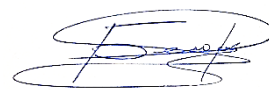


Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»

На правах рукописи



Белорус Антон Орестович

«НАНОКОМПОЗИТЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ВНЕДРЕНИЕМ НАНОЧАСТИЦ И КОЛЛОИДНЫХ
КВАНТОВЫХ ТОЧЕК В ПОРИСТЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ МАТРИЦЫ»

Специальность: 05.27.06 –Технология и оборудование для производства полупроводников,
материалов и приборов электронной техники.

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидат технических наук

Санкт-Петербург
2022 г.

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)» на кафедре микро- и наноэлектроники.

Научный руководитель:

Спивак Юлия Михайловна

кандидат физико-математических наук, доцент

Оппоненты:

Гудовских Александр Сергеевич

доктор технических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории возобновляемых источников энергии Федерального государственного бюджетного учреждения высшего образования и науки «Санкт-Петербургский национальный исследовательский академический университет имени Ж.И. Алфёрова Российской Академии Наук., г. Санкт-Петербург

Карманов Андрей Андреевич

кандидат физика -математических наук, доцент кафедры «Нано- и микроэлектроники» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Пензенский государственный университет», г. Пенза

Ведущая организация:

Общество с ограниченной ответственностью «НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике», г. Санкт-Петербург.

Защита состоится «15» сентября 2022 года в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 212.238.04 на базе Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ «ЛЭТИ») по адресу: 197022, Санкт-Петербург, улица Профессора Попова, д. 5, литера Ф

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)» и на сайте университета www.etu.ru в разделе «Подготовки кадров высшей квалификации» - «Объявление о защитах»

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять по адресу: 197022, Санкт-Петербург, улица Профессора Попова, д. 5, литера Ф

Автореферат разослан «28» июня 2022 года.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 212.238.04

к.т.н.

Н.В. Пермяков

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследований. Пористый кремний является востребованным современным материалом. Это связано с основными свойствами пористого материала: высокое соотношение площади поверхности к объему, высокая реакционная способность пористых нанореакторов, адсорбционные, оптические, каталитические свойства в сочетании с низкой стоимостью технологии получения и низким уровнем токсичности.

Научный интерес в настоящее время переместился в область исследования пористого кремния как матричной платформы для создания гибридных нанокompозитных структур с инкорпорированными и инкапсулированными веществами. На базе таких систем возникают перспективы создания устройств нового поколения для анализа био- и химических анализов, для селективных газочувствительных газовых датчиков, для аккумуляторов с большой емкостью, для солнечных элементов с эффективными антиотражательными слоями и др. Управление размерами и градиентом распределения пористости, а следовательно, коэффициентов преломления, — это путь к созданию волноводов для оптоэлектронных микросхем.

Уникальные новые возможности возникают в использовании пористого кремния для целевой доставки лекарств, а также для биоинтерфейсов, обеспечивающих согласование между устройствами кремниевой электроники и биообъектами. Развитие вышеперечисленных научно-технических направлений сдерживается слабо изученностью вопросов образования новых материалов в порах пористого кремния при различных физико-технологических условиях формирования пористого кремния и инкорпорированных фаз. Таким образом, тема диссертационной работы, посвященная получению новых гибридных нанокompозитов на основе матричных платформ пористого кремния и изучению механизмов образования и роста внедренных материалов в процессе инкорпорирования, является актуальной и имеет практический и научный интерес.

Целью работы являлась разработка новых гибридных нанокompозитов на основе матричных платформ пористого кремния с инкорпорированными веществами различной физико-химической и биологической природы.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- Разработать технологические приёмы получения пористого кремния инкорпорированного наночастицами серебра.
- Исследовать возможности изменения гидрофильных/гидрофобных свойств поверхности и провести диагностику методом адсорбции кислотно-основных индикаторов
- Модифицировать установку для осуществления электротермодиффузии с введением чернил серебра в матрицы пористых полупроводников
- Разработать программное обеспечение для определения краевого угла смачивания методом растекающейся капли
- Изучить природу адсорбционных центров поверхности пористого кремния методом Танабе
- Провести анализ механизмов роста гибридных нанокompозитов на сферах диоксида кремния и пористого кремния
- Изучить возможность получения фрактальных перколяционных поверхностных структур, а также условия развития методов нетрадиционной кристаллизации типа ориентированного сращивания
- Разработать технологию и конструкцию устройств, основанных на инкорпорированных нанокompозитах в пористых матрицах и оптических волокнах
- Разработать способ инкорпорирования перовскитных коллоидных квантовых точек в капиллярные матрицы и рассмотреть использование световых зондов, работающих в условиях возбуждения внешним оптическим излучением
- Разработать и апробировать на животной модели (крыса) *in vivo* системы направленного лекарственного транспорта на основе наночастиц пористого кремния,

инкорпорированных аминокликозидными препаратами, для систем доставки лекарств ко внутреннему уху (совместно с ФГБУ «НМИЦ им. В. А. Алмазова», ПСПбГМУ им. акад. И.П. Павлова)

Практическая значимость диссертационной работы заключается в следующем:

Разработана установка для получения пористых анодных оксидов металлов и полупроводников, модифицированная системой динамической подачи и очистки электролита с возможностью контроля за процессом образования «скин»-слоя, которая позволяет реализовывать принципиально новые механизмы роста пористых матричных структур для последующего инкорпорирования. Новизна научно-технических решений защищена патентом РФ № 122 385.

Разработана технология создания наночастиц пористого кремния как элемента тераностики, обладающая комплексом функциональных возможностей, включая биосовместимость, программную (синергетическую) загрузку лекарств, пролонгированное действие и свойства фотолюминесцентного биомаркера.

Впервые продемонстрирован эффект проникновения наночастиц пористого кремния через гематолабиринтный барьер во внутреннее ухо, позволяющий осуществлять направленный лекарственный транспорт аминокликозидных антибиотиков, инкапсулированных в мультимодальные пористые наночастицы с оптимизированным размером 500–600 нм. Методика апробирована на животной модели (крыса) *in vivo* и внедрена в Национальный Медицинский Исследовательский Центр им. В. А. Алмазова.

Разработана методика с использованием процесса электротермодиффузии, позволяющая обеспечить инкорпорирование наночастиц серебра в глубь пор на расстояние более 10 мкм от поверхностного слоя, для пористых кремниевых матриц с различными параметрами текстуры и свойствами поверхности.

Впервые реализована новая технология, состоящая из создания слоёв пористого кремния на подложках *n*- типа монокристаллического кремния с последующей операцией нанесения цинка, формирования электротермодиффузией композитных наночастиц, обеспечивающая перераспределение компонентов в процессе роста и получения игольчатых наноструктур оксида цинка, вырастающих из микро-мезо-макропор. Такие гибридные наноинкорпорированные частицы актуальны для применения в биомедицинских целях.

Впервые разработаны методики получения самоорганизованных слоев мезокристаллов неорганических перовскитов CsPbBr_3 с нетрадиционными механизмами роста коллоидных наночастиц, покрытых лигандами. Впервые механизмы образования наномезокристаллов получены на поверхности наносфер диоксида кремния (SiO_2), обладающие иерархическим строением в форме мезокристаллических пирамид, состоящих из элементов кубической сингонии с характерными размерами порядка 10 нм и размером пирамидального островка порядка 150 нм.

Впервые продемонстрирована возможность создания оптических нанозондов для сканирующей зондовой микроскопии, выполненных в виде прозрачного заостренного капиллярного элемента, заполненного сформированными мезокристаллами органо-неорганических перовскитных соединений CsPbBr_3 , $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ или коллоидными квантовыми точками типа ядро/оболочка $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}/\text{ZnS}$. Это обеспечивает принципиально новый эффект возникновения светового зонда без использования подводящих электрических контактов в сканирующем зондовом микроскопе за счёт возбуждения фотолюминесценции внешним ультрафиолетовым источником. Научно-техническое решение защищено патентом РФ 2731164 .

