

Фототермическая конверсия и лазерно-индуцированные трансформации в сплавных кремний-германиевых наночастицах

С. О. Гурбатов^{†*}, А. В. Шевлягин[†], А. Ю. Жижченко[†], Е. Б. Модин[×], А. А. Кучмижак[†], С. И. Кудряшов^{°1)}

[†]Институт автоматики и процессов управления Дальневосточного отделения РАН, 690041 Владивосток, Россия

^{*}Дальневосточный федеральный университет, 690041 Владивосток, Россия

[×]CIC NanoGUNE BRTA, Avda Tolosa 76, 20018 Donostia-San Sebastian, Spain

[°]Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 23 апреля 2024 г.

После переработки 8 мая 2024 г.

Принята к публикации 14 мая 2024 г.

Сплавные наночастицы $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ контролируемого состава были получены методом наносекундной лазерной абляции в изопропанол-кремний-германиевых мишенях. Синтезированный продукт демонстрирует поликристаллическую структуру и одномодальное распределение по размеру с преимущественным содержанием частиц микронного диаметра, а также сохраняет стехиометрию состава использованных для синтеза мишеней. Нано-термометрия с использованием регистрации и анализа сигнала комбинационного рассеяния света от единичных сплавных наночастиц размером около 200 нм демонстрирует трехкратно увеличенную (в сравнении с наночастицами чистого кремния) эффективность нагрева наноматериала с составом $\text{Si}_{0.45}\text{Ge}_{0.55}$ лазерным излучением с длиной волны 785 нм, попадающей в первое “окно прозрачности” биологических тканей. Стимулированные непрерывным инфракрасным излучением диффузия атомов кремния к поверхности (при нагреве на 650 K) и их оксидирование приводит к постепенной трансформации сплавных наночастиц в германиевые кластеры, инкапсулированные в SiO_x матрицу.

DOI: 10.31857/S1234567824120036, EDN: IACONZ

1. Наночастицы, демонстрирующие резонансный характер взаимодействия с падающим на них оптическим излучением, активно используются в задачах создания передовых сенсорных и оптоэлектронных устройств [1, 2], катализаторов химических реакций [3], а также в различных диагностических и терапевтических приложениях персонализированной медицины, являющейся общемировым трендом в лечении социально-значимых заболеваний [4]. К таким перспективным подходам, в частности, можно отнести гипертермию опухолевых тканей, при которой внедренные в них наночастицы подвергаются воздействию инфракрасным (ИК) лазерным излучением, попадающим в так называемые “окна прозрачности” биологических тканей (например, NIR-I: 0.65–0.95 мкм или NIR-II: 1–1.4 мкм). Поглощенное наночастицами излучение конвертируется в тепло, осуществляя локальное термическое воздействие на окружающие опухолевые ткани, приводя к их разрушению [5]. Таким образом, получение биосовместимых наноматериалов, обеспечивающих эффективное

фототермическое преобразование на указанных длинах волн лазерного воздействия, является крайне важной прикладной задачей для дальнейшего развития методов фотогипертермии опухолей.

Кремниевые (Si) наночастицы в последнее время активно рассматриваются в качестве перспективной замены дорогостоящим и зачастую токсичным наночастицам из благородных металлов в передовых задачах биовизуализации и гипертермии онкологических заболеваний [6–9]. К высокопроизводительным методам получения таких наночастиц можно отнести разнообразные протоколы химического синтеза, характерными чертами которого является возможность формирования монодисперсных наноматериалов заданного размера и с идеальной кристаллической структурой [10]. Вместе с тем использование ряда зачастую токсичных химических прекурсоров в процессе синтеза наноматериалов ставит вопросы об их биосовместимости при использовании на живых объектах, требуя отработки дополнительных нетриivialных протоколов очистки продукта. Альтернативным способом получения наночастиц кремния является активно развивающийся в последнее десяти-

