

## ИТОГИ РЕАЛИЗАЦИИ 4 ЭТАПА

Соглашения № 14.604.21.0080 от «30» июня 2014 г.

Целью проекта является разработка методик нанесения биологически совместимых наноструктурированных металлических (Ir, Pt) и композиционных (Ir-IrO<sub>2</sub>, Pt<sub>x</sub>Ir<sub>y</sub>) покрытий методом MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition, химическое осаждение из паровой фазы) с заданными электрофизиологическими свойствами на материалы, применяемые при создании изделий и устройств медицинского назначения: электрические полюса катодов и анодов электрофизиологических диагностических, электрохирургических и эндокардиальных электродов, а также на полимерные носители.

На четвертом этапе для проведения экспериментальных исследований по разработке MOCVD методик осаждения Ir, Pt, Ir-IrO<sub>2</sub>, Pt<sub>x</sub>Ir<sub>y</sub> покрытий продолжены работы в области синтеза, исследования и наработки необходимых количеств прекурсоров. Для MOCVD экспериментов синтезировано и идентифицировано по 30-40 г прекурсоров Ir(acac)<sub>3</sub>, Pt(acac)<sub>2</sub>, Ir(cod)(acac). Для перспективного прекурсора Ir(acac)(CO)<sub>2</sub> проведено квантово-химическое моделирование процессов разложения в газовой фазе и на нагретой поверхности.

Проведена доработка макета MOCVD установки, включая изготовление подложкодержателей с новым креплением, позволяющим опустить нагреватель с закрепленным держателем на необходимую глубину; модернизацию системы регулирования давления в реакторе без использования дополнительного натекания; устранение различий между показаниями измерительной и контрольной термопары в испарителях прекурсоров и смесителе без изменения конструкции; замену деталей (шайба и кольцо уплотнительное), которые приводили к заклиниванию нагревателя в процессе вращения; замену нагревательного элемента в нагревателе образцов; модернизацию блока терморегуляторов и контрольно-измерительного оборудования, добавление возможности работы в автоматическом режиме (управление макетом MOCVD установки от компьютера) при сохраненном ручном режиме работы.

На доработанном макете MOCVD установки с использованием Ir(cod)(acac), Pt(acac)<sub>2</sub> и Ir(acac)<sub>3</sub> проведена серия экспериментов по осаждению монометаллических Ir, Pt и композиционных Ir-IrO<sub>2</sub>, Pt<sub>x</sub>Ir<sub>y</sub> покрытий в окислительной атмосфере. Исследованы состав, структура, морфология и толщина полученных слоев. Показано, что использование Ir(cod)(acac) приводит к формированию металлических Ir покрытий, характеризующихся минимальным присутствием оксидной фазы даже при максимальных концентрациях газа-реагента (кислорода). При низких концентрациях газа-реагента из Ir(cod)(acac) получены покрытия с фрактально-подобной поверхностью, средней шероховатостью до 343 нм и толщиной не менее 0.8-1.2 мкм. В аналогичных условиях из Pt(acac)<sub>2</sub> формируются металлические Pt покрытия толщиной до 1.5 мкм, характеризующиеся развитой

поверхностью (средняя шероховатость до 422 нм). Таким образом, показана экспериментальная совместимость прекурсоров Ir(cod)(асас) и Pt(асас)<sub>2</sub>, и впервые с использованием данной комбинации получены композиционные Pt<sub>x</sub>Ir<sub>y</sub> покрытия с фрактально-подобной поверхностью и толщиной 0.8-1.8 мкм. С использованием Ir(асас)<sub>3</sub> получены композиционные Ir-IrO<sub>2</sub> покрытия толщиной до 1.5 мкм.

Индустриальным партнером ООО «ЭЛЕСТИМ-КАРДИО» разработан комплект конструкторской документации на катоды и аноды с биологически совместимыми наноструктурированными покрытиями из благородных металлов.

