенов приводит к формированию различных полифункциональных синтонов – непредельных диальдегидов, диолов, кислот и др. – с высоким выходом. Отметим, что при озонолизе циклооктена в эфирных растворителях образуется 7-формилгептановая кислота с выходом более 80% [2]. Ранее было показано, что образование кислот и сложных эфиров при озонолизе циклоалкенов [3, 4] доказывает общий характер действия озона на эндоциклические двойные связи.

Известно, что аналоги циклоалкенов – 1,3-диоксепины – обладают биологической активностью [5, 6]. Ранее мы успешно использовали низкотемпературный озонолиз аллиловых эфиров и непредельных ацеталей для получения полифункциональных структур [7, 8].

В данной работе поставлена цель использовать озонирование 1,3-диоксепинов для получения линейных бифункциональных соединений, содержащих ацетальную функцию.

Нами впервые изучено низкотемпературное озонолитическое расщепление 4,7-дигидро-1,3-диоксепина **1а** и 2-изопропил-4,7-дигидро-1,3-диоксепина **1б** (схема 1).

Промежуточные пероксидные продукты были восстановлены диметилсульфидом, что привело с хорошими выходами к образованию диальдегидов **2а**,**б** (схема 1, I). Последние действием $NaBH_4$ были количественно восстановлены до диолов **3а**,**б** (схема 1, Iа). Также к формированию диолов **3а**,**б**, минуя стадию альдегидов, привела обработка первичных пероксидных продуктов боргидридом натрия (схема1, II).

Озонолиз 1,3-диоксепинов **1а**,**б** и последующая обработка промежуточных пероксидов системой Ac_2O : Et_3N в атмосфере аргона в течение 24 ч (схема 1, III, метод А) привели к образованию эфироальдегидов **4а**,**б**. В результате аналогичных превращений промежуточных пероксидов в атмосфере кислорода воздуха в течение 48 ч (схема 1, III, метод Б) были получены диэфиры **5а**,**б**. По нашему мнению, данное превращение происходит по следующему маршруту: эфиро-

[1] *Уфимский государственный нефтяной технический университет, 450064 Уфа, Россия*

[*] *E-mail: yulianna_borisova@mail.ru*

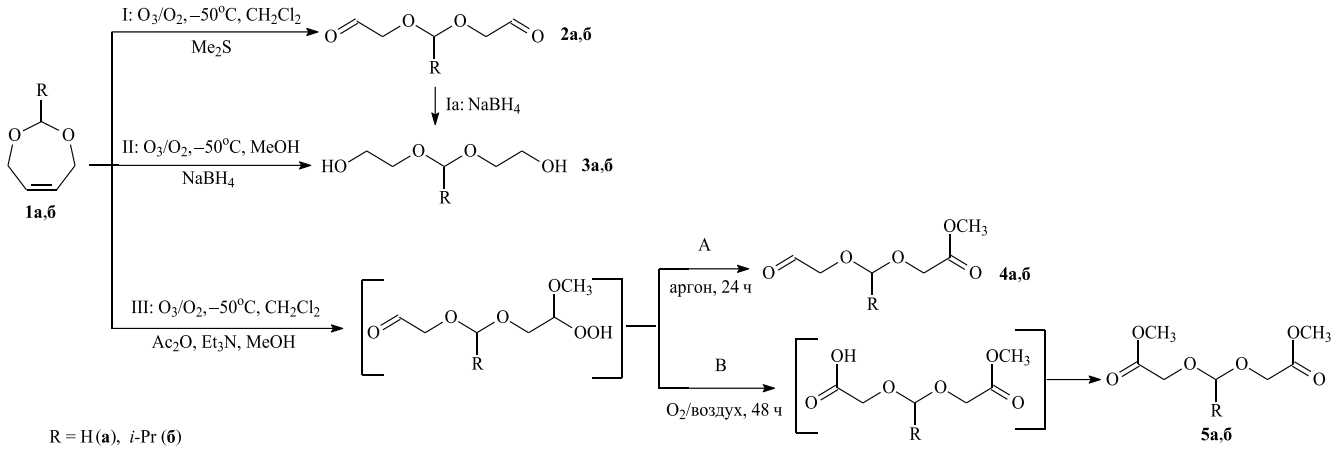

Схема 1. Низкотемпературное озонолитическое расщепление 1,3-диоксепинов **1а**,**б** с использованием диметилсульфида (I), боргидрида натрия (II) или в присутствии Ac_2O и Et_3N (III).

альдегиды **4а**,**б** являются продуктами дегидратации промежуточного образующегося α-метоксигидропероксида в присутствии Ac_2O и Et_3N в среде аргона. Соединения **4а**,**б** при длительном перемешивании (24 ч) при комнатной температуре под действием кислорода воздуха количественно переходили в диэфиры **5а**,**б** через стадию образования эфирокислоты и последующего метилирования карбоксильной группы под действием метанола в присутствии Ac_2O и Et_3N.

Отметим, что во всех случаях выход целевых продуктов составил более 80%, что указывает на отсутствие расщепления ацетального фрагмента. Весь окислитель O_3 расходовался в реакциях с участием двойных связей.

Для качественного определения полученных соединений **2а**,**б**–**5а**,**б** использовались методы газо-жидкостной хроматографии (**ГЖХ**) и тонкослойной хроматографии (**ТСХ**). Выделение синтезированных веществ происходило с помощью колоночной хроматографии. Структура молекул **2а**,**б**–**5а**,**б** доказана методами ^1H, ^{13}C ЯМР-спектроскопии и данными масс-спектрометрии.

В спектрах ^1H и ^{13}C ЯМР соединений **2а**,**б** присутствуют сигналы, характерные для альдегидных групп в области 9.71 и 200.07 м. д. для соединения **2а** и при 9.54 и 200.97 м. д. для соединения **2б**. Для соединений **3а**,**б** характерны сигналы, свидетельствующие о наличии гидроксильных групп при 4.49 и 69.02 м. д. для диола **3а** и при 3.71 и 67.73 м. д. для диола **3б**. Сигналы при 200.46 м. д. для эфира **4а** и при 201.59 м. д. для эфира **4б** доказывают образование альдегидных производных. Формирование продуктов **5а**,**б** подтверждается наличием сигналов сложноэфирных групп при 170.53 м. д. для структуры **5а** и при 170.39 м. д. для структуры **5б**. В масс-спектрах положительных ионов всех полученных соединений **2а**,**б**–**5а**,**б** присутствует пик соответствующего иона $[M + H]^+$, интенсивность которого составляет 100%.

Таким образом, полученные результаты доказывают, что низкотемпературный озонолиз 1,3-диоксепинов можно рассматривать как удобный метод синтеза соответствующих диальдегидов, диолов и диэфиров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ^1H и ^{13}C ЯМР регистрировали на спектрометрах BrukerAM-300 (США) с рабочими частотами 300.13 и 75.47 МГц соответственно, внутренний стандарт – Me_4Si. ИК-спектры записаны на приборе IRPrestige-21 Shimadzu (Япония) в тонком слое. Исследования методом ГЖХ проводили на приборе Chrom-5 (Чехия) (длина колонки 1.2 м, неподвижная фаза – силикон SE-30 (5%) на носителе ChromatonN-AW-DMCS (0.16–0.20 мм; Чехия), рабочая температура 50–300°C), газ-носитель – гелий. Контроль за результатом ТСХ – на пластинах марки Sorbfil (Россия) с собционным слоем из SiO_2. Для колоночной хроматографии применяли SiO_2 (70–230 меш) марки Lancaster (Великобритания), элюент: гексан–метил-*трет*-бутиловый эфир, 20 : 1 → 1 : 1. Производительность озонатора – 40 ммоль O_3/ч.

Исходные 1,3-диоксепины **1а**,**б** получены по методике, представленной в статье [9].

*Озонирование 1,3-диоксепинов **1а,б***

I: Через раствор 1.00 г 1,3-диоксепинов **1а**,**б** (10.0 ммоль **1а** или 7.03 ммоль **1б**) в 70 мл CH_2Cl_2 при −50°C в течение 15 мин барботировали озоно-кислородную смесь (10 ммоль O_3). Затем реакционную смесь продували аргоном, при 0°C добавляли 1.59 г (1.90 мл, 50.00 ммоль) для **1а** или 2.18 г (2.60 мл, 35.00 ммоль) для **1б** диметилсульфида, перемешивали при комнатной температуре до исчезновения пероксидов (контроль − йод-крахмальная проба), добавляли 50 мл CH_2Cl_2, промывали насыщенным раствором NaCl (3 × 20 мл), сушили над Na_2SO_4 и упаривали.

2,2'-[Метиленбис(окси)]диацетальдегид **2а.** Выход 87% (1.14 г, 8.63 ммоль). R_f 0.35 (гексан−метил-*трет*-бутиловый эфир, 1 : 1). ИК (KBr, ν, см^{1}): 1726 (C=O(H)), 1108 (C−O−C). ^{1}H ЯМР (δ, м. д.): 9.71 (с, 2H, $2CH^{1,1'}O$), 5.17 (с, 2H, C^3H_2), 4.32 (с, 4H, $2C^{2,2'}H_2$). ^{13}C ЯМР (δ, м. д.): 94.70 (C^3H_2), 74.69 ($2C^{2,2'}H_2$), 200.07 ($2C^{1,1'}$=O(H)). Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн.}$, %): $[M + H]^+$ 133 (100), $C_5H_8O_4$.

2,2'-[(2-Метилпропан-1,1-диил)бис(окси)]-диацетальдегид **2б**. Выход 89% (1.10 г, 6.32 ммоль). R_f 0.33 (гексан−метил-*трет*-бутиловый эфир, 2 : 1). ИК (KBr, ν, см$^{-1}$): 1725 (C=O(H)), 1102 (C−O−C). ^{1}H ЯМР (δ, м. д.): 0.81 (с, 6H, $2C^{5,5'}H_3$), 2.01−2.10 (м, 1H, C^4H), 4.09−4.15 (м, 4H, $2C^{2,2'}H_2$), 4.17−4.21 (м, 1H, C^3H), 9.54 (с, 2H, $2CH^{1,1'}O$). ^{13}C ЯМР (δ, м. д.): 16.94 ($C^{5,5'}H$), 32.39 (C^4H), 110.33 (C^3H), 74.45 ($2C^{2,2'}H_2$), 200.97 ($2C^{1,1'}$=O(H)). Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн.}$, %): $[M + H]^+$ 175 (100), $C_8H_{14}O_4$.

Iа: Полученные по методике I диальдегиды **2а**,**б** в количестве 1.00 г (7.51 ммоль **2а** или 5.75 ммоль **2б**) растворяли в 20 мл MeOH, добавляли эквимолярные количества $NaBH_4$, перемешивали в течение 12 ч, добавляли каплю AcOH и дополнительно перемешивали 30 мин. При пониженном давлении удаляли MeOH, остаток разбавляли H_2O, водный слой экстрагировали CH_2Cl_2 (3 × 60 мл), сушили над Na_2SO_4 и упаривали. Выход диола **3а** 65 % (0.63 г, 4.60 ммоль). Выход диола **3б** 57% (0.58 г, 3.25 ммоль).

II: Через раствор 1.00 г (10.0 ммоль **1а** или 7.03 ммоль **1б**) 1,3-диоксепинов **1а**,**б** в 70 мл MeOH при −50°C в течение 15 мин барботировали озоно-кислородную смесь (10 ммоль O_3). Реакционную смесь продували аргоном, при 0°C добавляли 0.56 г (15.00 ммоль) для **1а** и 0.40 г (10.55 ммоль) для **1б** $NaBH_4$, перемешивали при комнатной температуре до исчезновения пероксидов (контроль − йод-крахмальная проба, 24 ч), добавляли 1−2 капли AcOH, перемешивали 30 мин, при пониженном давлении удаляли MeOH, разбавляли H_2O, водный слой экстрагировали CH_2Cl_2 (3 × 60 мл), сушили над Na_2SO_4 и упаривали.

2,2'-[Метиленбис(окси)]диэтанол **3а**. Выход 89% (1.2 г, 8.82 ммоль). R_f 0.15 (гексан−метил-*трет*-бутиловый эфир, 2 : 1). ИК (KBr, ν, см$^{-1}$): 1122 (C−O), 3435. ^{1}H ЯМР (δ, м. д.): 3.45−3.51 (дд, 8H, $4C^{1,1',2,2'}H_2$, *J* 5.6 Гц), 4.49 (уш.с, 2H, 2OH), 4.81 с (2H, $1C^3H_2$). ^{13}C ЯМР (δ, м. д.): 60.52 ($2C^{1,1'}H_2$), 69.02 ($2C^{2,2'}H_2$), 95.10 (C^3H_2). Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн.}$, %): $[M + H]^+$ 137 (100), $C_5H_{12}O_4$.

2,2'-[(2-Метилпропилиден)бис(окси)]диэтанол **3б**. Выход 91 % (1.14 г, 6.40 ммоль). R_f 0.17 (гексан−метил-*трет*-бутиловый эфир, 2:1). ИК (KBr, ν, см^{1}): 1121 (C−O), 3432. ^{1}H ЯМР (δ, м. д.): 0.79 (с, 6H, $2C^{5,5'}H_3$), 1.47−1.59 (м, H, $1C^4H$), 3.61−3.69 (м, 4H, $2C^{2,2'}H_2$), 3.71 (уш.с, 2H, 2OH), 3.73−3.81 (м, 4H, $2C^{1,1'}H_2$), 3.83−3.86 (м, 2H, C^3H_2). ^{13}C ЯМР (δ, м. д.): 16.69 ($2C^{5,5'}H_3$), 30.82 (C^4H), 60.64 ($2C^{1,1'}H_2$), 67.73 ($2C^{2,2'}H_2$), 108.43 (C^3H_2). Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн.}$, %): $[M + H]^+$ 179 (100), $C_8H_{18}O_4$.

III: Через раствор 1.00 г (10.0 ммоль **1а** или 7.03 ммоль **1б**) 1,3-диоксепинов **1а**,**б** в 70 мл MeOH при −50°C в течение 15 мин барботировали озоно-кислородную смесь (10 ммоль O_3). Реакционную смесь продували аргоном в течение 20 мин и доводили до комнатной температуры, удаляли растворитель при пониженном давлении при комнатной температуре, остаток разбавляли 50 мл CH_2Cl_2, охлаждали до 0°C, добавляли 8.16 г (7.55 мл, 80.00 ммоль) для **1а** или 5.74 г (5.31 мл, 56.24 ммоль) для **1б** Ac_2O и 2.00 г (2.79 мл, 20.00 ммоль) для **1а** или 1.43 г (1.96 мл, 14.10 ммоль) для **1б** Et_3N, перемешивали при комнатной температуре до исчезновения пероксидов (контроль − йод-крахмальная проба, 24 ч). Затем реакционную смесь делили пополам и далее, в зависимости от метода обработки (А или Б), получали соединения **4а**,**б** или **5а**,**б** соответственно.

Метод А. Реакционную смесь (см. III) перемешивали в течение 24 ч при комнатной температуре в атмосфере аргона, затем добавляли 4 мл

MeOH, перемешивали 30 мин, экстрагировали Et_2O (3 × 25 мл), промывали 5%-м раствором $NaHCO_3$ (3 × 10 мл), сушили над Na_2SO_4 и упаривали.

Метил[(2-оксоэтокси)метокси]ацетат **4а**. Выход 83% (0.68 г, 4.20 ммоль). R_f 0.23 (гексан–метил-*трет*-бутиловый эфир, 2 : 1). ИК (KBr, ν, см$^{-1}$): 1726, 1734. ^{1}H ЯМР (δ, м. д.): 3.68 (с, 3H, C^2H_3), 4.11 (с, 2H, C^5H_2), 4.17 (с, 2H, C^4H_2), 4.83 (с, 2H,C^6H_2), 9.61 (с, 1H, CH=O). ^{13}C ЯМР (δ, м. д.): 53.55 (C^2H_2), 64.75 (C^5H_2), 73.97 (C^4H_2), 95.06 (C^6H_2), 171.41 (C^1=O), 200.469 (C^3H=O). Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн.}$, %): $[M + H]^+$ 163 (100), $C_6H_{10}O_5$.

Диметил 2,2'-[метиленбис(окси)]диацетат **4б**. Выход 89% (0.64 г, 3.14 ммоль). R_f 0.35 (гексан–метил-*трет*-бутиловый эфир, 2 : 1). ИК (KBr, ν, см$^{-1}$): 1725 (C–O). ^{1}H ЯМР (δ, м. д.): 3.49 (с, 6H, $2C^{2,2'}H_3$), 4.09 (с, 4H, $2C^{3,3'}$H2), 4.79 (с, 2H, $1C^4H_2$). ^{13}C ЯМР (δ, м. д.): 54.69 ($2C^{2,2'}H_3$), 65.95 ($2C^{3,3'}H_2$), 95.84 (C^4H_2), 170.53 ($2C^{1,1'}$H=O). Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн.}$, %): $[M + H]^+$ 193 (100), $C_7H_{12}O_6$.

Метод Б. Реакционную смесь (см. III) перемешивали на воздухе в течение 48 ч при комнатной температуре, затем добавляли 4 мл MeOH, перемешивали 30 мин, экстрагировали Et_2O (3 × 25 мл), промывали 5%-м раствором $NaHCO_3$ (3 × 10 мл), сушили над Na_2SO_4 и упаривали.

Метил[2-метил-1-(2-оксоэтокси)пропокси]-ацетат **5а**. Выход 95% (0.92 г, 4.80 ммоль). R_f 0.21 (гексан–метил-*трет*-бутиловый эфир, 2 : 1). ИК (KBr, ν, см$^{-1}$): 1729, 1737. ^{1}H ЯМР (δ, м. д.): 0.79–0.90 (м, 6H, $2C^{8,8'}H_3$), 2.04–2.15 (м, H, $1C^7$H), 3.72 (с, 3H, O–C^2H_3),4.15–4.35 (м, 5H, C^6H, $2C^{4,5}H_2$), 9.71 (с, 1H, CH^3=O). ^{13}C ЯМР (δ, м. д.): 17.71 ($2C^{8,8'}H_3$), 33.61 (C^7H), 51.93 (C^2H_3), 63.35 (C^5H_2), 74.74 (C^4H), 110.97 (C^6H), 171.29 (C^1H=O), 201.59 (C^3H=O). Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн.}$, %): $[M + H]^+$ 205 (100), $C_9H_{16}O_5$.

Диметил 2,2'-[(2-метилпропан-1,1-диил)-бис(окси)]диацетат **5б**. Выход 93% (0.77 г, 3.30 ммоль). R_f 0.32 (гексан–метил-*трет*-бутиловый эфир, 2 : 1). ИК (KBr ν, см$^{-1}$): 1739. ^{1}H ЯМР (δ, м. д.): 0.79 (с, 6H, $2C^{6,6'}H_3$), 2.01–2.07 (м, 1H, C^5H), 3.70 (с, 6H, 2O–$C^{2,2'}H_3$), 4.01–4.07 (м, 1H, C^4H), 4.11 с (4H, $2C^{3,3'}H_2$). ^{13}C ЯМР (δ, м. д.): 17.76 ($2C^{6,6'}H_3$), 33.61 (C^5H), 51.19 (2O–$C^{2,2'}H_3$), 63.29 ($2C^{3,3'}H_2$), 110.47 (C^4H), 170.39 ($2C^{1,1'}$H=O). Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн.}$, %): $[M + H]^+$ 235 (100), $C_{10}H_{18}O_6$.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России в сфере научной деятельности, номер для публикаций FEUR – 2022-0007 “Нефтехимические реагенты, масла и материалы для теплоэнергетики”.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе исследования на человеке или животных не проводились.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Одиноков В.Н.* // Башкирский химический журнал. 1996. Т. 3. № 1–2. С. 60–72.
2. *Джемилев У.М., Дьяконов А.А., Хуснутдинов Р.И., Щаднева Н.А.* // Средние циклы и макроциклы: синтез, свойства, применение. М.: Наука. 2022. 805 с.
3. *Odinokov V.N., Akhmetova V.R., Khasanov Kh.D., Abduvakhabov A.A., Tolstikov G.A., Panasenko A.A.* // Chem. Natur. Compd. 1989. V. 2. P. 276–279.
4. *Одиноков В.Н., Жемайдук Л.П., Толстиков Г.А.* // Журн. орг. химии. 1978. Т. 14. № 1. С. 54–59.
5. *Раскильдина Г.З., Кузьмина У.Ш., Джумаев Ш.Ш., Борисова Ю.Г., Ишметова Д.В., Вахитова Ю.В., Злотский С.С.* // Изв. АН. Сер. хим. 2021. Т. 70. № 3. С. 475–478. https://doi.org/10.1007/s11172-021-3111-9
6. *Раскильдина Г.З., Кузьмина У.Ш., Борисова Ю.Г., Вахитова Ю.В., Злотский С.С.* // Хим.-фарм. журнал. 2020. Т. 54. № 9. С. 27–31. https://doi.org/10.30906/0023-1134-2020-54-9-27-31
7. *Myasoedova Yu.V., Sakhabutdinova G.N., Belyaeva E.R., Raskildina G.Z., Ishmuratov G.Yu., Zlotsky S.S.* // Dokl. Chem. 2022. V. 504. P. 74–78. https://doi.org/10.1134/S0012500822600109
8. *Раскильдина Г.З., Легостаева Ю.В., Гарифуллина Л.Р., Султанова Р.М., Ишмуратов Г.Ю., Злотский С.С.* // ДАН. 2015. Т. 462. № 3. С. 307–309. https://doi.org/10.7868/S0869565215150165
9. *Джумаев Ш.Ш., Борисова Ю.Г., Раскильдина Г.З., Злотский С.С.* // Химия и технология органических веществ. 2020. № 3 (15). С. 4–11. https://doi.org/10.54468/25876724_2020_3_4

SYNTHESIS OF POLYFUNCTIONAL O-CONTAINING 1,3-DIOXEPINES CONNECTED WITH AN ACETAL FRAGMENT BY LOW-TEMPERATURE OZONOLYSIS

E. R. Belyaeva[a], Yu. G. Borisova[a,#], G. Z. Raskildina[a], R. M. Sultanova[a], S. S. Zlotsky[a]

[a] *Ufa State Petroleum Technological University (USPTU), 450064 Ufa, Russian Federation*

[#] *E-mail: yulianna_borisova@mail.ru*

The synthesis of 3,5-dioxo-1,7-heptandials, 3,5-dioxo-1,7-heptanediols and 1,3-dioxo-1,7-heptanedicarboxylic acid derivatives by low-temperature ozonolysis of 1,3-dioxepines was carried out for the first time. It is shown that, depending on the conditions of destruction of the intermediate peroxide products of ozonolysis, the corresponding individual dialdehydes, diols, and diesters can be synthesized with high selectivity.

Keywords: ozonolysis, 1,3-dioxepines, oxidation

ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ, 2024, том 514, с. 32–40

ХИМИЯ

УДК 615.012.1:543.544-414:546.185[546.82+546.41+546.46]

СИНТЕЗ НОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ ТИТАНА, КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ

© 2024 г. Н. В. Мудрук[1,*], М. В. Маслова[1], член-корреспондент РАН А. И. Николаев[1]

Поступило 02.06.2023 г.
После доработки 13.08.2023 г.
Принято к публикации 18.08.2023 г.

Впервые разработаны гетерогенный и механохимический способы синтеза новых композиционных материалов на основе фосфатов титана, кальция и магния, демонстрирующих высокую эффективность в качестве сорбентов при очистке растворов от катионов тяжелых металлов и радионуклидов. Совместное действие отдельных компонентов сорбента обеспечивает его высокую сорбционную емкость по отношению к различным катионам в широком диапазоне pH. Установлены оптимальные условия, обеспечивающие получение продуктов с заданным фазовым составом. Использование раствора фосфорсодержащего агента и твердых прекурсоров, взятых в стехиометрическом соотношении, и мягкие гидротермальные условия позволяют свести объемы жидких отходов к минимальному значению. На первой стадии синтеза, помимо осаждения фосфата титана, происходит образование прекурсора, необходимого для второй стадии – формирования кислых фосфатов кальция и магния. Таким образом, процедура синтеза соответствует принципам “зеленой химии”.

Ключевые слова: гетерогенный синтез, механохимический синтез, сорбенты, фосфаты титана, фосфаты кальция, фосфаты магния, сорбция, радионуклиды, ионы тяжелых металлов.

DOI: 10.31857/S2686953524010033

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время внимание ученых и практиков привлекают композиционные материалы, которые, как правило, обладают более широким спектром функциональных свойств по сравнению с их индивидуальными аналогами, а также проявляют синергетический эффект за счет возрастания эффективности действия отдельных компонентов. Композиционные фосфаты многовалентных металлов находят широкое применение в медицине [1–4], а также при производстве фотокатализаторов [5, 6], прекурсоров для электрохимически активных материалов [7], сорбентов различного назначения [8, 9].

В области синтеза новых сорбентов в настоящее время усилия исследователей в основном направлены на получение композиционных органо-неорганических (гибридных) материалов [10–12]. Вместе с тем композиционные неорганические сорбенты обладают преимуществом перед гибридными, поскольку могут образовывать минералоподобные соединения, способные прочно связывать токсичные металлы, в том числе и радионуклиды, а также хорошо совместимы с матрицами для захоронения радионуклидов благодаря отсутствию в неорганической матрице радиолиза [13–15]. Для удаления токсичных металлов прочное связывание ионов с матрицей сорбента является важным параметром, т.к. многие токсичные металлы имеют очень низкие значения предельно допустимых концентраций (**ПДК**), и даже их небольшая десорбция с поверхности сорбента может вызывать вторичное загрязнение. С этой точки зрения большой интерес представляют сорбенты на основе фосфатов, способные образовывать нерастворимые фосфаты тяжелых металлов или прочно связанные фосфаты металлов в матрице сорбента.

При синтезе сорбционных материалов также немаловажными являются такие факторы, как простота получения сорбента, доступность и стоимость используемых для синтеза прекурсоров. Поэтому разработка экономически и эко-

[1] *Обособленное подразделение Федерального исследовательского центра “Кольский научный центр Российской академии наук” Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, 184209 Апатиты, Россия*

[*] *E-mail: n.mudruk@ksc.ru*

логически эффективных методов синтеза сорбентов является актуальной научной задачей.

Фосфаты титана различного состава и структуры являются эффективными сорбционными материалами как для очистки сточных вод от катионов токсичных металлов, так и жидких радиоактивных отходов [16]. Процесс сорбции на фосфатах Ti основан на ионообменном механизме, что позволяет эффективно удалять микроконцентрации токсичных металлов. Большинство известных способов синтеза фосфатов Ti основано на взаимодействии фосфорной кислоты с растворами титана [17–19]. Получение монофазных продуктов данным способом характеризуется многостадийностью синтеза и образованием большого количества жидких стоков, требующих утилизации. Экологически более привлекательным методом является синтез фосфатов титана с использованием твердых титановых прекурсоров. В работах [20–23] впервые изучены и реализованы варианты гетерогенного синтеза фосфатов Ti, основанные на использовании титановых солей – сульфата оксотитана $TiOSO_4 \cdot H_2O$ и двойной соли – сульфата титанила и аммония – $(NH_4)_2TiO(SO_4)_2 \cdot H_2O$ (**СТА**). Разработанные способы синтеза фосфатов Ti позволяют за одну стадию получать фосфаты титана заданного состава при условии соблюдения оптимальных параметров взаимодействия кристаллических титановых солей с фосфорной кислотой [24].

Фосфаты Ca–Mg также являются перспективными сорбентами, обладающими высокой емкостью и селективностью по отношению к радионуклидам ^{60}Co и ^{90}Sr [25]. Очистка растворов от катионов металлов с помощью фосфатов кальция и магния происходит по механизму конверсии из-за разницы в растворимости фосфатных соединений кальция и магния и фосфатов металлов. Такие сорбенты характеризуются очень высокой емкостью поглощения металлов из раствора, но уступают фосфатам титана по эффективности очистки. Основные методы синтеза фосфатов Ca–Mg – это гидролитическое или химическое осаждение из растворов [26, 27].

Наличие сходных методов получения позволило выдвинуть предположение о возможности синтеза композиционного продукта на основе фосфатов титана, кальция и магния. В рамках настоящей работы показана возможность синтеза новых композиционных сорбентов на основе фосфатов Ti–Ca–Mg, установлены оптимальные условия получения материалов заданного фазового состава при соблюдении принципов зеленой химии, а также изучены сорбционные свойства полученных образцов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Доломит (минерал с формулой $CaCO_3 \cdot MgCO_3$) использовали в качестве источника кальция и магния. Для повышения реакционной способности доломита проводили его термическую активацию при 850°C в течение 5 ч, после чего получали смесь оксида магния (MgO) и карбоната кальция ($CaCO_3$). Элементный состав термически активированного доломита, мас. %: Ca, 18.59; Mg, 11.27; Si, 3.78; K, 1.08; S, 0.74; Ti, 0.24; Fe, 2.44; Mn, 0.12; Cl, 0.31. В качестве прекурсора титана использовали сульфат титанила и аммония $(NH_4)_2TiO(SO_4)_2 \cdot H_2O$ (СТА), который может быть получен из сфенового концентрата – побочного продукта переработки апатит-нефелиновых руд [28]. Состав СТА, мас. %: TiO_2, 19.5; NH_4^+, 9.7; SO_4^{2-}, 52.3. Все использованные порошки имели размер частиц менее 60 мкм.