В результате выполнения научно-исследовательской работы были сформулированы следующие **научные положения**:

1. Способ и устройство получения пористых анодных оксидов металлов и полупроводников, модифицированные системой динамической подачи и очистки электролита с возможностью контроля за процессом образования скин слоя, которые позволяют

реализовывать принципиально новые механизмы роста пористых матричных структур для последующего инкорпорирования. Новизна научно-технических решений защищена патентом на полезную модель РФ № 122385.

2. Новая технология, состоящая из создания слоёв пористого кремния на подложках n- типа монокристаллического кремния с последующей операцией нанесения цинка, формирования электротермодиффузией композитных наночастиц, обеспечивает перераспределение компонентов в процессе роста и получения игольчатых наноструктур оксида цинка, вырастающих из микро-мезо-макропор. Такие гибридные наноинкорпорированные частицы актуальны для применения в биомедицинских целях.

3. Разработаны нанозонды оптического микроскопа, совместимые с зондовой идеологией методов сканирующей зондовой микроскопии, обеспечивающие получение фокусированного светового пятна за счёт облучения ультрафиолетом микро(нано)волокна, заполненного органно-неорганическими (металлоорганическими) перовскитными коллоидными квантовыми точками. Научно-техническое решение не требует подвода электрических контактов, новизна защищена патентом РФ № 2731164.

4. Наночастицы пористого кремния, как элемент тераностики, обладают комплексом функциональных возможностей включая биосовместимость, программную (синергетическую) загрузку лекарств, пролонгированное действие и свойства фотолюминесцентного биомаркера.

5. Обнаруженный эффект проникновения наночастиц пористого кремния через гемато-лабиринтный барьер во внутреннее ухо позволяет осуществлять направленный лекарственный транспорт аминокликозидных антибиотиков инкапсулированных в мультимодальные пористые наночастицы с оптимизированным размером 500-600 нм. Методика апробирована на животной модели (крыса) *in vivo* и внедрена в Национальный Медицинский Исследовательский Центр им. В. А. Алмазова.

Научной новизне отвечают все сформулированные научные положения.

Достоверность полученных научных результатов подтверждается:

– согласием с результатами измерений независимыми методами, выполненным моделированием и сравнением с литературными данными, в случаях, когда сопоставление таких данных возможно.

– апробацией основных научных результатов на научно-технических конференциях, школах и семинарах различного, в том числе международного, уровня.

– экспертизой опубликованных статей, содержащих результаты работы, в научных реферируемых журналах.

Результаты работы по разработке нанозондов оптического микроскопа, совместимые с зондовой идеологией методов сканирующей зондовой микроскопии, обеспечивающие получение фокусированного светового пятна за счёт облучения ультрафиолетом микро(нано)волокна, заполненного органно-неорганическими перовскитными коллоидными квантовыми точками внедрены в ООО «НТ-МДТ» с перспективой коммерциализации. Результаты внедрения защищены патентом РФ № 2 731 164.

Результаты работы по разработке установки для получения пористых анодных оксидов металлов и полупроводников, модифицированной системой динамической подачи и очистки электролита с возможностью контроля за процессом образования скин слоя, которые позволяют реализовывать принципиально новые механизмы роста пористых матричных структур для последующего инкорпорирования внедрены в СПбГЭТУ «ЛЭТИ». Результаты внедрения отражены в виде патента РФ № 122 385.

В 2020 году в СПбГЭТУ «ЛЭТИ» издано учебное пособие «Наночастицы, наносистемы и их применение. Сенсорика, энергетика, диагностика», в которое включены результаты диссертационной работы по разработке и исследованию свойств композитных материалов проводящий полимер органо-неорганические перовскитные коллоидные квантовые точки

перспективные для многопереходных гибких солнечных элементов нового поколения с повышенной эффективностью.

Результаты работы по созданию технологии наночастиц пористого кремния, обладающих комплексом функциональных возможностей включая биосовместимость, программную (синергетическую) загрузку лекарств, пролонгированное действие и свойства фотолюминесцентного биомаркера, а также обнаруженный эффект проникновения наночастиц пористого кремния через гемато-лабиринтный барьер во внутреннее ухо, позволяющий осуществлять направленный лекарственный транспорт аминокликозидных антибиотиков инкапсулированных в мультимодальные пористые наночастицы с оптимизированным размером 500-600 нм, апробирована на животной модели (крыса) *in vivo* и внедрена в Национальный Медицинский Исследовательский Центр им. В. А. Алмазова.

В 2015 году в СПбГЭТУ «ЛЭТИ» издан лабораторный практикум «Новые наноматериалы. Синтез. Диагностика. Моделирование», в который включены результаты по исследованию физико-химических и энергетических свойств поверхности различных материалов. Реализован лабораторный стенд для измерения краевого угла смачивания методом «Растекающиеся капли». Разработано и внедрено в курс лабораторных работ программное обеспечение, обеспечивающее обработку изображений и расчету краевого угла смачивания на основе полученных экспериментальных данных, внедрение подтверждено свидетельством о государственной регистрации программы для ЭВМ №2014613394.

Результаты работы использованы при выполнении гранта ФЦП «Развитие аналитических и нанотехнологических возможностей атомно-силовой микроскопии для характеристики наноструктурированных материалов» на 5ом этапе 03.07.2012-03.12.2012 №16.740.11.0211, гранта РФФИ «Исследование структуры пористых материалов по спектрам поглощения введенных в поры наночастиц халькогенидов свинца», №14-02-31680, 08.07.2013, госзадания Минобрнауки РФ № 16.2112.2014/К (проектная часть), «Получение и исследование пористых систем, функционализированных наноматериалами, применений в фотонике, сенсорике и медицине», гранта РФФИ «Создание металлических покрытий на пористых материалах методами аддитивных технологий», №17-33-80010, 25.11.2018. Работа также была поддержана грантом «УМНИК» «Разработка методики получения матриц-носителей на основе порошков пористого кремния для создания систем адресной доставки лекарств нового поколения» №10006ГУ/2015.

Объект и предмет исследования.

Объектами исследования являются наноструктуры на основе пористого кремния, а также композитные материалы на основе игольчатых частиц оксида цинка, наночастиц серебра, коллоидных квантовых точек и органо-неорганических перовскитов. Предметами исследования являются: управление процессами электрохимического травления монокристаллического кремния и создания инкопропированных наночастиц пористого кремния, электротермодиффузионного осаждения в глубь пористой матрицы наночастиц серебра, формирования электротермодиффузией композитных наночастиц в процессе роста для получения игольчатых наноструктур оксида цинка, рост фрактально-перколяционные поверхностных структур из мезокристаллических образований нанокристаллов органо-неорганических перовскитных соединений.

Методами исследования являются физико-химические, электрохимические и электротермодиффузионные методы создания различных структур. Методы атомно-силовой микроскопии, оптической микроскопии, определения краевого угла смачивания (проекция капли, поднятия жидкости по капилляру - Вашбурна), адсорбции кислотно-основных индикаторов (метод Танабе), инфракрасной спектроскопии, сканирующей растровой электронной микроскопии повышенного пространственного разрешения, определения удельной площади поверхности, капиллярной конденсации, фотометрии, флуоресцентного анализа, рентгеновской фотоэлектронной микроскопии, рентгеновской дифракции (тета-2тета), просвечивающей электронной микроскопии применялись для полного анализа,

характеризации морфологии и внутренней структуры полученных в работе нанокмозитов и исследований их взаимодействий с различными биологическими объектами.