¹⁾e-mail: alex.iacp.dvo@mail.ru; sikudr@lebedev.ru

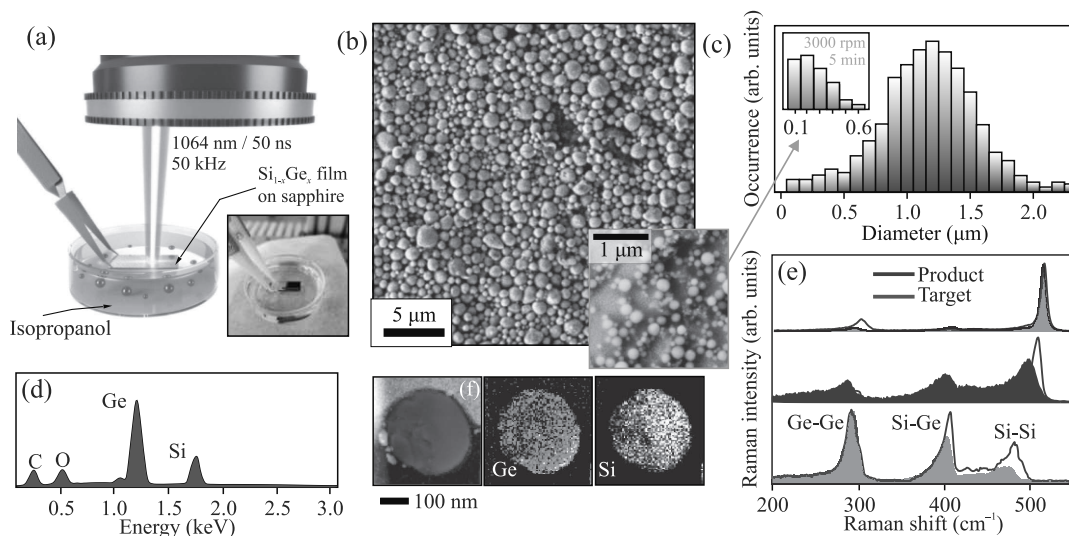


Рис. 1. (Цветной онлайн) (a) – Схематическое изображение процесса получения наночастиц $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ при абляции пленок сплава на сапфировой подложке. На вставке приведено оптическое изображение мишени после лазерной абляции. (b) – СЭМ-снимок полученных наночастиц $\text{Si}_{0.45}\text{Ge}_{0.55}$, а также (c) – их распределение по размерам. На вставке рисунков (b), (c) приведены СЭМ-снимок и распределение наночастиц по размерам в продукте, полученном после центрифугирования исходной суспензии при скорости вращения 3000 об/мин (845 g). (d) – Репрезентативный ЭДРС-спектр мишени $\text{Si}_{0.45}\text{Ge}_{0.55}$. (e) – Спектры КРС для кремний-германиевых мишеней с различной стехиометрией и получаемых из них методом лазерной абляции в изопропанолe сплавных частиц. (f) – ПЭМ-снимок, а также результаты картирования распределения германия и кремния в единичной наночастице $\text{Si}_{0.45}\text{Ge}_{0.55}$ диаметром около 300 нм

ление метод лазерной абляции в жидкости, продемонстрировавший свою эффективность в задачах получения химически чистых наноматериалов, пригодных для ряда практических приложений тераностики, включая биовизуализацию и терапию опухолей [11–13]. Вместе с тем в спектральных диапазонах, соответствующих “окнам прозрачности” биотканей, нанокристаллический кремний демонстрирует довольно слабое оптическое поглощение, вследствие чего, эффективность фототермической конверсии лазерного излучения наночастицами Si оказывается относительно невысокой. Для решения данной задачи были предложены протоколы лазерной абляции в жидкости, позволяющие получать легированные халькогенами кремниевые наночастицы [14], а также гибридные металл-кремниевые наноструктуры [15–20]. Следует отметить, что в обоих случаях, как правило, требуется использование дополнительных химических прекурсоров в процессе лазерного синтеза, что может негативным образом сказаться на биосовместимости и токсичности получаемых материалов. Резонансная термализация наночастиц Si может быть достигнута при согласовании длины волны накачки (λ_{pump}) и характерного диаметра (D) наночастицы, обеспечивающего возбуждение размерных резонансов Ми [21], однако для указанных длин волн лазерного излучения в “окнах прозрачности” биотка-

ней требуемый размер наночастиц составляет более 200 нм (например, для основного дипольного магнитного резонанса Ми $D = 210$ нм при $\lambda_{\text{pump}} = 785$ нм [22]). Вместе с тем с ростом размера наночастиц ухудшается эффективность преодоления ими гистогематических барьеров, затрудняя попадание наноматериала в опухолевые клетки [5]. В сравнении с кремнием, в указанных спектральных диапазонах германий характеризуется существенно большей величиной мнимой части диэлектрической проницаемости, отвечающей за эффективность поглощения лазерного излучения (и тем самым, эффективность фототермической конверсии), а также более высокими значениями действительной части, потенциально обеспечивая возможность создания Ми-резонансных наночастиц меньшего размера [23]. Однако в настоящее время отсутствуют работы по синтезу сплавных кремний-германиевых наночастиц методом лазерной абляции в жидкости, а также исследованию эффективности их фототермической конверсии.

В данной работе с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) проводится сравнительная оценка эффективности фотоиндуцированной термализации лазерным излучением ($\lambda_{\text{pump}} = 785$ нм) единичных кремниевых и сплавных ($\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$) наночастиц, полученных методом лазерной абляции в изопропанолe. Систематические ис-

следования подтвердили перспективность использования кремний-германиевых наночастиц для задач гипертермии, а также позволили выявить нетривиальные структурные и фазовые трансформации, индуцированные в таких сплавных наночастицах под действием ИК лазерного облучения.