Фосфорсодержащим агентом служила ортофосфорная кислота H_3PO_4, “х. ч.”. Процессы сорбции исследуемых катионов (Cs^+, Sr^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}) из исходных растворов были изучены при pH 3; для корректировки pH использовали 1 M водные растворы NaOH или HNO_3 марки “х. ч.”. Для приготовления растворов для изучения сорбционных характеристик полученных сорбентов использовали соли марки “х. ч.”: $Pb(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$, $Sr(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $CsNO_3$.

Гидротермальный (гетерофазный) синтез нового композиционного сорбента на основе фосфатов титана, кальция и магния (**ТСМР**) заключался во взаимодействии твердых исходных материалов и 10%-го раствора ортофосфорной кислоты. Для нахождения оптимальных условий получения композиционного сорбента ТСМР были изучены процессы образования индивидуальных фосфатов – фосфата титана (**ТР**) (состав $TiO(OH)H_2PO_4 \cdot H_2O$, $Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ (не более 6% от объема пробы)) при обработке СТА 10%-м раствором H_3PO_4 и фосфатов кальция и магния (**СМР**) (состав $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$, $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) при обработке доломита 1 M раствором фосфата аммония $NH_4H_2PO_4$. Отдельные компоненты ТР и СМР также были

получены по отдельности для демонстрации сорбционной эффективности нового композиционного сорбента ТСМР.

Механохимический синтез ТСМР проводили в шаровой планетарной высокоэнергетической мельнице Planetary Micro Mill Pulverisette-7 (Fritsch GmbH, Германия) во флаконах объемом 45 см^3 с шарами диаметром 6 мм; материал флаконов и шаров – закаленная хромистая сталь. В начале синтеза атмосфера внутри флаконов соответствовала внешней атмосфере. Подготовку к загрузке компонентов проводили следующим способом: 50%-й раствор H_3PO_4 предварительно смешивали с СТА (соотношение Ti : P = 1 : 5, 1 г СТА и 2.2 мл кислоты) и выдерживали смесь в течение 15 мин. При этом происходило затвердевание полученной пасты, которую далее по истечении указанного времени загружали вместе с навеской доломита (1 г) во флакон шаровой мельницы для последующего механосинтеза. Оптимальные условия механоактивации, найденные в ходе работы: скорость мельницы 600 об мин$^{-1}$, весовое соотношение шары–смесь – 15.2 : 1, время механосинтеза – 3 ч.

Элементный анализ растворов твердых образцов в смеси HF, HNO_3 и HCl проводили методом плазменной эмиссионной спектроскопии постоянного тока на спектрометре Shimadzu ICPE-9000 (Shimadzu Corporation, Япония). Площадь поверхности образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализатора поверхности Micromeritics ASAP 2000 (Micromeritics Company, США). Дегазацию твердых образцов проводили при 60°С в течение 24 ч. Размер пор рассчитывали по методу Барретта–Джойнера–Халенды.

Фазовый состав полученных материалов определяли методом рентгенофазового анализа (**РФА**) на дифрактометре D6000 (Shimadzu Corporation, Япония) с монохромным CuK_α-излучением (λ = 1.5418 Å).

Степень сорбции S рассчитывали согласно формуле (1), коэффициенты распределения K_d – согласно формуле (2), величины сорбционных емкостей q – согласно формуле (3):

$$S = \frac{A_1 - A_2}{A_1} \cdot 100\%, \quad (1)$$

$$K_d = \frac{A_1 - A_2}{A_2} \cdot \frac{V}{m}, \quad (2)$$

$$q = \frac{(C_1 - C_2)V}{m}, \quad (3)$$

где A_1 и A_2 – активность радионуклидов в исходном растворе до и после очистки соответственно, Бк л$^{-1}$; m – масса навески сорбента, г; C_1 и C_2 – концентрации элемента в растворе исходная и после очистки, мг л$^{-1}$; V – объем раствора, л.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Было установлено, что при гетерофазном синтезе титан из СТА переходит в фосфатный продукт при обработке 10%-м раствором H_3PO_4 в течение 5 ч. Полученные образцы исследовали методом рентгенофазового анализа и установили, что высушенный при 60°С образец является рентгеноаморфным (рис. 1, дифрактограмма *1*), фазовый состав прокаленного при 850°С образца приведен в [28]. Согласно уравнению термолиза [29], высушенный при 60°С продукт имеет состав: $TiO(OH)H_2PO_4 \cdot H_2O$, $Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ (не более 6% от объема пробы) (рис. 1, дифрактограмма *2*).

В ходе работы было установлено, что для формирования отдельных компонентов будущего продукта наиболее важным параметром является pH смеси. Для достижения полного перехода магния в малорастворимые фосфаты необходима величина pH раствора $\geqslant 2$, но при использовании в качестве фосфорсодержащего агента 10%-го раствора H_3PO_4 в растворе устанавливается pH < 1. Поэтому обработку доломита осуществляли 1 М раствором фосфата аммония $NH_4H_2PO_4$ (pH 3.6). При использовании $NH_4H_2PO_4$ в качестве фосфорсодержащего агента происходит полный переход кальция и магния из доломита в фос-

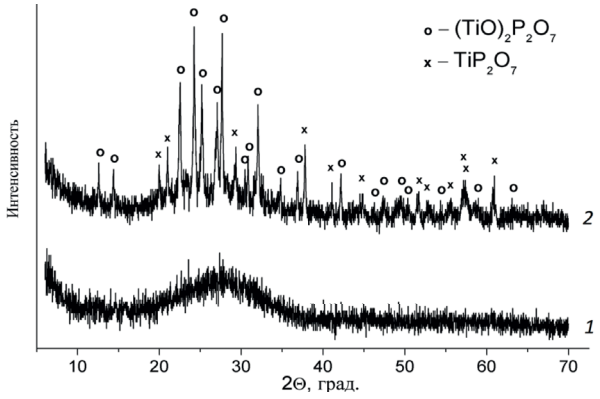

Рис. 1. Дифрактограммы образцов фосфатов титана ТР: высушенного при 60°С (*1*), прокаленного при 850°С (*2*).

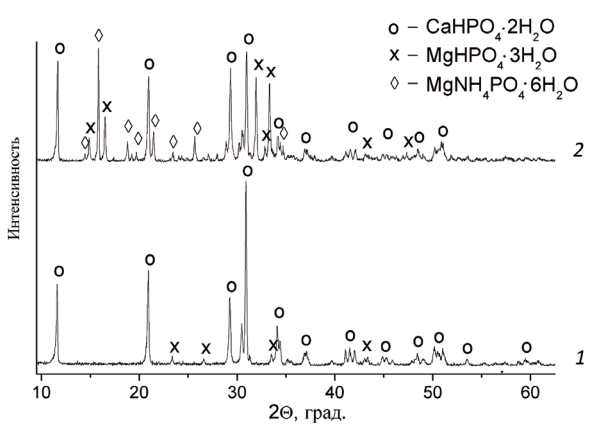

Рис. 2. Дифрактограммы образцов фосфатов Ca–Mg CMP, высушенных при 60°C: после обработки 10%-м раствором H_3PO_4 (*1*), после обработки 1M раствором $NH_4H_2PO_4$ (*2*).

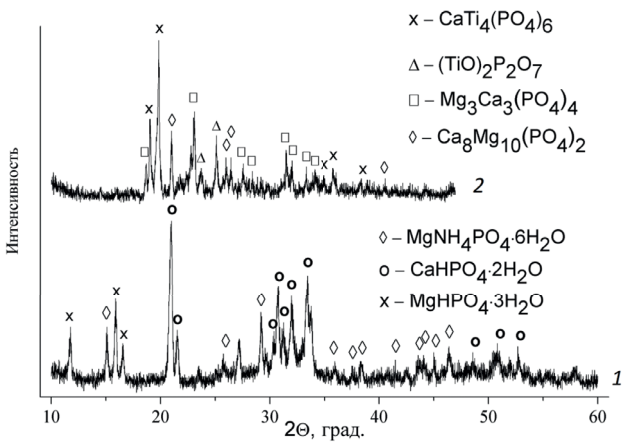

Рис. 3. Дифрактограммы композиционного фосфата Ti–Ca–Mg TCMP: высушенного при 60°C (*1*), прокаленного при 850°C (*2*).

фаты заданной модификации: $CaHPO_4{\cdot}2H_2O$, $MgHPO_4{\cdot}3H_2O$, $MgNH_4PO_4{\cdot}6H_2O$ (рис. 2).

На основании выполненных расчетов был определен избыток от стехиометрии 10%-го раствора H_3PO_4, необходимый для взаимодействия кристаллического СТА с фосфорной кислотой для образования как фосфата титана, так и требуемого количества дигидрофосфата аммония $NH_4H_2PO_4$ (благодаря наличию аммония в твердом титановом прекурсоре – СТА), который составил 20% от стехиометрического. В свою очередь образовавшийся в суспензии $NH_4H_2PO_4$ служит прекурсором для синтеза фосфатов кальция и магния при введении в систему доломита, а также выполняет роль буфера (pH 2).

Таким образом, установление корреляции между условиями синтеза TP, CMP, и синтеза TCMP позволило разработать двухстадийный гетерофазный способ синтеза TCMP, основанный на принципах “зеленой химии”, когда образующийся в реакционной системе продукт является реагентом для получения конечного материала, что позволяет существенно упростить химическое взаимодействие компонентов. Предложенный способ обеспечивает полную (99.9%) конверсию титана, кальция и магния из исходных прекурсоров в целевой продукт. Данный способ значительно снижает расход реагентов и время синтеза и позволяет получать композицию строго заданного состава. Способ получения композиционного сорбента защищен патентом РФ [30].

На основании данных РФА установлен фазовый состав нового композиционного сорбента TCMP: $TiO(OH)H_2PO_4{\cdot}H_2O$, $Ti(HPO_4)_2{\cdot}H_2O$, $CaHPO_4{\cdot}2H_2O$, $MgHPO_4{\cdot}3H_2O$, $MgNH_4PO_4{\cdot}6H_2O$ (рис. 3). При изучении текстурных свойств полученной композиции обнаружено, что поровая система материала достаточно однородна и TCMP относится к мезопористым материалам, что значительно улучшает кинетику сорбционных процессов [31]. Из анализа поверхностных свойств также следует, что компонент материала TP многократно увеличивает удельную площадь поверхности нового материала, по сравнению с таковой для CMP (табл. 1).

Второй способ синтеза TCMP основан на механохимическом взаимодействии компонентов – исходных соединений и 50%-го раствора H_3PO_4. В данном способе использование 50%-го раствора H_3PO_4 обусловлено тем, что на первой стадии синтеза при обработке титанового прекурсора кислотой необходим избыток фосфора для формирования $NH_4H_2PO_4$, который на второй стадии расходуется на образование малорастворимых фосфатов Ca и Mg после добавления доломита. Данный способ позволяет предельно минимизировать образование твердых или жидких отходов, что соответствует требованиям, предъявляемым к современным “зеленым” технологиям. Также отпадает необходимость

Таблица 1. Текстурные свойства полученных образцов

Образец	Удельная площадь поверхности, $м^2\ г^{-1}$	Объем пор, $см^3\ г^{-1}$	Средний диаметр пор, нм
TP	198.94	0.45	8.49
CMP	2.67	0.01	14.49
TCMP	95.36	0.41	10.16

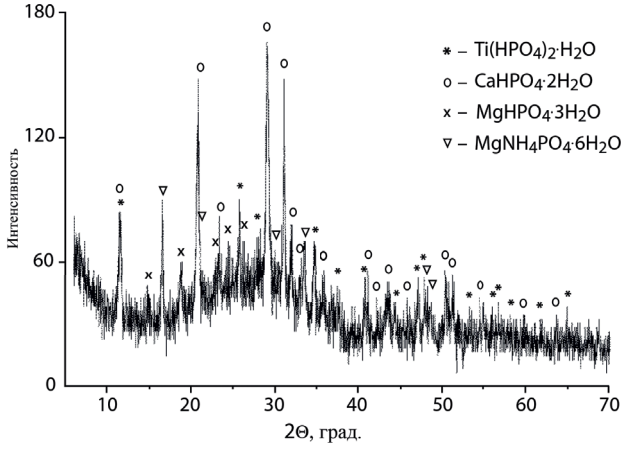

Рис. 4. Дифрактограмма композиционного фосфатного продукта, полученного в результате механохимического синтеза.

в энергетических затратах (нагревание смеси) и использовании дополнительного реактива ($NH_4H_2PO_4$).

Механохимическое взаимодействие СТА с 50%-й фосфорной кислотой за 15 мин обеспечивает образование кристаллического фосфата титана состава $Ti(HPO_4)_2{\cdot}H_2O$ и кристаллического фосфата аммония. Дальнейшее механическое воздействие на систему при введении в нее доломита в течение 3 ч обеспечивает формирование кристаллического композиционного продукта ТСМР с фазовым составом: $Ti(HPO_4)_2{\cdot}H_2O$, $CaHPO_4{\cdot}2H_2O$, $MgHPO_4{\cdot}3H_2O$, $MgNH_4PO_4{\cdot}6H_2O$, что подтверждается данными РФА (рис. 4). Химический состав ТСМР, мас. %: Ca, 8.28; Mg, 4.85; Ti, 4.84; P, 14.72; O, 40.07; Si, 2.15; NH_4^+, 6.77; S, 4.4.

Использование твердых прекурсоров в качестве источника титана, кальция и магния позволяет значительно сократить время синтеза и получать композиционный фосфат ТСМР заданного структурного типа экологически привлекательным способом. Способ получения композиционного сорбента защищен патентом РФ [32].

Сорбционные свойства образцов как ТР и СМР, так и нового композиционного сорбента ТСМР на основе фосфатов всех трех элементов, были изучены в реагирующих системах на примере радионуклидов и катионов 3*d*-металлов.

Установлено, что ТСМР обладает высокими сорбционными свойствами по отношению к радионуклидам – изотопам ^{134}Cs, ^{60}Co, ^{90}Sr – в широком диапазоне pH очищаемых растворов. Согласно полученным результатам, максимальная сорбционная емкость нового композиционного сорбента ТСМР по отношению к Cs^+, Sr^{2+} и Co^{2+} составила 200, 174 и 124 мг $г^{-1}$ соответственно. Эффективность сорбции на ТСМР по отношению к данным катионам значительно выше, чем на индивидуальных фосфатах ТР и СМР в интервале pH растворов, равном 2–7 (рис. 5).

В случае очистки от цезия одинаково эффективны как индивидуальный фосфат титана ТР, так и композиционный материал ТСМР, поскольку за сорбцию цезия отвечает именно фосфат титана ТР. Сорбционная емкость фосфата титана ТР по катионам цезия в кислых растворах определяется величиной теоретической ионообменной емкости материала. Она составляет 4.67 мэкв $г^{-1}$ в кислых растворах и максимальна в растворах с pH > 7 (9.35 мэкв $г^{-1}$). В работе

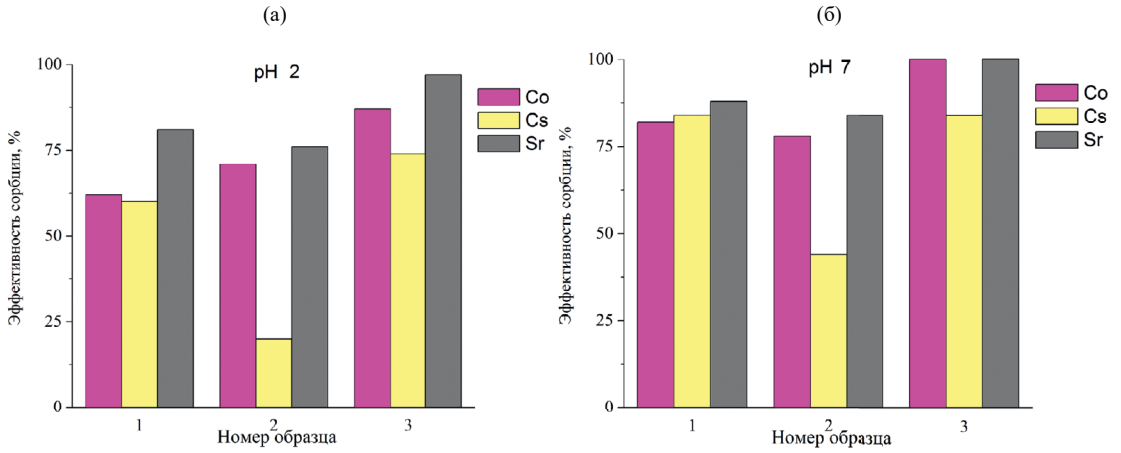

Рис. 5. Эффективность сорбции Cs^+, Sr^{2+} и Co^{2+} на полученных образцах фосфата Ti (1), фосфата Ca–Mg (2), композиционного фосфата Ti–Ca–Mg (3) при pH 2 (а) и pH 7 (б).

изучали сорбцию из растворов с pH 3, при этом после добавления композиционного сорбента pH растворов повышался до значений 6–7.5. Смещение pH в щелочную область происходило после добавления композиционного сорбента TCMP к растворам, т.к. в состав материала входит компонент CMP, который имеет pH точки нулевого заряда $pH_{тнз}$ 6.13, что было установлено ранее [33]. Полученные величины сорбционной емкости по цезию (200 мг $г^{-1}$) подтверждают, что основным механизмом сорбции цезия на TCMP является ионный обмен при ведущей роли фосфата титана.

При удалении Sr^{2+} и Co^{2+} из растворов наблюдается синергетический эффект компонентов TCMP. Сорбция протекает по механизмам осаждения труднорастворимых фосфатов кобальта и стронция, поверхностного комплексообразования и ионообменному. С повышением pH до 5–6 растворимость фосфатов кальция и магния значительно снижается, и удаление токсичных металлов протекает по ионообменному механизму с участием TP и благодаря электростатическому притяжению.

^{137}Cs, ^{60}Co и ^{90}Sr являются значимыми радионуклидами, которые входят в состав жидких радиоактивных отходов (**ЖРО**). Для демонстрации эффективности работы сорбента TCMP было проведено тестирование на реальных растворах, чтобы показать эффективность действия всех составляющих материала при очистке многокомпонентного раствора. Для сравнения также изучили эффективность сорбции радионуклидов на индивидуальных фосфатных фазах TP и CMP. Испытывали реальный раствор – многокомпонентную систему, содержащую как основные радионуклиды ^{137}Cs, ^{90}Sr, ^{60}Co, так и продукты активации конструкционных материалов ^{51}Cr, ^{54}Mn (pH 6.2, минерализация 4.5 г $л^{-1}$). Активность радионуклидов в растворе до очистки (A_1) составляла, 10^5 Бк $л^{-1}$: ^{137}Cs, 40.025; ^{90}Sr, 40.178; ^{60}Co, 8.350; ^{51}Cr, 1.20; ^{54}Mn, 0.26. Соотношение объема раствора к массе навески 250 мл $г^{-1}$, время контакта – 24 ч. Степень сорбции S и коэффициент распределения K_d рассчитывали по формулам (1) и (2).

Установлено, что новый композиционный материал TCMP обладает высокой сорбционной способностью по отношению к радионуклидам благодаря наличию в его составе различных фосфатных фаз. Испытания показали высокую эффективность очистки ЖРО с помощью нового композиционного сорбента, по сравнению с применением индивидуальных фосфатов TP и CMP. Концентрации ^{51}Cr, ^{54}Mn в растворе после очистки были ниже предела обнаружения. Коэффициент распределения $K_d > 10^5$ мл $г^{-1}$ для ^{137}Cs, ^{90}Sr, ^{60}Co (табл. 2), показатели очищенной воды не превышают допустимых норм для сброса.

Таким образом, предложенный метод одностадийной очистки с использованием нового композиционного сорбента TCMP значительно упрощает технологию очистки ЖРО, а возмож-

Таблица 2. Сорбционные характеристики полученных индивидуальных фосфатов Ti TP и Ca–Mg CMP и нового композиционного сорбента TCMP

Образец	Активность раствора после очистки A_2, $\times 10^5$ Бк $л^{-1}$			Коэффициент распределения K_d, $\times 10^5$ мл $г^{-1}$			Эффективность сорбции S, %		
	^{137}Cs	^{90}Sr	^{60}Co	^{137}Cs	^{90}Sr	^{60}Co	^{137}Cs	^{90}Sr	^{60}Co
TP	0.0322	0.0467	0.00276	3.515	2.148	0.754	99.93	99.88	99.67
CMP	40.712	0.00516	0.000545	0.000265	19.464	38.300	9.58	99.99	99.99
TCMP	0.0180	0.00394	0.00112	6.251	25.491	1.861	99.96	99.99	99.87

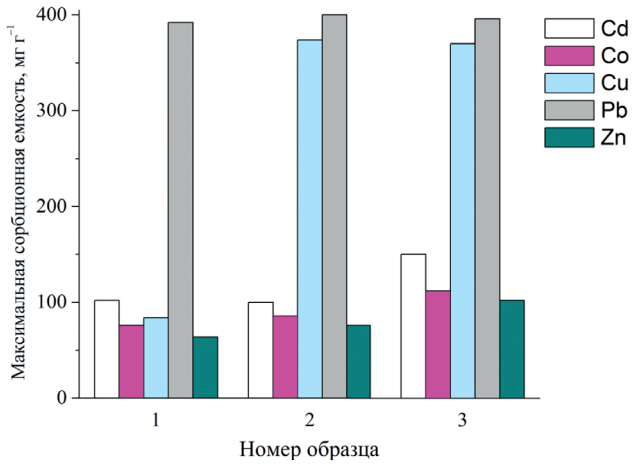

Рис. 6. Сорбционные емкости полученных образцов фосфата Ti (1), фосфата Ca–Mg (2), композиционного фосфата Ti–Ca–Mg (3).

ность дальнейшей утилизации сорбента в виде прочной минералоподобной матрицы обеспечивает их безопасное захоронение.

Кроме того, были исследованы сорбционные свойства полученных образцов (TP, CMP и TCMP) по отношению к катионам металлов: Co^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+} и Pb^{2+}. Соотношение объема раствора к навеске сорбента 200 мл $г^{-1}$, время контакта – 24 ч. Все компоненты нового материала TCMP вносят вклад в очистку растворов от катионов тяжелых металлов. Значения сорбционных емкостей индивидуальных фосфатов TP и CMP, а также композиционного сорбента TCMP по отношению к Co^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+} и Pb^{2+} приведены на рис. 6. Величины сорбционных емкостей q рассчитывали по формуле (3).

Установлено, что ионообменный механизм вносит свой вклад в процесс сорбции катионов Pb^{2+} на TCMP, так как количество удаляемого свинца остается практически неизменным при уменьшении доли компонента CMP в соединении. Очистка от катионов Cu^{2+} происходит за счет осаждения фосфатов и гидроксида меди, степень очистки практически одинакова при использовании в качестве сорбента как CMP, так и нового композиционного материала TCMP [31, 33]. Для катионов Cd^{2+}, Co^{2+} и Zn^{2+} эффективность сорбции на TCMP возрастает с увеличением доли фосфата титана TP в образце. Это обусловлено увеличением вклада ионообменных процессов. Сорбция цинка на новом материале TCMP происходит по механизмам фосфатного осаждения, ионного обмена и поверхностного комплексообразования. Сорбция кадмия протекает на TCMP по принципу ионного обмена и осаждения нерастворимого фосфата кадмия [31].

Наблюдаемые изменения эффективности композиционного сорбента TCMP при варьировании pH обусловлены тем, что в состав сорбента входит несколько фосфатных фаз, каждая из которых вносит свой вклад в очистку раствора, и сорбция протекает по разным механизмам. Изменение pH раствора также влияет на устойчивость тех или иных форм в растворе. Для понимания протекания процессов в каждом отдельном случае необходимо соотносить имеющиеся данные с величинами произведения растворимости фосфатов и pH начала осаждения гидроксидов металлов. Подробно влияние pH на сорбционные свойства композиционного сорбента рассмотрено нами в статьях [31, 33].

Наличие в композиционном сорбенте TCMP нескольких фосфатных фаз обеспечивает его более высокую сорбционную емкость по отношению к исследуемым катионам. Простая процедура синтеза позволяет получить сорбент адаптированного состава для очистки различных сточных вод. Показатели эффективности сорбции на новом материале TCMP по отношению к токсичным металлам открывают широкие возможности практического применения сорбента при очистке сточных вод производств и кислых дренажных вод горнодобывающих предприятий в широком диапазоне pH.

Разработанные способы синтеза нового композиционного материала TCMP позволяют получать смеси фаз фосфатов титана TP и фосфатов кальция и магния CMP, при этом соотношение и состав фаз зависит от условий синтеза. Следует отметить, что сорбционная емкость сорбента TCMP обусловлена химическим составом конечной твердой фазы. Универсальность методики синтеза заключается в формировании сорбента с заданным фазовым соотношением фосфатов титана, кальция и магния для достижения наибольшей эффективности очистки сточных вод различного состава.

ВЫВОДЫ

В ходе исследования разработаны методы синтеза новых композиционных фосфатов на основе Ti, Ca и Mg с использованием в качестве исходных материалов твердых прекурсоров – сульфата титанила и аммония $(NH_4)_2TiO(SO_4)_2 \cdot H_2O$

и прокаленного доломита. Использование в качестве источника кальция, магния и титана для получения нового сорбента дешевого минерального сырья (доломита) и титановой соли, которую можно получить из побочного продукта апатито-нефелинового производства, является выгодным как в экономическом плане, так и в плане экологии.

