

Магнитный резонанс в наночастицах гадолиния вблизи температуры Кюри

© В.И. Петин¹, В.В. Дрёмов²

¹ Институт проблем химической физики РАН,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

² Институт физики твердого тела,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия
e-mail: vip_38@mail.ru

(Поступило в Редакцию 26 июня 2017 г.)

Исследовано влияние температуры в области $275 < T < 320$ К на ЭПР и намагниченность m ансамблей сферических наночастиц Gd диаметром от 89 и до 18 nm. У наночастиц $d = 18$ nm была ГЦК структура и отсутствовал магнитный переход. При $T > T_C$ все наночастицы были парамагнитными и независимо от их размера и структуры, их g -факторы соответствовали $g = 1.98 \pm 0.02$. При $T = T_C$ у частиц от 28 и до 89 nm происходили магнитный и ориентационный переходы и при $T < T_C$ их $m(H)$ имели вид функции Ланжевена, а линии ФМР уширялись и сдвигались в направлении $H = 0$. Линии ФМР ансамблей частиц Gd при перемагничивании проявляли гистерезисное поведение, не связанное с коэрцитивностью частиц. Зависимости ширины $\Delta H(T)$ линий ФМР наночастиц Gd изменялись пропорционально $|T - T_C|$.

DOI: 10.21883/JTF.2018.04.45721.2392

Введение

Согласно сложившимся на сегодняшний день представлениям, магнетизм гадолиния ниже температуры Кюри T_C и сильный парамагнетизм выше T_C обусловлены $4f$ -электронами. Прямое взаимодействие между этими электронами даже соседних ионов маловероятно, так как расстояние между ними почти на порядок больше радиуса $4f$ -оболочки. Поэтому предполагается, что обменное взаимодействие $4f$ -электронов разных ионов гадолиния осуществляется косвенно через поляризацию электронов проводимости. На основе такой модели о характере электронного взаимодействия в редкоземельных металлах (РЗМ) была построена теория РККИ (Рудермана–Киттеля–Касуйи–Иосиды) [1].

Принимая эту теорию магнетизма для Gd в качестве основной и допуская, что его можно рассматривать как обычный коллинеарный ферромагнетик, у которого $4f$ -электроны спрятаны в глубине иона, были разработаны теории ЭПР в гадолинии, предсказывающие величину g -фактора и особый характер изменения сигнала ЭПР в Gd вблизи T_C [2–4].

Первые температурные исследования ЭПР в Gd были проведены вблизи T_C практически одновременно на частотах 9 GHz [5] и 32 GHz [6]. В этих экспериментах использовались монокристаллы Gd размером в несколько nm, в том числе подвергнутые деформации [6]. Но результаты этих работ оказались разными, даже противоречивыми. Так, в [5] зависимость ширины линии $\Delta H(T)$ имела максимум вблизи T_C , а в работе [6] у аналогичного монокристалла подобная особенность в зависимости $H(T)$ отсутствовала. Ниже T_C в работе [6] ΔH просто плавно увеличивалась, без каких-либо особенностей.

Известно, что благодаря скин-слою δ (у гадолиния $\delta \sim 10^{-5}$ m на частоте 10 GHz) имеет место неоднородное распределение высокочастотного поля по объему проводящего образца. Если его размер больше δ , то спектр ЭПР заметно искажается из-за диффузии электронов проводимости в неоднородном высокочастотном поле скин-слоя. Для установления истинной ширины линии ЭПР металлических макрокристаллов приходится использовать корректирующие формулы Дайсона (см. например, [7]). Они позволяют учитывать изменение комплексной магнитной проницаемости μ^* при магнитном переходе. Но в области T_C проницаемость μ^* и намагниченность Gd изменяются скачком, поэтому из-за магнитного перехода аналогичная метаморфоза происходит и со скин-слоем. Все это вносит неопределенность как в коррекцию формы линии ЭПР по Дайсону, так и в размагничивающий фактор макроскопических образцов Gd.

Сравнительно недавно опубликована работа [8], в которой образец гадолиния для ЭПР исследований был получен в ультрадисперсном состоянии путем последовательного механохимического воздействия вначале на смесь частиц Gd размером $\sim 300 \mu\text{m}$ и SiO₂ размером $44 \mu\text{m}$, а затем на смесь этих частиц с полистиролом. По мнению авторов [8], им удалось из гадолиния произвести магнитные кластеры, состоящие из нанокристаллов размером 30 nm. Полученная в этой работе зависимость $\Delta H(T)$ имела характер, подобный тому, какой ранее был обнаружен в работе [6], т.е. происходило плавное увеличение $\Delta H(T)$ при переходе T_C , и характер этой зависимости не изменялся при дальнейшем понижении температуры.

В настоящей работе была поставлена цель: исследовать особенности перехода в ферромагнитное состо-

яние сферических наночастиц Gd методом ЭПР при одновременной регистрации намагниченности образцов с размером частиц от 89 до 18 nm. Ранее [9] при исследовании структуры и T_C наночастиц Gd обнаружено, что если их размер равен или превышает 28 nm, большая часть частиц сохраняют ГПУ структуру и проявляют ниже T_C ферромагнитные свойства. В то же время у наночастиц размером 18 nm происходил ГПУ \rightarrow ГЦК структурный переход и соответственно у них исчезал магнитный переход [9], т.е. частицы сохраняли ниже T_C свои парамагнитные свойства. Кроме того, ранее [10] обнаружено, что при переходе T_C наночастицы Gd с ГПУ структурой приобретают анизотропию типа „легкая плоскость“, которая совпадает с базисной $x-y$ -плоскостью Gd [11].

Таким образом, вместо одноосной магнитной анизотропии с константой $K_1 > 0$, характерной для макрокристалла Gd, у наночастиц изменяется знак первой константы ($K_1 < 0$) и таким образом они сразу ниже T_C приобретают тот тип анизотропии, который у макрокристалла Gd проявляется только ниже 240 К.

Естественно, возник определенный интерес к исследованию возможного влияния такого типа анизотропии как на намагниченность ансамбля наночастиц Gd, так и на спектр ФМР в них при переходе наночастиц в ферромагнитное состояние. Для этого была разработана специальная методика синхронной регистрации намагниченности ансамбля наночастиц Gd и ФМР спектров в них.

В настоящей работе исследовали ансамбли наночастиц Gd, размер которых во много раз меньше скин-слоя δ , и поэтому влиянием неоднородности СВЧ поля в наночастицах можно было пренебречь.

Нельзя не отметить, что наночастицы гадолиния представляют также определенный прагматический интерес. Возможности использования наночастиц гадолиния в технике [12] и особенно в медицине [13,14] стимулируют углубленное изучение их физического состояния, в частности, влияние размера наночастицы на T_C и на их магнетизм вблизи T_C . Большая величина магнитного момента атома Gd открывает возможности по созданию на его основе ряда эффективных контрастирующих агентов, в том числе для магниторезонансной томографии. Кроме того, аномально большое сечение захвата тепловых нейтронов ядром Gd стимулирует исследования по возможному использованию его в нейтронно-захватной терапии рака [15,16]. Этому должно способствовать и то, что наночастицы Gd являются уникальным ферромагнетиком, у которого переход в ферромагнитное состояние находится в области комнатных температур. И это открывает реальную перспективу для создания управляемых способов ввода в локальные области живого организма и вывода из них наночастиц Gd за счет всего лишь использования приемлемых градиентов магнитного поля и температуры.

1. Экспериментальная методика

В исследованиях были использованы образцы наночастиц Gd, размер которых изменялся от 89 до 18 nm. Частицы были получены конденсацией паров Gd в потоке высокочистого гелия способом Гена–Миллера [17]. Основную сущность этого способа демонстрирует рис. 1, где изображена принципиальная схема основной части установки для получения наночастиц Gd (рис. 1, *a*), а на фотографии (рис 1, *b*) представлен ее высокотемпературный узел в процессе производства наночастиц Gd.