2. Формирование наночастиц $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ осуществлялось методом жидкофазной лазерной абляции поликристаллических кремний-германиевых пленок-мишеней толщиной 2.5–3 мкм, нанесенных на сапфировые подложки методом термического со-осаждения в вакуумной камере с базовым давлением 10^{-6} Торр при постоянной температуре 500 °С. Стехиометрия пленок регулировалась соотношением скоростей атомарных потоков кремния и германия, которые были откалиброваны при помощи кварцевого измерителя толщины. Абляция изготовленных мишеней производилась в химически чистом изопропанолe (ХЧ, 99 %) с использованием излучения волоконного ИК-лазера (длина волны – 1064 нм, длительность в импульсе – 50 нс, частота следования импульсов – 50 кГц) со средней мощностью в 168 мВт, фокусирующейся на поверхность мишени в пятно с латеральным размером около 20 мкм. Гальванометрический сканнер использовался для развертки лазерного пучка по участку поверхности мишени (размером $3 \times 15 \text{ мм}^2$) со скоростью около 10 мм/с при латеральном смещении между соседними линиями сканирования в 20 мкм (рис. 1а). Данные параметры обеспечивали абляцию поверхности пленки без повреждения сапфировой подложки.

Морфологические, фазовые и структурные свойства полученных наночастиц исследовались методом сканирующей (СЭМ; Carl Zeiss, Ultra 55+) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ; Titan 60-300, Thermo Fisher) с использованием энерго-дисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) для оценки химического состава (X-мап, Oxford Instruments). Микро-спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) использовалась для анализа корреляции между структурно-фазовыми свойствами мишеней и полученных из них наночастиц, а также для оценки эффективности лазерно-индуцированного нагрева наночастиц (Integra Spectra II, NT-MDT). Спектроскопия КРС осуществлялась с использованием циркулярно-поляризованного излучения лазеров накачки с длинами волн 473 и 785 нм, фокусирующегося объективом с числовой апертурой $\text{NA} = 0.9$. Мощность падающего излучения накачки КРС контролировалась при помощи калиброванного фотоприемника,

анализ спектров осуществлялся с использованием решеточного спектрометра (Shamrock 303i, Andor Technologies) с охлаждаемой ПЗС-камерой (i-Dus, Andor Technologies).

3. СЭМ-изображение на рис. 1b иллюстрирует типичную морфологию продукта, полученного при абляции $\text{Si}_{0.45}\text{Ge}_{0.55}$ мишеней в изопропанолe. Как видно, сгенерированные при абляции мишени наночастицы имеют близкую к сферической форму, а также довольно широкий разброс по размеру в диапазоне 0.1–2.0 мкм (рис. 1b, c). Репрезентативный ЭДРС-спектр мишени $\text{Si}_{0.45}\text{Ge}_{0.55}$ приведен на рис. 1d. Сравнение КРС-спектров мишени и полученных из нее нанопорошков, нанесенных из суспензий на стеклянные подложки, приведено на рис. 1e для трех выбранных типов мишеней с низким ($\text{Si}_{0.85}\text{Ge}_{0.15}$), средним ($\text{Si}_{0.65}\text{Ge}_{0.35}$) и относительно высоким ($\text{Si}_{0.3}\text{Ge}_{0.7}$) содержанием германия. Представленные КРС-спектры содержат 3 основных пика рассеяния, связанных с фоновыми колебаниями кремниевой (Si-Si; $\approx 480 \text{ см}^{-1}$), кремний-германиевой (Si-Ge; $\approx 400 \text{ см}^{-1}$) и германиевой (Ge-Ge; $\approx 280 \text{ см}^{-1}$) кристаллических подрешеток, а также низкоинтенсивные пики (~ 420 и $\sim 450 \text{ см}^{-1}$), обусловленные локальными колебательными модами Si-Si, вызванными флуктуациями количества атомов Ge вблизи атомов Si [24]. Для мишени с большим содержанием германия, основные пики демонстрируют смещение в область меньших частот, что находится в соответствии с теоретическими и экспериментальными оценками [25, 26], однако точное определение количества германия в сплаве исключительно по данным КРС спектроскопии требует учета наличия аморфных включений, среднего размера нано-кристаллитов, а также остаточных напряжений в кристаллической решетке. В связи с этим содержание германия в мишенях оценивалось по данным ЭДРС, в то время как КРС спектроскопия использовалась для сравнения химического и фазового состава мишени и полученного продукта, как правило, демонстрирующих существенную корреляцию. Сужение пиков КРС для наночастиц с высоким содержанием германия может свидетельствовать об их более высокой кристалличности (в сравнении с мишенью), являющейся следствием индуцированных лазером процессов плавления и рекристаллизации материала на суб-микросекундных временных интервалах. Абляция мишени также может приводить к некоторому перераспределению составляющих частицу элементов в процессе формирования и рекристаллизации, что объясняет разницу в КРС спектрах

мишени и продукта. Данный вывод отчасти подтверждается результатами более детального анализа распределения кремния и германия внутри одной репрезентативной наночастицы размером ≈ 450 нм методом картирования сигнала ЭДРС с высоким разрешением, реализованным в ПЭМ (рис. 1f). Так, на полученной карте можно идентифицировать локальные области вблизи поверхности наночастицы с незначительным увеличением концентрации германия. Вместе с тем приведенные наблюдения могут носить несистемный характер, который нельзя обобщить на продукт в целом, вследствие невозможности проведения систематических измерений для большей выборки единичных наночастиц, в то время как ключевым выводом проведенного ЭДРС-анализа с высоким разрешением является сохранение исходной стехиометрии состава мишени в получаемых из нее методом лазерной абляции наночастиц.