Апробация результатов диссертационной работы. Основные результаты диссертационной работы были представлены на следующих конференциях, семинарах и школах:

16-я научная молодежная школа по твердотельной электронике с международным участием "Материалы и технологии гибкой электроники" (Санкт-Петербург, 11-12 ноября 2013); European Science and Technology: 9th International scientific conference (Munich, German, 24-25 of December 2014); II Научно-техническая конференция с международным участием «Наноиндустрия и технологии будущего» для студентов, аспирантов и молодых ученых (Санкт-Петербург, 10 апреля 2014); 17-ая молодежная школа с по твердотельной электронике с международным участием «Материалы и технологии гибкой электроники». (Санкт-Петербург, 13-14 ноября 2014); 2nd International School an Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures (St. Petersburg, Russia, April 6-8, 2015); III Научно-технической конференции с международным участием "Наука настоящего и будущего" для студентов, аспирантов и молодых ученых (Санкт-Петербург, 12-13 марта 2015); 10-й Всероссийский симпозиум с международным участием «Термодинамика и материаловедение» (Санкт-Петербург, 7-11 сентября, 2015); Всероссийская конференция и школа для молодых ученых «Системы обеспечения техносферной безопасности» (Таганрог 14 – 15 октября 2015); 18-АЯ МОЛОДЕЖНАЯ НАУЧНАЯ ШКОЛА ПО ТВЕРДОТЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОНИКЕ «МИКРО- И НАНОТЕХНИКА НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ» (Санкт-Петербург, 12 – 13 ноября, 2015); Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики ФТИ им. А. Ф. Иоффе (Санкт-Петербург, 16-18 ноября 2015); МЕЖДУНАРОДНЫЙ СЕМИНАР-СИМПОЗИУМ «НАНОФИЗИКА И НАНОМАТЕРИАЛЫ» (НиН-2015) (Санкт-Петербург, 24-25 ноября, 2015); Второй междисциплинарный молодежный научный форум с международным участием «Новые материалы» (Сочи, 1-4 июня, 2016); V Научно-практической конференции с международным участием «Наука настоящего и будущего» для студентов, аспирантов и молодых ученых, (Санкт-Петербург, 17-18 марта 2017); 72-я Всероссийская научно-техническая конференция СПбНТОРЭС, посвященная Дню радио (Санкт-Петербург, 20–28 апреля 2017); Российской молодежной конференции по физике и астрономии ФизикА.СПб (Санкт-Петербург, 28–30 октября, 2014); Международной молодежной конференции «ФизикА.СПб/2015» (Санкт-Петербург, 26 – 29 октября, 2015); Международной молодежной конференции «ФизикА.СПб/2016» (Санкт-Петербург, 1–3 ноября, 2016); Международной молодежной конференции «ФизикА.СПб/2017» (Санкт-Петербург, 24 – 26 октября, 2017); IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (ElConRus) (Saint-Petersburg, February 1-3 of 2017, January 29 – February 01 of 2018, January 27-30 of 2020); 2018 IEEE International Conference on Electrical Engineering and Photonics (EEXPolytech) (Saint-Petersburg, October 22, 2018); III Международная научно-практическая конференция "ГРАФЕН И РОДСТВЕННЫЕ СТРУКТУРЫ: СИНТЕЗ, ПРОИЗВОДСТВО И ПРИМЕНЕНИЕ" (GRS-2019) (Россия, г. Тамбов, 13-15 ноября 2019); 21st Russian Youth Conference on Physics of Semiconductors and Nanostructures, Opto- and Nanoelectronics, RYCPS 2019" (Saint Petersburg, November 25 – 29 2019); 2019 IEEE International Conference on Manipulation, Manufacturing and Measurement on the Nanoscale, 3M-NANO 2019, (Zhenjiang, China, 4-8 August 2019); IEEE 3M-NANO 2021 The 10th International Conference on Manipulation, Manufacturing and Measurement on the Nanoscale, (Xi'an, China 2 – 6 August 2021)

Личный вклад автора. Автором были получены все представленные в работе слои и наночастицы пористого кремния, серебра, игольчатые структуры оксида цинка, органо-неорганические перовскитные материалы и композиты на их основе.

С использованием аддитивных технологий 3D-печати разработана установка для получения пористых оксидов металлов и полупроводников, стенды для измерения краевого угла смачивания твердых образцов (метод проекции капли) и порошкообразных (поднятие жидкости по капилляру - Вашбурна) на базе УНЛ «Наноматериалы» СПбГЭТУ ЛЭТИ.

Совместно с коллегами БФУ им. Канта, ООО НТ-МДТ на базе УНЛ «Наноматериалы» СПбГЭТУ «ЛЭТИ» получены нанозонды оптического микроскопа, совместимые с зондовой идеологией методов сканирующей зондовой микроскопии, обеспечивающие получение фокусированного светового пятна за счёт облучения ультрафиолетом микро(нано)волокна, заполненного органно-неорганическими перовскитными коллоидными квантовыми точками.

Проведены эксперименты по анализу полученных наноструктур методами измерения удельной площади поверхности, капиллярной конденсации совместно с коллегами МИСиС, ФГБУН ИПТМ РАН, определения краевого угла смачивания (метод проекции капли, поднятие жидкости по капилляру – Вашбурна) на базе УНЛ «Наноматериалы» СПбГЭТУ ЛЭТИ, адсорбции кислотно-основных индикаторов (метод Танабе) под руководством к.х.н. Мякина С.В. на базе СПбГТИ.

Проведены эксперименты по внутривенной инфузии и проведению эвтаназии на животных моделях (крыса) под руководством д.м.н. Журавского С.Г. на базе ФГБОУ ВО ПСПбГМУ им. И.П. Павлова. На базе с ФГБУ «НМИЦ им. В. А. Алмазова» под руководством д.т.н. Королева Д.В., к.х.н. Евриновой исследованы процессы биораспределения инкорпорированных наночастиц на основе пористого кремния методом фотометрии.

Проведены эксперименты по созданию и исследованию электрических свойств композитных материалов проводящий полимер органо-неорганические перовскитные коллоидные квантовые для многопереходных гибких солнечных элементов нового поколения с повышенной эффективностью под руководством проф., д.ф.-м.н., Алешина А. Н. на базе ФТИ им. А.Ф. Иоффе.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 27 работ, среди которых 10 - публикаций в ведущих рецензируемых изданиях, рекомендованных в перечне ВАК, 17 - публикаций в изданиях, входящих в базы Web of Science и Scopus. Получен 1 патент РФ на полезную модель и 1 патент РФ на изобретения, 3 свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ, 1 учебное пособие и 5 глав в монографиях.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 249 страницах машинописного текста, состоит из введения, пяти глав с выводами, заключения, списка литературы, включающего 195 наименований, и 2 приложений А,Б. Работа содержит 94 рисунка.

Основное содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность работы, поставлены цели и задачи исследования, показана практическая значимость полученных результатов, сформулированы научные положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации посвящена анализу литературных данных, на тему наиболее используемых методов получения нанокомпозитов, полученных внедрением наночастиц и коллоидных квантовых точек в пористые полупроводниковые матрицы (такими как: электрохимическое травление и осаждение, электротермодиффузией, коллоидный синтез). А также особенностям применений получаемых в работе материалов, как элементов тераностики, для создания на их основе систем локальной доставки лекарственных препаратов, обладающих комплексом функциональных возможностей включая биосовместимость, программную (синергетическую) загрузку лекарств, пролонгированное действие и свойства фотолюминесцентного биомаркера; применений в области сканирующей зондовой микроскопии.

Во **второй главе** проведены эксперименты по управлению процессами электрохимического травления, электросаждения и электротермодиффузии с целью формирования методик синтеза инкорпорированных наночастиц на основе пористого кремния, а также игольчатых структур оксида цинка. Для этого разработаны и реализованы установка получения пористых анодных оксидов металлов и полупроводников, модифицированная системой динамической подачи и очистки электролита с возможностью контроля за процессом образования скин слоя, которые позволяют реализовывать принципиально новые механизмы роста пористых матричных структур для последующего

инкорпорирования; установка электрохимического осаждения металлов, модифицированная системой равномерного перемешивания электролита, обеспечивающая непрерывную подачу ионов металлов к поверхности подложки в процессе нанесения; установка электротермодиффузионного формирования композитных материалов, обеспечивающая управляемый высокоточный контроль температурного, электрического и механического воздействия на образец, по средствам которого осуществляется функционализация и пассивация поверхности матричных структур по глубине пористого слоя, а также, оказывающая синергетический эффект в процессе электрохимического нанесения металлов, обеспечивая тем самым формирование игольчатых наноструктур оксида цинка.