Вначале методом электромагнитной левитации в кварцевой трубке 1 подвешивалась навеска гадолиния 2 массой 4–5 g, которая после плавления приобретала форму капли, близкой к сферической. В течение всего процесса испарения гадолиния капля непрерывно питалась проволокой гадолиния 3 с помощью бесконтактной магнитной системы 4. Левитация и испарение жидкой капли Gd обеспечивались электромагнитным полем, создаваемым несимметричным индуктором 5, энергия к которому поступала от высокочастотного генератора. Отличительной особенностью используемого в работе способа было то, что пары гадолиния из высокотемпературной зоны выносились в более холодную область конденсации потоком высокочистого гелия. Газовый поток производился испарением жидкого гелия в транспортном гелиевом сосуде 10 и по безразъемной кварцевой трубке 9 направлялся непосредственно к испаряемой капле гадолиния. Такой метод формирования потока из высокочистого гелия позволил свести до минимума по-

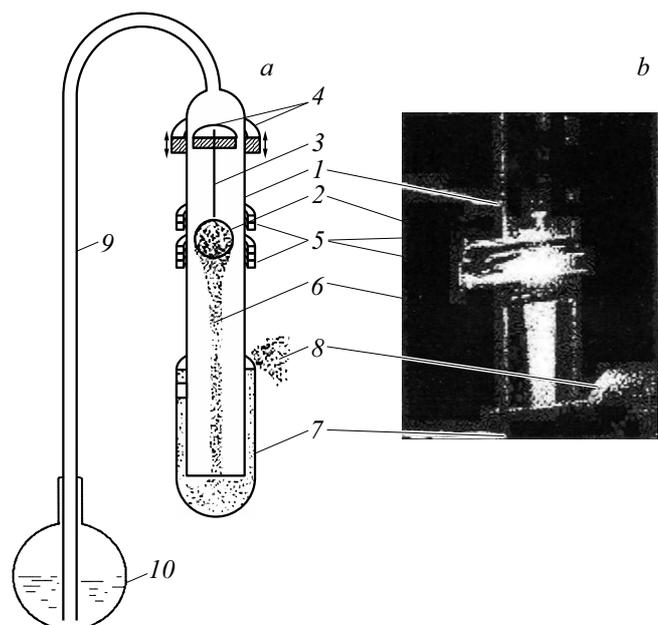


Рис. 1. Схематичное изображение устройства для получения наночастиц Gd по технологии Гена–Миллера (*a*) и фотография ее высокотемпературной части (*b*) в процессе получения наночастиц. Цифровое обозначение ее узлов пояснено в тексте работы.

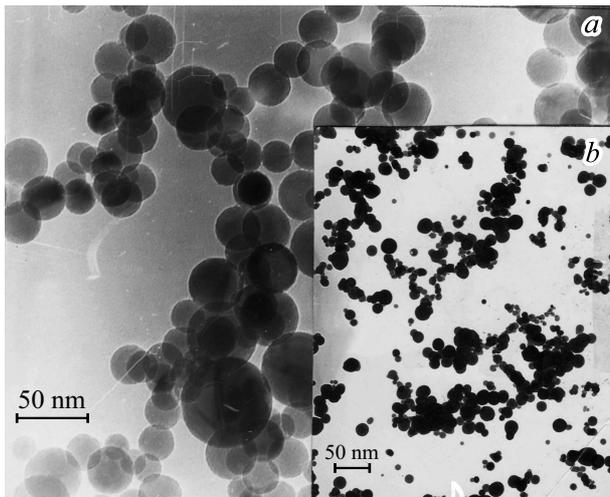


Рис. 2. Электронномикроскопические фотографии наночастиц Gd со среднеобъемным размером $d = 64$ nm (a) и $d = 18$ nm (b).

явление в нем примеси таких химически активных газов, как O_2 , H_2 , H_2O , N_2 , которые в принципе способны повлиять на химический состав и физическое состояние наночастиц Gd.

Конденсация паров металлов в потоке инертных газов открыла возможность получать наночастицы правильной сферической формы. Из приведенных для примера фотографий наночастиц Gd размером 64 nm (рис. 2, a) и 18 nm (рис. 2, b) видно, что все частицы действительно имеют сферическую форму.

На размер наночастиц по технологии Гена–Миллера можно влиять путем изменения трех взаимно связанных факторов: скоростью испарения металла, скоростью потока инертного газа и изменением его состава.

Разброс по размеру сферических по форме наночастиц гадолиния, как и других металлов и сплавов, получаемых способом Гена–Миллера, был сравнительно узким [9]. Их гистограммы по своему характеру подобны распределениям случайных величин с левосторонним ограничением, математическое представление которых ближе всего соответствует трехпараметрическому гамма-распределению с функцией плотности вероятности [18].

Основные физические свойства, такие как намагниченность и интенсивность спектров ЭПР и ФМР, которые исследуются в настоящей работе, зависят от сложения в эти свойства объемного вклада каждой индивидуальной частицы в образце. Такой образец в принципе теперь может характеризоваться среднеобъемным размером наночастиц в нем. Он экспериментально устанавливался путем усреднения реальных размеров 500–600 наночастиц на фотоснимках, полученных с помощью электронного микроскопа, используя формулу:

$$\langle d_v \rangle = \left\{ \frac{\sum n_i \cdot d_i^3}{\sum n_i} \right\}^{1/3}, \quad (1)$$

где n_i — количество частиц диаметром d_i . Суммирование осуществляется по всем частицам на фотоснимке.

В работе всюду вместо термина „среднеобъемный размер наночастиц“ для краткости используется упрощенный термин „размер наночастиц“, при этом всегда подразумевая среднеобъемный диаметр наночастиц $\langle d_v \rangle$.

Понятно, что для построения функции распределения наночастиц по размеру и последующего определения их среднеобъемного размера необходимо провести анализ фотографий с большим числом наночастиц. Это осуществлялось следующим образом. В какой-то момент часть потока б, несущего наночастицы (рис. 1), перед введением их в парафин кратковременно перекрывалась электронно-микроскопической сеткой с нанесенной на ней тонкой углеродной пленкой. Затем полученный на пленке осадок частиц в защитной среде переносился в электронный микроскоп, где осуществлялось фотографирование соответствующих участков пленки с удобно расположенными наночастицами.

С целью предотвращения контакта наночастиц с воздухом они сразу после конденсации паров Gd с помощью потока гелия вводились в обезгаженный жидкий парафин. Для этого поток гелия, выносящий наночастицы из области конденсации паров гадолиния, пропускаться сквозь расплавленный парафин 7 (рис. 1). В результате заметная доля наночастиц Gd задерживалась в жидком парафине, а остальные попадали в „выхлоп“ 8, где часть из них сгорала при контакте с воздухом. Так как температура плавления парафина была близка $65^\circ C$, сформировавшиеся в потоке гелия наночастицы Gd естественно находились в парамагнитном состоянии, и магнитостатическое взаимодействие между ними было сравнительно малым. После охлаждения и отверждения парафина в нем формировалась устойчивая взвесь наночастиц Gd. В твердом парафине они могли длительное время храниться без видимых следов окисления.

Более детально способ получения наночастиц Gd, используемых в настоящей работе, а также влияние их размера и примеси кислорода на их структуру, а также на высокочастотную магнитную проницаемость и анизотропию описаны в [9,10]. Образцы для исследования магнитных свойств и магнитного резонанса представляли собой взвесь наночастицах Gd в твердом парафине, из которой формовали пластины размером $4 \times 4 \times 0.5$ mm и располагали в герметичных тонкопленочных контейнерах из пищевого полиэтилена.

