

## АНОТАЦІЯ

*Булавінець Т.О.* Фотодинамічні властивості наноструктур в умовах плазмонного резонансу для біомедичних застосувань. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 153 «Мікро- та наносистемна техніка». – Національний університет «Львівська політехніка» МОН України, Львів, 2020.

Дисертацію присвячено вивченню та розширенню уявлення про принципи взаємодії електромагнітного випромінювання з вибраними металевими та метал-напівпровідниковими наноструктурами в умовах плазмонного резонансу, методів їх синтезу та дослідження фотодинамічних властивостей.

В дисертації розв'язано важливе наукове завдання синтезу і вивчення фотодинамічних властивостей вибраних металевих та метал-напівпровідникових наноструктур (Ag, Ag/TiO<sub>2</sub>:S,C) для біомедичних застосувань. Запропоновано застосування принципів взаємодії оптичного випромінювання із плазмонними наноструктурами для ефективного практичного використання у елементах і пристроях мікро- та наносистемної техніки, зокрема у сенсоричі та мікроактуаторах.

Перший розділ роботи містить літературний огляд за темою дисертації щодо взаємодії оптичного випромінювання з металевими, напівпровідниковими та метал-напівпровідниковими наноструктурами. Проведено аналіз сучасного стану методів керування оптичними параметрами наночастинок благородних металів шляхом контролю їх розмірів, форми, структури та параметрів оточуючого середовища. Розглянуто принципи взаємодії оптичного випромінювання з напівпровідниковими та метал-напівпровідниковими нанофотокаталізаторами та шляхи їх сенсibiliзації до видимого діапазону. Наведено загальні уявлення про природу локалізованого поверхневого плазмонного резонансу металевих наноструктур та окреслено можливості його практичного використання у пристроях та технологіях мікро- та наносистемної техніки.

Другий розділ дисертації присвячено теоретичному дослідженню взаємодії електромагнітного випромінювання з вибраними металевими та метал-напівпровідниковими наноструктурами різної просторової конфігурації в умовах плазмонного резонансу. Моделювання оптичних параметрів плазмонних наноструктур проведено методами дипольної еквівалентності, дискретної дипольної апроксимації та теорією ефективного середовища Бругемана. Встановлено вплив геометричних розмірів, форми, структури, матеріалу та параметрів оточуючого середовища на положення і амплітуду піків поглинання та розсіювання плазмонних наночастинок, наноструктур ядро-оболонка та нанокомпозитів. Показано, що оптичний відгук наноструктур на основі Ag є найбільш чутливим до змін морфології та навколишнього середовища. Результати моделювання показують, що зміна параметрів наноструктур типу ядро  $\text{TiO}_2$  - оболонка Ag дозволяє ефективно керувати їх оптичним відгуком та зміщувати плазмонні піки поглинання від видимого до ближнього інфрачервоного діапазону спектру. Обґрунтовано можливість налаштування оптичного відгуку плазмонних наноструктур у потрібну робочу область довжин хвиль, що є особливо важливою задачею для їх ефективного практичного використання у біомедицині.

Третій розділ містить результати дослідження впливу оптичного випромінювання на геометричні та оптичні параметри металевих та метал-напівпровідникових наноструктур. Удосконалено спосіб одержання біосумісного розчину колоїдного срібла шляхом відновлення іонів срібла лазерним випромінюванням видимого діапазону (445 нм) при кімнатній температурі, що дозволяє підвищити чистоту колоїду, а також спростити та здешевити технологічні умови його одержання. Розглянуто можливі механізми формування наноструктур срібла різної просторової конфігурації під впливом оптичного випромінювання та проведено оптимізацію умов синтезу. Розроблено та виготовлено оригінальний пристрій для модифікації просторових і оптичних параметрів плазмонних наноструктур під впливом оптичного випромінювання. Показано, що випромінювання видимого діапазону може ефективно використовуватися як для синтезу наночастинок срібла, так і для модифікації їх просторових та оптичних

параметрів. Здійснено синтез метал-напівпровідникових наноструктур фотостимульованим відновленням наносрібла безпосередньо на поверхні наночастинок діоксиду титану та діоксиду титану, легованого вуглецем та сіркою. Отримані результати показують, що наносистеми Ag/TiO<sub>2</sub>:C,S характеризуються широким діапазоном поглинання електромагнітного випромінювання видимого спектру.