Изучены сорбционные свойства полученных композиций как по отношению к радионуклидам, входящим в состав жидких радиоактивных отходов атомных станций, так и к катионам тяжелых металлов, которые присутствуют в стоках металлургических предприятий. Установлено, что за счет синергизма отдельных компонентов значительно повышается сорбционная емкость композиционного материала ТСМР, по сравнению с величинами сорбционных емкостей индивидуальных фосфатов титана – ТР и фосфатов кальция и магния – СМР. При этом эффективность очистки возрастает с расширением рабочей области pH сорбента, поскольку ТР успешно работают в нейтральной и слабощелочной среде, а СМР – в кислой.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта №23-23-00187.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе исследования на человеке или животных не проводились.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Robinson J.L., Brudnicki P., Lu H.H.* // Comprehensive Biomaterials II. 2017. V. 1. P. 460–477. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.09345-0
2. *Yang J., Li Q., Li J., Yang J., Zhang R., Niinomi M., Nakano T.* // J. Mater. Eng. Perform. 2023. V. 32. P. 6151–6159. https://doi.org/10.1007/s11665-022-07541-6
3. *Kumar K., Das A., Prasad S.B.* // Proc. Inst. Mech. Eng. Part H: J. Eng. Med. 2023. V. 237 № 4. P. 502–516. https://doi.org/10.1177/09544119231158837
4. *Barinov S.M.* // Russ. Chem. Rev. 2010. V. 79. № 1. P. 13–29. https://doi.org/10.1070/RC2010v079n01ABEH004098
5. *Li P., Hu Y., Lu D., Wu J., Lv Y.* // Micromachines. 2023. V. 14. № 3. P. 639. https://doi.org/10.3390/mi14030639
6. *Yadav A.A., Hunge Y.M., Dhodamani A.G., Kang S.-W.* // Catalysts. 2023. V. 13. № 4. P. 716. https://doi.org/10.3390/catal13040716
7. *Barpanda P., Chotard J.-N., Delacourt Ch., Reynard M., Filinchuk Ya., Armand M., Deschamps M., Tarascon J.-M.* // Angew. Chemie Int. Ed. 2011. V. 50. № 11. P. 2526–2531. https://doi.org/10.1002/anie.201006331
8. *Kadoshnikov V.M., Melnychenko T.I., Arkhipenko O.M., Tutskyi D.H., Komarov V.O., Bulavin L.A., Zabulonov Y.L.* // C-J. Carbon Res. 2023. V. 9. № 2. P. 39. https://doi.org/10.3390/c9020039
9. *Ryfa A., Żmuda R., Mandrela S., Białecki R., Adamczyk W., Nowak M., Lelek Ł., Bandoła D., Pichura M., Płonka J., Wdowin M.* // Fuel. 2023. V. 333. 126470. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126470
10. *Tokarčíková M., Seidlerová J., Motyka O., Šafaříková M.* // Ecol. Chem. Eng. S. 2019. V. 26. № 4. P. 743–757. https://doi.org/10.1515/eces-2019-0052
11. *Alhendal A., Almoaeen R.A., Rashad M., Husain A., Mouffouk F., Ahmad Z.* // RSC Adv. 2022. V. 12. № 28. P. 18077–18083. https://doi.org/10.1039/D2RA02659G
12. *Ma M., Wang L., Lu X., Wang Sh., Guo Y., Liang X.* // J. Chromatogr. A. 2023. V. 1691. 463814. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2023.463814
13. *Maslova M., Mudruk N., Ivanets A., Shashkova I., Kitikova N.* // Environ. Sci. Pollut. Res. 2020. V. 27 № 4. P. 3933–3949. https://doi.org/10.1007/s11356-019-06949-3
14. *McMaster S.A., Ram R., Faris N., Pownceby M.I.* // J. Hazard. Mater. 2018. V. 360. P. 257–269. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.08.037
15. *Vinokurov S.E., Kulikova S.A., Myasoedov B.F.* // Materials. 2018. V. 11. № 6. P. 976. https://doi.org/10.3390/ma11060976
16. *Maslova M.V., Rusanova-Naydenova D., Naydenov V., Antzutkin O.N., Gerasimova L.G.* // J. Non. Cryst. Solids. 2012. V. 358. P. 2943–2950. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.06.033
17. *Mahaulpatha W.M.B.H., Jayaweera P.M., Palliyaguru L.* // Proc. Int. For. Environ. Symp. 2022. V. 26. 139. https://doi.org/10.31357/fesympo.v26.5757
18. *Bortun A., Jaimez E., Llavona R., Garcia J.R., Rodriguez J.* // Mater. Res. Bull. 1995. V. 30 № 4. P. 413–420. https://doi.org/10.1016/0025-5408(95)00019-4
19. *Barbé C.J., Mitchell D.R.G., Drabarek E., Bartlett J.R., Woolfrey J.L., Luca V.* // MRS Proc. 2000. V. 628. P. 73. https://doi.org/10.1557/PROC-628-CC7.3

20. *Trublet M., Maslova M.V., Rusanova D., Antzutkin O.N.* // RSC Adv. 2017. V. 7. № 4. P. 1989–2001. https://doi.org/10.1039/C6RA25410A
21. *Maslova M.V., Ivanenko V.I., Yanicheva N.Y., Mudruk N.V.* // Int. J. Mol. Sci. 2020. V. 21. № 2. P. 447. https://doi.org/10.3390/ijms21020447
22. *Maslova M.V., Ivanenko V.I., Gerasimova L.G., Ryzhuk N.L.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 9. P.1141–1148. https://doi.org/10.1134/S0036023618090115
23. *Maslova M., Ivanenko V., Yanicheva N., Gerasimova L.* // J. Water Process Eng. 2020. V. 35. 101233. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101233
24. *Maslova M.V., Ivanenko V.I., Gerasimova L.G., Nikolaev A.I.* // Dokl. Chem. 2021. V. 499. № 2. P. 163–167. https://doi.org/10.1134/S0012500821080024
25. *Ivanets A.I., Kitikova N.V., Shashkova I.L., Oleksiienko O.V., Levchuk I., Sillanpää M.* // J. Water Process Eng. 2016. V. 9. P. 246–253. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.01.005
26. *Chen Y.N., Liu C., Guo L., Nie J.X., Li C.* // Clean Technol. Environ. Policy. 2018. V. 20. № 10. P. 2375–2380. https://doi.org/10.1007/s10098-018-1607-2
27. *Ayers R., Hannigan N., Vollmer N., Unuvar C.* // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2011. V. 20. P. 6–14. https://doi.org/10.3103/S1061386211010031
28. *Gerasimova L.G., Maslova M.V., Shchukina E.S.* // Theor. Found. Chem. Eng. 2009. V. 43. № 4. P. 464–467. https://doi.org/10.1134/s0040579509040186
29. *Maslova M., Ivanenko V., Gerasimova L., Larsson A.-C., Antzutkin O.N.* // J. Mater. Sci. 2021. V. 56. № 16. P. 9929–9950. https://doi.org/10.1007/s10853-021-05876-4
30. *Маслова М.В., Мудрук Н.В., Герасимова Л.Г., Иванец А.И.* Способ получения сорбента на основе доломита. Патент РФ 2711635. 2020.
31. *Mudruk N., Maslova M.* // Int. J. Mol. Sci. 2023. V. 24. № 9. P. 7903. https://doi.org/10.3390/ijms24097903
32. *Маслова М.В., Мудрук Н.В., Герасимова Л.Г., Кузьмич Ю.В.* Способ получения сорбента на основе доломита. Патент РФ 2743359. 2021.
33. *Maslova M., Mudruk N., Ivanets A., Shashkova I., Kitikova N.* // J. Water Process Eng. 2020. V. 40. P. 101830. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101830

SYNTHESIS OF NOVEL COMPOSITE SORBENTS BASED ON TITANIUM, CALCIUM AND MAGNESIUM PHOSPHATES

N. V. Mudruk[a,#], M. V. Maslova[a], Corresponding Member of the RAS A. I. Nikolaev[a]

[a] *Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences" Science Centre of the Russian Academy of Sciences (ICT KSC RAS), 184209 Apatity, Russian Federation*

[#] *E-mail: n.mudruk@ksc.ru*

Heterogonous and mechanochemical synthesis of new materials based on titanium, calcium and magnesium phosphates have been developed for the first time. Final products demonstrate high sorption efficiency towards heavy metal cations and radionuclides. The combined action of the components ensures high sorption capacity towards different cations within a wide pH range. The optimal conditions of the processes providing the obtaining of composite products with given phase composition have been established. Using solid precursors and phosphorus-containing agents taken in a stoichiometric ratio, and mild hydrothermal conditions make it possible to reduce liquid waste to a minimum level. During the first step of synthesis both precipitation of titanium phosphate and formation of ammonium phosphate which is the precursor for the second step occur. The latter is the formation of calcium and magnesium phosphates. Thus, the synthesis proceeds in accordance with the principles of green chemistry.

Keywords: heterogonous synthesis, mechanochemical synthesis, sorbents, titanium phosphates, calcium phosphates, magnesium phosphates, sorption, radionuclides, toxic metal ions

ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ, 2024, том 514, с. 41–49

ХИМИЯ

УДК 123.45.678

ОЦЕНКА ТОКСИЧНОСТИ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ КАК РАСТВОРИТЕЛЕЙ В РЕАКЦИИ С–С-СОЧЕТАНИЯ

© 2024 г. А. Э. Колесников[1], К. С. Егорова[1,*]

Поступило 11.11.2023 г.
После доработки 13.12.2023 г.
Принято к публикации 20.12.2023 г.

В данной работе при помощи биострипов химических реакций в сочетании с их цитотоксическими потенциалами на примере 36 способов синтеза 1,1'-бифенила продемонстрировано решающее значение выбора растворителя для “общей цитотоксичности” процесса.

Ключевые слова: С–С-сочетание, растворитель, ионная жидкость, токсичность, биострип, биопрофиль

DOI: 10.31857/S2686953524010042

ВВЕДЕНИЕ

Ионные жидкости (**ИЖ**) – класс негорючих, нелетучих и невзрывоопасных соединений, которые благодаря своим чрезвычайно многообразным свойствам находят применение во многих областях современной химии и биологии [1–10]. Особую популярность ИЖ принесли их уникальные растворяющие свойства [11], а потому изначально предполагалось, что эти вещества будут использоваться как низкотоксичная замена традиционным органическим растворителям [12,13]. Однако достаточно быстро стало очевидно, что в действительности многие ИЖ проявляют высокую токсичность по отношению к различным биологическим объектам [14,15].

Тем не менее, ИЖ широко применяются в фундаментальных исследованиях и промышленности, в том числе в качестве растворителей [3]. Некоторое время назад мы разработали подход для быстрой предварительной оценки вклада различных компонентов химических реакций в “общую токсичность” процесса при помощи профилей токсичности (биопрофилей) [16,17]. Биопрофиль химической реакции наглядно показывает ее “общую токсичность” и учитывает токсичность каждого вещества, участвующего в данной реакции или образующегося в ходе ее протекания. Одно из главных преимуществ данного метода – его универсальность: в качестве показателя токсичности веществ можно использовать их активность по отношению к любому биологическому объекту в соответствии с задачами исследователя. В наших работах мы применяем полумаксимальные цитотоксические концентрации (CC_{50}), поскольку относительная простота методик измерения и оперативность эксперимента позволяют быстро изучить большое количество соединений и, соответственно, провести скрининг большого числа химических реакций. Кроме того, наличие множества клеточных линий различных типов дает возможность дать предварительную оценку влияния химических веществ на различные системы организма.

Недавно концепция биопрофилей претерпела существенное развитие [18]: теперь химические реакции представлены более компактными биострипами с единой шкалой цитотоксичности, что позволяет сравнивать различные способы синтеза одного химического продукта с точки зрения токсичности различных компонентов и, соответственно, дает возможность определить компоненты, вносящие наибольший вклад в общую токсичность процесса. Кроме того, для каждой реакции рассчитываются цитотоксические потенциалы, дающие количественную оценку ее “общей цитотоксичности”.

В нашей предыдущей работе мы провели оценку вклада растворителей на основе ИЖ в “общую цитотоксичность” реакций С–С-сочетания на примере синтеза 1,1'-бифенила [19].

[1] *Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, 119991 Москва, Россия*

* *E-mail: egorova-ks@ioc.ac.ru*

В этой статье мы продолжаем данное исследование и при помощи биострипов проводим более глубокий анализ влияния выбора растворителя на “общую цитотоксичность” химических реакций. Целью работы являлось сравнение вклада растворителей на основе ионных жидкостей и стандартных органических растворителей в “общую цитотоксичность” процесса на примере известной реакции синтеза 1,1'-бифенила из фенилгалогенида и фенилбороновой кислоты.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для построения биострипов и расчета биофакторов и цитотоксических потенциалов были использованы данные по цитотоксичности компонентов реакций (24-ч CC_{50}, полумаксимальная цитотоксическая концентрация при контакте с веществом в течение 24 ч), полученные ранее [19, 20]. Биострипы были построены по ранее опубликованной методике [18]. Биофакторы и цитотоксические потенциалы реакций рассчитывали в программном пакете Microsoft Excel 2010. Окончательную обработку проводили в программных пакетах Adobe Illustrator CS6 (Adobe Systems Incorporated) и ChemDraw®Professional 15.1 (PerkinElmer Informatics, Inc.).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Мы применили новый подход к анализу вклада компонентов реакций в “общую цитотоксичность”, а именно биострипы химических реакций и цитотоксические потенциалы. Были изучены реакционные среды на основе этанола, *N*-метилпирролидона (NMP), бис(трифторметилсульфонил)имида 1этил-3-метилимидазолия ($C_2MIm\ NTf_2$), тетрафторбората 1-бутил-3-метилимидазолия ($C_4MIm\ [BF_4$), бис(трифторметилсульфонил)имида 1-бутил-3-метилимидазолия ($C_4MIm\ NTf_2$) и бис(трифторметилсульфонил)-имида холиния ($Chol\ NTf_2$). Вода была исключена из рассмотрения, поскольку для нее невозможно измерить цитотоксичность. Всего проанализировано 36 реакций с использованием данных по цитотоксичности, полученных на двух линиях человеческих клеток: HEK293 (эмбриональные почечные клетки) и A549 (легочная карцинома).

На рис. 1 представлены биострипы для трех путей синтеза 1,1'-бифенила, построенные на основании цитотоксичности веществ по отношению к клеточной линии HEK293. Длина секций биострипов равна “нормализованной цитотоксичности” (**NC**, *normalized cytotoxicity*) соответствующих веществ – исходных веществ, катализаторов, реагентов, растворителей, продуктов и побочных продуктов:

$$\mathrm{NC} = \frac{n}{\mathrm{CC}_{50}}, \qquad (1)$$

где n – количество вещества в реакции (ммоль), а CC_{50} – его полумаксимальная цитотоксическая концентрация (ммоль $л^{-1}$), измеренная для данной клеточной линии. Таким образом, веществам с бóльшим вкладом в “общую цитотоксичность” реакции соответствуют секции большей длины.

Цвет секций соответствует значениям CC_{50} данных соединений, измеренным на определенной клеточной линии. Вещество с максимальной цитотоксичностью обозначено красным цветом, с минимальной – зеленым (см. относительную шкалу цитотоксичности на рис. 1).

Для каждой реакции рассчитывали следующие численные метрики токсичности: биофактор (BF; см. формулу (2)) и цитотоксические потенциалы (**CP**; см. формулы (3)–(5)). Биофактор отражает изменение “общей цитотоксичности” в ходе реакции, в то время как цитотоксические потенциалы, по сути, показывают, сколько литров культуральной среды можно “отравить” веществами, участвующими в данной реакции. Соответственно, для реакций с меньшей “общей цитотоксичностью” характерны более низкие цитотоксические потенциалы. Исходный цитотоксический потенциал (CP_i) характеризует входящие в реакцию соединения (см. формулу (3)), конечный цитотоксический потенциал (CP_f) характеризует соединения, остающиеся после реакции, включая продукты и побочные продукты (см. формулу (4)). Относительный конечный цитотоксический потенциал (CP_{f_rel}) характеризует соединения, остающиеся после реакции, за исключением целевого продукта (см. формулу (5)).

$$\mathrm{BF} = \frac{\sum \mathrm{NC}_{out}}{\sum \mathrm{NC}_{in}} = \frac{\sum \frac{n}{\mathrm{CC}_{50}}(out)}{\sum \frac{n}{\mathrm{CC}_{50}}(in)}, \qquad (2)$$

$$\mathrm{CP}_i = \sum \mathrm{NC}_{in}, \qquad (3)$$

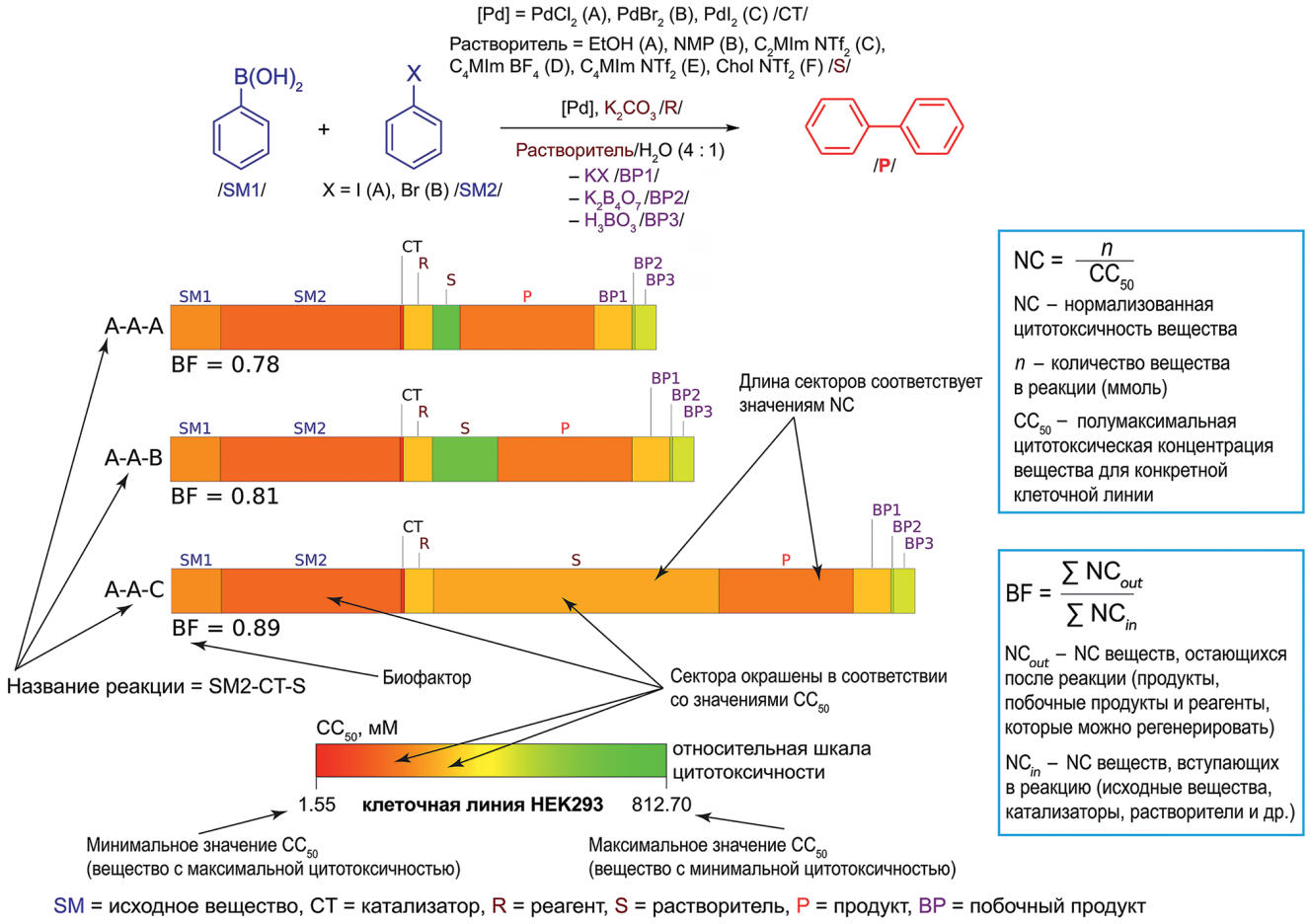

Рис. 1. Биострипы для реакции синтеза 1,1'-бифенила из фенилгалогенида и фенилбороновой кислоты при варьировании фенилгалогенида (йодбензол (A), бромбензол (B)), катализатора ($PdCl_2$ (A), $PdBr_2$ (B), PdI_2 (C)) и растворителей (этанол (A), NMP (B), $C_2MIm\ NTf_2$ (C), $C_4MIm\ BF_4$ (D), $C_4MIm\ NTf_2$ (E), Chol NTf_2 (F)). Реакция приведена вверху, относительная шкала цитотоксичности и расшифровка аббревиатур – внизу. Для наглядности показаны только три способа синтеза. Использованы данные по цитотоксичности, полученные на клетках HEK293.

$$CP_f = \sum NC_{out}, \quad (4)$$

$$CP_{f_rel} = \sum NC_{out} - NC_{product}, \quad (5)$$

где индексы *in* и *out* обозначают соединения, вступающие в реакцию (исходные вещества, катализаторы, растворители и другие реагенты) или остающиеся по ее окончании (продукты, побочные продукты и соединения, которые могут быть регенерированы, такие как катализаторы и растворители) соответственно.

Биострипы 36 способов синтеза 1,1'-бифенила показаны на рис. 2 (данные на клетках HEK293) и рис. 3 (данные на клетках A549). Первая, вторая и третья буквы в названиях реакций обозначают тип исходного вещества 2 (SM2: йодбензол (A), бромбензол (B)), катализатора (CT: $PdCl_2$ (A), $PdBr_2$ (B), PdI_2 (C)) и растворителя (S: этанол (A), NMP (B), $C_2MIm\ NTf_2$ (C), $C_4MIm\ BF_4$ (D), $C_4MIm\ NTf_2$ (E), Chol NTf_2 (F)) соответственно. Значения CC_{50}, использованные для анализа, взяты из [19].

Потенциалы цитотоксичности (CP) позволяют более детально проанализировать вклад каждого компонента в “общую цитотоксичность” реакции. На рис. 4 в виде столбчатых диаграмм показаны исходные (черный цвет), конечные (серый цвет) и относительные конечные (белый цвет) CP для рассматриваемых реакций. Рисунок 4а соответствует данным, полученным на клеточной линии HEK293, а рис. 4б – данным,

полученным на клеточной линии A549. Точные значения приведены в табл. 1.

Согласно анализу биострипов и цитотоксических потенциалов, наибольшее влияние на “общую цитотоксичность” процесса оказывает выбор растворителя (третья буква в названиях реакций). Из шести проанализированных растворителей растворители C, E и F (то есть ионные жидкости с бис(трифторметилсульфонил)-имидным анионом) вносят существенный вклад в “общую цитотоксичность” (см. реакции N-N-C, N-N-E и N-N-F на рис. 2 и рис. 3, а также соответствующие цитотоксические потенциалы на рис. 4). Поскольку растворитель рассматривается как компонент реакции, который может быть регенерирован, он учитывается как в начальных, так и в конечных СР. Следует отметить, что СР реакций, в которых в качестве растворителя используется растворитель C ($C_2MIm\ NTf_2$), значительно выше, чем СР других анализируемых систем. Самые низкие СР наблюдаются в случае растворителей A (этанол) и D ($C_4MIm\ BF_4$). Таким образом, эти два растворителя могут считаться предпочтительными с точки зрения их наименьшего вклада в “общую токсичность” реакции. В табл. 1 предпочтительные способы синтеза 1,1'-бифенила выделены зеленым (в соответствии с наиболее низкими значениями всех цитотоксических потенциалов).

Следует помнить, что причина столь существенного вклада растворителей C, E и F в “общую цитотоксичность” рассматриваемых химических реакций заключается не только в относительно высокой цитотоксичности этих веществ, но и в количествах, в которых они используются. Напротив, тип катализатора (вторая буква в названии реакции) не оказывает существенного влияния на “общую цитотоксичность” реакции, хотя эти соединения проявляют наибольшую цитотоксичность для изученных клеточных линий (см. рис. 5).

Отдельного обсуждения заслуживает выбор исходного вещества SM2 (первая буква в названии

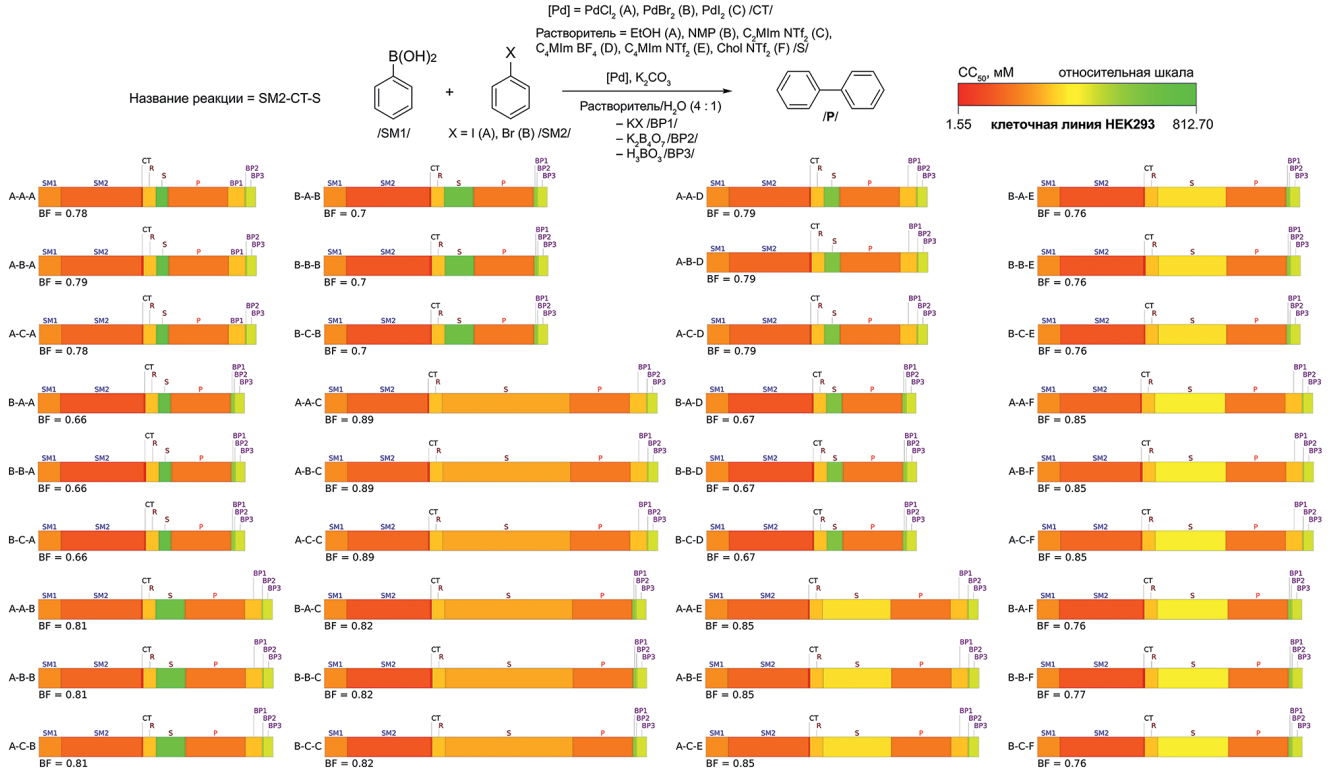

Рис. 2. Биострипы 36 способов синтеза 1,1'-бифенила (на основании данных по цитотоксичности на клетках HEK293). Первая, вторая и третья буквы в названиях реакций показывают тип исходного вещества 2 (SM2: йодбензол (A), бромбензол (B)), катализатора (CT: $PdCl_2$ (A), $PdBr_2$ (B), PdI_2 (C)) и растворителя (S: этанол (A), NMP (B), $C_2MIm\ NTf_2$ (C), $C_4MIm\ BF_4$ (D), $C_4MIm\ NTf_2$ (E), $Chol\ NTf_2$ (F)) соответственно.

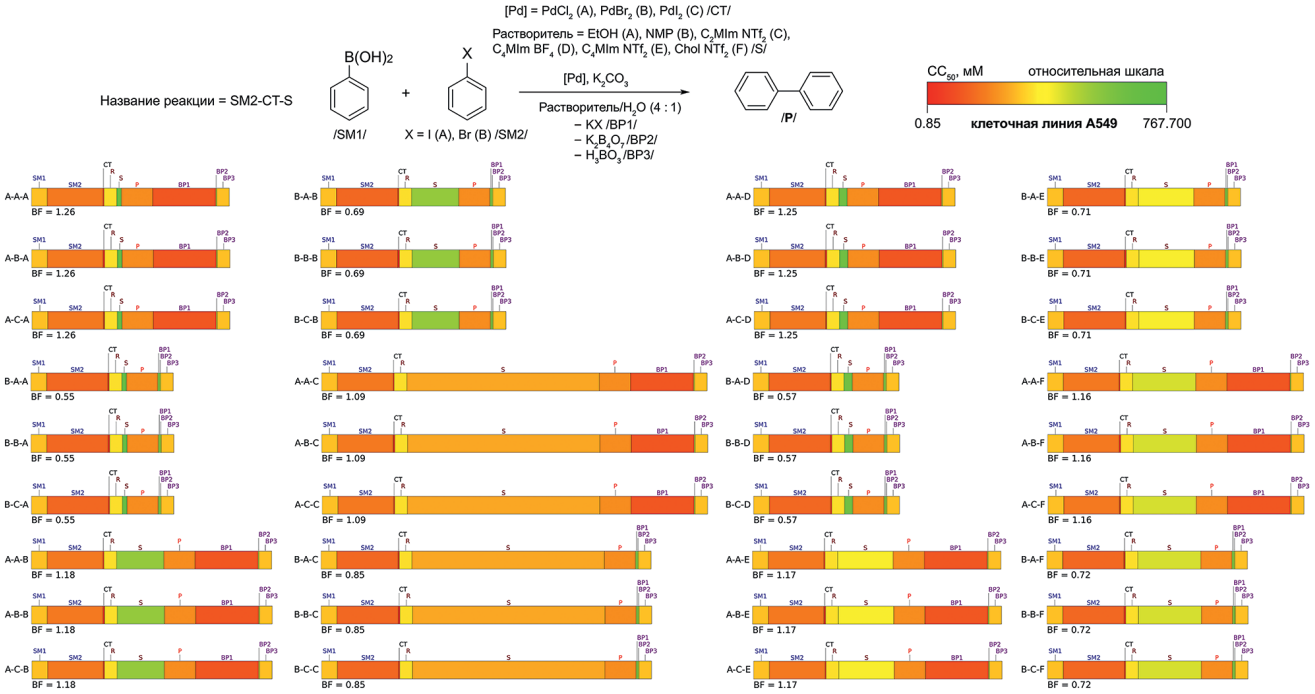

Рис. 3. Биострипы 36 способов синтеза 1,1'-бифенила (на основании данных по цитотоксичности на клетках A549). Первая, вторая и третья буквы в названиях реакций показывают тип исходного вещества 2 (SM2: йодбензол (A), бромбензол (B)), катализатора (CT: $PdCl_2$ (A), $PdBr_2$ (B), PdI_2 (C)) и растворителя (S: этанол (A), NMP (B), $C_2MIm\ NTf_2$ (C), $C_4MIm\ BF_4$ (D), $C_4MIm\ NTf_2$ (E), Chol NTf_2 (F)) соответственно.

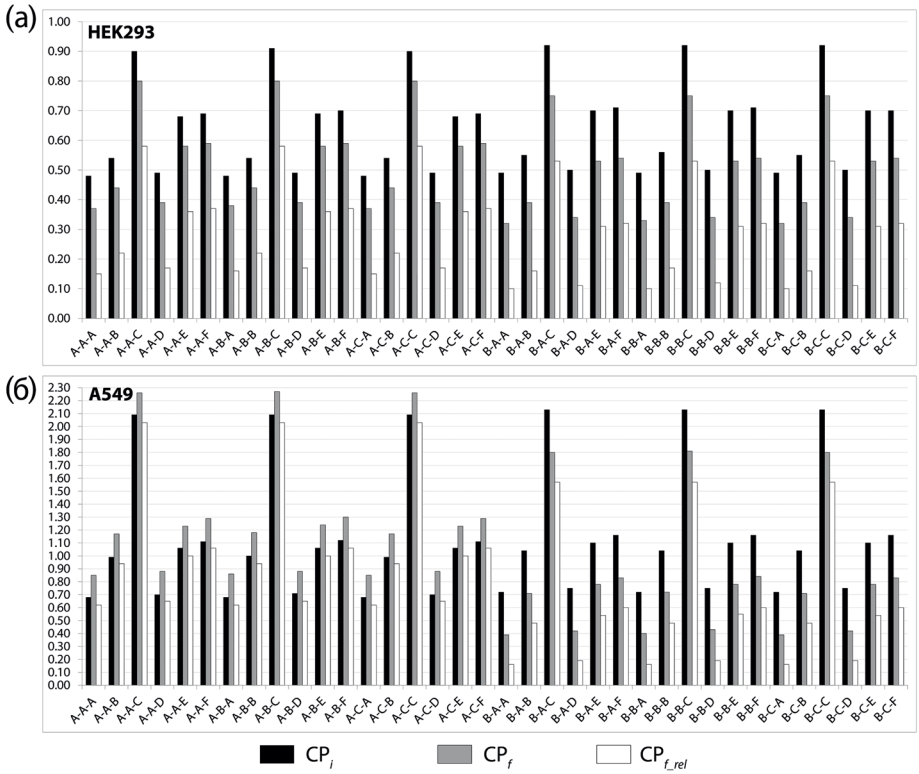

Рис. 4. Цитотоксические потенциалы для 36 способов получения 1,1'-бифенила. Точные значения приведены в табл. 1. CP_i – исходный цитоткосический потенциал; CP_f – конечный цитотоксический потенциал; CP_{f_rel} – относительный конечный цитотоксический потенциал.