Для изучения магнетизма наночастиц близ T_C была разработана, как отмечалось выше, специальная методика синхронной, т.е. одновременной регистрации перехода одного и того же ансамбля частиц Gd в магнитно-упорядоченное состояние как по изменению его намагниченности, так и по поглощенной в нем СВЧ энергии в условиях магнитного резонанса. Для этого был модернизирован вибрационный магнитометр (ВНВ-30 фирмы Riken Denshi) с целью совмещения его с устройством регистрации ЭПР на частоте 9.26 GHz. Объединяющим элементом новой установки стал СВЧ

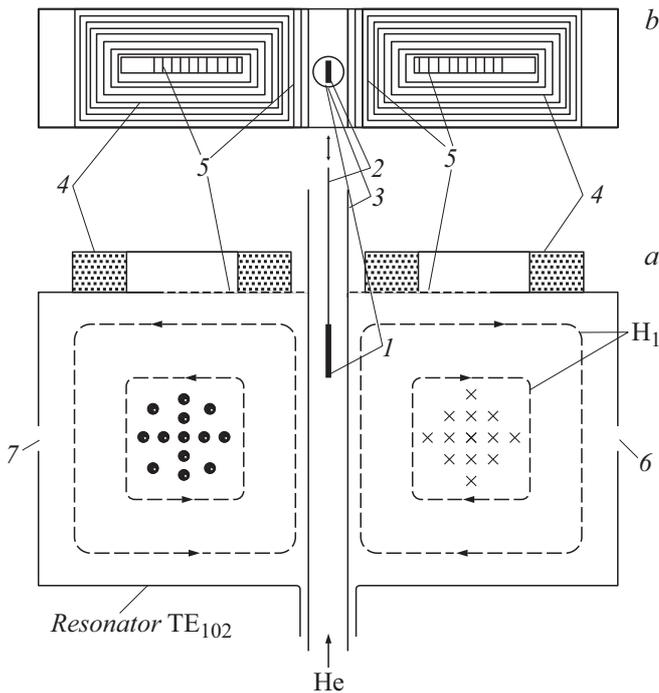


Рис. 3. Схематичное изображение СВЧ резонатора (тип колебаний TE_{102}), объединенного с измерительными катушками датчика магнитометра: *a* — разрез резонатора, *b* — вид резонатора сверху. Цифровое обозначение пояснено в тексте.

резонатор с укрепленными на нем двумя плоскими измерительными катушками вибрационного магнитометра (рис. 3). Резонатор с типом колебаний TE_{102} изготовили из отрезка прямоугольного волновода сечением $23 \times 10 \text{ mm}^2$. Он жестко крепился в центре между полюсами электромагнита магнитометра. Направление переменного СВЧ поля H_1 резонатора было перпендикулярно по отношению к магнитному полю электромагнита. Измерительные катушки 4 вибрационного магнитометра имели по $2.5 \cdot 10^3$ витков и приклеивались к верхней узкой части резонатора таким образом, чтобы плоскость их витков была параллельна направлению внешнего магнитного поля. Образец 1 располагался в тонкостенном полиэтиленовом контейнере, который в свою очередь присоединялся к кварцевому стержню магнитометра 2. Другой конец стержня имел жесткую связь с механическим вибратором магнетометра. Образец крепился к кварцевому стержню таким образом, чтобы минимизировать его размагничивающее поле, т. е. его большая плоскость была параллельна как постоянному полю H , так и переменному H_1 резонатора. СВЧ колебания в резонаторе возбуждались за счет мощности, поступающей от клистрона по волноводному тракту через щель *b* в торце резонатора, а через другую щель 7 осуществлялась его связь с детекторной секцией. Величину СВЧ мощности можно было регулировать с помощью аттенюатора в пределах 0.1–2 мВ. С целью улучшения сцепления рассеянного магнитного потока,

создаваемого вертикально вибрирующим образцом 1 с витками измерительных катушек 4 магнитометра, и уменьшения потерь из-за вихревых токов на узкой стенке резонатора, на которой располагались измерительные катушки магнитометра, прорезались поперечные щели 5 шириной 1 мм с шагом 2 мм. Наличие таких щелей в резонаторе на его добротность практически не отразилось. После полировки посеребренной внутренней поверхности резонатора и прорезания соответствующих отверстий на его поверхности добротность резонатора Q сохранялась на уровне 10^3 в ненагруженном состоянии. При помещении внутрь резонатора образца с наночастицами гадолиния его добротность падала в пределах 0.5–0.8% в зависимости от положения образца внутри резонатора.

Низкочастотная вибрация образца вдоль осевой линии резонатора вызывала амплитудную модуляцию H_1 -компоненты СВЧ поля резонатора и соответственно модуляцию его добротности. В конечном итоге это проявлялось в модуляции СВЧ мощности, пришедшей на детектор. Низкочастотный сигнал детектора в условиях автоматической подстройки частоты клистрона после узкополосного усиления регистрировался в виде зависимости поглощенной образцом высокочастотной мощности P от магнитного поля H . Вибрация магнитного момента образца в резонаторе одновременно создавала модуляцию магнитного потока в измерительных катушках 4. Низкочастотное напряжение, соответствующее частоте вибрации образца, после усиления и синхронного детектирования регистрировалось в виде зависимости магнитного момента образца m от магнитного поля H .

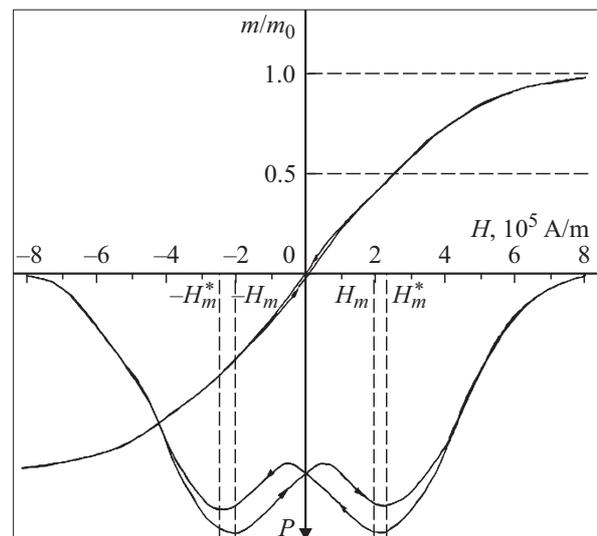


Рис. 4. Зависимости намагниченности m/m_0 от H и интенсивности P спектра ФМР в ансамбле наночастиц Gd от H . $T = 162 \text{ K}$; $d = 89 \text{ nm}$. H_m^* — магнитное поле, соответствующее максимуму P при прямом цикле намагничивания, начинающего от $|H_{\text{max}}|$ до 0, и $|H_{\text{max}}|$ — также поле максимума в цикле намагничивания образца, когда соответствующее изменение H проведено в отрицательную область H : от 0 до $-|H_{\text{max}}|$.

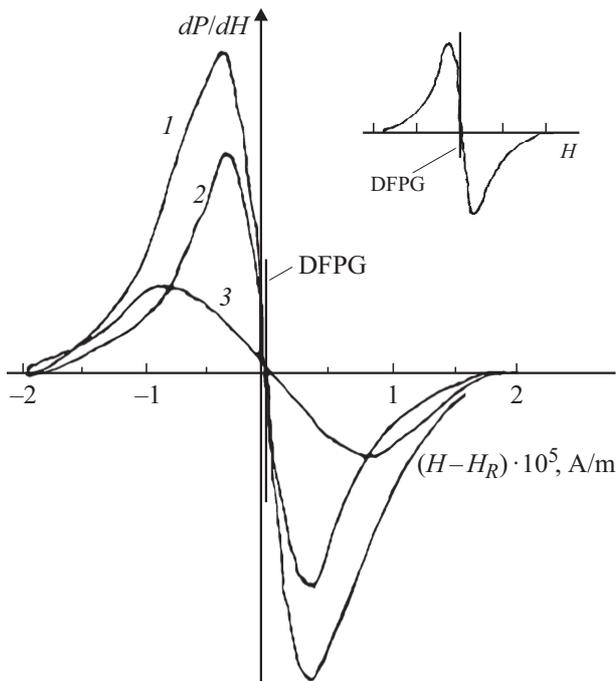


Рис. 5. Производные линий ЭПР в ансамблях наночастиц Gd размером: $d = 47$ (1), 28 (2), 18 nm (3), а на вставке для $d = 89$ nm. Спектры для $d = 18$ и $d = 89$ nm записаны одновременно с ЭПР в кристаллах DFGP.

Температура наночастиц определялась с помощью термпары, впрысванной непосредственно в объем образца. Регулировалась она изменением температуры потока паров гелия в двустенной стеклянной трубке 3 с вакуумной изоляцией (рис. 3). Температуру паров He в свою очередь можно было изменять в пределах 45–330 К путем нагрева с помощью двух нагревателей паров гелия, поступающих непосредственно из транспортных сосудов Дьюара. Обычно стабильность температуры образцов в процессе одного измерения длительностью ~ 200 с обеспечивалась с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$.