Проведены эксперименты по управлению технологии получения пористых матричных структур на основе монокристаллического кремния, в том числе технологическими приемами удаления skin слоя, а также получения мембранных структур с вариативной морфологией пор в том числе по глубине структуры. Проведены технологические разработки процессов формирования наночастиц серебра, с последующей функционализацией поверхности инкорпорированных наночастиц, матричных структур пористого кремния методами электротермодиффузии.

Проведен ряд технологических модификаций методов электрохимического осаждения, в том числе по способам равномерного нанесения металлов из растворов электролитов с различным физико-химическим составом и свойствами, с дальнейшим использованием методов электротермодиффузии с целью роста игольчатых структур оксида цинка.

В главе 3 разработаны и реализованы (с применением аддитивных технологий 3D печати из ABS пластика) модифицированные лабораторные установки (измерения краевого угла смачивания методом проекции капли, методом поднятия жидкости по капилляру Вашбурна) для исследований адсорбционных и энергетических свойств (гидрофильность/гидрофобность) поверхности матричных структур пористого кремния и инкорпорированных наночастиц на их основе с возможностью производить измерения краевого угла смачивания различными по физико-химической и биологической природе растворами, что позволяет управлять процессом инкорпорирования и импрегнации полезного груза внутрь структур.

В главе представлены результаты по измерению краевого угла смачивания методом проекции капли, измеренные с использованием разработанной лабораторной установки на базе СПбГЭТУ «ЛЭТИ», подтвержденные исследованиями совместно с коллегами из НИТУ МИСиС на базе ресурсного центра Чанчуньского Университета Науки и Технологии КНР (Changchun University of Science and Technology China). В результате исследований было показано что эффективным способом изменения гидрофильности/гидрофобности поверхности пористого кремния является изменения плотности тока в процессе электрохимического травления. Зависимость значений краевого угла смачивания от величины плотности тока анодирования характеризуется уменьшением краевого угла смачивания от 110 градусов до 40 при возрастании тока от 0 до 30 мА/см², а затем значения краевого угла смачивания вновь возрастали до 120 градусов при увеличении тока до 110 мА/см².

Эффект нелинейного изменения свойств гидрофильности/гидрофобности обнаружен впервые, связан со сложным изменением энергетических свойств адсорбционных центров поверхности и детально исследован независимым методом адсорбции кислотно-основных индикаторов (метод Танабе). Детальный анализ функционального состава поверхности методом адсорбции кислотно-основных центров был проведен на базе кафедры теоретических основ материаловедения СПбГТИ и показал, что поверхность образцов, приготовленных при плотности тока 30 мА/см², преимущественно занята кислотными центрами Бренстеда с рКа 2,5, соответствующими группам ≡Si – OH. Увеличение плотности тока до 80 мА/см² приводит к резкому снижению содержания этих центров (что согласуется с наблюдаемым снижением гидрофильности) и преобладанию кислотных центров Льюиса с рКа 14,2, вероятно образованных атомами кремния, в сочетании с некоторым увеличением по концентрации нейтральных (рКа 6.4) и основных (рКа 8.8) центров Бренстеда, вероятно, относящихся к

группам $=\text{Si}(\text{OH})_2$ и $-\text{Si}(\text{OH})_3$ соответственно. Вероятно, синтез, проведенный со значительно более высокой плотностью тока, приводит к «разрыхлению» поверхностного слоя с многократным разрывом связей с образованием более сложных центров, включая поверхностные атомы кремния, а также «двойные» и «тройные» гидроксильные группы.

Выявлено, что изменение гидрофильности/гидрофобности не только влияет на эффективность формирования нанокompозитов на основе пористого кремния, инкорпорированного серебром, но и введение серебра изменяет гидрофильные свойства, так как введение серебра изменяет состав кислотно-основных центров. В связи с этим для диагностики эффективности инкорпорирования использовался комплекс физических и физико-химических методов анализа, включая рентгеноспектральный микроанализ, метод рентгеновской дифракции (тета-2тета), метод электронной микроскопии, метод определения краевого угла смачивания. На представлены результаты исследования энергетики поверхности и характеристики морфологии матричных слоёв инкорпорированных наночастицами серебра до и после процесса элеткротермомодиффузии, полученные методами рентгеновской дифракции.

Структурная диагностика полученных образцов проводилась методом рентгеновской дифракции, с использованием дифрактометра ДРОН 4-07 с возбуждающим $\text{CoK}\alpha$ -излучением (1.789 Å). На дифрактограммах образцов с осажденными частицами серебра наблюдаются линии, соответствующие металлическому серебру $\text{Ag}(111)$ на 44.5° , $\text{Ag}(200)$ на 52.3° и $\text{Ag}(220)$ на 76.8° . После проведения процедуры электротермомодиффузии линии серебра, в особенности $\text{Ag}(111)$, на дифрактограмме проявляются менее интенсивно, при этом полуширина линии $\text{Ag}(111)$ растет. Это может быть вызвано изменением морфологии образцов и уменьшением среднего размера частиц.

Глава 4 посвящена использованию разработок по физико-химическим основам управления функциональными свойствами инкорпорированных наночастиц на основе пористого кремния для создания систем локальной доставки, обладающих комплексом функциональных возможностей включая биосовместимость, программную (синергетическую) загрузку лекарств, пролонгированное действие и свойства фотолюминесцентного биомаркера.

Функционализации поверхности наночастиц пористого кремния проводили на основе методик импрегнации и электрофоретическим осаждением. К высушенным порошкам на основе пористого кремния дозатором добавлялся водный раствор лекарственного препарата (канамицина сульфата) в концентрации 0,1 мг/мл. Затем полученная дисперсия подвергалась перемешиванию и выдерживалась в течение 24 ч с последующим промыванием инкорпорированных наночастиц дистиллированной водой для удаления остатков свободных веществ. Электрофоретическое осаждение осуществляли на модельные образцы — слои пористого кремния из водных растворов тех же составов, что и при импрегнации. Осаждение проводилось при потенциале 130 В в течение 4 мин.

Метод спектрофотометрии применялся для оценки функционализации водных дисперсий инкорпорированных наночастиц. В работе был использован однолучевой спектрофотометр ПЭ-5400 УФ. Измерения спектров пропускания проводились в диапазоне волн 190–1000 нм. На спектре оптического поглощения водного раствора канамицина наблюдаются характерные для органических соединений пики оптического поглощения в области спектра 210 и 250 нм. Наиболее вероятно, что полоса поглощения на 210 нм соответствует переходам $\pi \rightarrow \pi^*$ для связей $-\text{CH} = \text{CH}-$, а на 250 нм — поглощение, связанное с переходами $\pi \rightarrow \pi^*$ в бензольном кольце. Водные дисперсии por-Si проявили минимальный показатель оптической плотности во всем изучаемом диапазоне УФ части спектра. Смещение пиков оптического поглощения $\text{por-Si}-\text{kan}$ в областях спектра менее 200 нм в отличие от пиков водного раствора kan , на наш взгляд, указывает на формирование химической связи между молекулами kan и гидроксильными группами на поверхности наночастиц пористого кремния. На спектрах оптического поглощения наночастиц, функционализированных индоцианином зеленым, в водной среде не возникают оригинальные

пики оптического поглощения, отличные от чистого вещества. Это позволяет сделать вывод, что молекулы органического флуорофора методом импрегнации не формируют химической связи на поверхности гидрофильных наночастиц пористого кремния.