У четвертому розділі розглянуто можливості та перспективи застосування металевих та метал-напівпровідникових наносистем у окремих галузях біомедицини. Проведено вивчення фототермічних, бактерицидних та фунгіцидних властивостей наноструктур срібла різної морфології. Встановлено вплив геометричної форми та концентрації наноструктур срібла на ефективність генерації тепла під дією лазерного випромінювання видимого та ближнього ІЧ діапазону. Встановлено, що трикутні нанопризми Ag характеризуються найвищою ефективністю нагріву в умовах плазмонного резонансу як у водній дисперсії, так і в біологічних об'єктах. Проведено дослідження ефективності нагрівання наноструктур срібла в макроканалі зуба людини з метою альтернативної фізичної дезінфекції. Показано, що підбором часу експонування та концентрації наночастинок можна досягти оптимальної температури, достатньої для ефективного та безпечного для людини знищення мікроорганізмів та продуктів їх життєдіяльності у корневих каналах зуба на противагу існуючим хімічним методам. Визначено бактерицидну та фунгіцидну дію модифікованих світлом наноструктур срібла на прикладі колоній бактерій *Escherichia coli* та *Staphylococcus aureus*, а також грибової інфекції *Candida albicans*. Показано, що морфологія наночастинок срібла впливає на їх фунгіцидні та бактерицидні властивості. Визначено вплив генерації тепла наноструктурами на популяцію бактерій *Staphylococcus aureus* під час їх експонування лазерним випромінюванням з довжиною хвилі 445 або 880 нм. Окрім цього, досліджено фотокаталітичну дію наносистем Ag/TiO<sub>2</sub> та Ag/TiO<sub>2</sub>:C,S у видимому діапазоні у порівнянні із промисловим нанофотокаталізатором P -25 TiO<sub>2</sub> під час процесу фотодеградації органічних сполук. Визначено, що модифікований сіркою та вуглецем діоксид

титану проявляє високу фотокаталітичну дію у видимому спектральному діапазоні та суттєво зменшує тривалість реакції, що є важливою характеристикою для широкого практичного застосування нанофотокаталізатора. Показано, що метал-напівпровідникові наносистеми можуть ефективно використовуватися в якості фотокаталізаторів в біомедицині, зокрема в сучасній стоматології, для гігієни та відбілювання зубної емалі під впливом випромінювання видимого діапазону на противагу згубному впливу ультрафіолету.

**Ключові слова:** наночастинки, плазмонний резонанс, нанокompозит, наноструктури ядро-оболонка, наноструктуровані функціональні матеріали, фотостимульований синтез, лазерне випромінювання, оптичні властивості, TiO<sub>2</sub> легований вуглецем та сіркою, біомедицина, сенсори.

Список публікацій здобувача:

*Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:*

1. Yaremchuk I., Meskinis S., Bulavinets T., Vasiliauskas A., Andrulevicius M., Fitio V., Bobitski Ya., Tamulevicius S. (2019) Effect of Oxidation of Copper Nanoparticles on Absorption Spectra of DLC:Cu nanocomposites. *Diamond & Related Materials*, 99, 107538. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2019.107538>.

2. Булавінець Т. О., Яремчук І. Я., Бартків Л. В., Бобицький Я. В. (2019) Вплив умов синтезу на формування срібних наноструктур під дією електромагнітного випромінювання. *Мікросистеми, електроніка та акустика*, 24(3), 6-12. <https://doi.org/10.20535/2523-4455.2019.24.3.174564>.

3. Bulavinets T., Varyshchuk V., Yaremchuk I., Bobitski Y. (2018) Design and Synthesis of Silver Nanoparticles with Different Shapes Under the Influence of Photon Flows. *Nanooptics, Nanophotonics, Nanostructures, and Their Applications*, 210, 231-241. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-91083-3\\_16](https://doi.org/10.1007/978-3-319-91083-3_16).