Описанный способ создания сплавных $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ наночастиц контролируемого состава с использованием недорогого волоконного лазерного источника позволяет получить готовую суспензию наноматериала с одномодальным распределением по размерам, однако максимум этого распределения приходится на размерный диапазон около 1 мкм. Вместе с тем, полупроводниковые наночастицы с размером 0.1–0.3 мкм представляют больший практический интерес, вследствие возможности возбуждения в таких наночастицах размерных резонансов Ми в видимой и ближней ИК области спектра. Кроме того, ввиду меньшего размера, такие наночастицы способны легче преодолевать гистогематические барьеры, что обеспечивает возможность их адресной доставки к опухолевым тканям для последующего проведения фототерапии [27]. Систематические исследования показали, что центрифугирование изготовленной суспензии наночастиц при скорости вращения 3000 об/мин (845 г) в течение 5 мин позволяет эффективно отделить осадок, содержащий микроразмерные частицы, от супернатанта, демонстрирующего аналогичное одномодальное распределение со средним размером около 200 нм (вставка на рис. 1b, c). Данные наночастицы были использованы для всех дальнейших экспериментов.

4. В данной работе была проведена сравнительная оценка эффективности нагрева лазерным излучением с длиной волны 785 нм, находящейся в центре “окна прозрачности” биологических тканей XNIR-I, единичных кремниевых и кремний-германиевых наночастиц состава $\text{Si}_{0.45}\text{Ge}_{0.55}$ с характерным размером 200 ± 30 нм. Суспензии кремниевых наночастиц

для сравнительных экспериментов изготавливались методом лазерной абляции мишеней монокристаллического кремния в изопропанол. Затем полученные суспензии наночастиц наносились на покрытые пленкой золота стеклянные подложки, а распределение и размер наночастиц оценивались с использованием СЭМ. Концентрация наночастиц в суспензиях подбиралась таким образом, чтобы обеспечить формирование осадка в виде единичных наночастиц на подложке, подвергающихся облучению сфокусированным лазерным излучением варьирующей интенсивности (рис. 2a). Индуцированный лазером нагрев наночастиц приводил к сдвигу полос КРС на величину $\Delta\Omega(T)$, по которой можно оценить локальную температуру T в соответствии с выражением [28]:

$$\Delta\Omega_{\text{Si-Si}}(T) = A \left(1 + \frac{2}{\exp\left(\frac{\hbar\Omega_0}{2kT}\right) - 1} \right) + B \left(1 + \frac{3}{\exp\left(\frac{\hbar\Omega_0}{3kT}\right) - 1} + \frac{3}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\Omega_0}{3kT}\right) - 1\right)^2} \right), \quad (1)$$

где $\Omega_0 = 528 \text{ см}^{-1}$, $A = -2.96 \text{ см}^{-1}$, $B = -0.174 \text{ см}^{-1}$, $\hbar = 1.05 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$, $k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$. Вместе с тем для сплавных наночастиц с относительно высоким содержанием германия, теоретические оценки имеют ограниченную точность, вследствие чего калибровка зависимости $\Delta\Omega(\Delta T)$ предварительно осуществлялась при нагреве исходной кремний-германиевой мишени, а также подложки с нанесенными наночастицами в ячейке, продуваемой аргоном, с калиброванным термоэлектрическим элементом и измерением КРС спектров при низкой интенсивности лазерной накачки $\approx 0.3 \text{ мВт/мкм}^2$, не вызывающей существенного нагрева наночастиц, который можно было бы зарегистрировать по смещению полос КРС. Описанные эксперименты показали, что, во-первых, зависимость $\Delta\Omega(\Delta T)$ для полосы КРС Si-Si имеет практически одинаковый наклон как для мишени, так и для сплавных наночастиц, полученных из нее методом лазерной абляции (за исключением точки отсчета, которая определяется концентрацией германия), во-вторых, для исследованных $\text{Si}_{0.45}\text{Ge}_{0.55}$ наночастиц измеренная зависимость $\Delta\Omega(\Delta T)$ хорошо согласуется с оценками, проведенными в соответствии с выражением (1) для диапазона температур $\Delta T = 0\text{--}600 \text{ К}$, что соответствует величине смещения пика КРС Si-Si в диапазоне $0\text{--}12 \text{ см}^{-1}$. Репрезентативная серия спектров КРС единичной наночастицы $\text{Si}_{0.45}\text{Ge}_{0.55}$ диаметром $\approx 220 \pm 20 \text{ нм}$ при ее накачке лазерным излучением с увеличивающейся в диапазоне $0.39\text{--}3.3 \text{ мВт/мкм}^2$