Возможность развития целевого биораспределения лекарственного препарата с участием инкорпорированных наночастиц пористого кремния в качестве дисперсных транспортных систем оценивали по интенсивности ототропного эффекта гентамицина, совместно вводимого после простого смешивания. Эксперимент проведен на 30 крысах (самцах стока Wistar с массой 220–250 г). Дисперсии наночастиц пористого кремния серий I–III в физиологическом растворе смешивались с раствором гентамицина (40 мг/мл) с получением общего объема 1 мл и вводились внутривенно в дозе 2 мг/мл по пористому кремнию ежедневно 3 раза. По данным растровой электронной микроскопии наночастицы por-Si имеют сложную полигональную форму, близкую к кубической, с округлыми (закругленными, неострыми) краями. Обработка гомогенизатором дисперсий наночастиц por-Si , полученных при выбранных условиях, приводит к уменьшению их размеров примерно в 2 раза (500–600 и 250–300 нм для серий I и II соответственно). Полученные частицы имеют мезо- и макропористый характер поверхности. Такой тип текстуры пористого кремния является эффективным, так как, с одной стороны, за счет макропор обеспечивается доступность пористой матрицы не только на поверхности, но и в глубине пористого материала, а также ожидается снижение влияния капиллярных эффектов при адсорбции-десорбции лекарственных веществ. С другой стороны, за счет доли мезопор обеспечивается высокая развитость поверхности и пористость, что в целом будет влиять на величину полезного объема частицы для транспорта лекарственного вещества (грузовая емкость).

Для оценки экологической безопасности образцов была использована методика оценки жизнеспособности индикаторного организма — цианобактерий — в присутствии исследуемого вещества (дисперсии частиц пористого кремния в воде). Оценка биологической совместимости дисперсий наночастиц por-Si показала, что в зависимости от концентрации они могут проявлять различный уровень токсичности в отношении инфузорий *Paramecium caudatum* Keln. Так, при высоких значениях концентраций все серии проявляли заметную токсичность уже через 2.5 h, при этом серия III в наименьшей степени. При разбавлении дисперсий до концентраций ≈ 4 мг/мл (показатель близкий для доз, изучаемых далее при введении *in vivo*) их токсичность существенно снижалась, также наименьшую токсичность показала дисперсия серии III. Наибольшую токсичность как в концентрированном, так и в разбавленном виде проявляла дисперсия серии II.

Анализ биораспределения наночастиц por-Si после внутривенной инкорпорации взрослым крысам стока Wistar, самцам (220–250 г) проводили на фрагментах тканей печени и миокарда, полученных после некропсии на 3 сутки после внутривенного введения суспензии наночастиц серии I por-Si 60–80 нм. Образцы тканей подвергались лиофильной сушке. РЭМ исследование проводилось на сколах сухих фрагментов органов в условиях предварительного нанесения на поверхность тонкого слоя углерода. Исследование фрагментов тканей печени и сердца крыс методом РЭМ после внутривенного введения частиц por-Si серии III обнаружило наличие электронноплотных частиц с формой, близкой к сферической. Распределение частиц в тканях наблюдалось диффузным, с тенденцией к формированию фокусов вблизи зияющих отверстий, возможно, являющихся просветами сосудов мышечного типа (мелких артерий и артериол), очевидно, сохраняющих свою форму после лиофилизации. Диаметр обнаруженных частиц находился в диапазоне диаметров вводимых частиц серии III: 60–80 нм — основная часть частиц, с отдельными частицами более крупного (до 185 нм) и более мелкого размеров (≈ 30 –40 нм).

Подтверждение тканевого биораспределения вводимых частиц por-Si проводилось определением химического состава изучаемых тканей методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS). С учетом табличных значений чувствительности регистрации XPS-сигнала, при регистрации максимумов C_{1s} и O_{1s} было установлено, что преобладающими атомными компонентами являлись углерод с относительной концентрацией

более 90% и кислород с относительной концентрацией более 9%. При этом в обоих типах тканей было установлено наличие атомов кремния в концентрации примерно 0.1 и 0.2% для образцов ткани печени и миокарда соответственно. Анализ XPS-спектров образцов исследованных тканей показал наличие максимума Si_{2p} при значениях 102.5–103 эВ, что характерно для окисленного кремния. Это соответствует современным представлениям о метаболизме частиц por-Si в организме.

Оценку ототропного эффекта гентамицина, вводимого внутривенно, с помощью дисперсных транспортных систем на основе инкорпорированных наночастиц пористого кремния производили с оценки функционального состояния слухового анализатора по показателям амплитуды отоакустической эмиссии на частоте продукта искажения (ОАЭ ЧПИ) в диапазоне 4–6.4 КГц на приборе "Нейро-Аудио" (ООО "Нейрософт", Россия). Введению суспензии пористого кремния с аминогликозидным антибиотиком предшествовало однократное проведение акустической стимуляции (АС) подачей тона 1000 Гц интенсивностью 105 дБ в течение 2 час. Амплитуда ПИ ОАЭ анализировалась за 1 сутки перед экспериментом, через 1 час после АС и введения суспензии, на 1, 3 и 7 суток эксперимента. В группах с проведением акустического кондиционирования снижения амплитуды ОАЭ после АС и перед внутривенным введением изучаемых образцов не отмечено. В экспериментальных группах за период наблюдения не отмечено летальных исходов, видимых отклонений в физическом состоянии и поведении животных как следствия острой токсичности применяемых доз изучаемых образцов дисперсных растворов.

Частицы por-Si мезо-макропористого типа в диапазоне размеров 60–80, 250–300, 500–600 нм получены методом электрохимического анодного растворения кремния с последующей обработкой ультразвуком. Оценка биологической совместимости дисперсий данных частиц в воде в отношении инфузорий *Paramecium caudatum* Keln показала токсичность объектов при высоких концентрациях (\approx 100 мг/мл). При этом в концентрациях, характерных для доз, вводимых внутривенно, данные образцы не токсичны. Наибольшие показатели токсичности наблюдались у частиц среднего диапазона с размерами 250–300 нм, наименьшие — у образца 60–80 нм.

Системное внутривенное введение дисперсного раствора частиц por-Si с размерами 60–80 нм обнаруживало нахождение электронно-плотных объектов схожего диапазона размеров и формы в ткани печени и миокарде. При этом подтверждалось присутствие кремния в исследуемых фрагментах органов: концентрация Si на поверхности сколов ткани печени и миокарда отмечалась на уровне 0.1 и 0.2% соответственно. По определению фазового состава было выявлено, что кремний в этих тканях присутствует в окисленном состоянии. Способность полученных образцов частиц por-Si выступать в качестве дисперсных транспортных систем для внутривенного введения лекарственных веществ оценивали по интенсивности ототропного эффекта официального медицинского препарата гентамицина сульфата, вводимого совместно с изучаемыми суспензиями. Наибольший ототропный эффект фармакологического маркера кохлеодоступности отмечен при использовании лекарственных контейнеров из частиц por-Si субмикронного размера (500–600 нм). Наблюдаемая отодепрессия при гибридном моделировании ототоксичности (использование минимальных доз и короткой экспозиции аминогликозидного антибиотика при предварительном акустическом кондиционировании слуховой системы) указывает на участие в биораспределении дисперсной транспортной системы фактора повышенной проницаемости гематолабиринтного барьера.

Биораспределение инкорпорированных наночастиц на основе пористого кремния проводилась разработанной на базе института экспериментальной медицины ФГБУ «НМИЦ им. В. А. Алмазова» независимой методикой на основе фотометрии. Интернализацию наночастиц пористого кремния проводили внутривенно крысам самцам Стока Wistar в эксперименте участвовало более 100 животных. Полученные биологические образцы лиофилизировались при температуре -50 °С при помощи лиофильной сушки ZirBus VaCo 2 до постоянной влажности. Полученные органы взвешивались, помещались в коническую

плоскодонную колбу и заливались 50 мл концентрированной азотной кислоты и дистиллированной воды. Препарат кипятился при температуре кипения азотной кислоты на колбонагревателе в течение 60 мин до полной минерализации. В качестве метода определения концентрации был использован фотометрический метод определения кремния по ГОСТ 2604.3-83. Метод основан на образовании желтого кремнемолибденового комплекса по схеме: $\text{SiO}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \rightarrow \text{H}_8[\text{Si}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$, восстановлении этого соединения аскорбиновой кислотой до кремнемолибденовой сини и измерении оптической плотности окрашенного раствора. Мешающее влияние фосфора $\text{H}_7[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ устраняется добавлением щавелевой и лимонной кислот. Далее проводились измерения оптической плотности полученных растворов с помощью спектрофотометра (Unico 2802S) на длине 830 нм относительного холостой колбы не содержащей наночастицы кремния. Расчёт относительного содержания кремния (X , мг/г) в органическом образце производился по следующей формуле: $X = T / (0.007 \cdot 10 \cdot m)$, где T – средняя оптическая плотность органических образцов, относительно раствора сравнения, 0,007 – коэффициент пересчета двуокиси кремния на кремний, 10 – коэффициент пересчета содержания кремния в пробе (мкг) на содержание кремния в органе (мг), m – масса органа (г).