4. Yaremchuk I. Ya., Fitio V. M., Bulavinets T. O., Bobitski Y. V. (2018) Optical properties of nanocomposite materials based on plasmon nanoparticles. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, 21(2), 195-199. <https://doi.org/10.15407/spqeo21.02.195>.

5. Булавінець Т. О., Яремчук І. Я., Бобицький Я. В. (2018) Спектральні характеристики наноструктур типу ядро-оболонка в умовах плазмонного резонансу. *Вісник Національного університету «Львівська політехніка». Серія «Радіоелектроніка та телекомунікації»*, 909, 62–69. <http://science.lpnu.ua/srt/all-volumes-and-issues>.

6. Булавінець Т., Яремчук І., Бобицький Я. (2017) Синтез та фотодинамічні властивості колоїдних розчинів срібла. *Вісник Національного університету «Львівська політехніка». Серія «Радіоелектроніка та телекомунікації»*, 885, 136-140. <http://science.lpnu.ua/srt/all-volumes-and-issues>.

7. Bulavinets T., Yaremchuk I., Bobitski Ya. (2016) Modeling Optical Characteristics of Multilayer Nanoparticles of Different Sizes for Applications in

Biomedicine. *Nanophysics, Nanophotonics, Surface Studies, and Applications*, 183, 101-115. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-30737-4\\_9](https://doi.org/10.1007/978-3-319-30737-4_9).

*Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:*

8. Т. О. Булавинець, Я. В. Бобицький, І. Я. Яремчук (2019) Спосіб одержання розчину колоїдного срібла, *Патент України на корисну модель № 131184*. <https://base.uipv.org/searchINV/search.php?action=viewdetails&IdClaim=254464>

*Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:*

9. Bulavinets T., Yaremchuk I., Barylyak A., Bobitski Ya. (2020, April) Photocatalytic Properties of Metal-Semiconductor Nanosystems. *40th International Conference In Electronics And Nanotechnology (ELNANO)* (pp. 442-445). IEEE.

10. Bulavinets T., Yaremchuk I., Kus-Lisłkiewicz M., Lesyuk R., Bobitski Ya. (2019, April) Formation of Silver Nanostructures in Different Surrounding Media via Photoreduction. *39th International Conference on IEEE In Electronics And Nanotechnology (ELNANO)* (pp. 309-312). IEEE.

11. Bulavinets T., Yaremchuk I., Fitio V., Bobitski Ya. (2019, July) Spectral Characteristics of the Titanium Dioxide-Silver Nanoshells Under Localized Surface Plasmon Resonance. *2nd Ukraine Conference on Electrical and Computer Engineering (UKRCON)* (pp.762-765) IEEE.

12. Malynych S., Moroz I., Bobitski Ya., Bulavinets T., Cebulski J. (2019, September) Tunable color filter based on optomechanical plasmonic device. *8th International Conference on Advanced Optoelectronics and Lasers (CAOL-2019)* (pp.375-378) IEEE.

13. Varyshchuk V., Bulavinets T., Yaremchuk I., Bobitski Y. (2018, February) The Shape Effect on the Optical Properties of Metallic Nanoparticles. *14th International Conference "Advanced Trends in Radioelectronics, Telecommunications and Computer Engineering" (TCSET)* (pp. 458-461) IEEE.

14. Bulavinets T., Varyshchuk V., Malynych S., Lesyuk R., Bobitski Ya., Barylyak A. (2018, September) Formation of Silver Colloids by Photostimulated Reduction. *8th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2018)* (02PN11(1-4)) IEEE.

15. Bulavinets T., Yaremchuk I., Bobitski Ya. (2017, February) Spectral Properties of TiO<sub>2</sub>-Ag Nanoshells with Different Shapes for Biomedical Applications. *14th International Conference The Experience of Designing and Application of CAD Systems in Microelectronics (CADSM)* (pp. 441-444). IEEE.

16. Bulavinets T.O., Yaremchuk I.Y., Kotsko A.Y., Bobitski Y.V. (2016, September). Modeling absorption and scattering cross sections of the multilayer nanoshells in the near infrared spectrum region. *13th International Conference on Laser and Fiber-Optical Networks Modeling (LFNM)* (pp. 35-37). IEEE.