Таблица 1. Биофакторы (BF) и цитотоксические потенциалы (CP) для 36 способов получения 1,1'-бифенила[a]

Реакция	Исходное соединение 2 PhX (SM2)	Катализатор PdX_2 (CT)	Растворитель (S)	Побочный продукт KX (BP1)	HEK293T				A549			
					BF	CP_i	CP_f	CP_{f_rel}	BF	CP_i	CP_f	CP_{f_rel}
A-A-A	I	Cl	EtOH	I	0.78	0.48	0.37	0.15	1.26	0.68	0.85	0.62
A-A-B	I	Cl	NMP	I	0.81	0.54	0.44	0.22	1.18	0.99	1.17	0.94
A-A-C	I	Cl	$C_2MIm\ NTf_2$	I	0.89	0.9	0.8	0.58	1.09	2.09	2.26	2.03
A-A-D	I	Cl	$C_4MIm\ BF_4$	I	0.79	0.49	0.39	0.17	1.25	0.7	0.88	0.65
A-A-E	I	Cl	$C_4MIm\ NTf_2$	I	0.85	0.68	0.58	0.36	1.17	1.06	1.23	1
A-A-F	I	Cl	$Chol\ NTf_2$	I	0.85	0.69	0.59	0.37	1.16	1.11	1.29	1.06
A-B-A	I	Br	EtOH	I	0.79	0.48	0.38	0.16	1.26	0.68	0.86	0.62
A-B-B	I	Br	NMP	I	0.81	0.54	0.44	0.22	1.18	1	1.18	0.94
A-B-C	I	Br	$C_2MIm\ NTf_2$	I	0.89	0.91	0.8	0.58	1.09	2.09	2.27	2.03
A-B-D	I	Br	$C_4MIm\ BF_4$	I	0.79	0.49	0.39	0.17	1.25	0.71	0.88	0.65
A-B-E	I	Br	$C_4MIm\ NTf_2$	I	0.85	0.69	0.58	0.36	1.17	1.06	1.24	1
A-B-F	I	Br	$Chol\ NTf_2$	I	0.85	0.7	0.59	0.37	1.16	1.12	1.3	1.06
A-C-A	I	I	EtOH	I	0.78	0.48	0.37	0.15	1.26	0.68	0.85	0.62
A-C-B	I	I	NMP	I	0.81	0.54	0.44	0.22	1.18	0.99	1.17	0.94
A-C-C	I	I	$C_2MIm\ NTf_2$	I	0.89	0.9	0.8	0.58	1.09	2.09	2.26	2.03
A-C-D	I	I	$C_4MIm\ BF_4$	I	0.79	0.49	0.39	0.17	1.25	0.7	0.88	0.65
A-C-E	I	I	$C_4MIm\ NTf_2$	I	0.85	0.68	0.58	0.36	1.17	1.06	1.23	1
A-C-F	I	I	$Chol\ NTf_2$	I	0.85	0.69	0.59	0.37	1.16	1.11	1.29	1.06
B-A-A	Br	Cl	EtOH	Br	0.66	0.49	0.32	0.1	0.55	0.72	0.39	0.16
B-A-B	Br	Cl	NMP	Br	0.7	0.55	0.39	0.16	0.69	1.04	0.71	0.48
B-A-C	Br	Cl	$C_2MIm\ NTf_2$	Br	0.82	0.92	0.75	0.53	0.85	2.13	1.8	1.57
B-A-D	Br	Cl	$C_4MIm\ BF_4$	Br	0.67	0.5	0.34	0.11	0.57	0.75	0.42	0.19
B-A-E	Br	Cl	$C_4MIm\ NTf_2$	Br	0.76	0.7	0.53	0.31	0.71	1.1	0.78	0.54
B-A-F	Br	Cl	$Chol\ NTf_2$	Br	0.76	0.71	0.54	0.32	0.72	1.16	0.83	0.6
B-B-A	Br	Br	EtOH	Br	0.66	0.49	0.33	0.1	0.55	0.72	0.4	0.16
B-B-B	Br	Br	NMP	Br	0.7	0.56	0.39	0.17	0.69	1.04	0.72	0.48
B-B-C	Br	Br	$C_2MIm\ NTf_2$	Br	0.82	0.92	0.75	0.53	0.85	2.13	1.81	1.57
B-B-D	Br	Br	$C_4MIm\ BF_4$	Br	0.67	0.5	0.34	0.12	0.57	0.75	0.43	0.19
B-B-E	Br	Br	$C_4MIm\ NTf_2$	Br	0.76	0.7	0.53	0.31	0.71	1.1	0.78	0.55
B-B-F	Br	Br	$Chol\ NTf_2$	Br	0.77	0.71	0.54	0.32	0.72	1.16	0.84	0.6
B-C-A	Br	I	EtOH	Br	0.66	0.49	0.32	0.1	0.55	0.72	0.39	0.16
B-C-B	Br	I	NMP	Br	0.7	0.55	0.39	0.16	0.69	1.04	0.71	0.48
B-C-C	Br	I	$C_2MIm\ NTf_2$	Br	0.82	0.92	0.75	0.53	0.85	2.13	1.8	1.57
B-C-D	Br	I	$C_4MIm\ BF_4$	Br	0.67	0.5	0.34	0.11	0.57	0.75	0.42	0.19
B-C-E	Br	I	$C_4MIm\ NTf_2$	Br	0.76	0.7	0.53	0.31	0.71	1.1	0.78	0.54
B-C-F	Br	I	$Chol\ NTf_2$	Br	0.76	0.7	0.54	0.32	0.72	1.16	0.83	0.6

[a] Предпочтительные способы синтеза 1,1'-бифенила выделены зеленым (в соответствии с наиболее низкими значениями всех цитотоксических потенциалов).

реакции). Так, в случае данных, полученных на клеточной линии A549, при использовании йодбензола, как исходного вещества, в качестве побочного продукта образуется KI, токсичность которого для клеток A549 намного выше токсичности KBr, образующегося при использовании бромбензола. По этой причине CP_f и CP_{f_rel} для реакций с йодбензолом (первая буква в названии реакции – A) выше, чем для реакций с бромбензолом (первая буква в названии реакции – B) (рис. 4б). Это находит отражение и в соответствующих биострипах (ср. реакции с названиями A-N-N и B-N-N на рис. 3). В случае клеточной линии HEK293 KI также проявляет более высокую цитотоксичность, чем KBr, однако эта разница не столь выражена (см. рис. 2 и рис. 4а).

Последние рассуждения наводят на мысль о важности выбора клеточной линии, на которой получены данные для построения биострипов реакций. На рис. 5 приведено сравнение значений CC_{50} всех компонентов изученных реакций, полученных на клеточных линиях HEK293 и A549. Хотя клетки A549 более чувствительны к токсическому воздействию, чем HEK293, в целом для исследованных веществ характерны схожие последовательности, если не точные значения цитотоксичности на этих клеточных линиях. Так, наибольшую цитотоксичность проявляют используемые в качестве катализаторов соединения палладия ($PdCl_2$, $PdBr_2$, PdI_2), а наименьшую цитотоксичность – растворители этанол и $C_4MIm\ BF_4$. Исходные вещества (фенилбороновая кислота, йодбензол и бромбензол) и целевой продукт также демонстрируют достаточно высокую цитотоксичность, в то время как цитотоксичность побочных продуктов (за исключением KI) существенно ниже.

Таким образом, выбор клеточной линии, на которой проводились исследования цитотоксичности компонентов реакций, оказывал влияние на конечный вид биострипов, но заметно меньшее, чем выбор используемого в реакциях растворителя. Эти данные подтверждают наблюдения, сделанные на основании других клеточных линий [18].

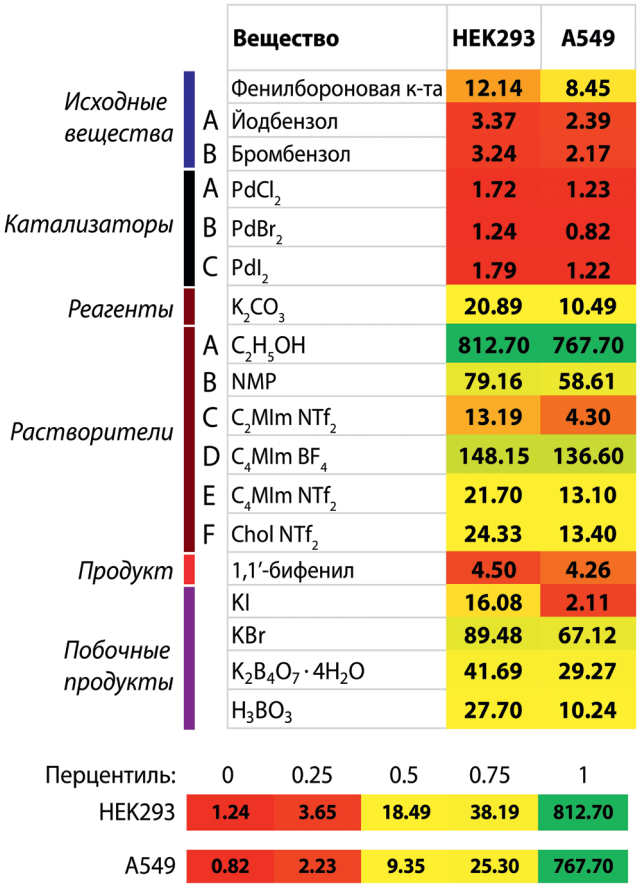

Рис. 5. Сравнение значений 24-ч CC_{50} компонентов изученных реакций для клеточных линий HEK293 и A549. Цвет ячеек тепловой карты соответствует значениям CC_{50} для данной клеточной линии (см. легенду в нижней части рисунка; цвета соответствуют распределению значений CC_{50} по перцентилям).

ВЫВОДЫ

Результаты анализа биострипов и цитотоксических потенциалов 36 способов синтеза 1,1'-бифенила подтверждают значительный вклад растворителя в "общую цитотоксичность" процесса. В частности, популярные в современной органической химии ионные жидкости с бис(трифторметилсульфонил)имидным анионом вносили намного больший вклад в "общую цитотоксичность", чем традиционный этанол или тетрафторборат 1-бутил-3-метилимидазолия. Таким образом, выбор растворителя как используемого в наибольших количествах компонента должен определяться не только его подходящими физико-химическими характеристиками, но и его безопасностью для человека и окружающей среды, особенно в химических процессах, которые планируются в промышленных масштабах. Согласно формуле (1), относительная цитотоксичность веществ прямо пропорциональна их количествам в реакции. Однако она также обратно пропорциональна их полумаксимальным цитотоксическим концентрациям, а потому зна-

чение имеет именно отношение количества вещества в реакции к его цитотоксичности. Биострипы позволяют обнаружить растворители с оптимальным соотношением этих параметров, которые будут вносить наименьший возможный вклад в общую цитотоксичность процесса. Предложенный нами подход (биострипы в сочетании с цитотоксическими потенциалами) позволяет проводить быструю предварительную оценку вклада компонентов химических реакций в их общую токсичность.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант 21-13-00049).

СОБЛЮДЕНИЕ СТАНДАРТОВ РАБОТЫ С ЖИВОТНЫМИ

В настоящей работе не проводились исследования, в которых в качестве объектов использовались животные.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Welton T.* // Chem. Rev. 1999. V. 99. № 8. P. 2071–2084. https://doi.org/10.1021/cr980032t
2. *Pârvulescu V.I., Hardacre C.* // Chem. Rev. 2007. V. 107. № 6. P. 2615–2665. https://doi.org/10.1021/cr050948h
3. *Hallett J.P., Welton T.* // Chem. Rev. 2011. V. 111. № 5. P. 3508–3576. https://doi.org/10.1021/cr1003248
4. *Fedorov M.V., Kornyshev A.A.* // Chem. Rev. 2014. V. 114. № 5. P. 2978–3036. https://doi.org/10.1021/cr400374x
5. *MacFarlane D.R., Forsyth M., Howlett P.C., Kar M., Passerini S., Pringle J.M., Ohno H., Watanabe M., Yan F., Zheng W., Zhang S., Zhang J.* // Nat. Rev. Mater. 2016. V. 1. № 2. P. 15005. https://doi.org/10.1038/natrevmats.2015.5
6. *Azov V.A., Egorova K.S., Seitkalieva M.M., Kashin A.S., Ananikov V.P.* // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. № 4. P. 1250–1284. https://doi.org/10.1039/c7cs00547d
7. *Itoh T.* // Chem. Rev. 2017. V. 117. № 15. P. 10567–10607. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00158
8. *Ventura S.P.M., e Silva F.A., Quental M.V., Mondal D., Freire M.G., Coutinho J.A.P.* // Chem. Rev. 2017. V. 117. № 10. P. 6984–7052. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00550
9. *Egorova K.S., Gordeev E.G., Ananikov V.P.* // Chem. Rev. 2017. V. 117. № 10. P. 7132–7189. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00562
10. *Egorova K.S., Posvyatenko A.V., Larin S.S., Ananikov V.P.* // Nucleic Acids Res. 2021. V. 49. № 3. P. 1201–1234. https://doi.org/10.1093/nar/gkaa1280
11. *Hayes R., Warr G.G., Atkin R.* // Chem. Rev. 2015. V. 115. № 13. P. 6357–6426. https://doi.org/10.1021/cr500411q
12. *Dupont J., Consorti C.S., Spencer J.* // J. Braz. Chem. Soc. 2000. V. 11. № 4. P. 337–344. https://doi.org/10.1590/s0103-50532000000400002
13. *Wasserscheid P., Keim W.* // Angew. Chem., Int. Ed. 2000. V. 39. № 21. P. 3772–3789. https://doi.org/10.1002/1521-3773(20001103)39:21<3772::aid-anie3772>3.0.co;2-5
14. *Egorova K.S., Ananikov V.P.* // ChemSusChem 2014. V. 7. № 2. P. 336–360. https://doi.org/10.1002/cssc.201300459
15. *Heckenbach M.E., Romero F.N., Green M.D., Halden R.U.* // Chemosphere. 2016. V. 150. P. 266–274. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.02.029
16. *Egorova K.S., Galushko A.S., Ananikov V.P.* // Angew. Chem., Int. Ed. 2020. V. 59. № 50. P. 22296–22305. https://doi.org/10.1002/anie.202003082
17. *Egorova K.S., Galushko A.S., Dzhemileva L.U., D'yakonov V.A., Ananikov V.P.* // Green Chem. 2021. V. 23. № 17. P. 6373–6391. https://doi.org/10.1039/d1gc00207d
18. *Egorova K.S., Posvyatenko A.V., Galushko A.S., Ananikov V.P.* // Chemosphere. 2023. V. 313. № P. 137378. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137378
19. *Egorova K.S., Galushko A.S., Dzhemileva L.U., D'yakonov V.A., Ananikov V.P.* // Dokl. Chem. 2022. V. 504. № 2. P. 106–117. https://doi.org/10.1134/s0012500822600080
20. *Dzhemileva L.U., D'Yakonov V.A., Seitkalieva M.M., Kulikovskaya N.S., Egorova K.S., Ananikov V.P.* // Green Chem. 2021. V. 23. № 17. P. 6414–6430. https://doi.org/10.1039/d1gc01520f

EVALUATION OF TOXICITY OF IONIC LIQUIDS AS SOLVENTS IN C–C CROSS-COUPLING REACTION

A. E. Kolesnikov[a], K. S. Egorova[a,#]

[a] *Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation*

[#] *E-mail: egorova-ks@ioc.ac.ru*

In this work, by means of bio-Strips and cytotoxic potentials of chemical reactions, the decisive impact of the solvent choice on the "overall cytotoxicity" of the process is shown by example of 36 routes of 1,1'-biphenyl synthesis.

Keywords: C–C cross-coupling, solvent, ionic liquid, toxicity, bio-Strip, bio-Profile

ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ, 2024, том 514, с. 50–58

ХИМИЯ

УДК 544.653.2(546.73+54.161.6)

Статья посвящается юбилею члена-корреспондента РАН Альберта Львовича Лапидуса

ВЛИЯНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ НА КОРРОЗИОННУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА АМОРФНОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА Co-Si-Fe-Cr-Al

© 2024 г. И. И. Кузнецова[1], О. К. Лебедева[1], Д. Ю. Культин[1], Н. С. Перов[2], Л. М. Кустов[1,3,*]

Поступило 31.05.2023 г.
После доработки 12.11.2023 г.
Принято к публикации 15.11.2023 г.

Поверхность аморфного сплава на основе кобальта номинального состава Co75Si15Fe5Cr4.5Al0.5 была модифицирована наноструктурами при анодировании в ионной жидкости – бис(трифторметансульфонил)имиде 1-бутил-3-метилимидазолия. Проведено сравнение магнитных (удельной намагниченности насыщения и коэрцитивной силы) и коррозионных (потенциала коррозии и сопротивления) характеристик аморфного сплава до и после электрохимического модифицирования поверхности наноструктурами. Модифицирование поверхности сплава частично меняет его магнитные свойства. После коррозионных испытаний наблюдается возрастание значения коэрцитивной силы. Коррозионные испытания проводили методом поляризационных кривых в растворе Рингера. Коррозионная устойчивость модифицированных оксидными наноструктурами сплавов выше, чем коррозионная устойчивость шлифованного сплава. Увеличение коррозионной стойкости определяется в основном присутствием наноструктур.

Ключевые слова: ионные жидкости, анодирование, наноструктуры, магнитные наночастицы, функционализация поверхности, магнитные материалы, магнитные сплавы, коррозия, самоорганизация, хранение информации

DOI: 10.31857/S2686953524010052

Магнитно-мягкие аморфные сплавы (**АС**) с высокой магнитной проницаемостью находят разнообразное применение: в системах хранения информации, биомедицине [1], микронаномашиностроении [2], в замене ферритов в традиционных катушках индуктивности [3], в качестве сердечников распределительных трансформаторов [4]. Такие сплавы обладают низкой коэрцитивной силой и относительно высокой магнитной индукцией насыщения. Низкая коэрцитивная сила обусловлена небольшими величинами магнитокристаллической и магнитоупругой анизотропий [3]. Добавление хрома [4] или неметаллического компонента (кремния) [5] не оказывают негативного влияния на магнитные свойства, препятствуют кристаллизации сплава со временем.

Применение магнитных АС в атмосфере сопровождается их коррозией под влиянием неблагоприятных факторов окружающей среды, таких как высокая влажность или наличие частиц солей в воздухе. Это приводит к ускорению естественного старения и ухудшению их свойств [6]. В литературе большое внимание уделяется сравнению коррозионной устойчивости кристаллических и аморфных сплавов [6]. Добавки Cr могут увеличивать стойкость АС к коррозии [7]. В работе [8] для сплавов, в которых содержание Co выше (68–70 ат. %), независимо от концентрации Cr и Mo не было обнаружено существенного изменения пассивности. Повышение содержания Si, наоборот, ухудшает коррозионную устойчивость [9].

[1] *Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991 Москва, Россия*

[2] *Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Физический факультет, 119991 Москва, Россия*

[3] *Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, 119991 Москва, Россия*

* *E-mail: lmkustov@mail.ru*

Для описания и понимания коррозионных процессов важно знать влияние различных факторов: микроструктуры, неоднородностей поверхности, состава оксидного слоя сплава и концентрации хлорид-ионов в окружающей среде [10]. Так, гомогенная структура АС способствует образованию однородной защитной пленки, что повышает коррозионную стойкость [6]. Модифицирование поверхности сплавов может замедлять или даже предотвращать коррозионные процессы. Главной задачей остается при этом сохранить магнитные свойства самого сплава. Коррозия как поверхностное явление оказывает большое влияние на магнитные свойства поверхности [1]. В работе [9] установлено, что магнитная стабильность АС на основе кобальта снижается после длительной коррозии в дистиллированной воде. Магнитное поле, действующее в процессе коррозии, тоже может оказывать влияние на свойства поверхности. Было показано, что направление прикладываемого магнитного поля оказывает разное влияние на коррозионное поведение сплава BeCu в растворе хлорида натрия [11]. Влияние различных магнитных полей на кинетику восстановления водородом магнетита показано в работе [12].

Для расширения практического применения АС на основе кобальта необходимо оптимальное сочетание коррозионных и магнитных свойств. Одним из путей решения этого вопроса является модифицирование поверхности наноструктурами. В обзорах [13, 14] показана роль ионной жидкости (**ИЖ**) в формировании наноструктур. Анодирование сплава в ионной жидкости может приводить к формированию пористого оксида, плотной пленки оксида, появлению нанотрубок, наноячеек, нанороллов, декорированных нанотрубками, и многим другим формам [13–16]. Выбор формы модифицирования поверхности определяется задачами использования материала. Так, было показано, что при модифицировании поверхности аморфного сплава Fe70Cr15B15 гексагональными наноструктурами происходит значительный сдвиг значения потенциала коррозии в отрицательную сторону (+379 мВ по хлорсеребряному электроду сравнения (**ХСЭ**)), по сравнению с исходным сплавом (–125 мВ по ХСЭ) [15].

Целью настоящего исследования являлось получение модифицированной наноструктурами (наноячейками) поверхности АС номинального состава Co75Si15Fe5Cr4.5Al0.5 при анодном воздействии в ИЖ – бис(трифторметансульфонил)имиде 1-бутил-3-метилимидазолия ($BmimNTf_2$) – и сравнение магнитных свойств и коррозионной устойчивости модифицированного и исходных сплавов, а также анализ влияния коррозии на магнитные свойства сплава. Сравнение таких магнитных свойств, как коэрцитивная сила и намагниченность насыщения для сплава данного состава, ранее не проводилось. Эти свойства частично зависят от модифицирования поверхности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ИЖ бис(трифторметансульфонил)имид 1-бутил-3-метилимидазолия (чистота 99.5%; ABCR GmbH, Германия).

В качестве рабочего электрода использовали аморфный сплав на основе кобальта номинального состава Co75Si15Fe5Cr4.5Al0.5. Приготовление сплава, рентгенофазовый анализ и дифференциальную сканирующую калориметрию (для подтверждения аморфности сплава) проводили, как описано в [15]. Аморфность сплава подтверждена методом дифференциальной сканирующей калориметрии (**ДСК**) на приборе Jupiter STA 449 F1 (NETZSCH, Германия). Скорость температурного сканирования составляла 20 K мин$^{-1}$. Рентгенофазовый анализ проводили с помощью дифрактометра DRON-3 (CuK_α). Согласно данным ДСК и рентгенографии, полученный сплав является аморфным. Установлено, что температура начала кристаллизации равна 530°C.

Морфологию поверхности и состав образца изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа EVO-50 Zeiss с анализатором EDX (энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия) (Zeiss, Германия).

Все электрохимические эксперименты проводили при комнатной температуре на воздухе. Анодирование проводили в $BmimNTf_2$ в трехэлектродной ячейке с неразделенным катодно-анодным пространством в гальваностатических условиях в интервале плотности тока 5–18 мА см$^{-2}$ с использованием потенциостата PGSTAT 302N (Metrohm, Швейцария). Время воздействия варьировали от 100 до 1800 с. Площадь рабочего электрода составляла 0.4 см^2. При анодировании в качестве электрода сравнения использовали серебряную проволоку. Вспомо-

Таблица 1. Условия обработки и морфология поверхности образцов АС

Образец	Состав электролита	Условия обработки	Морфология поверхности
1	–	шлифование механическое	гладкая
2	–	исходный (природный оксид)	гладкая
3	$BmimNTf_2$	анодирование 200 с, 12.5 мА см$^{-2}$	наноячейки ⌀ 100–120 нм
4	$BmimNTf_2$	анодирование 80 с, 17.5 мА см$^{-2}$	наноячейки ⌀ 150–170 нм
5	$BmimNTf_2$	анодирование 1800 с, 15.0 мА см$^{-2}$	гладкая
6	0.01M Li_2CO_3 в $BmimNTf_2$	анодирование 100 с, 15.0 мА см$^{-2}$	лабиринтная нано-структура, наноканалы шириной 100–120 нм

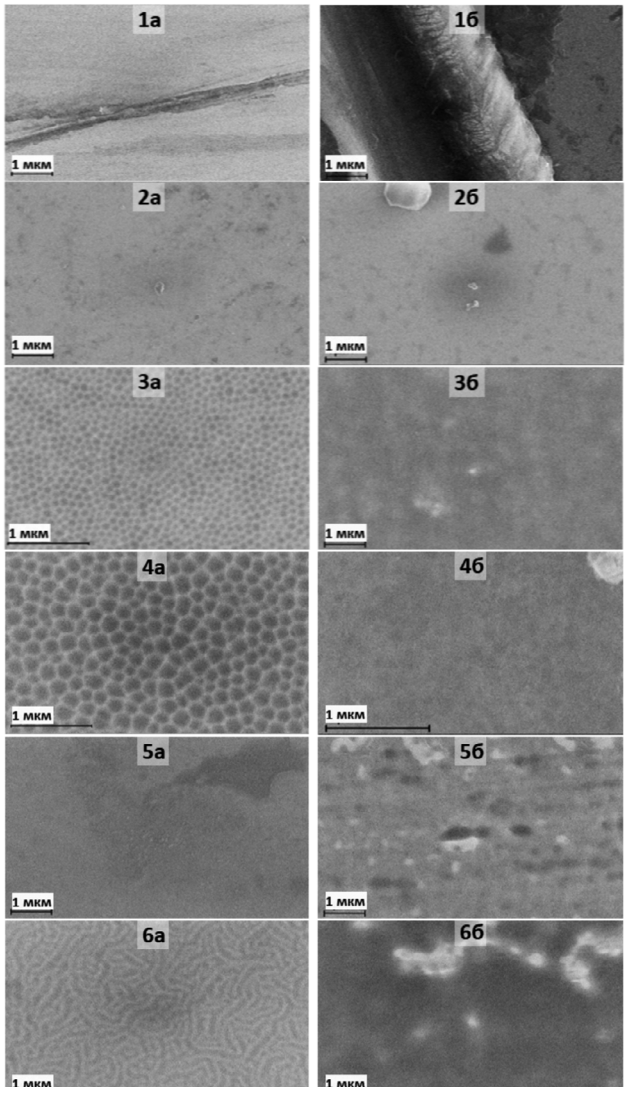

Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности образцов **1–6** аморфного сплава Co75Si15Fe5Cr4.5Al0.5: (а) до и (б) после коррозионных испытаний в растворе Рингера.

гательный электрод был из того же материала, что и анод.

Содержание воды в ионной жидкости определялось при помощи титратора 899 Coulometer (Metrohm, Швейцария) и не превышало 900 м. д.

Условия обработки и описание морфологии поверхности представлены в табл. 1.

Потенциодинамические поляризационные кривые в растворе Рингера фиксировали с помощью потенциостата PGSTAT 302N (Metrohm AG, Швейцария) при скорости развертки 1 мВ с$^{-1}$. Электрод сравнения – ХСЭ, вспомогательный электрод – платиновая проволока.

Измерения объемных магнитных свойств проводили на вибрационном магнитометре 7407 VSM (LakeShore, USA) при температурах от 100 до 450 K в полях до 16 кЭ. Масса образцов определялась на аналитических весах (Rawdag, Germany) с точностью 0.01 мг. Калибровка магнитометра проводилась по никелевому эталону с магнитным моментом 6.92 эме в поле 5 кЭ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анодное модифицирование поверхности сплава в ИЖ $BmimNTf_2$. Тонкие пленки оксидов с развитой поверхностью потенциально важны для применения в электрохимических конденсаторах [17]. Образование наноячеек с четырьмя или пятью стенками при анодировании кремния в ИЖ с содержанием воды до 2% было показано в работе [18]. Это позволило предположить возможность получения наноструктур на исследуемом сплаве. Были найдены условия (сила

Таблица 2. Элементный состав образцов **1**, **2** и **4** до и после коррозионных испытаний

Образец	Содержание элемента до коррозионных испытаний, ат. %					
	Co	Si	Fe	Cr	Al	O
1	72.55 ± 2.40	14.06 ± 0.90	4.73 ± 0.37	3.94 ± 0.17	0.30 ± 0.22	4.42 ± 3.44
2	75.10 ± 0.49	14.27 ± 0.39	4.63 ± 0.37	4.19 ± 0.17	0.17 ± 0.16	1.65 ± 0.70
4	75.18 ± 0.49	14.54 ± 0.40	4.98 ± 0.25	4.21 ± 0.29	0.29 ± 0.15	0.81 ± 0.12
Содержание элемента после коррозионных испытаний, ат. %						
	Co	Si	Fe	Cr	Al	O
1	70.65 ± 0.91	14.64 ± 0.61	4.76 ± 0.34	3.78 ± 0.24	0.34 ± 0.30	5.82 ± 1.07
2	75.30 ± 1.12	14.37 ± 0.57	4.75 ± 0.24	4.16 ± 0.25	0.30 ± 0.27	1.13 ± 0.73
4	71.39 ± 1.54	14.12 ± 0.28	4.85 ± 0.45	4.03 ± 0.26	0.23 ± 0.18	5.37 ± 1.47

тока, время анодирования), при которых на поверхности АС образуются гексагональные наноячейки (табл. 1, рис. 1). На рис. 1 представлены СЭМ-изображения поверхности исходного сплава Co75Si15Fe5Cr4.5Al0.5 после абразивного шлифования и анодирования в ИЖ до и после коррозионных испытаний в растворе Рингера. Размер ячеек в среднем составляет 100–170 нм.