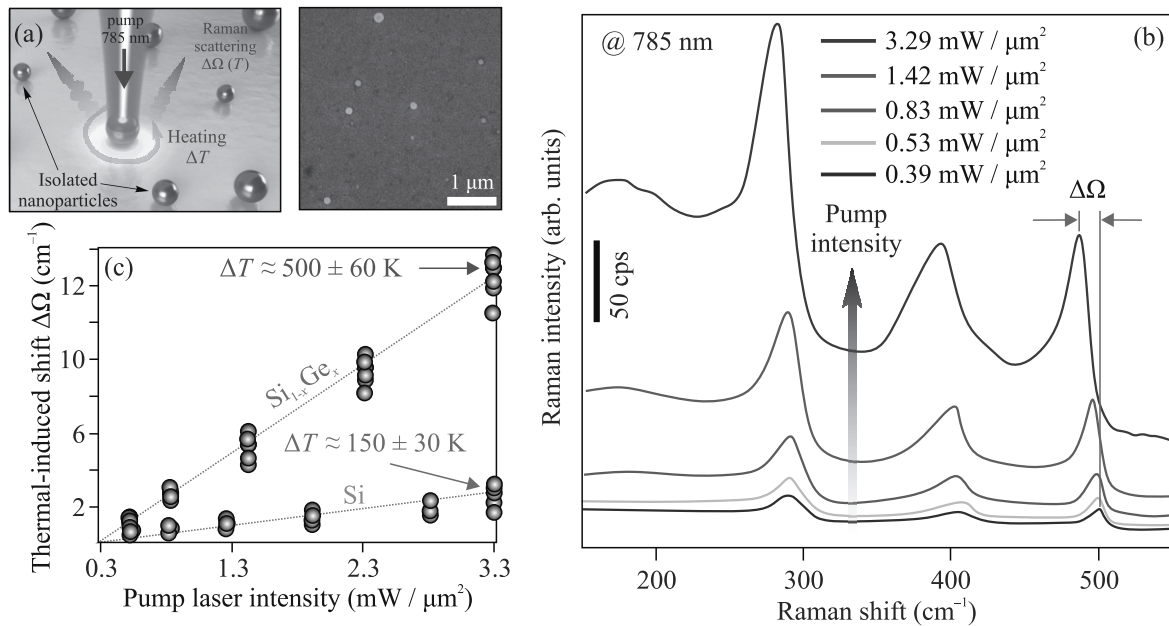


Рис. 2. (Цветной онлайн) (а) – Схематическое изображение процесса измерения эффективности нагрева единичных кремний-германиевых наночастиц лазерным излучением с длиной волны 785 нм по величине смещения полосы КРС Si-Si $\Delta\Omega$, а также СЭМ-снимок, показывающий типичный вид образца для измерений, с нанесенными наночастицами. (б) – Серия спектров КРС единичной наночастицы $\text{Si}_{0.45}\text{Ge}_{0.55}$, полученная при ее накачке лазерным излучением с увеличивающейся плотностью мощности от 0.39 до 3.3 мВт/мкм². (с) – Смещение пика КРС (Si-Si) единичных Si и $\text{Si}_{0.45}\text{Ge}_{0.55}$ наночастиц с размерами в диапазоне 200 ± 30 нм от интенсивности накачки лазерным излучением с длиной 785 нм

мощностью приведена на рис. 2б, демонстрируя описанное выше смещение всех основных полос КРС в сторону меньших частот. Усредненная по множественным измерениям сравнительная зависимость $\Delta\Omega$ от плотности мощности лазерной накачки КРС, полученная для $\text{Si}_{0.45}\text{Ge}_{0.55}$ и Si наночастиц приведена на рис. 2с. Анализ приведенных данных и пересчет соответствующих термоиндуцированных смещений полос КРС позволяет оценить эффективность нагрева сплавных наночастиц, достигающих $\Delta T \approx 500 \pm 60$ К при максимальной плотности мощности в 3.3 мВт/мкм², что практически в 3 раза превышает величину нагрева чистых кремниевых наночастиц аналогичного размера ($\Delta T \approx 150 \pm 30$ К).

5. При индуцированном ИК лазерным воздействием нагреве единичных кремний-германиевых наночастиц выше $\Delta T > 650$ К наблюдается их необратимая структурная и фазовая трансформация, проявляющаяся на спектрах КРС в виде практически полного исчезновения пиков Si-Ge и Si-Si, а также смещения в сторону больших частот и сужением полуширины пика Ge-Ge. Указанная структурная трансформация наблюдается систематически для сплавных наночастиц, независимо от их начальной стехиометрии. Для более детального изучения

динамики данного эффекта наночастицы подвергались непрерывному облучению излучением с длиной волны 785 нм, обеспечивающим их контролируемый по сигналу КРС нагрев до 820 К. В это же время, низкоинтенсивное лазерное излучение с длиной волны 473 нм использовалось для периодической регистрации динамического изменения КРС спектра наночастицы, обеспечивая за счет небольшой глубины проникновения излучения в вещество возможность отслеживать приповерхностные структурные и фазовые трансформации.