Свойства фотолуминесцентного биомаркера инкорпорированных наночастиц на основе пористого кремния были изучены на основе флуоресцентного излучения органов самцов крысы типа Wistar. Полученные в работе наночастицы пористого кремния, обладающие фотолуминесценцией покрывались биосовместимой декстрановой оболочкой. Для этого 1 мл дисперсии с наночастицами смешивали с 1 мл аликвоты воды, содержащей 100 мг декстрана. Полученные инкорпорированные оболочечные наночастицы на основе пористого кремния внутривенно вводили взрослым крысам стока Wistar, самцам (220–250 г). Через 24 ч с момента инъекции органы удаляли для оценки. Флуоресцентное излучение измеряли с помощью флуоресцентного имидж-сканера IVIS Lumina. Флуоресцентное излучение регистрировали на стандартных встроенных фильтрах (для возбуждения 500 нм и для излучения 650 нм). В данной главе приведен флуоресцентный анализ распределения органов *ex vivo* у самца крысы Wistar через 24 часа после внутривенной инъекции наночастиц из второго набора. Биораспределение органов *ex vivo* представляет собой устойчивое накопление наночастиц в печени. Важно отметить, что после внутривенной инъекции оболочечные инкорпорированные наночастицы пористого кремния проникают через гематоэнцефалический барьер и задерживаются в головном мозге. Такие частицы имеют большой потенциал для исследований в области неврологии и нейрохирургии.

Во **пятой главе** проведены эксперименты по развитию нетрадиционных механизмов роста органо-неорганических перовскитных коллоидных квантовых точек, получению на их основе саморганизованных слоев мезокристаллов перовскитных соединений, композитных материалов системы наносферы диоксида кремния/самоорганизованные наномезокристаллы органо-неорганических перовскитов, а также фрактально-перколяционных поверхностных мезокристаллических образований на основе металоксидных перовскитных структур. Такие кристаллические структуры перспективны для создания датчиков на основе коллективного излучения, причем малые размеры элементов мезокристаллов (10 нм) с высоким качеством кристалличности могут быть использованы в нанокompозитах на основе пористого кремния, а также в волокнах для разработки и создания оптических нанозондов для сканирующей микроскопии, а также для создания многопереходных гибких солнечных элементов нового поколения с повышенной эффективностью.

Для проведения коллоидного синтеза органо-неорганических наночастиц перовскитных соединений применялась методика горячей инъекции. На основе данного подхода был предложен метод синтеза, заключающийся в методике пересадки с участием лигандов, который происходит уже при комнатной температуре.

На основании разработанных технологий созданы оптические нанозонды для сканирующей микроскопии, выполненные в виде прозрачного заостренного капиллярного элемента, заполненного сформированными мезокристаллами органо-неорганических

перовскитных соединений CsPbBr_3 и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$. Это обеспечивает принципиально новый эффект возникновения светового зонда без использования подводящих электрических контактов в сканирующем микроскопе за счёт возбуждения фотолюминесценции внешним ультрафиолетовым источником. Научно-техническое решение защищено патентом РФ 2731164. Проведены эксперименты по развитию нетрадиционных механизмов роста коллоидных наночастиц, покрытых легендами. Получены самоорганизованные слои мезокристаллов неорганических перовскитов CsPbBr_3 . Иерархическое строение мезокристаллических пирамид состоит из элементов кубической сингонии с характерными размерами порядка 10 нм, а размер пирамидального островка порядка 150 нм. Впервые механизмы образования наномезокристаллов получены на поверхности наносфер диоксида кремния (SiO_2). Такие кристаллические структуры перспективны для создания датчиков на основе коллективного излучения, причем малые размеры элементов мезокристаллов (10 нм) с высоким качеством кристалличности могут быть использованы в нанокompозитах на основе пористого кремния, а также в волокнах.

Основные результаты и выводы по работе:

1. Доказано, что эффективность инкорпорирования наночастиц серебра внутрь пор определяется гидрофильно-гидрофобными свойствами поверхности. Разработаны технологические приемы получения слоёв пористого кремния инкорпорированных наночастицами серебра. Для обеспечения эффективности процесса инкорпорирования использовался метод электротермодиффузии с введением чернил серебра, сформированными методом химического восстановления ионов серебра в жидком растворе при постоянном перемешивании в присутствии поверхностноактивного вещества.

2. Показано что эффективным способом изменения гидрофильности/гидрофобности поверхности пористого кремния является изменения плотности тока в процессе электрохимического травления. При этом аналитическим откликом являлось значение краевого угла смачивания. Зависимость значений краевого угла смачивания от величины плотности тока анодирования характеризуется уменьшением краевого угла смачивания от 110 градусов до 40 при возрастании тока от 0 до 30 mA/cm^2 , а затем значения краевого угла смачивания вновь возрастали до 120 градусов при увеличении тока до 110 mA/cm^2 .

3. Эффект нелинейного изменения свойств гидрофильности/гидрофобности обнаружен впервые, связан со сложным изменением энергетических свойств адсорбционных центров поверхности и детально исследован независимым методом адсорбции кислотно-основных индикаторов (метод Танабе).

4. Выявлено, что изменение гидрофильности/гидрофобности не только влияет на эффективность формирования нанокompозитов на основе пористого кремния, инкорпорированного серебром, но и введение серебра изменяет гидрофильные свойства, так как введение серебра изменяет состав кислотно-основных центров. В связи с этим для диагностики эффективности инкорпорирования использовался комплекс физических и физико-химических методов анализа, включая рентгеноспектральный микроанализ, метод рентгеновской дифракции ($\theta - 2\theta$), метод электронной микроскопии, метод определения краевого угла смачивания.

5. Проведены эксперименты по развитию нетрадиционных механизмов роста коллоидных наночастиц, покрытых легендами. Получены самоорганизованные слои мезокристаллов неорганических перовскитов CsPbBr_3 . Впервые механизмы образования наномезокристаллов получены на поверхности наносфер диоксида кремния (SiO_2). Результаты мезокристаллического островкового роста на поверхности наносфер подтверждены методами сканирующей электронной микроскопии и электронной микроскопии высокого разрешения. Иерархическое строение мезокристаллических пирамид состоит из элементов кубической сингонии с характерными размерами порядка 10 нм, а размер пирамидального островка порядка 150 нм.

6. Впервые получены фрактально-перколяционные поверхностные структуры из мезокристаллических образований нанокристаллов CsPbBr₃. Такие кристаллические структуры перспективны для создания датчиков на основе коллективного излучения, причем малые размеры элементов мезокристаллов (10 нм) с высоким качеством кристалличности могут быть использованы в нанокompозитах на основе пористого кремния, а также в волокнах.

7. На основании разработанных технологий созданы оптические нанозонды для сканирующей микроскопии, выполненные в виде прозрачного заостренного капиллярного элемента, заполненного сформированными мезокристаллами органо-неорганических перовскитных соединений CsPbBr₃ и CH₃NH₃PbBr₃ или коллоидными квантовыми точками типа ядро/оболочка CdS_xSe_{1-x}/ZnS. Это обеспечивает принципиально новый эффект возникновения светового зонда без использования подводящих электрических контактов в сканирующем микроскопе за счёт возбуждения фотолюминесценции внешним ультрафиолетовым источником. Научно-техническое решение защищено патентом РФ 2731164.