На рис. 4 в качестве примера приведены синхронно записанные при $T = 162$ К по описанной выше методике зависимость намагниченности $m(H)$ в относительных единицах и спектр ферромагнитного резонанса $P(H)$, полученные на одном и том же образце наночастиц Gd ($d = 89$ nm) при перемагничивании его в магнитном поле от $+8 \cdot 10^5$ до $-8 \cdot 10^5$ А/м и обратно до $+8 \cdot 10^5$ А/м.

2. Экспериментальные результаты

В работе [10] было показано, что под влиянием магнитного поля, когда его величина превышает 10^5 А/м, температурные зависимости намагниченности в области T_C как макроскопического образца, так и наночастиц Gd заметно размываются. С целью уменьшения влияния этого фактора на намагниченность и линию ЭПР необходимо сдвинуться в парамагнитную область

как можно дальше от T_C . Для этого образцы нагревались, но не более 50°C , так как при более высоких температурах образцы, состоящие из взвеси наночастиц Gd в парафине, иногда размягчались и начинали терять свою первоначальную форму.

Экспериментальные исследования ЭПР в наночастицах Gd диаметром 89, 64, 47, 28 и 18 nm показали, что в парамагнитном состоянии сигналы ЭПР всех исследованных наночастиц Gd при изменении их размера практически не отличались как по g -фактору, так и по своей форме. Однако при уменьшении размера наночастиц все-таки происходит заметное уменьшение интенсивности сигнала ЭПР и его уширение, главным образом в области ниспадающих участков кривых ЭПР. На рис. 5 в качестве для примера приведены линии магнитного резонанса в виде производной резонансных кривых dP/dH от разности $H - H_{\text{res}}$, для наночастиц Gd размером 47 (1), 28 (2) и 18 nm (3). Метка, соответствующая сигналу ЭПР от кристаллика ДФПГ (дифенил-пикрил-гидразил) с g -фактором, равном 2.004, регистрировалась одновременно с образцом наночастиц размером 18 nm, а на вставке он записывался одновременно со спектром ЭПР наночастиц размером 89 nm. Из сопоставления положения линии ЭПР образца ДФПГ относительно максимума линии ЭПР наночастиц Gd размером 18 nm, обладающих решеткой с ГЦК симметрией и не проявляющих ферромагнитные свойства ниже T_C , установлено, что g -фактор наночастиц Gd с кубической решеткой соответствует $g = 1.98 \pm 0.02$. Отметим, что спектр 3 сдвинут в сторону больших полей на 400 А/м специально, чтобы оттенить положение линии ДФПГ относительно пересечения спектром 3 оси магнитного поля.

В то же время, как видно из вставки на рис. 5 для наночастиц размером 89 nm, имеющих ГПУ структуру и ниже T_C переходящих в ферромагнитное состояние, g -фактор тоже имеет такое же значение: $g = 1.98 \pm 0.02$.

Таким образом, можно считать, что экспериментально установлено:

а) у наночастиц Gd с ГПУ структурой ($d \geq 28$ nm) и с ГЦК структурой ($d \leq 18$ nm) g -факторы практически совпадают с точностью до 1.0%;

б) эти значения g -факторов ($g = 1.98 \pm 0.02$) для наночастиц с различающимися симметриями кристаллических структур практически совпадают по величине с $g = 1.97 \pm 0.02$ для макрокристаллов гадолиния [5,19]. Установленные величины g -факторов для наночастиц Gd с различающимися симметриями кристаллических структур, его монокристаллов [5] и поликристаллических образцов [19] практически совпадают в пределах погрешности их определения с теоретическим значением $g = 2.00$ для $4f$ -электронов иона Gd^{+3} , находящегося в S -состоянии, и близки к экспериментальной величине $g = 1.991$ для этих ионов (см. в работе [1] табл. 1.5 и 1.10).

Все это подтверждает, что никакие химические связи и структурные переходы не оказывают существенного

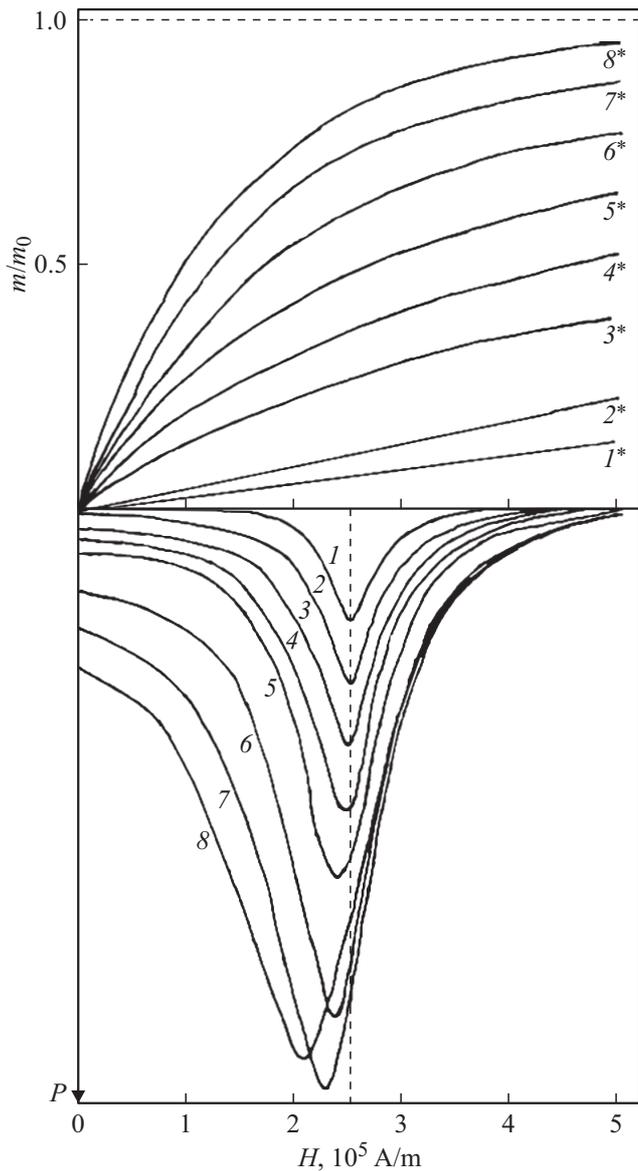


Рис. 6. Зависимости относительной намагниченности m/m_0 от H ($1^* - 8^*$) и магнитного резонанса $P(H)$ ($1 - 8$) ансамбля наночастиц Gd ($d = 64$ nm) при разных температурах, К: $1, 1^* - 318$; $2, 2^* - 314$; $3, 3^* - 306$; $4, 4^* - 294$; $5, 5^* - 290$; $6, 6^* - 286$; $7, 7^* - 280$; $8, 8^* - 276$.

влияния на состояние внутренних $4f$ -оболочек атомов гадолиния.

Пример изменения магнитного состояния наночастиц Gd ($d = 64$ nm), имеющих ГПУ структуру, демонстрирует рис. 6. На нем представлены полученные одновременной регистрацией намагниченности в относительных единицах $m(H)/m_0$ (m_0 — магнитный момент образца при $T = 276$ К и $H = 8 \cdot 10^5$ A/m) и спектры ЭПР ансамблей наночастиц $d = 64$ nm в виде интенсивности поглощения СВЧ энергии $P(H)$ на одном и том же образце при дискретном понижении его температуры от 320 до 276 К. Зависимости $m(H)$ и $P(H)$ приведены для

образца, содержащего $\sim 1\%$ наночастиц Gd. Магнитное поле H уменьшалось от $8 \cdot 10^5$ A/m до 0. Сразу отметим, что подобный характер имели также зависимости $m(H)$ и $P(H)$ для наночастиц Gd размером 89, 47 и 28 nm, у которых интенсивность соответствующих сигналов заметно падала с уменьшением их размера. Возможно, это связано с ростом доли парамагнитной ГЦК фазы в ансамблях наночастиц Gd и соответственно с падением доли ГПУ фазы при уменьшении размера наночастиц [9].