Полученные описанным образом спектры КРС единичной наночастицы $\text{Si}_{0.45}\text{Ge}_{0.55}$ позволяют определить природу происходящих трансформаций, спустя различные временные интервалы после начала ее нагрева 785-нм излучением по изменению отношения относительной интенсивности пиков КРС Si-Si и Ge-Ge (рис. 3а). Данная величина как функция времени нагрева наночастицы приведена на рис. 3б, демонстрируя немонотонный характер. Так, на начальной стадии, длящейся порядка 5 мин, наблюдается обогащение кремнием приповерхностной области наночастицы, которое затем сменяется монотонным уменьшением интенсивности пика КРС Si-Si, вплоть до практически полного его исчезновения из

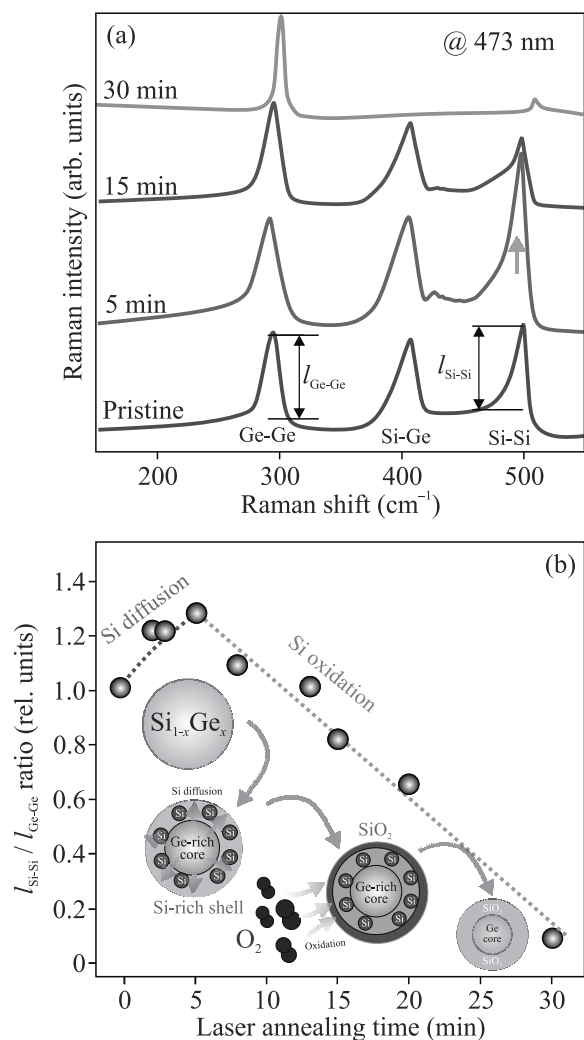


Рис. 3. (Цветной онлайн) (a) – Серия спектров КРС единичной наночастицы $\text{Si}_{0.45}\text{Ge}_{0.55}$, зарегистрированная по рассеянию лазерного излучения с длиной волны 473 нм, спустя различное время сначала ее отжига под воздействием непрерывного излучения с длиной волны 785 нм. (b) – Отношение интенсивностей пиков КРС Si-Si и Ge-Ge как функция времени лазерного отжига единичной наночастицы $\text{Si}_{0.45}\text{Ge}_{0.55}$ при ≈ 820 K

соответствующего спектра наночастицы при нагреве в течение 30 мин. Возникающая терминальная трансформация свидетельствует о разрушении сплавной структуры наночастицы, проявляясь в спектре КРС в виде интенсивной полосы $\sim 300 \text{ см}^{-1}$, соответствующей по положению и полуширине монокристаллическому германию, а также малоинтенсивной полосы $\sim 510 \text{ см}^{-1}$, предположительно, соответствующей кремнию, находящемуся в поликристаллическом и/или деформированном состоянии.