8. Исследованы закономерности биораспределения наночастиц на основе пористого кремния через гематолабиринтный барьер. Проведены серии экспериментов *in vivo* на животной модели крыса интернированием в хвостовую вену (совместно с ФГБУ «НМИЦ им. В. А. Алмазова», ПСПбГМУ им. акад. И.П. Павлова) с наночастицами различного размера 60-80, 250-300, 500-600 нм. Впервые установлено, что наиболее эффективным проникают наночастицы с размерами порядка 500-600 нм.

9. Проведены эксперименты по импрегнации гидрофильных наночастиц пористого кремния группой аминогликозидных перпаратов, конкретно гентамицин, канамицин и амикацин. Впервые показана возможность направленной доставки минимальных доз и короткой экспозиции аминогликозидного антибиотика при предварительном акустическом кондиционировании слуховой системы животной модели крысы.

10. Разработаны системы эффективного контроля и диагностики процессов импрегнации и инкапсулирования путем растровой электронной микроскопии и спектрофотометрии.

11. Разработанные методики по методу капиллярной конденсации, позволяющие определять количество икорпорированного материала в поры, были использованы в совместных исследованиях с МИСиС, ФГБУН ИПТМ РАН по развитию технологии формирования структур пористого кремния с переменной морфологией пор по глубине слоя. Объединение методик по методу капиллярной конденсации и оптических методик анализа кросс секции пористых структур обеспечило синергетический эффект по оценки закономерностей формирования внутривористых покрытий с переменной геометрией, а конкретно образование графеновых слоёв.

Список публикаций автора по теме диссертации

Публикации, индексируемые в WoS и Scopus:

1. V.V.Starkov, E.A.Gosteva, D.M.Sedlovets, **A.O.Belorus** Nanoporous silicon structure with graphene coating // Microporous and Mesoporous Materials, Volume 316, March 2021, 110981 (Q1)

2. **Belorus A.O.**, Sherimov D., Veniamin K.L., Ilya P.M. INVESTIGATION OF NANOSTRUCTURED MATRICES OF POROUS SEMICONDUCTORS MODIFIED BY ZNO/AG NANOPARTICLES // Proceedings of the 2020 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering, EIconRus 2020. 2020. С. 979-983.

3. **Belorus A.O.**, Pleshanov I.M., Doru-Tovt N.V. INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL CONDITIONS ON PHOTOLUMINESCENT PROPERTIES OF HALIDE PEROVSKITE NANOCRYSTALS // Journal of Physics: Conference Series. 21st Russian Youth Conference on Physics of Semiconductors and Nanostructures, Opto- and Nanoelectronics, RYCPS 2019" 2020. С. 012011.

4. **Belorus A.O.**, Pastukhov A.I., Vasyukov A.M., Moshnikov V.A., Pleshanov I.M. FORMATION OF ZNO NANOPARTICLES USING ELECTROCHEMICAL DEPOSITION TECHNIQUE FOR APPLICATIONS IN SENSORICS AND BIOMEDICINE // Proceedings of the 2019 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering, ElConRus 2019. 2019. C. 763-764.
5. **Belorus A.O.**, Spivak Yu.M., Pastukhov A.I., Moshnikov V.A., Koshevoi V.L. STUDY OF LUMINESCENT AND MORPHOLOGICAL PROPERTIES OF POROUS SILICON MATRIX OBTAINED BY PHOTOELECTROCHEMICAL ETCHING // Proceedings of the 2019 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering, ElConRus 2019. 2019. C. 765-767.
6. Pastukhov A.I., **Belorus A.O.**, Moshnikov V.A. PHOTOLUMINESCENCE INVESTIGATION OF PURIFIED AND NON-PURIFIED METHYLAMMONIUM LEAD HALIDE PEROVSKITE NANOCRYSTALS // Proceedings of the 2019 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering, ElConRus 2019. 2019. C. 784-785.
7. Gosteva E., Starkov V., Daria S., **Belorus A.** STRUCTURES BASED ON POROUS SILICON AND GRAPHENE // 2019 IEEE International Conference on Manipulation, Manufacturing and Measurement on the Nanoscale, 3M-NANO 2019 - Proceedings. 9. 2019. C. 94-97.
8. Permiakov N.V., Matyushkin L.B., **Belorus A.O.**, Koshevoi V.L. INVESTIGATION OF A PROGRAM-CONTROLLED PROCESS OF IMPREGNATION OF POROUS SEMICONDUCTORS WITH SILVER NANOPARTICLES TO CREATE AN ELECTRICAL CONTACT // Proceedings of the 2018 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering, ElConRus 2018. 2018. C. 539-543
9. Pastukhov A.I., **Belorus A.O.**, Spivak Yu.M., Moshnikov V.A. INVESTIGATION OF THE PHOTOLUMINESCENCE OF POROUS SILICON LAYERS OBTAINED UNDER VARIOUS TECHNOLOGICAL CONDITIONS // Journal of Physics: Conference Series. 2018. C. 012048.
10. **Belorus A.O.**, Pastukhov A.I., Spivak Y.M., Moshnikov V.A., Lenshin A.S., Seredin P.V. INVESTIGATION OPTICAL PROPERTIES AND FUNCTIONAL SURFACE CHARACTERISTICS OF NANOPARTICLES BASED ON POROUS SILICON FOR APPLICATIONS IN BIOMEDICINE // Journal of Physics: Conference Series. 2018. C. 031011.
11. Pastukhov A.I., **Belorus A.O.**, Bukina Ya.V., Spivak Yu.M., Moshnikov V.A. INFLUENCE OF TECHNOLOGY CONDITIONS ON THE SURFACE ENERGY OF POROUS SILICON USING THE METHOD OF CONTACT ANGLE // Proceedings of the 2017 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (ElConRus). 2017. C. 1183-1185.
12. Koshevoi V.L., **Belorus A.O.** STUDY OF PRODUCING SENSORS BASED ON POROUS LAYERS OF GAP: TE SEMICONDUCTORS WITH THE USE OF ELECTRODIFFUSION CONTACTS // Proceedings of the 2017 IEEE Russia Section Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering Conference, ElConRus 2017. 2017. C. 1406-1408.
13. Koshevoi V.L., **Belorus A.O.**, Mikhailov I.I., Tarasov S.A., Solomonov A.V., Moshnikov V.A. LUMINESCENT STRUCTURES BASED ON POROUS LAYERS OF GALLIUM PHOSPHIDE INCLUDING EMBEDDED ARRAYS OF COLLOIDAL QUANTUM DOTS OF CADMIUM CHALCOGENIDES // Proceedings of the 2017 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (ElConRus). 2017. C. 1457-1459.
14. **Belorus A.O.**, Bepalova K.A., Spivak Yu.M. MORPHOLOGY AND INTERNAL STRUCTURE OF POROUS SILICON POWDERS IN DEPENDENCE ON THE CONDITIONS OF POST-PROCESSING // PROCEEDINGS OF THE 2016 IEEE NORTH WEST RUSSIA SECTION YOUNG RESEARCHERS IN ELECTRICAL AND ELECTRONIC ENGINEERING CONFERENCE, ELCONRUSNW 2016. 2016. C. 22-27.

15. Spivak Y. M. et al. Surface Functionality Features of Porous Silicon Prepared and Treated in Different Conditions / Spivak Yu.M., Myakin S.V., Moshnikov V.A., Panov M.F., **Belorus A.O.**, Bobkov A.A. // Journal of Nanomaterials. – 2016. – Т. 2016.

16. **Belorus A.O.**, Maraeva E.V., Spivak Y.M., Moshnikov V.A. THE STUDY OF POROUS SILICON POWDERS BY CAPILLARY CONDENSATION // Journal of Physics: Conference Series. 2015. Т. 586. № 1. С. 012017.

17. Spivak Yu.M., **Belorus A.O.**, Somov P.A., Tulenin S.S., Bepalova K.A., Moshnikov V.A. POROUS SILICON NANOPARTICLES FOR TARGET DRUG DELIVERY: STRUCTURE AND MORPHOLOGY // Journal of Physics: Conference Series. 2015. Т. 643. С. 012022.