Элементные составы исходного (**2**), шлифованного (**1**), анодированого в ИЖ (**4**) сплавов до и после коррозионных испытаний в растворе Рингера приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что модифицирование поверхности ячейками не сопровождается обогащением каким-либо элементом. Поверхность исходного сплава покрыта “естественным” оксидом. Известно, что абразивное шлифование приводит к удалению оксида и одновременно увеличению отклонений геометрической формы поверхности (шероховатости), но такая поверхность легче взаимодействует с кислородом воздуха [19, 20], что увеличивает содержание кислорода, по сравнению с исходным образцом.

Роль “естественного” оксида в формировании наноструктур при анодировании подробно обсуждена в [16]. Плотный, с хорошей адгезией “естественный” оксид способствует образованию наноячеек и даже нанотрубок. В работе [21] на поверхности кобальта в процессе анодирования были получены компактные пленки с хорошей адгезией, внутренний слой которых состоит из CoO, а внешний из Co_3O_4. В настоящем исследовании добавление карбоната лития способствовало модифицированию поверхности Co_3O_4 наноструктурами другой морфологии – нано-лабиринт, состоящий из наноканалов шириной 100–120 нм (рис. 1, **6а**). Влияние модифицирующих поверхность добавок на структуру оксида кобальта показано в работе [22].

Электрохимическая коррозия. Электрохимическую коррозию образцов проводили методом потенциодинамических поляризационных кривых в растворе Рингера (рис. 2, табл. 3) [23].

Рассчитанные на основании поляризационных измерений значения потенциалов коррозии и сопротивления приведены в табл. 3.

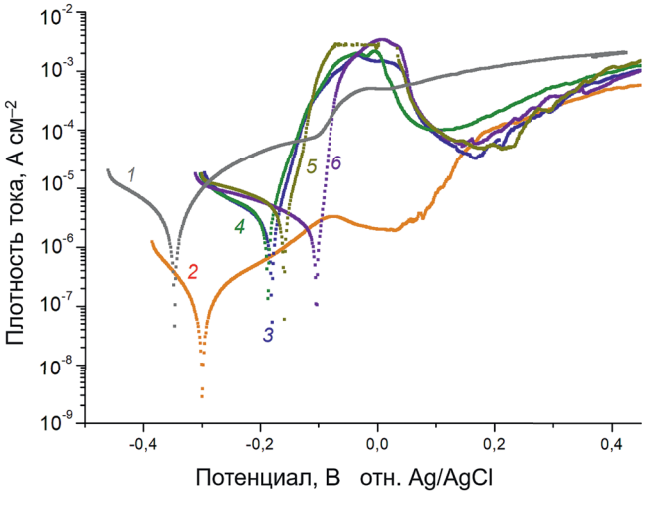

Рис. 2. Линейные поляризационные кривые образцов **1–6** аморфного сплава Co75Si15Fe5Cr4.5Al0.5, полученные в растворе Рингера при скорости развертки потенциала 1 мВ $с^{-1}$. Все измерения выполнены с использованием как анодной, так и катодной областей. Номера кривых соответствуют номерам образцов.

Таблица 3. Экспериментальные и рассчитанные потенциалы коррозии и поляризационное сопротивление образцов **1**, **2** и **4** аморфного сплава Co75Si15Fe5Cr4.5Al0.5, полученные в растворе Рингера

Образец	Потенциал коррозии, мВ		Поляризационное сопротивление $PR \times 10^5$, Ом
	экспериментальный	рассчитанный	
1	−348	−372	0.06
2	−319	−322	1.76
4	−189	−188	0.04

Из рис. 1, 2 и табл. 3 видно, что удаление пленки “естественного” оксида шлифованием приводит к ухудшению коррозионной стойкости сплава. На поверхности сплава появляются значительные неоднородности (рис. 2, образцы **1а** и **1б**). Коррозионная устойчивость модифицированных оксидными наноструктурами сплавов выше, чем у шлифованного образца (рис. 2, табл. 3). Анодное модифицирование в ИЖ практически не меняет состав поверхности (табл. 2), что делает возможным заключение об увеличении коррозионной стойкости при наличии на поверхности *наноструктур* (*наноячеек*). Содержание кобальта после коррозии уменьшается для шлифованного и модифицированного образцов (табл. 2). После активного растворения наблюдается пассивация как у исходного, так и у модифицированных образцов (рис. 2, кривые *2*, *3*–*6*).

Коррозионное поведение сплава на основе Co и Cr в растворе Рингера изучено в [8]. Сплавы показали высокую коррозионную устойчивость за счет образования смешанного оксида $Cr_2O_3 \cdot CoO$. Образование защитного оксида (ингибирующего) на хроме при анодировании происходит в соответствии со схемой $Cr \rightarrow *CrOH \rightarrow *Cr(OH)_2 \rightarrow *Cr(OH)_3 \rightarrow *Cr_2O_3$ (знаком * обозначена адсорбированная частица) [24].

Суммарные уравнения реакций процессов:

$$2Cr + 3H_2O = *Cr_2O_3 + 6H^+ + 6e^-,$$

$$Co + H_2O = *CoO + 2H^+ + 2e^-.$$

Полученные потенциалы коррозии (табл. 3) близко совпадают с результатами работы [25]. В работе [26] было показано, что добавление Fe увеличивает степень коррозии.

Магнитные свойства исходного и модифицированного наноструктурами сплава. Поскольку исследованный сплав обладает хорошо выраженными магнитными свойствами, представляло интерес выявление их возможной корреляции, во-первых, с коррозионным поведением сплава и, во-вторых, с наличием или отсутствием наноструктур и оксидов на поверхности сплава.

Магнитные свойства сплавов чувствительны к изменению многих факторов, в том числе к изменению поверхностного слоя [27]. Аморфные сплавы благодаря своей структуре содержат мало дефектов и способны к намагничиванию до насыщения в магнитных полях небольшой напряженности. Кроме того, они, как показано выше, обладают высокой устойчивостью к коррозии, которую можно повысить за счет модифицирования поверхности материала.

Коэрцитивная сила является структурно-чувствительной магнитной характеристикой материала, и можно было предположить, что модифицирование поверхности наноструктурами будет изменять значение коэрцитивной силы (табл. 4, а также рис. 3 и увеличенный фрагмент на рис. 4).

Коэрцитивная сила при $T = 298$ K изменяется в небольшом интервале значений от 0.35 Э для образца **1** (рис. 3а, кривая *1*_298 K) до 0.45 Э для образца **4**, покрытого наноструктурами (рис. 3а, кривая *4*_298 K), что хорошо видно на рис. 4. После коррозии значение коэрцитивности значительно возрастает (рис. 4), и это можно объяснить увеличением количества дефектов на поверхности [28–30]. Намагниченность насыщения, как для всех ферромагнетиков, выше для образцов **1**, **2**, **4** при температуре 100 K, а затем понижается при повышении температуры до 298 K (рис. 3а). Значение коэрцитивной силы меньше при 100 K, что типично для аморфных сплавов [31]. Остаточная намагниченность сильнее выражена для образцов после коррозии (рис. 3б). Это связано, в первую очередь, с ростом коэрцитивной силы.

Наличие наноструктур на поверхности не сильно изменяют значение намагниченности

Таблица 4. Значения коэрцитивной силы, полученные для исходных образцов и после коррозионного воздействия при комнатной температуре ($T = 298$ K) и $T = 100$ K

Условия воздействия	Образец[a]	Коэрцитивная сила при $T = 298$ K, Э	Коэрцитивная сила при $T = 100$ K, Э
До коррозии	**1**	0.35	0.16
	2	0.38	0.08
	4	0.45	0.01
После коррозии	**1k**	5.00	4.70
	2k	4.95	4.50
	4k	5.10	4.80

[a] Для образцов после воздействия коррозии введен индекс “k”.

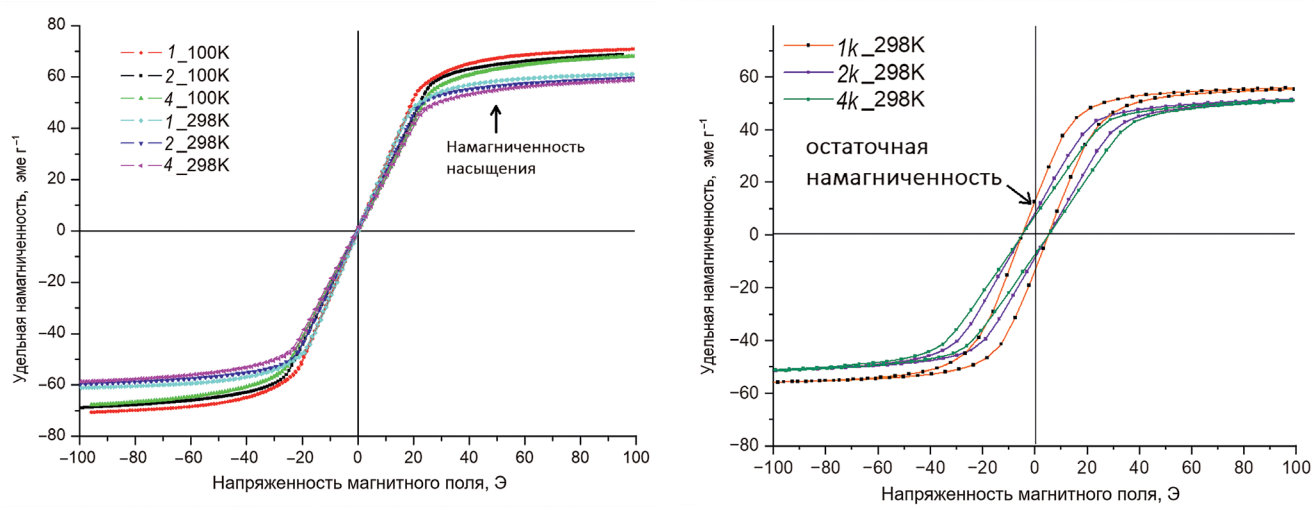

Рис. 3. (а) Петли магнитного гистерезиса образцов **1**, **2** и **4** аморфного сплава Co75Si15Fe5Cr4.5Al0.5 до проведения коррозионных испытаний при температуре $T = 298$ и 100 K. (б) Петли магнитного гистерезиса образцов при $T = 298$ K после коррозии. Номера кривых соответствуют номерам образцов сплава.

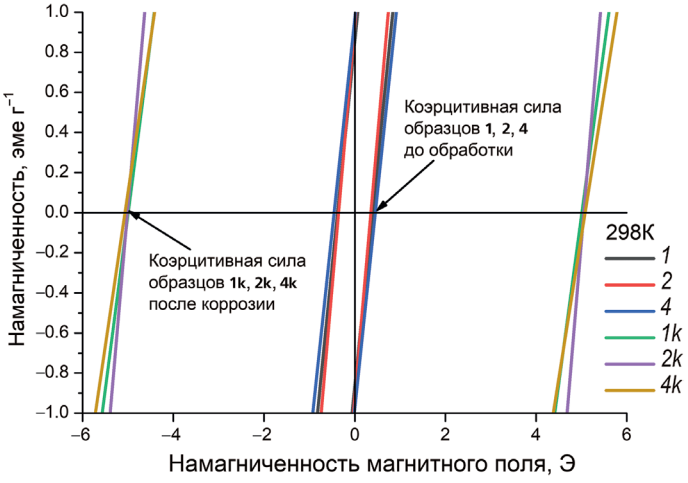

Рис. 4. Центральная часть петель гистерезиса образцов аморфного сплава Co75Si15Fe5Cr4.5Al0.5 до (**1**, **2** и **4**) и после (**1k**, **2k** и **4k**) коррозионных испытаний при температуре $T = 298$ K. Номера кривых соответствуют номерам образцов сплава.

насыщения и остаточной намагниченности, что проиллюстрировано на рис. 3а,б.

Коэрцитивная сила чувствительна к более глубокому изменению поверхности. Толщина модифицированного слоя составляет меньше 1 мкм. После проведения поляризационных испытаний в растворе Рингера поверхностный слой подвергается существенным изменениям с разрушением модифицированного слоя и образованием новых дефектов. Это способствует увеличению значения коэрцитивной силы больше, чем в 10 раз (рис. 4, табл. 4).

Следует дополнительно отметить, что намагничивание образцов производилось в разных направлениях, и небольшое изменение наклона петель гистерезиса говорит о наличии осей легкого и трудного намагничивания. Форма и параметры петель гистерезиса изменяются в зависимости от ориентации магнитного поля. АС, тем не менее, обладает незначительной магнитной анизотропией вдоль оси, перпендикулярной плоскости образца, где значения коэрцитивной силы несколько выше, чем для измерений вдоль поверхности образцов. Незначительная магнитная анизотропия АС вдоль поверхности обусловлена наличием внутренних напряжений, что способствует понижению значений коэрцитивной силы в определенных направлениях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе было проведено функциональное модифицирование наноструктурами поверхности аморфного сплава Co75Si15Fe5Cr4.5Al0.5. Наноструктуры – гексагональные ячейки диаметром 100–170 нм – получены при анодировании сплава в ионной жидкости $BmimNTf_2$. Лабиринтные наноструктуры с наноканалами шириной 100–120 нм получены при анодировании сплава в ионной жидкости $BmimNTf_2$ в присутствии Li_2CO_3.

Коррозионные исследования методом поляризационных кривых показали, что коррозионная устойчивость модифицированных оксидными наноструктурами сплавов выше, чем у шлифованного и исходного образцов, что подтверждается смещением потенциала коррозии в отрицательную сторону.

Проведено сравнение магнитных свойств модифицированных и исходного сплавов. Показано влияние коррозии на магнитные характеристики АС. Сравнение таких магнитных свойств, как коэрцитивная сила и намагниченность, для сплава такого состава ранее не проводилось. Было показано, что эти свойства частично зависят от модификации поверхности.

Полученные результаты позволяют прогнозировать возможную область применения модифицированных наноячейками магнитных сплавов в области хранения информации на магнитных носителях. Предполагается, что 2D-наноструктуры (наноячейки) позволят легко записывать информацию (доменные носители) и при этом дольше обычных носителей сохранять ее без потерь.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-30007).

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе исследования на человеке или животных не проводились.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chiriac H., Herea D.-D., Corodeanu S.* // J. Magn. Magn. Mater. 2007. V. 311. № 1. P. 425–428. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.11.207
2. *Louzguine-Luzgin D.V., Ketov S.V., Trifonov A.S., Churymov A.Yu.* // J. Alloys Compd. 2018. V. 742. P. 512–517. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.290
3. *Ackland K., Masood A., Kulkarni S., Stamenov P.* // AIP Advances. 2018. V. 8. № 5. P. 056129. https://doi.org/10.1063/1.5007707
4. *Xu D.D., Zhou B.L., Wang Q.Q., Zhou J., Yang W.M., Yuan C.C., Xue L., Fan X.D., Ma L.Q., Shen B.L.* // Corros. Sci. 2018. V. 138. P. 20–27. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.04.006
5. *Xu J., Yang Y., Li W., Xie Z., Chen X.* // Mater. Res. Bull. 2018. V. 97. P. 452–456. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.09.042
6. *Permyakova I.E., Glezer A.M., Savchenko E.S., Shchetinin I.V.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2017. V. 81. № 11. P. 1310–1316.

https://doi.org/10.3103/S1062873817110144

7. *Han J., Hong J., Kwon S., Choi-Yim H.* // Metals. 2021. V. 11. № 2. P. 304. https://doi.org/10.3390/met11020304
8. *Lone S.A., Mardare C.C., Mardare A.I., Hassel A.W.* // Meet. Abstr. 2021. V. MA2021-01. № 18. P. 797. https://doi.org/10.1149/MA2021-0118797mtgabs
9. *Hu J., Zhang X., Liu H., Fu B., Dong Z., Wang Y.* // J. Supercond. Nov. Magn. 2022. V. 35. № 6. P. 1569–1574.
10. *Nyby C., Guo X., Saal J.E., Chien S.-C., Gerard A.Y., Ke H., Li T., Lu P., Oberdorfer C., Sahu S., Li S., Taylor C.D., Windl W., Scully J.R., Frankel G.S.* // Sci. Data. 2021. V. 8. № 1. P. 58. https://doi.org/10.1038/s41597-021-00840-y
11. *Hu J., Dong C., Li X., Xiao K.* // J. Mater. Sci. Technol. 2010. V. 26. № 4. P. 355–361. https://doi.org/10.1016/S1005-0302(10)60058-8
12. *Chernavsky P.A., Kim N.V., Andrianov V.A., Perfiliev Y.D., Novakova A.A., Perov N.S.* // RSC Adv. 2021. V. 11. № 25. P. 15422–15427. https://doi.org/10.1039/D1RA01200B
13. *Lebedeva O., Kultin D., Kustov L.* // Nanomaterials. 2021. V. 11. № 12. P. 3270. https://doi.org/10.3390/nano11123270
14. *Lebedeva O., Kultin D., Zakharov A., Kustov L.* // Surf. Interfaces. 2022. V. 34. P. 102345. https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.102345
15. *Lebedeva O., Snytko V., Kuznetsova I., Kalmykov K., Kultin D., Root N., Philippova S., Dunaev S., Zakharov A., Kustov L.* // Metals. 2020. V. 10. № 5. P. 583. https://doi.org/10.3390/met10050583
16. *Lebedeva O., Kultin D., Kalmykov K., Snytko V., Kuznetsova I., Orekhov A., Zakharov A., Kustov L.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. V. 13. № 1. P. 2025–2032. https://doi.org/10.1021/acsami.0c19392
17. *Gaikar P.S., Angre A.P., Wadhawa G., Ledade P.V., Mahmood S.H., Lambat T.L.* // Curr. Res. Green Sustainable Chem. 2022. V. 5. P. 100265. https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2022.100265
18. *Saverina E.A., Zinchenko D.Y., Farafonova S.D., Galushko A.S., Novikov A.A., Gorbachevskii M.V., Ananikov V.P., Egorov M.P., Jouikov V.V., Syroeshkin M.A.* // ACS Sustainable Chem. Eng. 2020. V. 8. № 27. P. 10259–10264. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c03133
19. *Uran S., Veal B., Grimsditch M., Pearson J., Berger A.* // Oxid. Met. 2000. V. 54. № 1/2. P. 73–85. https://doi.org/10.1023/A:1004650612791
20. *Osei-Agyemang E., Balasubramanian G.* // npj Mater. Degrad. 2019. V. 3. № 1. P. 20. https://doi.org/10.1038/s41529-019-0082-5
21. *Pontinha M., Faty S., Walls M.G., Ferreira M.G.S., Cunha Belo M.D.* // Corros. Sci. 2006. V. 48. № 10. P. 2971–2986. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.10.007
22. *Chang A.S., Tahira A., Chang F., Solangi A.G., Bhatti M.A., Vigolo B., Nafady A., Ibupoto Z.H.* // Biosensors. 2023. V. 13. № 1. P. 147. https://doi.org/10.3390/bios13010147
23. *Kuznetsova I., Lebedeva O., Kultin D., Kalmykov K., Philippova S., Leonov A., Kustov L.* // ECS Trans. 2022. V. 109. № 14. P. 87–94. https://doi.org/10.1149/10914.0087ecst
24. *Zhang L., Xiong X., Yan Y., Gao K., Qiao L., Su Y.* // Int. J. Miner. Metall. Mater. 2019. V. 26. № 6. P. 732–739. https://doi.org/10.1007/s12613-019-1803-z
25. *Garcia-Falcon C.M., Gil-Lopez T., Verdu-Vazquez A., Mirza-Rosca J.C.* // Mater. Chem. Phys. 2021. V. 260. P. 124164. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.124164
26. *Souza C.A.C., Ribeiro D.V., Kiminami C.S.* // J. Non Cryst. Solids. 2016. V. 442. P. 56–66. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.04.009
27. *Skulkina N.A., Ivanov O.A., Stepanova E.A., Shubina L.N., Kuznetsov P.A., Mazeeva A.K.* // Phys. Metals Metallogr. 2015. V. 116. № 12. P. 1182–1189. https://doi.org/10.1134/S0031918X1512011X
28. *Vakhitov R.M., Shapayeva T.B., Solonetskiy R.V., Yumaguzin A.R.* // Phys. Metals Metallogr. 2017. V. 118. № 6. P. 541–545. https://doi.org/10.1134/S0031918X17040111
29. *Шалыгина Е.Е., Агапонова А.В., Тараканов О.Н., Рыжиков И.А., Шалыгин А.Н.* // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. № 9. С. 37–44. https://doi.org/10.1134/S1063785011050154
30. *Агапонова А.В., Шалыгина Е.Е., Тараканов О.Н., Быков И.В., Маклаков С.А., Пухов А.А., Рыжиков И.А., Седова М.В., Якубов И.Т.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2011. Т. 75. № 2. С. 200–202. https://doi.org/10.3103/S1062873811020031
31. *Dokukin M.E., Perov N.S., Dokukin E.B., Beskrovnyi A.I., Zaichenko S.G.* // Physica B: Condens. Matter. 2005. V. 368. № 1–4. P. 267–272. https://doi.org/10.1016/j.physb.2005.07.020

Dedicated to the jubilee of Corresponding Member of the RAS Albert Lapidus

EFFECT OF SURFACE MICROSTRUCTURE FOR CORROSION RESISTANCE AND MAGNETIC PROPERTIES OF AN AMORPHOUS COBALT-BASED Co-Si-Fe-Cr-Al ALLOY

I. I. Kuznetsova[a], O. K. Lebedeva[a], D. Yu. Kultin[a], N. S. Perov[b], L. M. Kustov[a,c,#]

[a] *Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, 119991 Moscow, Russian Federation*

[b] *Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, 119991 Moscow, Russian Federation*

[c] *Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation*

[#] *E-mail: lmk@ioc.ac.ru*

The surface of an amorphous cobalt-based alloy of nominal composition Co75Si15Fe5Cr4.5Al0.5 was modified by nanostructures at anodizing in an ionic liquid – bis(trifluoromethane sulfonyl)imide 1-butyl-3-methylimidazolium. The magnetic (saturation specific magnetization and coercive force) and corrosion (corrosion potential and resistance) characteristics of an amorphous alloy before and after electrochemical modification of the surface by nanostructures are compared. Modification of the alloy surface partially changes its magnetic properties. After corrosion tests, an increase in the value of coercive force is observed. Corrosion tests were carried out by the method of polarization curves in Ringer's solution. The corrosion resistance of alloys modified by oxide nanostructures is higher than the corrosion resistance of a polished alloy. The increase in corrosion resistance is mainly determined by the presence of nanostructures.

Keywords: ionic liquids, anodizing, nanostructures, magnetic nanoparticles, surface functionalization, magnetic materials, magnetic alloys, corrosion, self-organization, information storage

ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ, 2024, том 514, с. 59–64

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 678.5

АНТИФРИКЦИОННЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ДВУХКОМПОНЕНТНОГО МОДИФИЦИРОВАННОГО ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО

© 2024 г. М. О. Панова[1,*], Д. И. Буяев[1], В. В. Шапошникова[1]

Поступило 16.03.2023 г.
После доработки 07.07.2023 г.
Принято к публикации 19.07.2023 г.

Получены новые полимерные композиционные материалы (**ПКМ**) на основе смеси фенолформальдегидного и фталидсодержащего фенолформальдегидного связующих резольного типа, армированных полиоксадиазольным волокном, и исследованы их трибологические свойства. Изучено влияние содержания фталидсодержащего фенолформальдегидного полимера в двухкомпонентной смеси связующих на твердость поверхностного слоя, трибологические и термофрикционные свойства ПКМ в различных узлах сухого трения по стали. Показано, что полученные ПКМ по трибологическим и термофрикционным свойствам превосходят ПКМ на основе фенолформальдегидного или фталидсодержащего фенолформальдегидного связующих резольного типа.

Ключевые слова: фталидсодержащее фенолформальдегидное связующее, полиоксадиазольное волокно, полимерные композиционные материалы, трибологические свойства, коэффициент трения, износ

DOI: 10.31857/S2686953524010061

ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное развитие современных наукоемких технологий предъявляет повышенные требования к уровню эксплуатационных характеристик техники различной специализации (транспорт, добывающие и перерабатывающие комплексы, энергетическое оборудование, инженерные сооружения и др.). Использование в конструкциях машин и механизмов деталей, изготовленных из полимерных композиционных материалов (**ПКМ**), является одним из эффективных способов увеличения ресурса и энергоэффективности техники. Поэтому в последние годы наблюдается устойчивая тенденция по замене металлических элементов узлов трения на полимерные, в том числе в оборудовании, работающем в экстремальных условиях высоких нагрузок [1, 2].

Фенолформальдегидные (**ФФ**) смолы находят широкое применение в качестве связующих компонентов антифрикционных волокнонаполненных композиционных материалов. Это обусловлено более высокими эксплуатационными показателями трибо-изделий из ПКМ на их основе, по сравнению с другими термореактивными (например, эпоксидными) и термопластичными (полиамиды, полипропилен, поликарбонат и др.) полимерами [3–6].

Совершенствование методологии стабилизации процессов трения волокноармированных ПКМ на основе ФФ-связующих является актуальным направлением в развитии трибологических исследований. Изделия триботехнического назначения, полученные на основе ФФ-композитов, армированных полиоксадиазольным (**ПОД**) волокном, характеризуются значительно более высокой термостабильностью и стойкостью к истиранию по сравнению с ФФ-композитами на основе целлюлозных, углеродных, полиамидных, полиарамидных волокон [7–10]. Эти композиты относят к классу “антифрикционных органопластов”.

Перспективным подходом к созданию новых полимерных износостойких органопластов с улучшенными термическими, прочностными и трибологическими свойствами является химическая модификация ФФ-связующего жесткоцепным полимером. В качестве модификатора было выбрано ФФ-связующее резольного типа,

[1] *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, 119334 Москва, Россия*

[*] *E-mail: maxi4@list.ru*

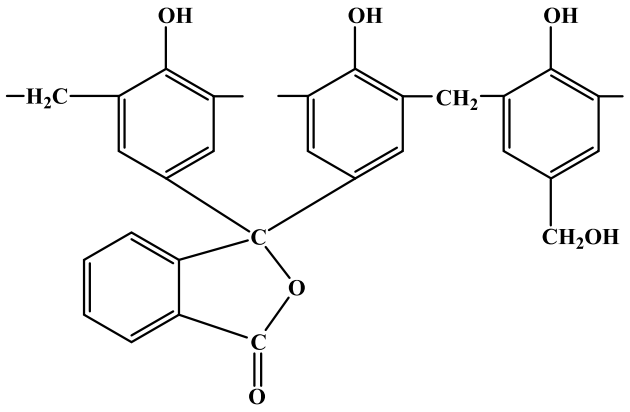

Рис. 1. Структурная формула ФФ-связующего резольного типа на основе фенола, фенолфталеина и формальдегида (ФФ-40).

содержащее фталидную группу (рис. 1), впервые полученное в 1967 г. В.В. Коршаком, В.А. Сергеевым и В.К. Шитиковым [11, 12].

Фталидсодержащее ФФ-связующее резольного типа ФФ-40 характеризуется повышенными прочностными, термическими характеристиками и высокими коксовыми числами, а также улучшенными трибологическими свойствами, по сравнению с ФФ-резолом, не содержащим фталидную группу [11–13].

С целью создания новых антифрикционных материалов, работоспособных в различных узлах сухого трения, в настоящей работе поставлены задачи: получение ПКМ, армированных ПОД-волокном, на основе двухкомпонентной смеси, состоящей из ФФ-связующего, традиционно применяемого в производстве листовых органопластов, и термостойкого жесткоцепного фталидсодержащего ФФ-связующего; изучение трибологических и термофрикционных свойств полученных ПКМ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве связующих использовали резольную фенолформальдегидную смолу ФЭЛ-03 (ТУ 2221-026-48090685-2014) и резольную фталидсодержащую ФФ-смолу марки ФФ-40 (методика синтеза описана в [12]) и их смеси в соотношениях (мас. %) 70 : 30, 30 : 70. Данные соотношения выбраны на основании предварительных исследований, которые показали, что ПКМ на основе двухкомпонентного связующего фенолформальдегидного (ФФ) и фенолфталеинформальдегидного (ФФ-40) полимеров в соотношении 50 : 50 характеризуются неудовлетворительными трибологическими свойствами.

Определение времени желатинизации проводили в соответствии с ГОСТ 901-2017 (п. 7.6) при $T = 150$°C.