Анализ полученных результатов позволяет предложить следующую феноменологическую модель,

объясняющую наблюдаемые структурные и фазовые изменения сплавных кремний-германиевых наночастиц при их непрерывном нагреве ИК лазерным излучением. На начальном этапе лазерного нагрева происходит преимущественная диффузия атомов кремния на поверхность наночастицы (рис. 3а, б), которая выражается в увеличении интенсивности пика КРС для колебаний Si-Si. Спустя некоторое время, определяемое соотношением между диаметром наночастицы и диффузионной длиной для атомов кремния при данной температуре, на поверхности наночастицы запускается процесс преимущественного окисления кремния, приводящий к уменьшению интенсивности соответствующего пика КРС. В результате диффузии и окисления кремния, с одной стороны, происходит изменение стехиометрии в сплаве кремний-германий в сторону уменьшения содержания кремния, а с другой стороны – образование у наночастицы оксидной оболочки. Конечной стадией является формирование наночастицы со структурой оболочка-ядро, которая представляет собой нанокристаллическую фракцию германия, инкапсулированную в оболочку из оксида кремния. Следует отметить, что описанная феноменологическая картина согласуется с экспериментальными результатами, полученными при стимулированном ультрафиолетовым излучением термическом окислении тонких пленок сплава кремний-германий [29], а также с термодинамическими расчетами, указывающими, что в широком диапазоне концентрации германия в сплаве именно кремний окисляется в первую очередь [30].

6. В заключение, в данной работе продемонстрирована возможность одностадийного синтеза сплавных кремний-германиевых частиц контролируемого состава методом наносекундной лазерной абляции соответствующих мишеней в изопропанол. Показано, что синтезированный продукт повторяет стехиометрию исходных кремний-мишеней, а метод центрифугирования суспензий позволяет выделить фракцию продукта со средним диаметром около 200 нм. Анализ данных КРС показал, что сплавные наночастицы демонстрируют в 3 раза большую, чем у аналогичных по размеру чистых кремниевых частиц, эффективность нагрева под воздействием непрерывного лазерного излучения с длиной волны 785 нм, находящейся в центре “окна прозрачности” биологических тканей NIR-I. Важной особенностью синтезированных частиц является их фазовая и структурная трансформация под воздействием индуцированного ИК излучением нагрева, заключающаяся в изменении стехиометрии наночастицы в сторону уменьшения содержания кремния и образовании на терми-

нальной стадии нагрева наночастицы со структурой оболочка-ядро, которая представляет собой нанокристаллическую фракцию германия, инкапсулированную в оболочку из оксида кремния. Данное явление определяется конкуренцией между процессами диффузии и термического окисления кремния, зависящих от температуры термализации наночастицы, и имеет два важных с практической точки зрения аспекта. Во-первых, для сплавных кремний-германиевых наночастиц возможна трансформация их структуры и химического состава под воздействием лазерного излучения, что является важным для создания перестраиваемых элементов фотоники. Во-вторых, поскольку известно, что как сплав кремний-германия, так и его продукты распада в биологических жидкостях и тканях не оказывают существенно токсикологического эффекта [31], то обнаруженное в данной работе инкапсулирование материала наночастиц в оксидную матрицу в процессе нагрева потенциально повышает их биосовместимость. Таким образом, синтезированный в данной работе продукт демонстрирует высокий потенциал для развития методов фотогипертермии опухолей, а также создания передовых устройств фотоники.

Финансирование работы. Работа финансировалась за счет гранта Российского научного фонда (проект # 21-79-10304).