Хотя зависимости $m(H)/m_0$ и $P(H)$ были получены при уменьшении H после предварительного намагничивания образцов в поле $8 \cdot 10^5$ A/m, на рис. 6 участки спектров ФМР и намагниченностей $m(H)/m_0$, изменяющиеся в области H от $8 \cdot 10^5$ до $5 \cdot 10^5$ A/m, обрезаны как малоинформативные.

Что касается зависимостей m/m_0 , приведенных на рис. 6, отметим следующие их особенности:

а) при $T > T_C$, т. е. когда частицы находятся в парамагнитном состоянии, намагниченность m/m_0 практически линейно зависит от H , но когда T приближается к T_C , она начинает показывать отклонение от линейной зависимости (см. зависимость m/m_0 при $T = 306$ К);

б) при $T < T_C$ частицы становятся ферромагнитными, но их зависимости m/m_0 описываются формулой Ланжевена, что указывает на проявление суперпарамагнитного поведения наночастиц;

в) ансамбли ферромагнитных наночастиц Gd не проявляют никакой коэрцитивности вплоть до гелиевых температур [20]; в области T_C у них одновременно происходит магнитный и ориентационный переходы [10]; в результате ниже T_C одноосные наночастицы Gd ($K > 0$) приобретают анизотропию типа „легкая плоскость“ ($K < 0$), поэтому они всегда должны перемагничиваться без гистерезиса [21].

По спектрам ФМР переход наночастиц Gd в ферромагнитное состояние проявляется более четко. Он сопровождается, главным образом, сдвигом по H линии ФМР и искажением ее формы. Из приведенных на рис. 6 зависимостей $P(H)$ видно, что наряду с ростом интенсивности спектра ФМР при охлаждении образцов ниже T_C (т. е. когда ЭПР переходит в ФМР), максимум резонансного поглощения начинает сдвигаться в сторону малых магнитных полей. Кроме того, с понижением температуры растет ширина линии ФМР. При этом уширение происходит несимметрично, в основном за счет плавного сдвига в сторону меньших магнитных полей левого спадающего участка резонансной линии.

Влияние температуры на резонансное поле, которое экспериментально определялось по расположению H_m на оси H (H_m — магнитное поле, соответствующее максимуму линии ФМР), и на ширину линии ΔH приведены на рис. 7 при изменении T в области $265 < T < 320$ К для частиц $d = 64$ nm, а на вставке для $d = 28$ nm. Видно, что в парамагнитной области ΔH слабо растет при изменении T от 320 К до $T_C = 293$ К. Но при $T < T_C$ зависимости $\Delta H(T)$ для обоих размеров наночастиц изменяется по закону, близкому к линейному, который

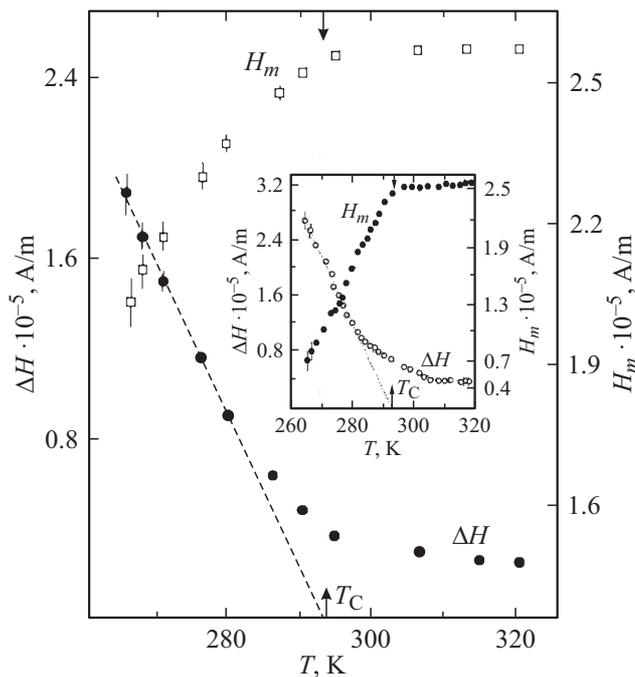


Рис. 7. Зависимости ширины ΔH и сдвига резонансного поля H_m спектра ФМР в ансамбле наночастиц Gd $d = 64$ nm от температуры вблизи T_C . На вставке: те же зависимости для ансамбля наночастиц $d = 28$ nm.

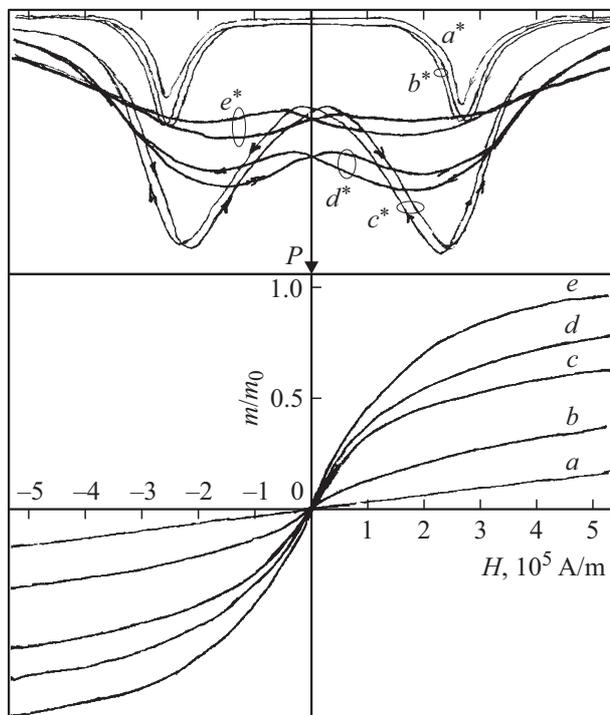


Рис. 8. Изменение намагниченности $m(H)$ и спектра ФМР ансамбля наночастиц гадолиния $d = 47$ nm при изменении магнитного поля от $+8 \cdot 10^5$ A/m до $-8 \cdot 10^5$ A/m и обратно до $+8 \cdot 10^5$ A/m при следующих температурах, К: $a - 317$, $b - 302$, $c - 286$, $d - 276$, $e - 268$.

пересекает ось температур рядом с T_C (см. рис. 7 и вставку).

Из зависимости $H_m(T)$, которая также представлена на рис. 7 и на его вставке, видно, что в области температур выше T_C максимум резонансной линии слабо зависит от температуры. Однако при $T < T_C$ обе зависимости $H_m(T)$ показывают явно выраженный спад.

Рассмотрим другую особенность ФМР в наночастицах Gd, которую впервые продемонстрировал рис. 4. Она связана с проявлением гистерезиса в спектрах ФМР, имеющих вид зависимостей $P(H)$. Гистерезис четко проявляется при регистрации поглощения СВЧ мощности в результате перемагничивания ансамблей наночастиц в поле от $8 \cdot 10^5$ до $-8 \cdot 10^5$ A/m и обратно. Влияние температуры на такой гистерезис демонстрируют также зависимости $P(H)$, приведенные на рис. 8 для пяти различных температур. Гистерезисы $P(H)$ обнаружены у всех исследованных размеров наночастиц Gd, находящихся в ферромагнитном состоянии. Например, на рис. 4 показаны гистерезисные зависимости $P(H)$ для наночастиц размером 89 nm ($T = 162$ K), а на рис. 8 приведены зависимости $P(H)$ для наночастиц размером 47 nm при дискретном изменении температуры от 320 (рис. 8, a) до 258 K (рис. 8, e).

Приведенные на рис. 4 и 8, синхронно записанных со спектрами ФМР зависимости намагниченности $m(H)$ при разных температурах никакого гистерезиса не показали.