Тканевый армирующий наполнитель выполнен из термостойкого антифрикционного ПОД-волокна марки “Арселон” (Россия), свойства и роль которого в трении фенолформальдегидных композитов подробно исследованы в [7–10].

Все образцы для испытаний изготавливали по одинаковой технологии методом компрессионного прессования ($T = 160$°C, $P_{уд} = 300$ кгс см$^{-2}$, время выдержки $\tau = 1$ мин мм$^{-1}$ толщины образца) из препрегов с содержанием связующего 40 мас. %.

Микротвердость поверхности определяли на приборе ПМТ-3 (Россия) при нагрузке 50 г.

Фрикционные испытания ПКМ проводили на торцевой машине трения И-47 (Россия). Применяли два типа стальных контртел:

– трехшариковое контртело: шарики диаметром 5.0 мм, изготовленные в соответствии с ГОСТ 3722-81, Ra 0.02, $P_{уд} = 10$ МПа;

– втулка с торцевой поверхностью Ø22 × 12 мм, изготовленная из стали марки 30Х13 в соответствии с ГОСТ 5632-2014, полировка поверхности до Ra 0.2, $P_{уд} = 0.043$ МПа.

Образцы испытывали в течение 30 мин при скорости вращения 0.5 м с$^{-1}$. Массовый износ всех образцов определяли с точностью до 0.0001 г взвешиванием на аналитических весах до и после испытания.

Термофрикционные свойства образцов исследовали на торцевой машине трения И-47 с нагревательным элементом, расположенным вокруг места контакта контртела и образца. Образец нагревали от комнатной температуры до 180°C со скоростью 10°C мин$^{-1}$. Испытания проводили при скорости вращения 0.5 м с$^{-1}$ и нагрузке 0.17 МПа. Замер температуры в зоне фрикционного контакта осуществляли непрерывно на расстоянии 1 мм от поверхности контртела с помощью термопары.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для разработки многокомпонентных систем определение времени желатинизации является важным технологическим этапом. При увеличе-

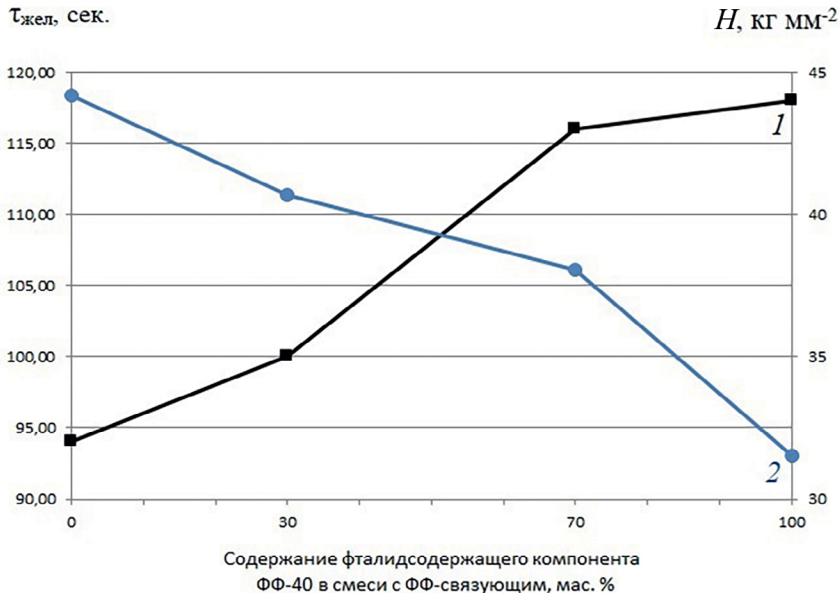

Рис. 2. Зависимость времени желатинизации связующих (*1*) и микротвердости поверхности отпрессованных ПКМ (*2*) от содержания фталидсодержащего компонента ФФ-40 в ФФ-связующем.

нии количества фталидсодержащего связующего ФФ-40 в смеси с ФФ-связующим время желатинизации возрастает (рис. 2, кривая *1*). Время желатинизации для связующих ФФ-40 и ФФ составило 118 и 94 с соответственно. Более высокое значение времени желатинизации в случае связующего ФФ-40 обусловлено наличием в его макромолекуле объемного фталидного фрагмента, нереакционноспособного при данных условиях переработки и эксплуатации, затрудняющего сшивание реактопласта и способствующего образованию редкосшитой структуры полимера [11–13].

Исследование микротвердости поверхности образцов ПКМ, полученных методом компрессионного прессования в одинаковых условиях, показало, что с увеличением содержания фталидсодержащего связующего ФФ-40 в смеси с ФФ-связующим происходит снижение значений микротвердости поверхности (рис. 2, кривая *2*). Можно предположить, что это связано с редкосшитой структурой макромолекул двухкомпонентного связующего, которая является менее жесткой по сравнению со сшитой структурой ФФ-связующего.

Исследование трибологических свойств полученных ПКМ выполнено по двум схемам трения: “шарик–диск” и “диск–втулка”. На начальном этапе трения (до 30 мин) природа армирующих волокон оказывает минимальное влияние на коэффициент трения, поскольку поверхность тканевых образцов покрыта слоем полимерного связующего [10].

На рис. 3 представлены данные исследования трибологических свойств ПКМ по схеме трения “шарик–диск”, благодаря которой удается достичь достаточно высокого давления и минимальной площади контакта в узле трения. При такой схеме трения развитие фрикционного нагрева сводится к минимуму [14, 15]. Для ПКМ на основе фталидсодержащего связующего ФФ-40 характерны более высокие показатели коэффициента трения μ и износа *I*, по сравнению с ПКМ на основе ФФ-связующего, что может быть обусловлено пониженной твердостью поверхностного слоя, приводящей к локализации ПОД-волокон на поверхности и изменению механизма трения [10]. Необходимо отметить, что в двухкомпонентной системе связующих наблюдается другая зависимость – введение фталидсодержащей смолы ФФ-40 в ФФ-связующее ПКМ способствует значительному снижению коэффициента трения и амплитуды его колебания. Наилучшие трибологические показатели достигнуты при содержании фталидсодержащего связующего ФФ-40, равном 30 мас. %, в смеси с ФФ-связующим (рис. 3).

Коэффициент взаимного перекрытия при трении контртелом “втулка” равен 1, что почти соответствует реальным условиям эксплуатации деталей из ПКМ, поскольку они широко применяются в производстве подшипников

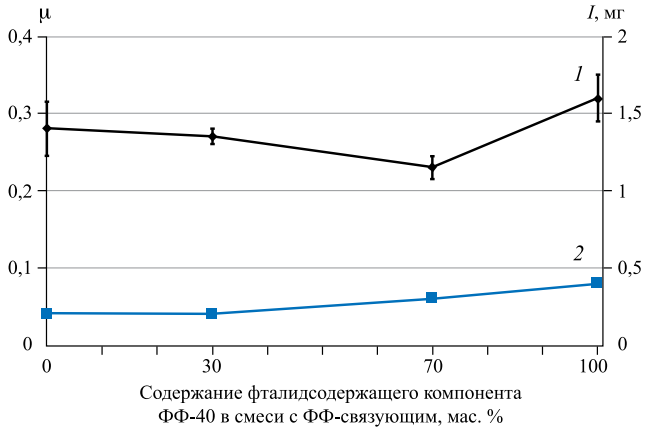

Рис. 3. Зависимость коэффициента трения и амплитуды его колебания (*1*) и износа (*2*) ПКМ от содержания фталидсодержащего компонента ФФ-40 в ФФ-связующем при сухом трении стальными шариковым контртелом.

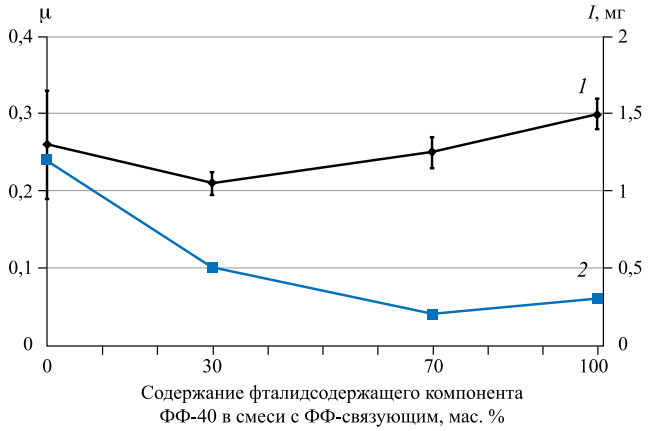

Рис. 4. Зависимость коэффициента трения и амплитуды его колебания (*1*) и износа (*2*) ПКМ от содержания компонента ФФ-40 в ФФ-связующем при сухом трении стальным контртелом “втулка”.

скольжения, втулок, вкладышей и др. При трибологических испытаниях ПКМ на основе ФФ-связующего (рис. 4) наблюдается достаточно высокая амплитуда колебаний коэффициента трения (от 0.19 до 0.33) и повышенный износ (1.2 мг). В то же время, в случае ПКМ на основе фталидсодержащего связующего ФФ-40, несмотря на более высокий показатель коэффициента трения (0.3), характер процесса трения является стабильным (амплитуда колебания коэффициента трения – от 0.28 до 0.32), а износ составил 0.3 мг. Минимальный коэффициент трения (0.21) достигается в системе с преобладанием ФФ-связующего, а минимальный износ (0.2 мг) – в системе с преобладанием фталидсодержащего связующего ФФ-40 (рис. 4).

Таким образом, независимо от схемы трения (“шарик–диск” или “втулка–диск”) ПКМ на основе смесей фталидсодержащего ФФ-40 и ФФ-связующих обладают лучшими трибологическими свойствами, по сравнению с ПКМ на основе однокомпонентных связующих ФФ-40 или ФФ.

При исследовании термофрикционных зависимостей ПКМ, представленных на рис. 5, показано, что более высокая степень поперечной межмолекулярной сшивки матрицы ПКМ на основе ФФ-связующего в условиях испытаний негативно влияет на его трибологические свойства (рис. 5, кривая *1*) – коэффициент трения менее стабилен и при 140–160°C достигает максимальных значений (более 0.8). При дальнейшем увеличении температуры происходит резкое снижение коэффициента трения, что может быть обусловлено увеличением скорости изнашивания более твердой и хрупкой матрицы, а также более высокой интенсивностью усталостного изнашивания с образованием “третьего тела” (механизм фрикционного переноса) [16].

Процесс трения ПКМ на основе фталидсодержащего связующего ФФ-40 (рис. 5, кривая *2*) и его смесей с ФФ-связующим, содержащих ФФ-40 (30 и 70 мас. % соответственно) (рис. 5, кривые *3*, *4*), характеризуется большей стабильностью и низкими значениями коэффициента трения, по сравнению с ПКМ на основе ФФ-связующего. Это свидетельствует не только о высокой термостойкости фталидсодержащего ФФ-связующего, но и о его способности создавать положительный градиент механических свойств [14] при трении ПКМ в условиях динамически возрастающей температуры внешней среды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые изучено влияние состава двухкомпонентной смеси резольных фенолформальдегидных и фталидсодержащих фенолформальдегидных связующих на твердость поверхностного слоя, трибологические и термофрикционные свойства ПКМ, армированных полиоксадиазольным волокном. Показана эффективность применения фталидсодержащих фенолформальдегидных олигомеров в качестве модифицирующей добавки, обеспечивающей регулируемую редкосшитую структуру промышленных фенолформальдегидных связующих. Полученные ПКМ обладают улучшенными трибологическими и термофрикционными

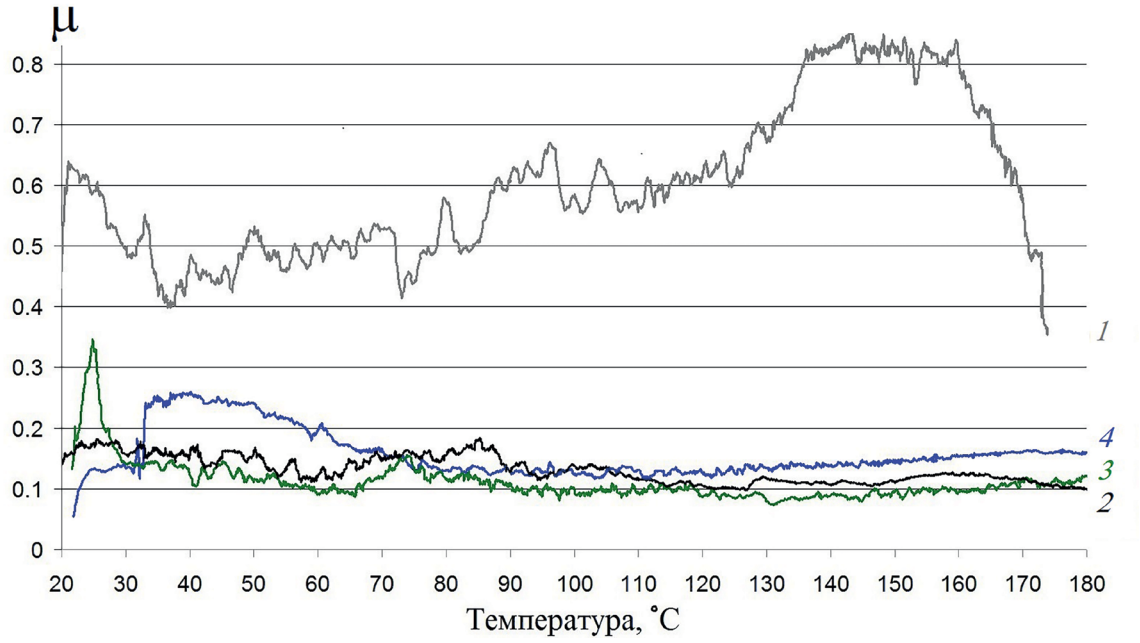

Рис. 5. Зависимость коэффициента трения от температуры для ПКМ на основе ФФ-связующего (*1*), фталидсодержащего связующего ФФ-40 (*2*) и их смесей, содержащих 30 мас. % ФФ-40 (*3*) и 70 мас. % ФФ-40 (*4*).

свойствами по сравнению с ПКМ на основе фенолформальдегидного или фталидсодержащего фенолформальдегидного связующих резольного типа. Результаты выполненного исследования имеют существенное значение при разработке ПКМ со свойствами, регулируемыми в широком диапазоне, благодаря использованию многокомпонентных связующих.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 075-00697-22-00 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе исследования на человеке или животных не проводились.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ren Y., Zhang L., Xie G., Li Z., Chen H., Gong H., Xu W., Guo D., Luo J.* // Friction. 2021. V. 9. P. 429–470. https://doi.org/10.1007/s40544-020-0446-4
2. *Rodiouchkina M., Lind J., Pelcastre L., Berglund K., Rudolphi Å.K., Hardell J.* // Wear. 2021. V. 484. P. 204027. https://doi.org/10.1016/j.wear.2021.204027
3. *Торлова А.С., Виткалова И.А., Пикалов Е.С.* // Научное обозрение. Технические науки. 2017. № 2. С. 96–114.
4. *Burmistr M.V., Boiko V.S., Lipko E.O., Gerasimenko K.O., Gomza Yu.P., Vesnin R.L., Kovalenko V.L.* // Mech. Compos. Mater. 2014. V. 50. P. 213–222. https://doi.org/10.1007/s11029-014-9408-0
5. *Senthilkumar K., Siva I., Karthikeyan S., Pulikkalparambil H., Parameswaranpillai J., Sanjay M.R., Siengchin S.* Mechanical, structural, thermal and tribological properties of nanoclay based phenolic composites. In: Composites science and technology. Phenolic polymers based composite materials. Jawaid M., Asim M. (eds.). Springer, Singapore, 2021. pp. 123–138. https://doi.org/10.1007/978-981-15-8932-4_8
6. *Bakri M.K.B., Rahman M.R., Matin M.M.* Cellulose reinforcement in thermoset composites. In: Fundamentals and recent advances in nanocomposites based on polymers and nanocellulose. Elsevier, 2022. pp. 127–142. https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85771-0.00011-7
7. *Sazanov Yu.N., Dobrovol'skaya I.P., Lysenko V.A., Sal'nikova P.Yu., Kosyakov D.S., Pokryshkin S.A., Fedorova G.N., Kulikova E.M.* // Russ. J. Appl. Chem. 2015. V. 88. № 8. P. 1304–1310. https://doi.org/10.1134/S1070427215080121
8. *Buyaev D.I., Krasnov A.P., Naumkin A.V., Yudin A.S., Afonicheva O.V., Golub A.S., Goroshkov M.V., Buzin M.I.* // J. Frict. Wear. 2016. V. 37. P. 351–357. https://doi.org/10.3103/S106836661604005X

9. *Sharifullin S.N., Denisov V.A., Zadorozhny R.N., Kudryashova E.Y., Reschikov E.O., Izikaeva A.I.* // Tribol. Ind. 2020. V. 42. № 1. P. 81–88. https://doi.org/10.24874/ti.2020.42.01.08
10. *Yudin A.S., Buyaev D.I., Afonicheva O.V., Goryacheva I.G., Krasnov A.P.* // J. Frict. Wear. 2013 V. 34. P. 245–252. https://doi.org/10.3103/S1068366613040120
11. *Сергеев В.А., Коршак В.В., Шитиков В.К.* // Высокомолекулярные соединения А. 1967. Т. 9А. № 9. С. 1952–1957.
12. *Коршак В.В., Сергеев В.А., Шитиков В.К., Северов А.А., Назмутдинова И.Х., Желтакова С.Г., Бурлуцкий В.Ф., Киселев Б.А., Яременко В.В.* // Высокомолекулярные соединения. 1968. Т. 10. № 5. С. 1085–1091.
13. *Панова М.О., Краснов А.П., Горбунова И.Ю., Клабукова Л.Ф., Салазкин С.Н., Езерницкая М.Г.* // Пластические массы. 2020. № 9–10. Р. 53–55. https://doi.org/10.35164/0554-2901-2020-9-10-53-55
14. *Крагельский И.В.* Трение и износ. М.: Машиностроение, 1968. 480 с.
15. *Горячева И.Г., Маховская Ю.Ю., Морозов А.В., Степанов Ф.И.* Трение эластомеров. Моделирование и эксперимент. М.–Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2017. 204 с.
16. *Чичинадзе А.В., Левин А.Л., Бородулин М.М., Зиновьев Б.В.* Полимеры в узлах трения машин и приборов. М.: Машиностроение, 1988. 328 с.

ANTIFRICTIONAL COMPOSITES BASED ON A TWO-COMPONENT MODIFIED PHENOL-FORMALDEHYDE BINDER

M. O. Panova[a,#], D. I. Buyaev[a], V. V. Shaposhnikova[a]

[a] *Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences (INEOS RAS), 119334 Moscow, Russian Federation*

[#] *E-mail: maxi4@list.ru*

In this paper, new polymer composite materials (PCM) based on a mixture of the resole type phenol-formaldehyde and phthalide-containing phenol-formaldehyde binders, reinforced with polyoxadiazole fiber, were obtained, and their tribological properties were studied. The influence of the content of phthalide-containing phenol-formaldehyde polymer in a two-component mixture of binders on the hardness of the surface layer, tribological and thermofrictional properties of PCM in various units of dry friction on steel has been studied. It is shown that the resulting PCM are superior to PCM based on phenol-formaldehyde or phthalide-containing phenol-formaldehyde binders of the resole type in terms of tribological and thermal friction properties.

Keywords: phthalide-containing phenol-formaldehyde binder, polyoxadiazole fiber, polymer composite materials, tribological properties, coefficient of friction, wear

ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ, 2024, том 514, с. 65–71

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 544.228

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО КАРБИДА $(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})C$ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОТЕНЦИАЛА МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ

© 2024 г. Н. С. Пикалова[1], И. А. Балякин[1,2], А. А. Юрьев[1], академик А. А. Ремпель[1,*]

Поступило 01.08.2023 г.
После доработки 16.02.2024 г.
Принято к публикации 19.02.2024 г.

Изучен шестикомпонентный высокоэнтропийный карбид (**ВЭК**) $(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})C$. Электронная структура рассчитывалась *ab initio* с помощью пакета VASP для суперячейки из 512 атомов, построенной с применением специальных квазислучайных структур. Путем глубокого машинного обучения получен потенциал искусственных нейронных сетей (**ИНС**-потенциал), качество которого оценивалось по величине среднеквадратичных отклонений энергий, сил и вириалов. Сгенерированный ИНС-потенциал использовался в пакете классической молекулярной динамики LAMMPS для анализа как бездефектной модели указанного сплава, состоящей из 4096 атомов, так и впервые для модели поликристаллического ВЭК, состоящей из 4603 атомов. Было проведено моделирование одноосного растяжения ячейки, определены коэффициенты упругости, модуль всестороннего сжатия, модуль упругости и коэффициент Пуассона. Полученные значения хорошо согласуются с экспериментальными и расчетными данными, что говорит о хорошей предсказательной способности сгенерированного потенциала.

Ключевые слова: высокоэнтопийная керамика, *ab initio* молекулярная динамика, потенциал машинного обучения, механические свойства

DOI: 10.31857/S2686953524010073

ВВЕДЕНИЕ

Разработка и получение материалов с заданными свойствами является одной из основных проблем современной химии. Традиционный метод решения этой задачи для металлических сплавов состоит в выборе основного элемента и последующем его легировании. Однако в начале 2000-х гг. появилась и начала развиваться идея создания сплавов, состоящих из пяти и более основных элементов, взятых в примерно равных атомных концентрациях. Почти одновременно несколькими независимыми группами исследователей был разработан новый тип материалов, получивший название высокоэнтропийные сплавы (**ВЭС**) [1, 2].

Открытие высокоэнтропийных сплавов, состоящих из металлов, поспособствовало появлению интереса к разработке и других материалов, в частности, высокоэнтропийных керамик, состоящих из неупорядоченных катионных подрешеток металлов в сочетании с анионными подрешетками оксидов, нитридов, силицидов, сульфидов, боридов или карбидов. Такие материалы обладают превосходными термомеханическими свойствами, термодинамической стабильностью и высокой устойчивостью к окислению [3, 4]. Керамики из высокоэнтропийных карбидов металлов (ВЭК) кажутся особо привлекательными за счет их стойкости к экстремальным температурам, окислению и износу, что делает их перспективным высокотемпературным материалом для создания защитных покрытий в аэрокосмической промышленности, а также высокопрочных сверл и режущих инструментов, использующихся в горнодобывающей промышленности [5, 6]. Теоретических работ по описанию их свойств в литературе достаточно мало.

В настоящее время с увеличением вычислительных мощностей современных компьютеров и развитием электронной теории стало возможно качественное и количественное прогнозирование различных свойств многокомпонентных

[1] *Институт металлургии Уральского Отделения Российской академии наук, 620016 Екатеринбург, Россия*

[2] *НОЦ НАНОТЕХ, Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, 620002 Екатеринбург, Россия*

[*] *E-mail: rempel.imet@mail.ru*

систем из первых принципов [7]. Это особенно актуально для ВЭС, учитывая большое количество комбинаций элементов, которые невозможно исследовать экспериментально в полном объеме. К настоящему времени разработаны методы расчета электронной структуры для кристаллических материалов с дальним порядком, имеющих элементарную ячейку с относительно небольшим числом атомов. Самым используемым подходом в настоящее время является теория функционала плотности (**DFT**, *density functional theory*) [8, 9]. Расчеты на основе DFT дают достаточно точные значения энергии системы, учитывая химическую сложность многокомпонентных материалов. Однако у высокоэнтропийных материалов нет дальнего порядка, поэтому для данных систем нельзя выделить элементарную ячейку. Приходится использовать суперячейки с большим числом атомов, что резко увеличивает время вычислений. Решением проблем с расчетом электронной структуры ВЭС может являться использование специальных квазислучайных структур (**СКС**) [10] – особого способа расположения конечного числа атомов для имитации бесконечного неупорядоченного твердого раствора. СКС являются лучшей для ВЭС альтернативой распределения атомов с использованием генератора случайных чисел, которое, в свою очередь, создает искусственный ближний порядок в атомном расположении, что нежелательно при моделировании полностью неупорядоченных систем.

Используя данные об электронной и ядерной подсистемах, полученные в рамках DFT, применяя теорему Гельмана–Фейнмана, можно найти силы, действующие на ядра. Затем через решение уравнений движения Ньютона вычисляются траектории ядер. В этом состоит суть метода *ab initio* молекулярной динамики (AIMD, *ab initio molecular dynamics*) [11]. Однако в силу ограниченной производительности моделирование динамики конденсированных тел данным методом затруднено, поскольку времена релаксации для них достаточно велики. Расчет методом классической молекулярной динамики (**МД**) [12] освобождает от необходимости проводить DFT-расчет при каждом новом положении атомов. В силу этого метод классической МД обладает существенно более высокой производительностью. Главная сложность данного метода заключается в выборе подходящего потенциала взаимодействия между атомами или, что то же самое, в задании поверхности потенциальной энергии (**ППЭ**).

В последние годы активно развиваются подходы к созданию многочастичных потенциалов межатомного взаимодействия с использованием машинного обучения (**МО**) и искусственных нейронных сетей (**ИНС**) [13]. Результаты *ab initio* расчетов могут применяться для обучения ИНС-потенциалов, используемых в классической молекулярной динамике. Такое сочетание методов *ab initio*, машинного обучения и классической МД позволяет проводить моделирование системы за время, сравнимое со временем расчетов в классической МД, но с точностью, сравнимой с DFT-расчетами.

В данной работе вышеописанные подходы впервые применены для прогнозирования широкого круга механических свойств шестикомпонентного высокоэнтропийного карбида $(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})C$, имеющего структуру типа B1, состоящего из двух подрешеток – металлической и углеродной. Была создана модель карбида, проведены расчеты электронной структуры методом функционала плотности, на основе которых с использованием машинного обучения и искусственных нейронных сетей был создан потенциал межатомного взаимодействия (ИНС-потенциал). Полученный потенциал затем использовался в моделировании методом классической молекулярной динамики.

МЕТОДЫ

Металлическая подрешетка высокоэнтропийного карбида, состоящая из 256 атомов, создавалась с использованием специальных квазислучайных структур, сгенерированных в программе ATAT [14]. Полученная структура расширялась до 512 атомов путем добавления углеродной подрешетки. Для *ab initio* расчетов электронной структуры ВЭС использовался программный пакет VASP (*Vienna Ab initio Simulation Package*) [15]. Была исследована неопределенность энергии системы в зависимости от всевозможных $5! = 120$ перестановок типов атомов в СКС-металлической подрешетке. Разброс значений полной энергии на один атом составляет ± 0.00251 эВ/атом, среднее значение составляет -10.18754 эВ/атом, что ниже среднего значения энергии для случайного расположения атомов (рис. 1). Видно, что энергия рассматриваемой системы слабо зависит от атомной конфигура-

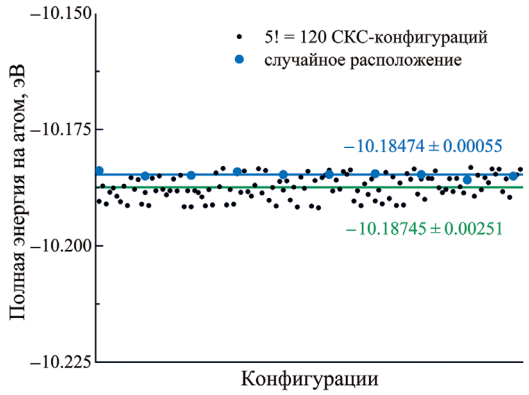

Рис. 1. Значение полной энергии системы на один атом для разных СКС-конфигураций (черные точки) и случайных конфигураций (синие точки) и их средние значения.

ции, поэтому для исследования свойств карбида можно использовать любое из его начальных СКС-состояний.

В работе использовался ИНС-потенциал, полученный с помощью программы DeePMD [16]. Для создания межатомного потенциала МО требуется сформировать обучающий набор данных, т.е. поставить в соответствие каждой атомной конфигурации потенциальную энергию, силы и вириалы, которые рассчитаны в рамках DFT с использованием VASP. Обменно-корреляционное взаимодействие описывалось с использованием приближения обобщенного градиента (GGA, *general gradient approximation*) с функционалом PBE (*Perdew–Burke–Ernzerhof*) и псевдопотенциалов проекционных плоских волн (PAW, *projector augmented wave*) [17]. Следует отметить, что для элементов переходных металлов IV–VI групп важно использовать псевдопотенциалы с размороженными полуостовными состояниями (что и было сделано в данной работе), поскольку для этих металлов *s*- и *p*-состояния не экранированы достаточно для того, чтобы считать их замороженными. Для C, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta использовались 4, 12, 12, 10, 13, 11 валентных электронов соответственно. Критерий сходимости самосогласованного расчета по энергии был выбран равным 10^{-5} эВ. Расчет проводился в Г-точке (в центре) зоны Бриллюэна. Энергия отсечки базиса плоских волн составляла 400 эВ.

Ab initio молекулярно-динамический расчет проводился при температуре 1000 K и давлении 1 атм в каноническом ансамбле NPT (при постоянном числе частиц N, давлении P и температуре T) с термостатом Нозе–Гувера и учетом периодических граничных условий. Исходная конфигурация из 512 атомов соответствовала бездефектной кристаллической, полученной алгоритмом генерации СКС, количество шагов *ab initio* МД составляло 5000, временно́й шаг 2 фс. Таким образом, обучающая выборка состояла из 5000 конфигураций.