Проведены исследования электрохимических характеристик экспериментальных образцов катодов и анодов с покрытиями. Показано, что величины удельной емкости и сопротивления металлических Ir покрытий составляют 0.39-8.57 мкФ/мм<sup>2</sup> и 323-700 Ом, металлических Pt покрытий – 0.3-11.0 мкФ/мм<sup>2</sup> и 365-762 Ом, композиционных Ir-IrO<sub>2</sub> покрытий – 0.22-4.86 мкФ/мм<sup>2</sup> и 744-1235 Ом, Pt<sub>x</sub>Ir<sub>y</sub> покрытий – 2.91-9.74 мкФ/мм<sup>2</sup> и 325-490 Ом, что соответствует п. 4.1.14 ТЗ; таким образом, большинство полученных электродов удовлетворяют требованиям Заказчика. На основании достигнутых результатов разработаны MOCVD методики осаждения Ir, Pt, Ir-IrO<sub>2</sub>, Pt<sub>x</sub>Ir<sub>y</sub> покрытий на доработанном макете MOCVD установки.

Проведена проверка биосовместимости катодов и анодов с биологически совместимыми наноструктурированными покрытиями из благородных металлов (Ir, Pt, Ir-IrO<sub>2</sub>, Pt<sub>x</sub>Ir<sub>y</sub>) в 1-процентном физиологическом растворе Рингера-Локка. Показано отсутствие коррозионной активности покрытий в указанном растворе, что в соответствии с ГОСТ Р ИСО 10271-2014 свидетельствует об их биологической совместимости, причем по значениям потенциалов разомкнутой цепи наблюдается следующий порядок инертности электродов: Pt<sub>x</sub>Ir<sub>y</sub> (240 мВ) > Pt (192 мВ) ≈ Ir (189 мВ) > Ir-IrO<sub>2</sub> (136 мВ).

Разработаны и изготовлены оригинальные держатели по 108 шт. катодов и анодов, которые протестированы на примере получения металлических Pt и Ir покрытий.

Результаты отчетного периода характеризуются следующими элементами новизны. Впервые проведено квантово-химическое моделирование строения молекулы, спектральных характеристик и процессов разложения прекурсора Ir(асас)(CO)<sub>2</sub>. Следует отметить, что данные по моделированию процессов разложения паров MOCVD прекурсоров на нагретой поверхности с учетом взаимодействия с подложкой к настоящему времени в доступной литературе не найдены. Впервые для осаждения композиционных слоев Pt<sub>x</sub>Ir<sub>y</sub> предложено использование комбинации прекурсоров Ir(cod)(асас) и Pt(асас)<sub>2</sub>, что позволило получить покрытия, превосходящие по электрохимическим характеристикам (например, удельная емкость накопления заряда до 676 мКл/см<sup>2</sup>) образцы, полученные на 2 этапе из Ir(асас)(CO)<sub>2</sub> и (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Pt(асас)Py (удельная емкость накопления заряда до 102 мКл/см<sup>2</sup>).

Полученные результаты соответствуют требованиям ТЗ и ПГ проекта. В целом, в результате выполнения 4 этапа доработан макет МOCVD установки, позволяющий получать в одном эксперименте до 108 шт. катодов или анодов с покрытиями из благородных металлов (Ir, Pt, Ir-IrO<sub>2</sub>, Pt<sub>x</sub>Ir<sub>y</sub>), обладающих перспективными электрохимическими характеристиками. Макет протестирован при изготовлении образцов катодов и анодов эндокардиальных электродов и может быть применен для изготовления электрических полюсов электрофизиологических диагностических, электрохирургических электродов, а также для нанесения покрытий на полимерные носители. Результаты работы будут использованы для внедрения технологии нанесения покрытий из благородных металлов в условиях реального производства медицинских изделий на ООО «ЭЛЕСТИМ-КАРДИО», (г. Москва), а также являются востребованными для других производителей подобной продукции в РФ.