Характерным является то, как видно из рис. 8, a , находящиеся в парамагнитном состоянии наночастицы Gd не имеют никакого гистерезиса как по полю H , так и по амплитуде линий ЭПР. Но как только их температура падает ниже T_C , то сразу начинают возникать хотя и слабые, но в то же время четко регистрируемые проявления гистерезиса (рис. 8, b). Вначале это проявляется, главным образом, в сдвиге резонансных линий ФМР прямого (убывающего по величине) магнитного поля H относительно обратного (увеличивающего по величине) поля H . При дальнейшем понижении температуры наночастиц Gd начинает изменяться сам характер гистерезиса. Во-первых, происходит уширение спектра ФМР настолько, что становится трудно его регистрировать ниже 250 K. Это видно из сравнения записи спектров ФМР наночастиц, обозначенных на рис. 8 как c, d и e . Во-вторых, максимумы линии ФМР, соответствующие координатам H_m и $-H_m^*$ на оси магнитного поля, тоже размывается сильно. В результате положение H_m и $-H_m^*$ на шкале H можно установить только с большой погрешностью.

3. Обсуждение результатов исследования

Выше экспериментально было установлено влияние температуры на спектр ФМР в наночастицах Gd, в частности, на ширину линии ΔH и резонансное поле

H_m при изменении T в области 320–265 К. Такие зависимости $\Delta H(T)$ и $H_m(T)$ приведены на рис. 7. Из них видно, что ΔH слабо растет при изменении T от 320 К до температур немного ниже T_C , но при дальнейшем падении температуры ($T < T_C$) зависимость $\Delta H(T)$ начинает изменяться как для частиц размером $d = 64$ nm, так и для $d = 28$ nm (вставка на рис. 7) по закону, близкому к линейному

$$\Delta H(T) \sim |T - T_C|.$$

Это качественно соответствует зависимости $\Delta H(T) \sim T/H_m$, теоретически установленной Гехтом [4] для наночастиц с анизотропией типа „легкая плоскость“, в предположении, что $H_m \cdot \mu > kT$ (μ — магнитный момент наночастицы, а $H_m \sim H_r$).

Из-за несимметричного уширения линии ФМР за счет сдвига ее левосторонней части в сторону меньших полей, появившегося у наночастиц Gd после перехода их в ферромагнитное состояние, возникли сложности в точном определении резонансного поля H_R . В то же время максимум резонансной линии H_m , который качественно отражает зависимость $H_r(T)$, удается четко выделять. Из приведенной на рис. 7 зависимости $H_m(T)$ видно, что в области температур выше T_C максимум резонансной линии H_m слабо зависит от T . Однако ниже T_C зависимость H_m от T демонстрирует явно выраженное падение, тоже близкое к линейному.

Природу несимметричного уширения линии ФМР трудно понять без анализа гистерезиса спектра ФМР при циклическом намагничивании ансамбля ферромагнитных наночастиц Gd, приведенного, например, на рис. 4. Эти зависимости были приведены именно для демонстрации возможностей разработанной экспериментальной установки, предназначенной для одновременной регистрации намагниченности и ФМР на одном и том же образце.

Из зависимостей, приведенных на рис. 4, хорошо видно, что после предварительного намагничивания ансамбля наночастиц $d = 89$ nm в поле $8 \cdot 10^5$ A/m и последующего циклического перемагничивания, намагниченность изменяется без гистерезиса, в то время как в спектрах ФМР он четко проявляется. Отсутствие гистерезиса в зависимостях $m(H)$ наблюдалось во всех исследованных ансамблях наночастиц Gd с ГПУ структурой.

Сразу отметим, что ранее теоретически [21] было установлено отсутствие гистерезиса при перемагничивании ансамблей однодоменных наночастиц с одноосной анизотропией и отрицательной первой константой анизотропии ($K_1 < 0$). Физически это означает следующее: если у однодоменной частицы с ГПУ решеткой и магнитной анизотропией типа „легкая плоскость“, т.е. когда $K_1 < 0$, под воздействием даже очень большого магнитного поля, имеющего произвольное направление относительно гексагональной оси c , удастся вектор намагниченности вывести из базисной плоскости, то

после выключения поля он опять вернется в исходное положение.

Что касается гистерезиса спектра ФМР, то было решено экспериментально проверить — не связан ли такой гистерезис в спектрах ФМР с наличием в наночастицах Gd отрицательной магнитной анизотропии ($K_1 < 0$), т.е. с проявлением в гистерезисе ФМР какого-либо влияния анизотропии типа „легкая плоскость“ [11,22].

Сравнительную проверку было решено провести экспериментально, используя в качестве модели хорошо изученные однодоменные наночастицы γ -Fe₂O₃ игольчатой формы. Образец для исследований был изготовлен в виде взвеси таких наночастиц в жидком растворе эпоксидной смолы, в которой они еще до отверждения смолы подверглись магнитному ориентированию вдоль выбранного направления. Объемная концентрация частиц в твердой смоле соответствовала 0.01. Образец для исследований намагниченности и ФМР имел форму плоского диска диаметром 3 mm и толщиной 0.1 mm. С целью минимизации влияния размагничивающего поля он располагался в резонаторе так, чтобы его основная поверхность была параллельна как внешнему магнитному полю H , так и магнитной СВЧ компоненте резонатора.

На рис. 9, а приведены гистерезисные кривые намагниченности m_{\perp} и спектр ФМР A_{\perp} ансамбля наночастиц γ -Fe₂O₃, оси легкого намагничивания которых частично сорентированы перпендикулярно к магнитному полю H . На рис. 9, б представлены аналогичные зависимости для этого же образца, но повернутого в резонаторе на 90° так, что та же доля наночастиц становилась уже ориентированной параллельно полю H . Зависимости намагниченностей $m_{\perp}(H)$ и $m_{\parallel}(H)$, а также ФМР-спектры $A_{\perp}(H)$ и $A_{\parallel}(H)$ были записаны в условиях циклического намагничивания наночастиц γ -Fe₂O₃ при изменении магнитного поля от $8 \cdot 10^5$ до $-8 \cdot 10^5$ A/m и обратно. На рис. 9, а и б зависимости $m_{\perp}(H)$ и $m_{\parallel}(H)$, а также $A_{\perp}(H)$ и $A_{\parallel}(H)$ представлены в усеченном виде. Поле H „обрезано“ до уровня $\pm 3 \cdot 10^5$ A/m. Видно, что все они имеют гистерезис, различающийся по своему характеру. Например, из зависимостей $m_{\perp}(H)$ и $m_{\parallel}(H)$ следует, что коэрцитивная сила этого образца заметно отличаются: $^{\perp}H_c \approx 0.25 \cdot 10^5$ A/m, а $^{\parallel}H_c = 0.35 \cdot 10^5$ A/m. Отличаются также их остаточные намагниченности: $^{\perp}j_r = 0.39$ и $^{\parallel}j_r = 0.67$. Для сравнения отметим, что коэрцитивность ансамблей наночастиц Gd близка к нулю ($j_r < 0.03$; $H_c < 10^3$ A/m). Если учесть реальную погрешность при определении величин j_r и H_c , то можно считать, что коэрцитивность у ансамблей наночастиц Gd практически отсутствует.