Ключевой проблемой любого метода разработки межатомных потенциалов МО является преобразование атомных координат в набор структурных дескрипторов, сохраняющих трансляционную, вращательную и перестановочную симметрии. В данной работе использовалась гладкая версия (DeepPot-SE) [18] пакета DeePMD, где это преобразование выполняется с использованием гладкой и непрерывной сети погружения. Полученные на предыдущем этапе потенциальные энергии, силы и вириалы с весами 5, 500 и 5 соответственно использовались для установления параметров функции потерь модели. Радиус сглаживания дескрипторов и радиус отсечки взаимодействия составляли 4 и 7 Å соответственно. Нами были выбраны следующие архитектуры ИНС: нейронная сеть погружения имела два скрытых слоя по 25 и 50 узлов, а атомная нейронная сеть представляла собой три скрытых слоя по 250 узлов каждый. Начальная скорость обучения составляла 0.001, конечная скорость была в 100 раз ниже. Количество эпох обучения составляло 100000, размер обучающего пакета был равен 1.

Качество полученного ИНС-потенциала оценивалось с помощью среднеквадратичных отклонений (**СКО**) для энергий и сил, рассчитанных с помощью данного потенциала, по сравнению с результатами *ab initio* расчетов. Среднеквадратичное отклонение для энергии состав-

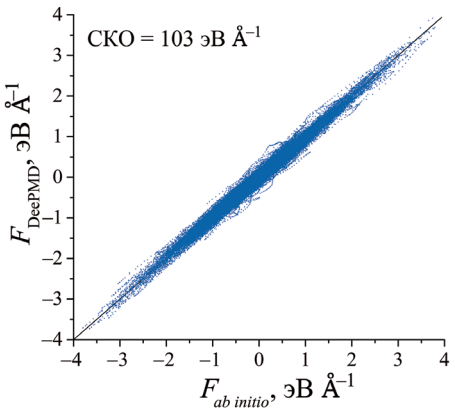

Рис. 2. Корреляции между DeePMD и *ab initio* силами.

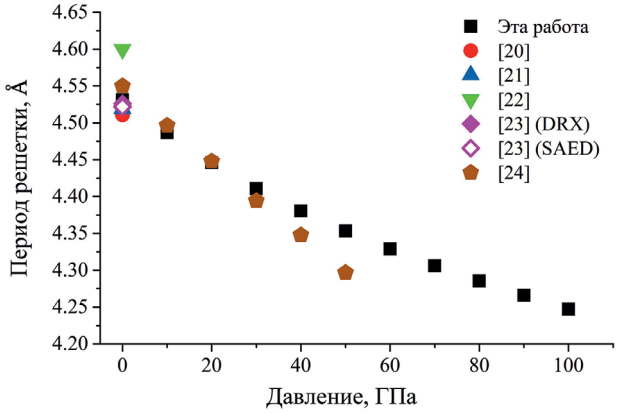

Рис. 3. Периоды решетки $(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})C$ для различных давлений системы в сравнении с данными работ других авторов: [21–23] (эксперимент), [20, 24] (расчет).

ляло порядка 10^{-3} эВ/атом. СКО для сил вносит основной вклад в функцию потерь и составляет 103 мэВ $Å^{-1}$ (рис. 2), а значит, полученный потенциал хорошо воспроизводит *ab initio* данные.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

С использованием полученного ИНС-потенциала методом классической молекулярной динамики в программном пакете LAMMPS [19] исследовались структурные характеристики бездефектной модели указанного сплава, состоящей из 4096 атомов, при давлениях от 1 до 100 ГПа и температуре 300 K в ансамбле NPT при периодических граничных условиях. Временной отрезок атомных траекторий был равен 100 пс (50000 шагов). Рассчитанное уравнение состояния (зависимость периода решетки от давления) в сравнении с данными работ других авторов приведено на рис. 3. В целом период решетки при нулевом давлении совпадает с экспериментальными [21–23] и расчетными [20, 24] данными других авторов. Полученная зависимость периода решетки от давления в данной работе имеет экспоненциальный характер, тогда как в работе [24] только с применением метода DFT и суперячейки, состоящей из 64 атомов, получился линейный характер. Кроме того, в [24] не учитывались полуостовные состояния, и наши данные представляются более точными и физичными, так как параметр решетки не может меняться линейно вплоть до сверхвысоких давлений.

Коэффициенты упругости были получены путем деформации ячейки моделирования в каждом из шести направлений при давлении 1 атм и температуре 300 K и расчета изменения тензора напряжений с использованием готового сценария LAMMPS. С помощью полученных коэффициентов в приближении Фойгта–Ройсса–Хилла [25] были вычислены модуль всестороннего сжатия K, модуль сдвига G, модуль упругости E и коэффициент Пуассона μ и сравнены с расчетными и экспериментальными данными других авторов (табл. 1).

Из табл. 1 видно, что полученные значения хорошо согласуются как с экспериментальными [26, 27], так и с расчетными данными [20, 24, 28].

В рассмотренных работах моделируется бездефектный кристалл, однако экспериментально получаются, как правило, поликристаллы. Поэтому представляет интерес моделирование и изучение свойств поликристаллического высокоэнтропийного карбида.

Моделирование поликристалла. Для создания модели поликристалла использовался алгоритм построения мозаики Вороного, реализованный в программном пакете Atomsk [29]. Была сгенерирована ячейка, состоящая из 10 зерен со средним линейным размером 2 нм. Общее число атомов было 4603.

Таблица 1. Коэффициенты и модули упругости $(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})C$

Источник	C_{11}, ГПа	C_{12}, ГПа	C_{44}, ГПа	K, ГПа	G, ГПа	E, ГПа	μ, ГПа
Эта работа	469.4	129.3	194.1	250.8	186.7	448.7	0.202
Эксп. [26]						445	
Эксп. [27]						473 ± 37	
Расч. [20]				254	186	479	
Расч. [24]	560.7	116.2	168.2	264.4	188.1	456.1	0.2
Расч. [28]	498	139	178	259	180	438	

Исследование поликристаллического ВЭК потребовало дообучения ИНС-потенциала, т.к. из-за разного поворота и наличия границ зерен возникли такие конфигурации, в которых атомы располагались далеко от состояний, используемых при обучении и описании межатомных взаимодействий. Для расширения обучающего набора данных ИНС-потенциала использовался метод активного обучения, реализованный в ПО DP-GEN [30]. Были добавлены конфигурации исходно кристаллического ВЭК, нагретого до температуры 4000 K, конфигурации жидкостей, полученные методом МД-моделирования с помощью потенциала Леннарда–Джонса [31], а также конфигурации монокарбидов и углерода. Нужно заметить, что стабильная работа ИНС-потенциала в модели поликристалла была достигнута только после добавления в обучающий набор конфигураций монокарбидов.

Было проведено сравнительное МД-моделирование одноосного растяжения в направлении <100> бездефектного бесконечного и поликристаллического высокоэнтропийного карбида $(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})C$ (рис. 4).

Для высокоэнтропийного карбида с наноразмерными зернами с одной стороны предсказан более низкий предел прочности, а с другой – увеличение предельной деформации. Модуль Юнга, полученный как тангенс угла наклона на начальном линейном участке, для бездефектного кристалла равняется 432.3 ГПа, а для поликристаллического – 204.5 ГПа. Подобный размерный эффект, связанный с наноразмерными зернами поликристалла, наблюдался в работе [32].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе искусственных нейронных сетей был сгенерирован потенциал машинного обучения, проверена его точность и определена минимальная обучающая выборка для решения различных задач. Показано, что для прогнозирования структурных и механических свойств высокоэнтропийных карбидов с использованием бездефектного бесконечного кристалла достаточно использовать при обучении расчеты *ab initio*, проведенные при 1000 K и 1 атм. Для моделирования и исследования более сложной конфигурации, имеющей дислокации, границы зерен и другие дефекты, необходимо включать в обучающий набор жидкости и монокарбиды.

С использованием разработанного ИНС-потенциала были определены структурные и механические характеристики высокоэнтропийного карбида $(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})C$, которые хорошо соотносятся с экспериментальными и расчетными данными других авторов.

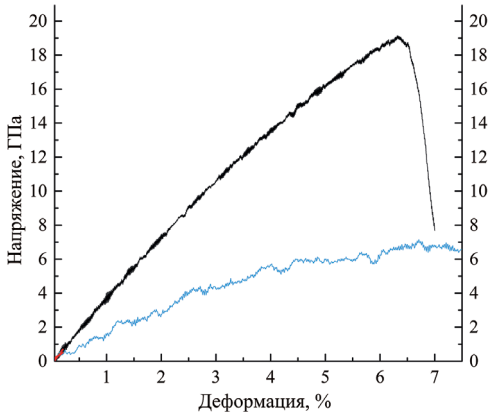

Рис. 4. График зависимости давления поликристаллической системы от относительного удлинения (синяя линия) в сравнении с монокристаллической (черная линия).

Проведено сравнительное растяжение бездефектной бесконечной модели карбида и модели, имеющей поликристаллическую структуру, состоящую из зерен карбида с линейным размером порядка 2 нм. Получен эффект наноразмерных систем, который проявляется в сильной зависимости предела прочности и предельной деформации от размера зерен в нанометровом диапазоне.

Разработанный потенциал машинного обучения на основе нейронных сетей в дальнейшем может быть использован для изучения механизма зарождения дислокаций в шестикомпонентном высокоэнтропийном карбиде $(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})C$. Также возможно дальнейшее изучение влияния размера зерен на характеристики ВЭК. Подобная методика моделирования высокоэнтропийных карбидов и отбора конфигураций для обучения ИНС-потенциалов может применяться для исследования структуры и свойств малоизученных ВЭК.

БЛАГОДАРНОСТИ

Расчеты проведены на суперкомпьютере “Уран” ИММ УрО РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИМЕТ УрО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yeh J.-W., Chen S.-K., Lin S.-J., Gan J.-Y., Chin T.-S., Shun T.-T., Tsau C.-H., Chang S.-Y.* // Adv. Eng. Mater. 2004. V. 6. № 5. P. 299–303. https://doi.org/10.1002/adem.200300567
2. *Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B.* // Mater. Sci. Eng., A. 2004. V. 375. P. 213–218. https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257
3. *Rost C.M., Sachet E., Borman T., Moballegh A., Dickey E.C., Hou D., Jones J.L., Curtarolo S., Maria J.-P.* // Nat. Commun. 2015. V. 6. P. 8485–8492. https://doi.org/10.1038/ncomms9485
4. *Gild J., Zhang Y., Harrington T., Jiang S., Hu T., Quinn M.C., Mellor W.M., Zhou N., Vecchio K., Luo J.* // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 37946. https://doi.org/10.1038/srep37946
5. *Han X., Girman V., Sedlák R., Dusza J., Castle E., Wang Y., Reece M., Zhang C.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. V. 40. № 7. P. 2709–2715. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.12.036
6. *Sarker P., Harrington T., Toher C., Oses C., Samiee M., Maria J.-P., Brenner D.W., Vecchio K.S., Curtarolo S.* // Nat. Commun. 2018. V. 9. P. 4980. https://doi.org/10.1038/s41467-018-07160-7
7. *Gelchinski B.R., Balyakin I.A., Yuryev A.A., Rempel A.A.* // Russ. Chem. Rev. 2022. V. 91. № 6. P. RCR5023. https://doi.org/10.1070/RCR5023
8. *Hohenberg P., Kohn W.* // Phys. Rev. 1964. V. 136. № 3B. P. B864. https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864
9. *Kohn W., Sham L.J.* // Phys. Rev. 1965. V. 140. № 4A. P. A1133. https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133
10. *Zunger A., Wei S.-H., Ferreira L.G., Bernard J.E.* // Phys. Rev. Lett. 1990. V. 65. № 3. P. 353–356. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.65.353
11. *Гельчинский Б.Р., Мирзоев А.А., Воронцов А.Г.* Вычислительные методы микроскопической теории металлических расплавов и нанокластеров. М.: Физматлит, 2011. 200 с.
12. *Alder B.J., Wainwright T.E.* // J. Chem. Phys. 1957. V. 27. P. 1208–1209. https://doi.org/10.1063/1.1743957
13. *Mishin Y.* // Acta Mater. 2021. V. 214. P. 116980. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.116980
14. Alloy Theoretic Automated Toolkit (ATAT) // https://www.brown.edu/Departments/Engineering/Labs/avdw/atat/ (ссылка активна на 16.02.2024).
15. The Vienna *Ab initio* Simulation Package: atomic scale materials modelling from first principles // https://www.vasp.at/ (ссылка активна на 16.02.2024).
16. *Wang H., Zhang L., Han J., E W.* // Comput. Phys. Commun. 2018. V. 228. P. 178–184. https://doi.org/10.1016/j.cpc.2018.03.016
17. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. № 18. P. 3865–3868. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865
18. *Zhang L., Han J., Wang H., Saidi W.A., Car R., E W.* End-to-End Symmetry Preserving Inter-Atomic Potential Energy Model for Finite and Extended Systems. In: Advances in Neural Information Processing Systems. V. 31. Curran Associates, Inc., 2018. Montréal, Canada. P. 4436–4446.
19. *Thompson A.P., Aktulga H.M., Berger R., Bolintineanu D.S., Brown W.M., Crozier P.S., In 'T Veld P.J., Kohlmeyer A., Moore S.G., Nguyen T.D., Shan R., Stevens M.J., Tranchida J., Trott C., Plimpton S.J.* // Comput. Phys. Commun. 2022. V. 271. P. 10817. https://doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108171
20. *Zhang Q., Zhang J., Li N., Chen W.* // J. Appl. Phys. 2019. V. 126. P. 025101. https://doi.org/10.1063/1.5094580
21. *Ge H., Cui C., Song H., Tian F.* // Metals. 2021. V. 11. № 9. P. 1399. https://doi.org/10.3390/met11091399
22. *Braic V., Vladescu A., Balaceanu M., Luculescu C., Braic M.* // Surf. Coat. Technol. 2012. V. 211. P. 117–121. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.09.033
23. *Chicardi E., García-Garrido C., Hernández-Saz J., Gotor F.J.* // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 13. P. 21421–21430. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.240
24. *Yang Y., Wang W., Gan G.-Y., Shi X.-F., Tang B.-Y.* // Physica B: Condens. Matter. 2018. V. 550. P. 163–170. https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.09.014
25. *Akrami S., Edalati P., Fuji M., Edalati K.* // Mater. Sci. Eng., R. 2021. V. 146. P. 100644. https://doi.org/10.1016/j.mser.2021.100644
26. *Harrington T., Gild, J., Sarker P., Toher C., Rost C., Dippo O., McElfresh C., Kaufmann K., Marin E., Borowski L., Hopkins P., Luo J., Curtarolo S., Brenner D., Vecchio K.* // Acta Mater. 2019. V. 166. P. 271–280. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.12.054
27. *Moskovskikh D.O., Vorotilo S., Sedegov, A.S., Kuskov K.V., Bardasova K.V., Kiryukhantsev-Korneev P.V., Zhukovskyi M., Mukasyan A.S.* // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 19008–19014. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.230
28. *Dai F.-Z., Wen B., Sun Y., Xiang H., Zhou Y.* // J. Mater. Sci. Technol. 2020. V. 43. P. 168–174. https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.01.005
29. *Hirel P.* // Comput. Phys. Commun. 2015. V. 197. P. 212–219. https://doi.org/10.1016/j.cpc.2015.07.012
30. *Zhang Y., Wang H., Chen W., Zeng J., Zhang L., Wang H., E W.* // Comput. Phys. Commun. 2020. V. 253. P. 107206. https://doi.org/10.1016/j.cpc.2020.107206

31. *Lennard-Jones J.E.* // Proc. Phys. Soc. 1931. V. 43. № 5. P. 461–482. https://doi.org/10.1088/0959-5309/43/5/301

32. *Becton M., Wang X.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. V. 17. P. 21894–21901. https://doi.org/10.1039/c5cp03460d

HIGH-ENTROPY CARBIDE $(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})C$ MECHANICAL PROPERTIES PREDICTION WITH THE USE OF MACHINE LEARNING POTENTIAL

N. S. Pikalova[a], I. A. Balyakin[a,b], A. A. Yuryev[a], Academician of the RAS A. A. Rempel[a,#]

[a] *Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 620016 Ekaterinburg, Russian Federation*

[b] *NANOTECH Centre, Ural Federal University, 620002 Ekaterinburg, Russian Federation*

[#] *E-mail: rempel.imet@mail.ru*

The six-component high-entropy carbide (**HEC**) $(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})C$ has been studied. The electronic structure was calculated by using the *ab initio* package VASP for a supercell with 512 atoms constructed by using special quasi-random structures. The artificial neural networks potential (**ANN**-potential) was obtained by deep machine learning. The quality of the ANN-potential was estimated by the value of the energies, forces, and virials standard deviations. The generated ANN-potential was used to analyze both a defect-free model of the specified alloy, with 4096 atoms, and for the first time a polycrystalline HEC model, with 4603 atoms, by using the LAMMPS classical molecular dynamics package. The simulation of uniaxial cell tension was carried out, the elasticity coefficients, the all-round compression modulus, the elasticity modulus, and Poisson's ratio were determined. The obtained values are in good agreement with the experimental and calculated data, which indicates a good predictive ability of the generated ANN-potential.

Keywords: high-entropy ceramics, *ab initio* molecular dynamics, machine learning potential, mechanical properties

ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ, 2024, том 514, с. 72–80

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.591:546723:548.736

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА БИОЛОГИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМ

© 2024 г. А. А. Воронова[1], А. В. Наумкин[1], А. Ю. Переяславцев[2], Ц. Бацалова[3], Б. Джамбазов[3], А. Ю. Васильков[1,*]

Поступило 02.08.2023 г.
После доработки 08.12.2023 г.
Принято к публикации 14.12.2023 г.

Методом металло-парового синтеза с использованием изопропанола, ацетона или толуола в качестве дисперсионной среды получены наночастицы золота. Изучено электронное состояние металла и природа сорбированного слоя на поверхности наночастиц. Анализ фотоэлектронных спектров полученных наночастиц показал, что, независимо от условий синтеза, золото во всех образцах находится в состояниях Au^0, Au^+ и Au^{3+} и на всех типах металлических частиц присутствует углеродосодержащая оболочка. Исследование противораковой активности наночастиц *in vitro* в отношении ряда клеточных линий человека показало зависимость биологической активности от времени взаимодействия образцов, полученных в дисперсионной среде толуола. Метаболическая активность наночастиц золота, полученных в среде изопропанола или ацетона, снижалась в самом раннем периоде тестирования.

Ключевые слова: наночастицы золота, металло-паровой синтез, цитотоксичность, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия

DOI: 10.31857/S2686953524010085

Одной из основных проблем современной химиотерапии рака является биологическое распределение лекарственных соединений в организме, вызывающее токсичность и сильные побочные эффекты. Разработка новых наноразмерных систем адресной доставки лекарств, обладающих избирательностью по отношению к раковым клеткам, является перспективным решением данной задачи [1]. Малый диаметр наночастиц металла позволяет им проникать в раковые клетки при системной доставке, что повышает терапевтический успех лечения [2].

Живые биосистемы благодаря своим ферментам способны перерабатывать биоорганический материал, содержащийся в поверхностном слое наночастиц. В результате обнажается поверхность металла, и под действием активных форм кислорода наночастицы распадаются на более мелкие фрагменты, реакционная способность которых значительно выше, чем у исходных наночастиц, за счет большего вклада поверхностной энергии. В этом случае в непосредственной близости от атакуемых клеток образуются цитотоксические тела, способные эффективно подавлять раковые клетки. Все это стимулирует изучение как состава и структуры образующихся наночастиц, так и функциональных свойств получаемых систем, и взаимосвязи между их свойствами и структурой [2, 3].

В настоящее время наиболее изученными в данной области являются наночастицы золота (**Au НЧ**), которые представляют собой уникальные объекты, имеющие большой потенциал для применения в области биомедицины и нанотехнологий. Они инертны по отношению к клеткам человека, обладают антибактериальными и противоопухолевыми свойствами [3] и являются перспективными объектами для совершенствования наноносителей лекарственных препаратов для химиотерапии.

Состав поверхности играет ключевую роль в катализе, биологической активности и других свойствах Au НЧ. Значительный вклад поверхностной энергии и чрезвычайно высокая реакционная способность наночастиц золота при-

[1] *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, 119334 Москва, Россия*

[2] *Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н.Л. Духова, 127030 Москва, Россия*

[3] *Пловдивский университет имени Паисия Хилендарского, 4000 Пловдив, Болгария*

[*] *E-mail: alexandervasilkov@yandex.ru*

водит к сорбции на их поверхности продуктов реакционной среды, в которой они получены, и позволяет модифицировать ее биологически активными молекулами: лекарствами или белками [4–6].

Природа растворителя для синтеза наночастиц золота существенно влияет на их размер, морфологию, структуру и физико-химические свойства [7], и может изменять заряд их поверхности и способность к взаимодействию с другими молекулами. Положительно заряженные Au НЧ эффективно связываются с отрицательно заряженной поверхностью мембраны клетки, усиливая фагоцитоз [8]. Наночастицы золота с отрицательным зарядом проявляют более высокую цитотоксичность, что может быть связано с повышенной степенью их поглощения. Однако и отрицательно, и положительно заряженные Au НЧ безопасны для применения в биомедицине [9–11].

Целью работы был сравнительный анализ биологической активности (антибактериальной и противораковой) наночастиц золота, полученных методом металло-парового синтеза (**МПС**) с использованием трех органических растворителей различной природы. Изучено влияния природы растворителя на состав углеводородного слоя на поверхности наночастиц металла.

В качестве органической дисперсионной среды при получении органозолей золота использовали три растворителя: изопропанол, ацетон или толуол. Изопропанол и ацетон сушили и перегоняли над цеолитами, а толуол – над натрием в атмосфере очищенного Ar, затем дегазировали в вакууме путем чередования циклов замораживания-размораживания. Для получения наночастиц золота использовался экологически чистый метод МПС [12–14]. Совместную конденсацию паров золота и органического лиганда проводили в статическом реакторе. Путем резистивного нагрева в вакууме 10^{-4} мм рт. ст. молибденовой лодочки, заполненной кусочками Au (99.99%) получали пары металла. Пары органического реагента и металла совместно конденсировались на стенках реактора, охлаждаемого жидким азотом. После завершения синтеза охлаждение прекращали, конденсат нагревали до комнатной температуры, а полученный органозоль перемещали в атмосфере аргона в сосуд Шленка. Избыток органозоля удаляли, а оставшуюся чернь Au высушивали в вакууме при 80°C. Методом МПС были получены три системы наночастиц золота: Au–изопропанол (**AuIs**), Au–ацетон (**AuAc**) и Au–толуол (**AuTol**).

Морфологию поверхности наночастиц золота изучали методом сканирующей электронной микроскопии (**СЭМ**) с использованием микроскопа Hitachi TM4000Plus (Япония) при ускоряющем напряжении 15 кВ в режиме вторичных электронов. Энергодисперсионные рентгеновские исследования проводили с использованием спектрометра QUANTAS 75 (Bruker, США).

Au НЧ анализировали методом просвечивающей электронной микроскопии (**ПЭМ**) с использованием прибора JEOL JEM 2100F/UHR (Япония).

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (**РФЭС**) регистрировали с использованием спектрометров Theta Probe (Thermo Fisher Scientific, Великобритания) и Axis Ultra DLD (Kratos Ltd., Великобритания) с использованием монохроматического излучения AlK_α при мощности рентгеновской пушки 150 Вт. Обзорные спектры и спектры высокого разрешения регистрировали при энергиях пропускания 160 и 40 эВ и с размерами шага 1 и 0.1 эВ соответственно. Размер анализируемой области составлял около 300 × 700 мкм. Предварительная калибровка энергетической шкалы спектрометров соответствовала следующим пиковым значениям стандартных образцов (металлическая поверхность, очищенная ионным распылением): Au $4f_{7/2}$ – 83.96 эВ, Ag $3d_{5/2}$ – 368.21 эВ и Cu $2p_{3/2}$ – 932.62 эВ. Для устранения эффекта зарядки образцов использовали нейтрализатор. Учет поверхностной зарядки осуществляли по состоянию C–C/C–H, выделенному в спектрах C 1s, которому была приписана энергия 285.0 эВ.

Исследование цитотоксичности и потенциальных противоопухолевых эффектов наночастиц Au проводили *in vitro* с использованием четырех клеточных линий человека: A549 (ATCC CCL-185), выделенная из карциномы легких человека; HeLa (ATCC CCL-2), клеточная линия аденокарциномы шейки матки человека; HT-29 (ATCC HTB-38 HT29), полученная из колоректальной аденокарциномы; FL, выделенная из амниона человека (NBIMCC 94; предоставлена Национальным банком промышленных микроорганизмов и клеточных культур, Болгария), выделенной из амниона человека. Клеточная линия FL служила нераковым контролем. Концентрация анализируемых образцов составляла 200 мкг мл$^{-1}$. Образцы наночастиц суспендирова-

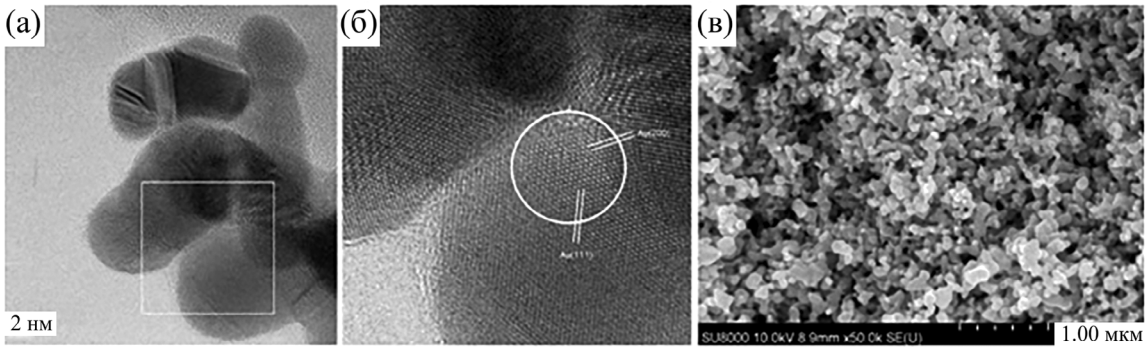

Рис. 1. Микрофотографии образца **AuIs**: ПЭМ высокого разрешения (а), электронная дифракционная картина ПЭМ высокого разрешения (б) и СЭМ (в).

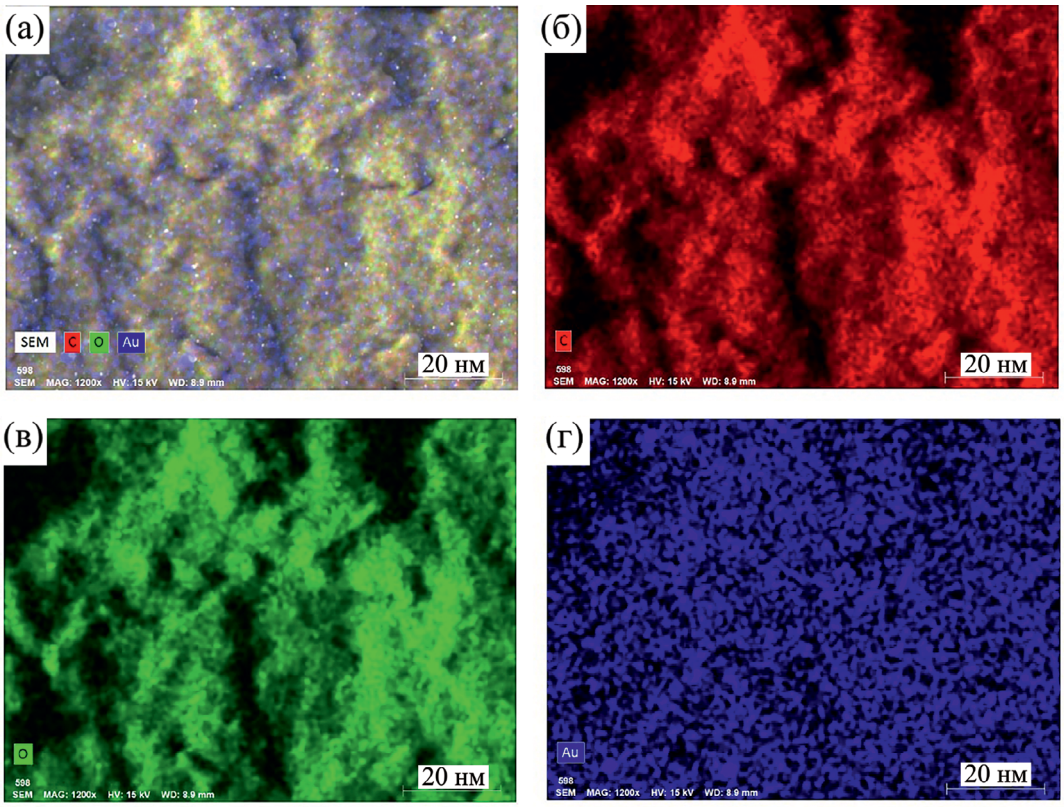

Рис. 2. СЭМ-изображение морфологии наночастиц **AuAc** (а) и их элементных отображений: C (б), O (в) и Au (г).