17. Bobitski Ya., Yaremchuk I., Bulavinets T. (2019, June) Spectral characteristics of laser-irradiated micro and nanostructures on the base of nanoshells under plasmon resonance condition. *7th International Conference "Radiation in Various Fields of Research" (RAD 2019)* (p.48). Herceg Novi, Montenegro.

18. Булавинець Т. О., Яремчук І. Я., Кусь-Ліскевич М., Бобицький Я. В. (2019, Червень) Формування срібних наноструктур у водному екстракті дріжджів

фотостимульованим методом та їх характеристикація. *III Міжнародна наукова конференція «Актуальні проблеми фундаментальних наук» (АПФН-2019)* (с. 24-25). Луцьк, Україна.

19. Яремчук І. Я., Булавінець Т. О., Бобицький Я. В. (2019, Червень) Вплив окиснення наночастинок міді на спектри поглинання нанокompatитів на їх основі. *III Міжнародна наукова конференція «Актуальні проблеми фундаментальних наук» (АПФН-2019)* (с. 160). Луцьк, Україна.

20. Bulavinets T. (2019, July) Photoreduction of silver nanostructures with different shapes and their characterization. *Exciting nanostructures: Characterizing advanced confined systems* (p.49). Bad Honnef, Germany.

21. Bulavinets T., Yaremchuk I., Bobitski Y. (2019, August) Photocatalytic Activity of  $TiO_2$  and  $TiO_2:C,S$  Nanopowders Under Visible Light. *7th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" (NANO)* (p.658). Lviv, Ukraine.

22. Yaremchuk I., Bulavinets T., Fitio V., Bobitski Ya. (2019, August) Core-shell nanostructures under localized plasmon resonance conditions. *7th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" (NANO)* (p.169). Lviv, Ukraine.

23. Булавінець Т. О., Яремчук І. Я., Дністрян І. В., Бобицький Я. В. (2018, Червень) Отримання колоїдів наночастинок срібла фотостимульованим методом та їх характеристикація. *IX Міжнародна наукова конференція «Релаксаційні, нелінійні, акустооптичні процеси і матеріали» (РНАОПМ)* (с. 49). Луцьк, Україна.

24. Яремчук І. Я., Булавінець Т. О., Фітьо В. М., Бобицький Я. В. (2018, Червень) Діелектричні властивості нанокompatитних матеріалів на основі плазмонних наночастинок. *IX Міжнародна наукова конференція «Релаксаційні, нелінійні, акустооптичні процеси і матеріали» (РНАОПМ)* (с.113). Луцьк, Україна.

25. Yaremchuk I., Bulavinets T., Fitio V., Bobitski Ya. (2018, August) Dielectric properties of nanocomposite materials based on plasmon nanoparticles. *20-th International Conference-School "Advanced Materials and Technologies" (AMT)* (p.117). Lithuania, Palanga.

26. Yaremchuk I., Bulavinets T., Fitio V., Bobitski Y. (2018, August) Absorption and Scattering Cross-Sections of the Spheroid Plasmon Nanoparticles. *Xth International Scientific and Practical Conference Electronics and Information Technologies (ELIT-2018)* (pp. B-27 – B-30). Lviv, Ukraine.

27. Булавінець Т. О., Яремчук І. Я., Гримак В. А., Бобицький Я. В. (2018, Жовтень) Моделювання оптичних властивостей гібридних напівпровідникових наноструктур. *VIII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (УНКФН-8-2018)* (с. 247-248). Ужгород, Україна.

28. Bulavinets T., Bobitski Ya., Yaremchuk I., Todorovich Ye. (2017, August) Synthesis and photodynamic properties of silver nanoparticles. *5th International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO 2017)* (p.153). Chernivtsi, Ukraine.

29. Bulavinets T., Todorovich Ye. (2017, August) Photostimulated Synthesis of Biocompatible Colloidal Silver Nanoparticles. *9th Ukrainian-Polish Scientific and Practical Conference "Electronics and Information Technologies" (ELIT-2017)* (pp.28–31). Lviv, Ukraine.