Статьи, опубликованные в изданиях, включенных в перечень ВАК:

1. Кошевой В.Л. и др. Исследование поверхностных процессов функционализированных композитных структур por-Si/Ag методом краевого угла смачивания / Кошевой В.Л., Тимченко А.В., Плешанов И.М., Денисенко Р.С., Базыло С.С., **Белорус А.О.** // Вестник Новгородского государственного университета. 2020. № 5 (121). С. 88-91.

2. Кошевой В.Л. и др. Внедрение серебра в матрицу пористого кремния методом электротермодиффузии / Кошевой В.Л., **Белорус А.О.**, Матюшкин Л.Б., Плешанов И.М., Середин П.В., Ивков С.А., Леньшин А.С. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2019. Т. 21. № 3. С. 390-398.

3. Спивак Ю.М. и др. Пористый кремний как наноматериал для дисперсных транспортных систем направленной лекарственной доставки ко внутреннему уху / Спивак Ю.М., **Белорус А.О.**, Паневин А.А., Журавский С.Г., Мошников В.А., Беспалова К., Сомов П.А., Жуков Ю.М., Комолов А.С., Чистякова Л.В., Григорьева Н.Ю. // Журнал технической физики. 2018. Т. 88. № 9. С. 1394-1403.

4. Леньшин А.С. и др. Исследование слоёв и нанопорошков пористого кремния методами рентгеновской дифракции и ультрафиолетовой спектроскопии / Леньшин А.С., Середин П.В., **Белорус А.О.** // Конденсированные среды и межфазные границы. 2017. Т. 19. № 4. С. 529-535.

5. Спивак Ю.М. и др. Способ получения и пример лекарственной функционализации поверхности наночастиц пористого кремния / Спивак Ю.М., Беспалова К.А., **Белорус А.О.**, Паневин А.А., Сомов П.А., Григорьева Н.Ю., Чистякова Л.В., Журавский С.Г., Мошников В.А. // Биотехносфера. 2017. № 3 (51). С. 69-75.

6. Леньшин А.С. и др. Влияние осаждения пленок металлов на состав и оптические характеристики пористого кремния для использования в водородной энергетике / Леньшин А.С., Кашкаров В.М., Середин П.В., Минаков Д.А., Кононова (Грачева) И.Е., **Белорус А.О.**, Мошников В.А. // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. 2016. № 19-20. С. 81-88.

7. **Белорус А.О.** и др. Исследование фотолюминесценции пористого кремния, полученного методом фотоэлектрохимического травления / Белорус А.О., Кошевой В.Л., Спивак Ю.М., Левицкий В.С., Мошников В.А. // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. 2015. № 23 (187). С. 126-132

8. Спивак Ю.М. и др. Морфология и свойства поверхности пористого кремния для адресной доставки лекарств / Спивак Ю.М., **Белорус А.О.**, Селезнев Б.И., Мошников В.А. // Вестник Новгородского государственного университета. 2015. № 8 (91). С. 77-80.

9. **Белорус А.О.** и др. Современные методы анализа параметров пористой структуры материалов. Исследование порошков пористого кремния методом капиллярной конденсации / Белорус А.О., Maraeva E.V., Спивак Ю.М. // Известия СПбГЭТУ ЛЭТИ. 2015. № 2. С. 11-14.

10. Беспалова К.А. и др. Исследование влияния процесса травления на морфологию пористых частиц кремния / Беспалова К.А., **Белорус А.О.**, Шайдаров Л.В., Третьяков А.В. // Известия СПбГЭТУ ЛЭТИ. 2015. № 7. С. 10-13.

Соавторство в монографиях и в учебных пособиях:

1. Composite Materials / V. Koshevoi, **A. Belorus**, I. Pleshanov, A. Timchenko, R. Denisenko, D. Sherimov and E. Vodkailo // Chapter: Study of Composite Structures Based on a Porous Silicon

Matrix and Nanoparticles Ag/Zno Used as Non-Invasive Highly Sensitive Biosensor Devices // Edited by M.A. Chowdhury – Intech Open – London, 2021

2. Наночастицы, наносистемы и их применение. Сенсорика, энергетика, диагностика / А. Н. Алешин, **А. О. Белорус**, И. А. Врублевский, М. С. Истомина, В. М. Кондратьев, Д. В. Королев, А. И. Максимов, В. А. Мошников, Е. Н. Муратова, С. С. Налимова, В. М. Пухова, О. А. Рыжов, А. А. Семенова, Р. С. Смердов, Ю. М. Спивак, Е. Чернякова. // под ред. Мошникова В.А., Максимова А.В. СПб.: изд.-во. СПбГЭТУ, 2020, 273с.

3. Fluorescence Methods for Investigation of Living Cells and Microorganisms/ D. Korolev, M. Istomina, **A. Belorus**, A. Brovko, D. Sonin, G. Shulmeyster, N. Evreinova and V. Moshnikov//Chapter: Fluorescent Nanoagents for Biomedical Applications // Edited by N. Grigoryeva– Intech Open – London, 2020

4. New Materials / **A. O. Belorus**, A. I. Pastukhov, I. M. Pleshanov, V. L. Koshevoi, A. V. Krechkevich and D. Sherimov // Chapter: Investigation the absorption spectra of dialysate output line in the hemodialysis process to create biosensors // Editors: A. Syrkov and K. Levine - Nova Science Publishers – New York, 2020.

5. Новые наноматериалы. Синтез. Диагностика. Моделирование / Александрова О.А., Алешин А.Н., **Белорус А.О.**, Бобков А.А., Гузь А.В., Кальнин А.А., Кононова И.Е., Левицкий В.С., Мазинг Д.С., Мараева Е.В., Матюшкин Л.Б., Москвин П.П., Мошников В.А., Муратова Е.Н., Налимова С.С., Пономарева А.А., Пронин И.А., Спивак Ю.М. //под ред. В. А. Мошникова, О. А. Александровой - лабораторный практикум – Санкт-Петербург, 2015.

6. Nanoscale – Arranged Systems for Nanotechnology / Spivak Yu. M., Maraeva E. V., **Belorus A.O.**, Molchanova A. V., Nigmatzyanova N. R. //Chapter 12: Preparation and investigation of porous silicon nanoparticles for targeted drug delivery //Editors: A. Syrkov and K. Levine - Nova Science Publishers – New York, 2015.

Охранные документы на объекты интеллектуальной собственности:

1. Зонд ближнепольного оптического микроскопа / Белорус А.О., Пастухов А.И., Краснобородько С.Ю., Козодаев Д.А., Мошников В.А. // патент на изобретение RUS 2731164 11.03.2020

2. Установка для получения пористых анодных оксидов металлов и полупроводников / Белорус А.О., Пермяков Н.В., Спивак Ю.М., Мошников В.А. // патент на полезную модель RUS 167518 30.12.2015

3. Calculation dispersion of index adsorption (CDIA) / Белорус А.О., Комлев А.А., Спивак Ю.М. // Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2015663091 28.011.2015

4. Fractal triangle / Белорус А.О., Ионин С.Ю., Спивак Ю.М. //Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2016610237 09.11.

5. Measurement of contact angle (MofCA) / Белорус А.О., Комлев А.А. // Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2014613394 11.02.2014

Охранные документы на объекты интеллектуальной собственности:

1. Зонд ближнепольного оптического микроскопа / Белорус А.О., Пастухов А.И., Краснобородько С.Ю., Козодаев Д.А., Мошников В.А. // патент на изобретение RUS 2731164 11.03.2020

2. Установка для получения пористых анодных оксидов металлов и полупроводников / Белорус А.О., Пермяков Н.В., Спивак Ю.М., Мошников В.А. // патент на полезную модель RUS 167518 30.12.2015

3. Calculation dispersion of index adsorption (CDIA) / Белорус А.О., Комлев А.А., Спивак Ю.М. // Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2015663091 28.011.2015

4. Fractal triangle / Белорус А.О., Ионин С.Ю., Спивак Ю.М. //Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2016610237 09.11.2015

5. Measurement of contact angle (MofCA) / Белорус А.О., Комлев А.А. // Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2014613394 11.02.2014