ли в фосфатно-солевом буфере Dulbecco (DPBS) (Merck KGaA, Дармштадт, Германия) в концентрации 5 мг мл$^{-1}$ и обрабатывали ультразвуком в течение 5 мин. Для достижения тестовых концентраций суспензии наночастиц Au разводили в стандартной культуральной среде. Клетки выращивали в среде, содержащей полученные наночастицы, в течение 24, 48, 72, 96 и 120 ч при стандартных условиях: 37°C, воздушная смесь с 5%-м содержанием CO_2; все клеточные линии культивировали в модифицированной среде Dulbecco Eagle's medium (DMEM) с добавлением 10% фетальной телячьей сыворотки, 100 мкг мл$^{-1}$ стрептомицина и 100 МЕ пенициллина (Merck KGaA, Дармштадт, Германия). Противоопухолевый препарат митомицин С служил положительным контролем для всех тестов на цитотоксичность.

Микрофотографии ПЭМ высокого разрешения образца **AuIs** (рис. 1а) дают представление о форме отдельных наночастиц, кристаллической решетке и позволяют рассчитать ее пара-

метры. Электронная дифракционная картина выбранной области ПЭМ высокого разрешения (рис. 1б) отображает полосы решетки со значениями *d*-интервала 2.35 и 2.04 Å, которые могут быть отнесены к плоскостям (111) и (200) Au^0 соответственно. Это указывает на то, что наночастицы золота имеют гранецентрированную кубическую решетку, и подтверждается данными, полученным методом порошковой рентгеновской дифракции [15]. На микрофотографии СЭМ образца **AuIs**, полученного после удаления изопропанола, видно, что частицы металла объединяются в агрегаты размером 60–120 нм (рис. 1в).

При картировании образца **AuAc** (рис. 2) зарегистрировано однородное распределение кислородсодержащего углеродного материала на поверхности частиц Au.

Энергодисперсионный рентгеновский спектр, характеризующий элементный состав **AuAc**, приведен на рис. 3. Наличие большого количества углеродного материала является показателем активной сорбции ацетона и/или его фрагментов на поверхности металла.

Известно, что металлические наночастицы обладают высокой поверхностной энергией, их поверхность не может оставаться чистой, а покрывается слоями окружающей среды. Можно предположить, что высокоактивные наночастицы металлов сорбируют углеводороды. Ранее была показана высокая реакционная способность металлических кластеров, полученных методом МПС, по отношению к углеводородам [16, 17]. Однако присутствие исходных реагентов (ацетон, толуол и др.) в составе органических фрагментов углеводородной оболочки исследователями ранее не зарегистрировано и не описано. Наличие органических фрагментов может свидетельствовать о том, что углеводородный слой на поверхности наночастиц состоит из продуктов деструкции органических реагентов и их последующих превращений при контакте с кислородом воздуха и водой на высокоактивной поверхности наночастиц золота.

Для исследования различных химических/физических форм элементов в приповерхностной области материалов ведущим аналитическим методом является рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия с информационной глубиной 5–7 нм. В сравнении со спектрами энергодисперсионного анализа, регистрируемыми на воздухе, спектры РФЭС измеряются

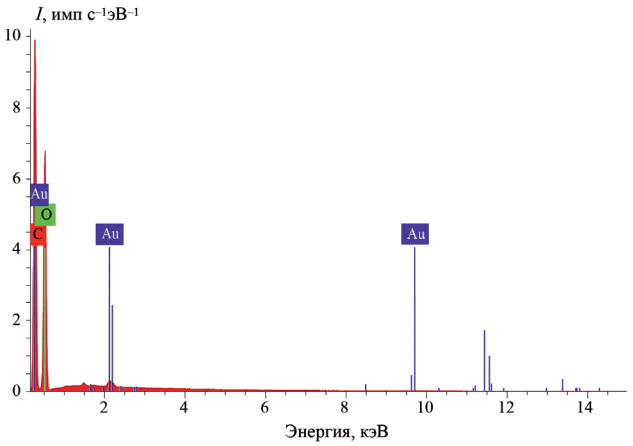

Рис. 3. Энергодисперсионный рентгеновский спектр образца **AuAc**: C, 56.6 ат. %; O, 43.3 ат. %; Au, 0.1 ат. %.

в сверхвысоком вакууме и не содержат данных об адсорбированных газообразных продуктах, удаляемых при откачке, что приводит к отличиям в концентрациях элементов, определяемых этими методами.

В обзорных спектрах исследуемых образцов наряду с пиками, соответствующими золоту, присутствуют пики элементов, входящих в состав растворителей. Элементный состав поверхности исследуемых образцов, полученный по результатам обзорных спектров, представлен в табл. 1.

На рис. 4 показаны спектры C 1*s*, представленные в виде суммы нескольких гауссовых профилей с использованием химических сдвигов для соответствующих химических групп [18]. Следует отметить, что химические сдвиги для групп C–O/C–O–C и C(O)O идентичны в спектрах всех образцов, однако в образце **AuTol** отсутствуют группы C=O/O–C–O. Характеристики данных спектров представлены в табл. 2.

Характеристики спектров Au 4*f* (рис. 4г) приведены в табл. 3. Установлено, что золото нахо-

Таблица 1. Концентрации элементов на поверхности исследуемых образцов, рассчитанные по обзорным спектрам РФЭС

Образец	Концентрация, ат. %		
	Au	O	C
AuIs	18.9	6.7	74.4
AuAc	25.3	16.0	58.7
AuTol	19.5	21.2	59.3

Таблица 2. Характеристики фотоэлектронных спектров: энергии связи $E_{св}$, полные ширины пика на половине высоты (**ПШПВ**) и относительные интенсивности ($I_{отн}$) фотоэлектронных пиков, принадлежащих различным химическим группам в спектрах C 1*s*

Образец	Характеристика спектра	Химическая группа			
		C–C/C–H	C–O/C–O–C	C=O/O–C–O	C(O)O
AuIs	$E_{св}$, эВ	285.0	286.5	287.7	289.2
	ПШПВ, эВ	1.38	1.38	1.38	1.47
	$I_{отн}$, отн. ед.	0.85	0.08	0.04	0.04
AuAc	$E_{св,}$ эВ	285.0	286.5	287.7	289.3
	ПШПВ, эВ	1.37	1.38	1.38	1.68
	$I_{отн}$, отн. ед.	0.77	0.11	0.05	0.06
AuTol	$E_{св}$, эВ	285.0	286.6	–	289.3
	ПШПВ, эВ	1.71	1.71	–	1.71
	$I_{отн}$, отн. ед.	0.72	0.18	–	0.1

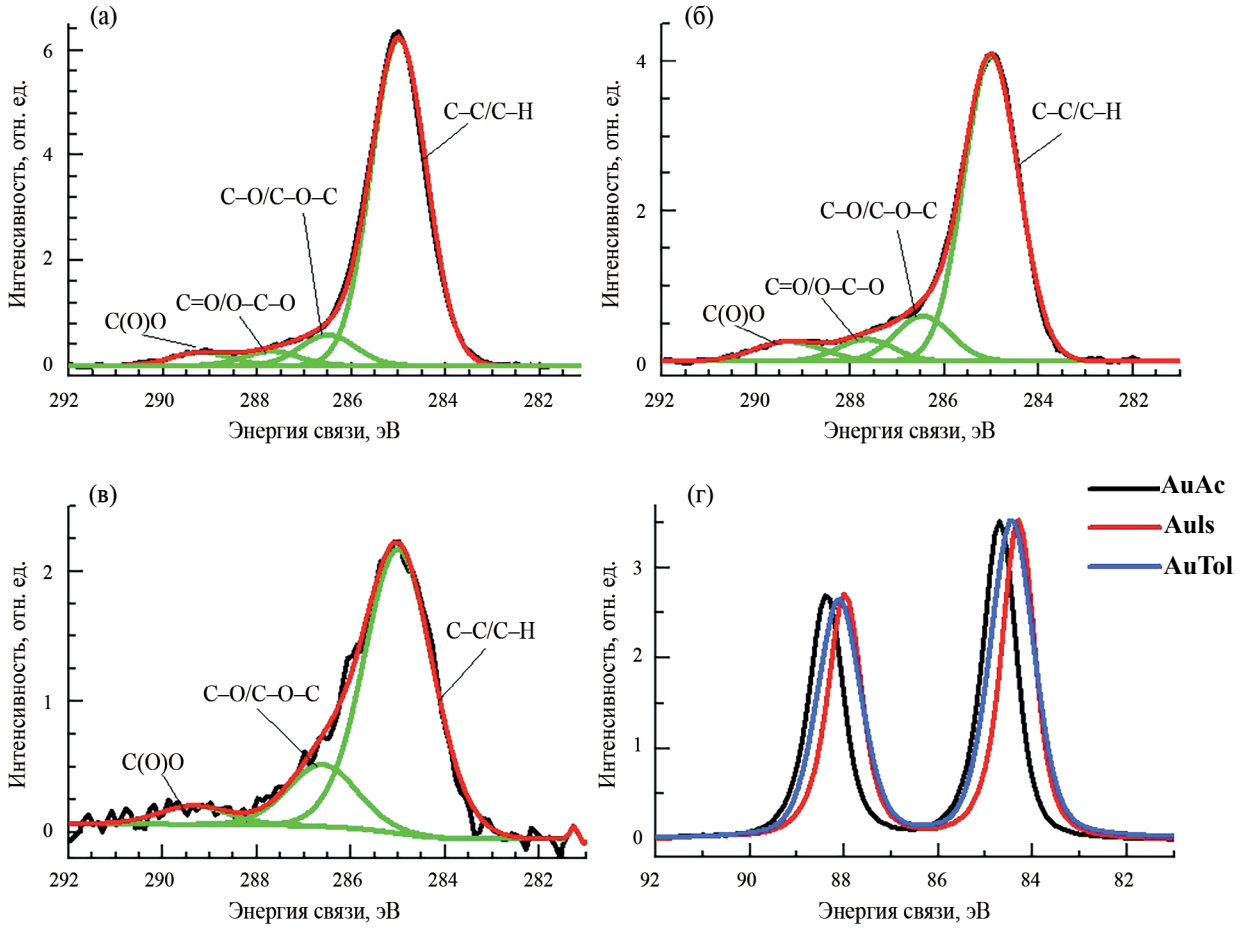

Рис. 4. Фотоэлектронные спектры C 1*s* образцов **AuIs** (а), **AuAc** (б), **AuTol** (в) и Au 4*f* всех исследуемых образцов (г).

Таблица 3. Характеристики фотоэлектронных спектров Au 4*f*

Образец	Au $4f_{7/2,}$ эВ	Au $4f_{5/2}$, эВ	Au $4f_{5/2}$–Au $4f_{7/2}$, эВ
AuIs	84.3	88.0	3.7
AuAc	84.7	88.4	3.7
AuTol	84.4	88.1	3.7

дится в основном состоянии Au^0, но также регистрируется присутствие Au^+ и Au^{3+} [15, 19–21]. Разница в энергиях связи пиков Au $4f_{7/2}$ может быть вызвана размерным эффектом: чем меньше размер наночастиц, тем выше энергия связи фотоэлектронного пика, при этом наблюдается его уширение [22]. Формы спектров образцов **AuIs**, **AuAc** и **AuTol** практически идентичны. Отсутствие существенных различий в спектрах образцов может быть обусловлено как идентичностью углеродных фрагментов, сорбированных на поверхности наночастиц, так и нестабильностью этих продуктов, и возможностью протекания процессов восстановления, сопровождающих регистрацию спектров [23, 24].

Были исследованы бактерицидный потенциал синтезированных образцов и их цитотоксичность в отношении клеток человека.

При оценке антибактериальной активности Au НЧ изучена диффузия на агаровых дисках с использованием грамотрицательного штамма *Escherichia coli* (ATCC 25922) и грамположительного штамма *Bacillus cereus* (ATCC 11778). Образцы наносили на стерильный диск диаметром 6 мм, который помещали на питательный агар, засеянный бактериями, и инкубировали при 37°C в течение 24 ч. Все образцы анализировали в трех повторностях. Положительным контролем служил буферный раствор объемом 20 мкл, содержащий 20 МЕ пенициллина и 20 мкг стрептомицина.

Исследование антибактериальной активности (табл. 4) показало слабый бактерицидный эффект наночастиц Au в отношении грамотрицательных бактерий.

Оценка потенциала цитотоксичности наночастиц проведена *in vitro* двумя методами: МТТ-тест (3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,4-дифенилтетразолий бромид) и тест на нейтральный красный (НК). МТТ-тест позволяет оценить метаболическую активность митохондрий и жизнеспособность клеток [25]. Тест на НК показывает функциональность лизосом и жизнеспособность клеточной культуры после обработки тест-агентом [26]. При использовании этих тестов для группы клеточных линий, которая включает как раковые, так и нераковые клетки, возможно определение общих цитотоксических эффектов, специфической для органелл токсичности и противоопухолевого потенциала.

Согласно данным МТТ-теста, метаболическая активность клеток A549 снижается в присутствии **AuAc** и **AuIs** в течение 24 ч (рис. 5а). **AuTol** не оказывал выраженного ингибирующего действия на клеточную метаболическую активность. Несмотря на то, что обработка **AuTol** не влияла существенно на метаболическую активность A549, ее действие на клетки на уровне лизосом проявилось после достаточного длительного времени инкубации, что было обнаружено с помощью НК-теста – максимальное ингибирование наблюдалось в интервале 96–120 ч (рис. 5б). Для **AuIs** и **AuAc** был зарегистрирован слабый ингибирующий эффект только после 72 ч инкубации.

Максимальная ингибирующая активность **AuIs** для клеток FL зарегистрирована через 72 ч. Для **AuAc** и **AuTol** наблюдался плавный рост активности и плавное снижение с максимумами через 72 и 96 ч соответственно (рис. 5в). В целом, обнаруженные при тесте на НК продольные ингибирующие реакции клеток FL при обработке **AuTol** были слабее по сравнению с линиями раковых клеток (рис. 5г).

Клетки HeLa показали сниженную метаболическую активность при МТТ-тесте при обработке **AuAc** и **AuIs** через 24 ч (рис. 5д). В случае **AuTol** пик ингибирования наблюдался через 72 ч. При проведении теста на НК установлено, что при применении **AuTol** метаболическая активность клеток снижается при увеличении времени инкубации. Для **AuIs** продемонстрировано снижение метаболической активности и жизнеспособности клеток через 24 ч, а **AuAc** – через 24 и 120 ч соответственно (рис. 5е).

Таблица 4. Антибактериальная активность наночастиц Au

Образец	Зона ингибирования, мм	
	E. coli	*B. cereus*
AuAc	10.0 ± 0.4	8.48 ± 0.75
AuTol	7.5 ± 0.5	6.6 ± 0.1
AuIs	14.5 ± 0.7	6.9 ± 0.1
Контроль	25.5 ± 0.7	23.8 ± 0.6

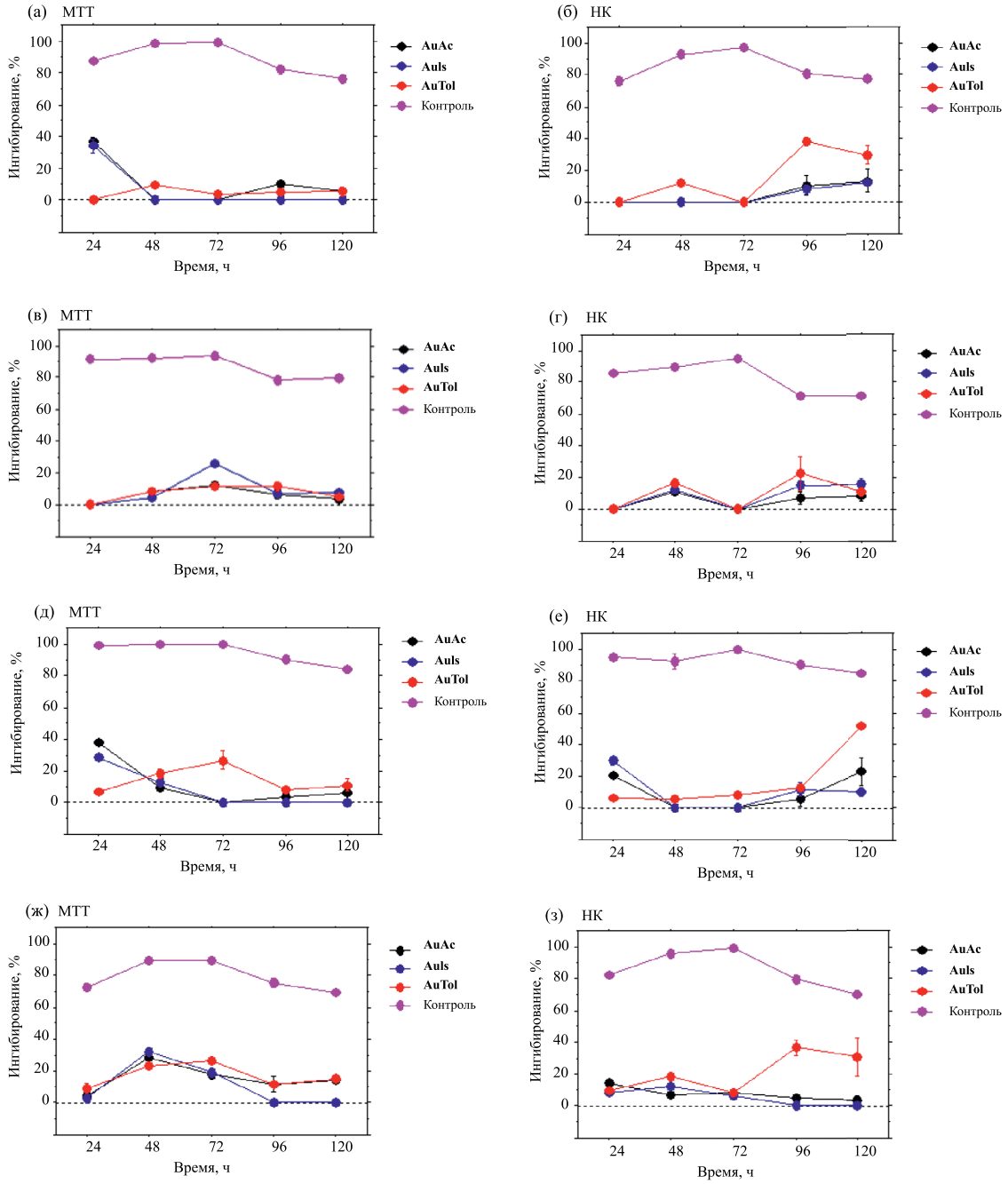

Рис. 5. Оценка цитотоксичности наночастиц золота *in vitro* в зависимости от времени инкубирования. Ингибирование клеточной метаболической активности, определенное с помощью МТТ-теста с клетками A549 (а), FL (в), HeLa (д) и HT-29 (ж). Результаты теста на НК для клеток A549 (б), FL (г), HeLa (е) и HT-29 (з). Клетки культивировали в среде, содержащей 200 мкг мл$^{-1}$ **AuIs**, **AuAc** или **AuTol** в течение 24, 48, 72, 96 и 120 ч. Все образцы были проанализированы трижды.

Установлено, что для клеток HT-29 МТТ **AuIs** индуцирует снижение метаболической активности через 48–72 ч, в то время как **AuAc** и **AuTol** демонстрируют стабильное ингибирование с максимумами через 48 и 72 ч соответственно (рис. 5ж). Тест на НК показал, что **AuAc** снижает жизнеспособность клеток через 24 ч с дальнейшим плавным снижением. Для **AuIs** был установлен одинаковый процент торможения во всех временных точках (рис. 5з). **AuTol** больше всего влиял на функциональность лизосом и жизнеспособность клеток HT-29 в интервале 96–120 ч. Эти данные согласуются с данными для ячеек A549. Для HeLa характерна аналогичная тенденция с более сильным ответом через 120 ч.

Таким образом, в данной работе впервые была изучена природа сорбированного слоя на поверхности наночастиц, полученных с использованием трех различных органических растворителей. Наличие химических групп CO/COC и C(O)O было зарегистрировано в спектрах всех образцов, тогда как в образце **AuTol** группы C=O/O–C–O отсутствовали. Независимо от природы растворителя золото, в основном, находится в состоянии Au^0, но также наблюдается присутствие Au^+ и Au^{3+}.

Образцы, полученные с использованием трех растворителей разной природы, не продемонстрировали выраженного антибактериального эффекта в отношении грамотрицательных бактерий, но в случае **AuIs** наблюдается ингибирующий эффект в отношении *E. coli*.

Впервые *in vitro* изучена динамика активности наночастиц золота, полученных методом МПС, в зависимости от времени их взаимодействия с клеточными линиями человека. Образец **AuTol** снижал жизнеспособность линий раковых клеток A549, HeLa и HT-29 после достаточно длительного периода воздействия (96 и 120 ч). Этот эффект был обнаружен при проведении НК-теста, что говорит о специфическом цитотоксическом механизме действия **AuTol**, направленном на лизосомы. Эти результаты указывают на противоопухолевый эффект, поскольку ингибирование жизнедеятельности нераковых клеток FL было вдвое ниже, по сравнению с линиями раковых клеток. Метаболическая активность клеток A549 и HeLa снижалась через 24 ч после обработки наночастицами **AuAc** и **AuIs**, причем эти эффекты не были обнаружены при более длительной инкубации. Ингибирующее действие **AuAc** и **AuIs** на клетки HT-29 проявилось в более поздние сроки – 48 и 72 ч соответственно.

Проведенные исследования показали перспективность применения наночастиц золота, обладающих собственной антибактериальной и противоопухолевой активностью. Это может быть использовано для повышения эффективности химиотерапевтических агентов за счет проявления синергетического эффекта при их конъюгации с наночастицами металлов.

БЛАГОДАРНОСТИ

РФЭС-исследования проведены с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул Института элементоорганических соединений РАН им. А.Н. Несмеянова.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-53-18006) и Национального научного фонда Болгарии проект № КП-06-РУСИЯ/1. РФЭС-Исследования выполнены в рамках Государственного задания №075-03-2023-642 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе исследования на человеке или животных не проводились.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mioc A., Mioc M., Ghiulai R., Voicu M., Racoviceanu R., Trandafirescu C., Dehelean C., Coricovac D., Soica C.* // Curr. Med. Chem. 2019. V. 26. № 35. P. 6493–6513. https://doi.org/10.2174/0929867326666190506123721
2. *Riley R.S., Day E.S.* // Wiley Interdiscip. Rev. Nanomed. Nanobiotechnol. 2017. V. 9. № 4. P. e1449. https://doi.org/10.1002/wnan.1449
3. *Penders J., Stolzoff M., Hickey D.J., Andersson M., Webster T.J.* // Int. J. Nanomedicine. 2017. V. 12. P. 2457–2468. https://doi.org/10.2147/IJN.S124442
4. *Zhang J., Mou L., Jiang X.* // Chem. Sci. 2020. V. 11. № 4. P. 923–936. https://doi.org/10.1039/C9SC06497D
5. *Vigderman L., Zubarev E.R.* // Adv. Drug Deliv. Rev. 2013. V. 65. № 5. P. 663–676. https://doi.org/10.1016/j.addr.2012.05.004
6. *Siddique S., Chow J.C.L.* // Appl. Sci. 2020. V. 10. № 11. P. 3824–3844. https://doi.org/10.3390/app10113824
7. *Voronova A.A., Naumkin A.V., Vasil'kov A.Yu.* // INEOS OPEN. 2022. V. 5. № 3. P. 79–84. https://doi.org/10.32931/io2215a
8. *Wang P., Wang X., Wang L., Hou X., Liu W., Chen C.* // Sci. Technol. Adv. Mater. 2015. V. 16. № 3. P. 034610. https://doi.org/10.1088/1468-6996/16/3/034610
9. *Srijampa S., Buddhisa S., Ngernpimai S., Leelayuwat C., Proungvitaya S., Chompoosor A., Tippayawat P.* // Bioconjugate Chem. 2020. V. 31. № 4. P. 1133–1143. https://doi.org/10.1021/acs.bioconjchem.9b00847
10. *Schaeublin N.M., Braydich-Stolle L.K., Schrand A.M., Miller J.M., Hutchison J., Schlager J.J., Hussain, S.M.* // Nanoscale. 2011. V. 3. № 2. P. 410–420. https://doi.org/10.1039/C0NR00478B

11. *Zhang R., Kiessling F., Lammers T., Pallares R.M.* // Drug Deliv. Transl. Res. 2023. V. 13. № 2. P. 378–385. https://doi.org/10.1007/s13346-022-01232-4
12. *Vasil'kov A., Tseomashko N., Tretyakova A., Abidova A., Butenko I., Pereyaslavtsev A., Arkharova N., Volkov V., Shtykova E.* // Coatings. 2023. V. 13. № 8. P. 1315. https://doi.org/10.3390/coatings13081315
13. *Rubina M.S., Pigaleva M.A., Butenko I.E., Budnikov A.V., Naumkin A.V., Gromovykh T.I., Lutsenko S.V., Vasil'kov A.Yu.* // Dokl. Phys. Chem. 2019. V. 488. P. 146–150. https://doi.org/10.1134/S0012501619100026
14. *Vasil'kov A., Migulin D., Naumkin A., Volkov I., Butenko I., Golub A., Sadykova V., Muzafarov A.* // Pharmaceutics. 2023. V. 15. № 3. P. 809. https://doi.org/10.3390/pharmaceutics15030809
15. *Vasil'kov A., Voronova A., Batsalova T., Moten D., Naumkin A., Shtykova E., Volkov V., Teneva I., Dzhambazov B.* // Materials. 2023. V. 16. № 8. P. 3238. https://doi.org/10.3390/ma16083238
16. *Davis S.C., Klabunde K.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1978. V. 100. № 18. P. 5973–5974. https://doi.org/10.1021/Ja00486A076
17. *Davis S.C., Severson S.J., Klabunde K.J.* //J. Am. Chem. Soc. 1981. V. 103. № 11. P 3024–3029. https://doi.org/10.1021/Ja00401A019.
18. *Beamson G., Briggs D.* High resolution XPS of Organic Polymers. Chichester, Wiley, 1992. 295 p.
19. *Casaletto M.P., Longo A., Martorana A., Prestianni A., Venezia A.M.* // Surf. Interface Anal. 2006. V. 38. № 4. P. 215–218. https://doi.org/10.1002/sia.2180
20. *Pireaux J.J., Chtaïb M., Delrue J.P., Thiry P.A., Liehr M., Caudano R.* // Surf. Sci. 1984. V. 1. № 141. P. 211–220. https://doi.org/10.1016/0039-6028(84)90206-1
21. *Pireaux J.J., Liehr M., Thiry P.A., Delrue J.P., Caudano R.* // Surf. Sci. 1984. V. 1. № 141. P. 221–232. https://doi.org/10.1016/0039-6028(84)90207-3
22. *Peters S., Peredkov S., Neeb M., Eberhardt W., Al-Hada M.* // Surf. Sci. 2013. V. 608. P. 129–134. https://doi.org/10.1016/j.susc.2012.09.024
23. *Koslowski B., Boyen H.G., Wilderotter C., Kästle G., Ziemann P., Wahrenberg R., Oelhafen P.* // Surf. Sci. 2001. V. 475. №1–3. P. 1–10. https://doi.org/10.1016/S0039-6028(00)00986-9
24. *Tsai H., Hu E., Perng K., Chen M., Wu J.C., Chang Y.S.* // Surf. Sci. 2003. V. 537. № 1–3. P. L447–L450. https://doi.org/10.1016/S0039-6028(03)00640-X
25. *Xiong P., Huang X., Ye N., Lu Q., Zhang G., Peng S., Wang H., Liu Y.* // Adv. Sci. 2022. V. 9. № 16. P. 2106049. https://doi.org/10.1002/advs.202106049
26. *Repetto G., Del Peso A., Zurita J.L.* // Nat. Protoc. 2008. V. 3. № 7. P. 1125–1131. https://doi.org/10.1038/nprot.2008.75

EFFECT OF THE SOLVENT NATURE ON THE BIOLOGICAL ACTIVITY OF GOLD-CONTAINING SYSTEMS

A. A. Voronova[a], A. V. Naumkin[a], A. Yu. Pereyaslavtsev[b], T. Batsalova[c], B. Dzhambazov[c], A. Yu. Vasil'kov[a,#]

[a] *A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, 119334 Moscow, Russian Federation*

[b] *Dukhov Automatics Research Institute, 127030 Moscow, Russian Federation*

[c] *Faculty of Biology, Paisii Hilendarski University of Plovdiv, 4000 Plovdiv, Bulgaria*

[#] *E-mail: alexandervasilkov@yandex.ru*

Gold nanoparticles were prepared by metal-vapor synthesis using isopropanol, acetone or toluene as dispersion media. The electronic states of the metal and the nature of the sorbed layer on the surface of the nanoparticles were studied. The analysis of photoelectron spectra of the obtained nanoparticles showed that regardless of the synthesis conditions, gold in all samples is in the Au^0, Au^+ and Au^{3+} states and a carbon-containing shell is present on all types of metal particles. The study of anticancer activity of nanoparticles *in vitro* with human cell lines showed the dependence of biological activity on their interaction time of samples obtained in toluene dispersion medium. The metabolic activity of gold nanoparticles obtained in isopropanol or acetone medium decreased in the earliest period of testing.

Keywords: gold nanoparticles, metal-vapor synthesis, cytotoxicity, X-ray photoelectron spectroscopy, transmission electron microscopy