Из сравнения спектров ФМР в ансамблях ферромагнитных частиц Gd и γ -Fe₂O₃ можно отметить некоторое подобие в их гистерезисных спектрах, хотя у наночастиц Gd отсутствует гистерезис в намагниченности, а у образцов, содержащих игольчатые наночастицы оксида железа, такой гистерезис явно имеет место. При этом у частиц γ -Fe₂O₃ вид гистерезисных спектров ФМР

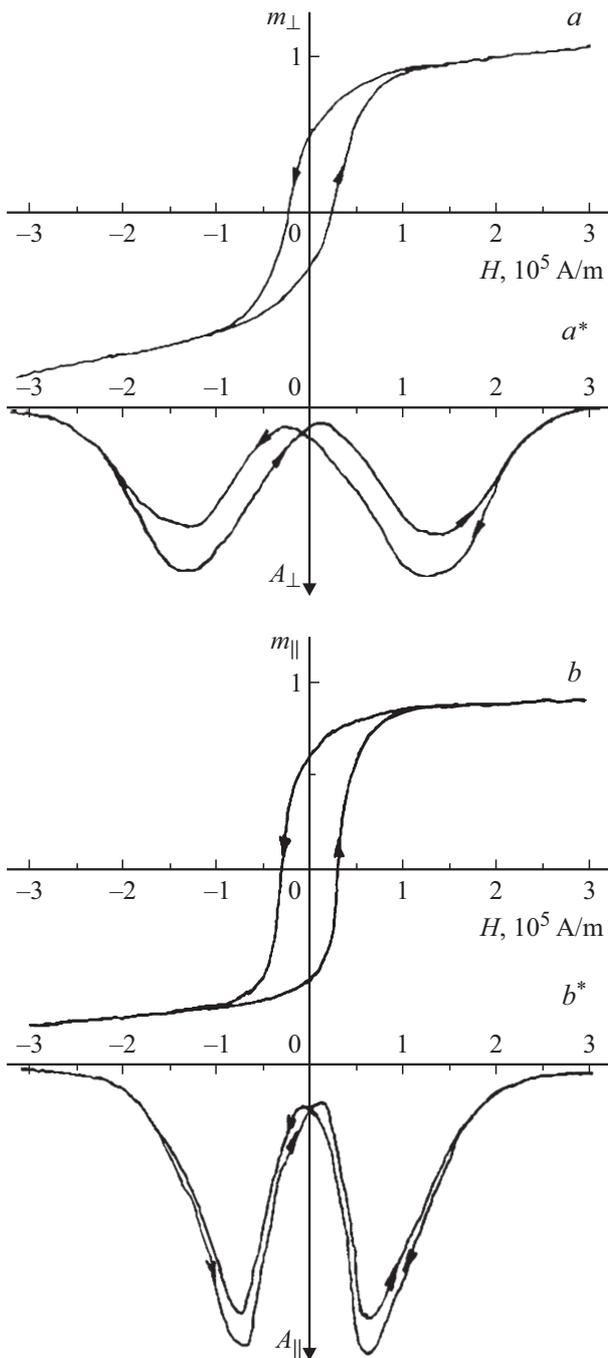


Рис. 9. Изменение намагниченности m (a) и спектра ФМР b в ансамбле игольчатых однодоменных частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в результате перемагничивания его при $T = 294\text{ K}$ на участке магнитного поля $\pm 3 \cdot 10^5\text{ A/m}$ (хотя полный цикл перемагничивания образцов соответствовал $\pm 8 \cdot 10^5\text{ A/m}$.)

зависит от ориентации осей легкого намагничивания частиц вдоль магнитного поля (ср. зависимости $A_{\perp}(H)$ и $A_{\parallel}(H)$ соответственно на рис. 9, a^* и 9, b^*). Например, у ансамбля одноосных частиц с преобладающей ориентацией своих осей перпендикулярно к полю H насыщение намагниченности $m_{\perp}(H)$ при увеличении H происходит медленно, а спектры ФМР сильно уширены

($\Delta H_{\perp} \sim 1,5 \cdot 10^5\text{ A/m}$). У того же ансамбля частиц, у которого после поворота его на 90° та же доля магнитных моментов частиц ориентирована параллельно с полем H , приближение к насыщению намагниченности $m_{\parallel}(H)$ идет быстрее, и $\Delta H_{\parallel} \approx 0,8 \cdot 10^5\text{ A/m}$.

Здесь уместно отметить отличительные особенности в зависимостях от H намагниченности частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и их спектров ФМР, чтобы затем это использовать для анализа гистерезиса у наночастиц гадолиния.

Гистерезисная зависимости $m_{\perp}(H)$ и $m_{\parallel}(H)$ у частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ по два раза пересекают ось H в точках $\pm H_c$ (см. рис. 9, a и b). В этих точках намагниченность ансамбля обращается в ноль, так как сумма проекций на направление H магнитных моментов одной половины частиц в ансамбле сохраняет еще направление вдоль положительного поля H , а проекции магнитных моментов другой половины уже направлены вдоль отрицательного магнитного поля. Из-за сложения этих вкладов в точках $\pm H_c$ и возникает нулевая намагниченность.

Природа гистерезисных спектров ФМР в частицах $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($A_{\perp}(H)$ и $A_{\parallel}(H)$ на рис. 9, a^* и b^*) существенно отличается от природы гистерезиса намагниченности ($m_{\perp}(H)$ и $m_{\parallel}(H)$ на рис. 9, a и b). Это связано с различием их происхождения. Если намагниченность m представляет собой просто сумму всех проекций магнитных моментов частиц ансамбля на направление магнитного поля H , то в суммарный спектр ФМР вносят вклад только те частицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, у которых реализуется условие резонансного поглощения высокочастотной энергии. Это условие для i -ой однодоменной частицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ представим в упрощенной виде

$$\omega_0 = \gamma |{}^i\mathbf{H}_{\text{eff}} - {}^iN \cdot \mathbf{M}_c|_H, \quad (3)$$

$${}^i\mathbf{H}_{\text{eff}} = H + {}^iH_{\text{an}} + {}^i\mathbf{H}_{\text{loc}}, \quad (4)$$

где $|{}^i\mathbf{H}_{\text{eff}} - {}^iN \cdot \mathbf{M}_s|_H$ — проекция магнитного поля внутри i -частицы на направление поля \mathbf{H} , ${}^i\mathbf{H}_{\text{eff}}$ — сумма магнитных полей, действующих на i -ю частицу; \mathbf{H} , ${}^iH_{\text{an}}$, \mathbf{M}_s — соответственно внешнее поле, поле магнитной анизотропии и намагниченность насыщения частицы, которые не зависят от внешнего поля H ; ${}^i\mathbf{H}_{\text{loc}}$ — магнитное поле, действующее на i - частицу от ближайших соседей, ω_0 — резонансная частота; γ — гиромагнитное отношение, iN — размагничивающий фактор.

ФМР в принципе реализуется только при условии, когда поляризуемость высокочастотного поля \mathbf{h} перпендикулярна направлению внешнего поля \mathbf{H} . С учетом этого создавалась и экспериментальная методика ФМР, т.е. она должна тоже удовлетворять условию

$$\mathbf{h} \cdot \sin(\omega_0 \cdot t) \perp \mathbf{H}. \quad (5)$$

В реальных ансамблях однодоменных частиц оси легкого намагничивания хаотично направлены в пространстве. В них всегда существует некоторая доля частиц, которые удовлетворяют соотношениям (3) и (5), и поэтому в определенной области значений H , вплоть

$H = 0$ и даже при небольших отрицательных значениях H в этих группах частиц может происходить резонансное поглощение высокочастотной энергии. Все это хорошо подтверждается гистерезисными зависимостями $A_{\perp}(H)$ и $A_{\parallel}(H)$, приведенными на рис. 9, a^* и b^* для анизотропных частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Теперь можно вернуться к объяснению гистерезиса в спектре ФМР наночастиц Gd. Принимая во внимание, что частицы Gd имеют форму правильных шариков и поэтому у них размагничивающее поле равно нулю, то соотношение (3) для таких наночастиц приобретает более простой вид

$$\omega_0 = \gamma |^i\mathbf{H}_{\text{eff}}|_{\mathbf{H}}. \quad (6)$$

Согласно соотношению (4), $^i\mathbf{H}_{\text{eff}}$ преобразуется таким образом

$$^i\mathbf{H}_{\text{eff}} = \mathbf{H} + \mathbf{H}_{\text{ан}} + ^i\mathbf{H}_{\text{loc}}. \quad (7)$$

Здесь обозначения \mathbf{H} , $\mathbf{H}_{\text{ан}}$, и $^i\mathbf{H}_{\text{loc}}$ аналогичны тем, которые использованы в соотношениях в (3) и (4).