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. M. Segev-Bar and H. Haick, *ACS Nano* **7**(10), 8366 (2013).
2. J. A. Schuller, E. S. Barnard, W. Cai, Y. C. Jun, J. S. White, and M. L. Brongersma, *Nature Mater.* **9**(3), 193 (2010).
3. D. Astruc, *Chem. Rev.* **120**(2), 461 (2020).
4. J. Xie, S. Lee, and X. Chen, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **62**(11), 1064 (2010).
5. D. K. Chatterjee, P. Diagaradjane, and S. Krishnan, *Therapeutic Delivery* **2**(8), 1001 (2011).
6. A. V. Kabashin, A. Singh, M. T. Swihart, I. N. Zvestovskaya, and P. N. Prasad, *ACS Nano* **13**(9), 9841 (2019).
7. S. V. Zaboltnov, A. V. Skobelkina, E. A. Sergeeva, D. A. Kurakina, A. V. Khilov, F. V. Kashaev, T. P. Kaminskaya, D. E. Presnov, P. D. Agrba, D. V. Shuleiko, P. K. Kashkarov, L. A. Golovan, and M. Y. Kirillin, *Sensors* **20**, 4874 (2020).
8. M. Sandzhieva, D. Khmelevskaia, D. Tatarinov, L. Logunov, K. Samusev, A. Kuchmizhak, and S. V. Makarov, *Nanomaterials* **12**(21), 3916 (2022).
9. A. Y. Kharin, V. V. Lysenko, A. Rogov, Y. V. Ryabchikov, A. Geloan, I. Tishchenko, O. Marty, P. G. Sennikov, R. A. Kornev, I. N. Zvestovskaya, A. V. Kabashin, and V. Y. Timoshenko, *Adv. Opt. Mater.* **7**, 1801728 (2019).
10. A. A. Rempel, O. V. Ovchinnikov, I. A. Weinstein, S. V. Rempel, Yu. V. Kuznetsova, A. V. Naumov, M. S. Smirnov, I. Yu. Eremchev, A. S. Vokhmintsev, and S. S. Savchenko, *Russ. Chem. Rev.* **93**(4), RCR5114 (2024).
11. A. A. Bubnov, A. V. Syui, A. A. Popov, G. V. Tikhonovskii, N. S. Pokryshkin, and V. Yu. Timoshenko, *Physics of Atomic Nuclei* **86**(12), 2743 (2023).
12. V. Y. Nesterov, O. I. Sokolovskaya, L. A. Golovan, D. V. Shuleiko, A. V. Kolchin, D. E. Presnov, P. K. Kashkarov, A. V. Khilov, D. A. Kurakina, M. Yu. Kirillin, E. A. Sergeeva, and S. V. Zaboltnov, *Quantum Electron.* **52**(2), 160 (2022).
13. N. S. Pokryshkin, I. D. Kuchumov, V. G. Yakunin, and V. Y. Timoshenko, *Bull. Lebedev Phys. Inst.* **50**(Suppl 10), S1163 (2023).
14. A. A. Nastulyavichus, I. N. Saraeva, A. A. Rudenko, R. A. Khmel'nitskii, A. L. Shakhmin, D. A. Kirilenko, and S. I. Kudryashov, *Part. Part. Syst. Charact.* **37**(5), 2000010 (2020).
15. S. O. Gurbatov, V. Puzikov, A. Cherepakhin, E. Mitsai, N. Tarasenko, A. Shevlyagin, A. Sergeev, S. A. Kulinich, and A. A. Kuchmizhak, *Optics & Laser Technology* **147**, 107666 (2022).
16. S. O. Gurbatov, V. Puzikov, D. Storozhenko, E. Modin, E. Mitsai, A. Cherepakhin, A. Shevlyagin, A. V. Gerasimenko, S. A. Kulinich, and A. A. Kuchmizhak, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **15**(2), 3336 (2023).
17. S. Gurbatov, V. Puzikov, E. Modin, A. Shevlyagin, A. Gerasimenko, E. Mitsai, S. A. Kulinich, and A. A. Kuchmizhak, *Materials* **15**, 8091 (2022).
18. E. N. Gerasimova, E. Uvarov, V. V. Yaroshenko, O. Epifanovskaya, A. Shakirova, L. S. Logunov, O. Vlasova, A. Parodi, A. A. Zamyatnin, A. S. Timin, S. V. Makarov, and M. V. Zyuzin, *ACS Appl. Nano Mater.* **6**, 18848 (2023).
19. S. O. Gurbatov, A. Y. Zhizhchenko, V. Y. Nesterov, E. B. Modin, S. V. Zaboltnov, and A. A. Kuchmizhak, *ACS Applied Nano Materials* **7**(9), 10779 (2024).
20. A. Al-Kattan, G. Tselikov, K. Metwally, A. A. Popov, S. Mensah, and A. V. Kabashin, *Nanomaterials* **11**, 592 (2021).
21. A. I. Kuznetsov, A. E. Miroshnichenko, M. L. Brongersma, Y. S. Kivshar, and B. Luk'yanchuk, *Science* **354**(6314), aag2472 (2016).
22. P. A. Dmitriev, D. G. Baranov, V. A. Milichko, S. V. Makarov, I. S. Mukhin, A. K. Samusev, A. E. Krasnok, P. A. Belov, and Y. S. Kivshar, *Nanoscale* **8**, 9721 (2016).

23. E. Mitsai, M. Naffouti, T. David, M. Abbarchi, L. Hassayoun, D. Storozhenko, A. Mironenko, S. Brat-skaya, S. Juodkazis, S. Makarov, A. Kuchmizhak, *Nanoscale* **11**(24), 11634 (2019).
24. D. Rouchon, M. Mermoux, F. Bertin, and J. M. Hart-mann, *J. Cryst. Growth* **392**, 66 (2014).
25. H. Burke and I. Herman, *Phys. Rev. B* **48**, 15016 (1993).
26. M. I. Alonso and K. Winer, *Phys. Rev. B* **39**, 10056 (1989).
27. J. Xu, M. Song, Z. Fang, L. Zheng, X. Huang, and K. Liu, *J. Control. Release* **353**, 699 (2023).
28. M. Balkanski, R. Wallis, and E. Haro, *Phys. Rev. B* **28**, 1928 (1983).
29. V. Craciun, A. H. Reader, D. E. Vandenhoudt, S. P. Best, R. S. Hutton, A. Andrei, and I. W. Boyd, *Thin Solid Films* **255**(1–2), 290 (1995).
30. D. C. Paine, C. Caragianis, and A. F. Schwartzman, *J. Appl. Phys.* **70**(9), 5076 (1991).
31. S. K. Kang, G. Park, K. Kim, S. W. Hwang, H. Y. Cheng, J. H. Shin, S. J. Chung, M. Kim, L. Yin, J. C. Lee, K. M. Lee, and J. A. Rogers, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**(17), 9297 (2015).