Для сферических наночастиц Gd, имеющих ГПУ структуру, энергию магнитной анизотропии можно записать в виде разложения в ряд по степеням $\sin^2 \theta$ [11,22]:

$$U_{\text{ан}} = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_3 \sin^6 \theta. \quad (8)$$

Сразу допускаем, что вблизи T_C магнитной анизотропией можно вообще пренебречь. Это вытекает из следующего. Ниже T_C у наночастиц Gd одновременно происходят два перехода: магнитный и ориентационный [10]. Частица Gd в области T_C меняет знак первой константы ($K_1 \rightarrow -K_1$) и приобретает анизотропию типа „легкая плоскость“. Ее магнитный момент теперь становится параллельным базисной плоскости и может спонтанно изменять свое направление от 0 до 360° . Следующие константы K_2 и K_3 в разложении энергии анизотропии в принципе должны мешать направлению легкого намагничивания стать параллельным базисной плоскости. Но они вблизи T_C настолько малы, что неспособны это сделать (зависимости $K_2(T)$ и $K_3(T)$ на рис. 4.10.a в ссылке [1]). В конечном итоге наночастицы Gd вблизи T_C проявляют суперпарамагнитное поведение, а условие ФМР (6) упрощается до

$$\omega_0 = \gamma |\mathbf{H} + ^i\mathbf{H}_{\text{loc}}|_{\mathbf{H}}. \quad (9)$$

Природа поля $^i\mathbf{H}_{\text{loc}}$ связана с неоднородным распределением наночастиц по образцу, т.е. с наличием кластеров из наночастиц в объеме образца. Естественно предположить, что $^i\mathbf{H}_{\text{loc}}$ как-то должно зависеть от внешнего поля \mathbf{H} , так как величина и направление этого поля определяют степень ориентации магнитных моментов в кластере наночастиц Gd, окружающих i -ю частицу.

Из соотношения (9) вытекает важное следствие: от разброса величины и направления $^i\mathbf{H}_{\text{loc}}$ зависят все основные характеристики спектра ФМР в ансамбле наночастиц Gd, включая зависимость от температуры ширины линии ФМР и вид гистерезиса. В большом

магнитном поле, с которого начинается регистрация спектра ФМР ниже T_C , каждый кластер намагничивается до насыщения и создает на i -й наночастице поле $^i\mathbf{H}_{\text{loc}}$ в дополнение к внешнему магнитному полю \mathbf{H} . В результате уменьшения H интенсивность линии ФМР достигает максимального значения вблизи $H = H_m$, а затем начинает падать (см., например, рис. 4). При этом с понижением температуры H_m начинает уменьшаться, но увеличивается поглощение СВЧ энергии в нулевом магнитном поле. Более того, в области отрицательного поля H по сравнению с „положительным“ магнитным полем, с которого начинается регистрация спектра ФМР, $|H_m^*|$ увеличивается, а интенсивности линии ФМР при $H = -H_m^*$ падает (см., например, рис. 4 и 8).

Наконец, несколько слов о межчастичных взаимодействиях внутри ансамблей, один из которых состоит из суперпарамагнитных наночастиц Gd, а второй из игольчатых частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Общим для этих ансамблей является то, что каждый из них включает однодоменные наночастицы, имеющие спонтанную намагниченность, которая в гадолинии в 6 раз больше, чем у $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. И если ансамбль наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ состоит из частиц с высокой коэрцитивностью, то ансамбль наночастиц Gd как вблизи T_C , так и в области гелиевых температур ведет себя как суперпарамагнетик. При этом энергия взаимодействия между наночастицами Gd почти в 30 раз больше, чем у частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Поэтому вероятность возникновения кластеров в ансамбле наночастиц Gd довольно высока. Но такие кластеры не способны придать коэрцитивность всему ансамблю наночастиц Gd из-за несоответствия времен релаксации наночастиц со временем регистрации намагниченности их ансамбля. Действительно, время регистрации намагниченности обычно осуществляется в течение $1-10^2$ с. За это время в нулевом поле каждая наночастица Gd может хотя бы раз поменять направление своего магнитного момента на противоположное, что допустимо для суперпарамагнитных наночастиц. У ансамбля наночастиц никогда не проявится коэрцитивность. В то же время такая медленная релаксация магнитного момента наночастиц неспособна повлиять на интенсивности спектра ФМР.

Заключение

В завершение сделаем два основных вывода по результатам исследования наночастиц Gd.

1. Исследованы намагниченность и ЭПР в наночастицах Gd размером от 28 до 89 nm. При температуре $T_c = 293 \pm 1$ К в частицах Gd происходит одновременно магнитный и ориентационный переходы. Установлено, что g -фактор для исследованных наночастиц Gd в парамагнитном состоянии не зависит от их размера и кристаллической структуры. Он практически совпадает (в пределах погрешности их определения) с теоретическим значением $g = 2.00$ для $4f$ -электронов иона Gd^{+3} .

2. Ниже T_C вид спектров ФМР в наночастицах Gd не зависят от их размера. При снижении температуры они уширяются и сдвигаются в направлении нулевого поля. При циклическом перемагничивании ансамблей наночастиц Gd в спектрах ФМР проявляется гистерезис, природа которого не связана с коэрцитивностью наночастиц. Предполагается, что он обусловлен неоднородным распределением частиц в образцах.

Авторы выражают благодарность за помощь в работе И.П. Лаврентьеву Ал.П. Александрову, В.А. Бостанджияну, А.Н. Костыгову, Д.А. Кулакову, А.В. Петинской, А.Е.Петрову и В.В. Шевченко, а также Д.В. Беркову Д.В. за полезные дискуссии.

Список литературы

- [1] *Тейлор К., Дарби М.* Физика редкоземельных соединений. М.; Мир, 1974.
- [2] *Huber D.L.* // J. Phys. Chem. Solids. 1971. Vol. 32. P. 2145–2153
- [3] *Малеев С.В.* // ЖЭТФ. 1974. Т. 66. С. 1809–1815.
- [4] *Гехт Р.С.* // ФММ. 1983. Т. 55. С. 225–229.
- [5] *Burgardt P., Seehra M.S.* // Phys. Rev. 1977. Vol. B16. N 5. P. 1802–1807.
- [6] *Андерс А.Г., Белозеров Д.П., Спольник А.И.* // ФНТ. 1977. Т. 3. С. 1538–1542.
- [7] *Пул Ч.* Техника ЭПР-спектроскопии. М.: Мир. 1970. С. 448.
- [8] *Александров И.А., Матленкова И.Ю., Абрамчук С.С., Солодовников С.П., Ходак А.А., Зезин С.Б., Александров А.И.* // ЖТФ. 2013. Т. 83. Вып. 3. С. 66–70.
- [9] *Петин В.И.* // ЖФХ. 2016. Т. 90. Вып. 7. С. 1–6.
- [10] *Петин В.И.* //ЖТФ. 2017. Т. 87. Вып. 6. С. 867–874.
- [11] *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. С. 46.
- [12] *Tishin A.M., Spichkin Y.I.* Magnetocaloric Effect and its Applications. IOP Publishing Ltd.Bristol, 2003. 475 p.
- [13] *Hou S., Tong S., Zhou J., Bao G.* // Nanomedicine. 2012. V. 7. N 2. P. 211–8.
- [14] *Zhang Hong-Wu, Wang Li-Qin, Xiang Qing-Feng* et al. // Biomaterials. 2014. Vol. 35. N 1. P. 356–367.
- [15] *Кондрашина О.В.* // Гадолиний в нейтрон-захватной терапии. Металлоорганические магнитные наночастицы как система адресной доставки Gd к клеткам-мишеням опухолей. Германия. LAP Lambert Academic Publishing, 2014. 188 p.
- [16] *Zimmerman R.* Nuclear Medicine Radioactivity for diagnosis and Therapy. EDP Science. 2007. 173 p.
- [17] *Ген М.Я., Миллер А.В.* // Поверхность. 1983. Т. 2. С. 50–154.
- [18] *Бостанджиян В.А.* // Пособие по статистическим распределениям. Черноголовка. РИО. ИПХФ РАН. 2013. С. 535–556.
- [19] *Chiba Y. Nakamura A.* // J. Phys. Soc. Japan.1970. Vol. 29. P. 792.
- [20] *Морозов Ю.Г., Костыгов А.Н., Петин В.И., Чижов П.Е.* // ФНТ. 1975. Т. 1. № 11. С. 1407–1408.
- [21] *Петин В.И.* // ЖТФ. 2014. Т. 84. Вып. 1. С. 8–17.
- [22] *Horner H., Varma C.M.* // Phys. Rev. Lett. 1968. Vol. 20. N 16. P. 845–846.