

09

Монодисперсные сферические наночастицы $Gd_xSi_yO_z : Eu^{3+}$ для магнитно-резонансной томографии и оптической визуализации

© Д.А. Еуров¹, Д.А. Курдюков¹, Е.В. Shornikova², G. Qiang², Д.Р. Яковлев^{1,2},
М. Bayer^{1,2}, В.Г. Голубев¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе,
Россия, Санкт-Петербург

² Experimentelle Physik 2, Technische Universität Dortmund,
Dortmund, Germany

E-mail: Edan@mail.ru

(Поступила в Редакцию 14 ноября 2018 г.

В окончательной редакции 14 ноября 2018 г.

Принята к публикации 20 ноября 2018 г.)

Расплавным методом синтезированы монодисперсные сферические силикатные наночастицы $Gd_xSi_yO_z : Eu^{3+}$. Диаметр частиц составляет 450 nm, среднеквадратичное отклонение размеров не превышает 5%. Полученные наночастицы обладают линейчатым спектром люминесценции с доминирующей полосой с максимумом 614 nm. Исследовано влияние постоянного магнитного поля до 15 Т на интенсивность и форму спектров люминесценции ионов Eu^{3+} . Показано, что полученный материал обладает стабильной фотолюминесценцией, интенсивность которой не зависит от магнитного поля во всем исследуемом диапазоне. Синтезированные наночастицы $Gd_xSi_yO_z : Eu^{3+}$ перспективны для применения в качестве контрастного средства для магнитно-резонансной томографии и люминесцентного маркера.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 15-52-12011) и DFG в рамках ICRC TRR 160.

DOI: 10.21883/FTT.2019.04.47424.323

1. Введение

Магнитно-резонансная томография (МРТ) является наиболее распространенным методом неинвазивной клинической диагностики благодаря детальной визуализации мягких тканей, высокому разрешению и большой глубине проникновения [1]. Кроме того, МРТ проводится без воздействия на пациента ионизирующего излучения, которое могло бы вызвать нежелательные побочные эффекты [1]. Для увеличения чувствительности метода используют контрастные вещества (КВ), большинство из которых являются соединениями гадолиния [2]. Контрастные вещества способны снижать время спин-решеточной (T_1) релаксации протонов, осуществляя позитивное (светлые участки на полученных изображениях) контрастирование. Предпочтение отдается именно T_1 КВ, поскольку появление темных областей на изображениях, получаемых при использовании T_2 КВ, может быть обусловлено не только КВ, но и такими факторами как воздух, кровотечение, тромбы [3]. Из-за токсичности свободных ионов Gd^{3+} , используют хелатные соединения гадолиния [4]. Ранее предполагалось, что хелаты являются безопасными и полностью выводятся из организма в том состоянии, в котором они были введены [5]. Однако в начале 2000-х годов были проведены исследования, в результате которых обнаружилась взаимосвязь между использованием гадолиний-содержащих КВ (ГСКВ) и развитием нефрогенного системного фиброза [5,6] у па-

циентов с нарушением функции почек, что указывало на возможную токсичность таких соединений. В последние годы появляется все больше информации, свидетельствующей о накоплении гадолиния в тканях (включая ткани головного мозга и костей) у пациентов при проведении МРТ с использованием ГСКВ [7]. Токсичность гадолиний-содержащих соединений связывают, главным образом, с вымыванием Gd^{3+} из хелатных комплексов в кровотоке, что обусловлено нестабильностью различных ГСКВ [8]. Кроме того, хелаты гадолиния не обладают селективностью накопления в отдельных участках, а распределяются по всему организму. В результате, для достижения требуемой для контрастирования концентрации необходимы большие дозировки [9]. Еще одним недостатком хелатных комплексов является быстрое удаление из кровотока, что снижает доступное время для проведения томографии, ограничивая возможности получения изображений высокого разрешения [10].

В последнее время с целью снижения токсичности КВ на основе гадолиния, а также для преодоления упомянутых недостатков предлагают использовать наночастицы Gd_2O_3 . Наночастицы по сравнению с молекулами могут большее время находиться в кровотоке [11], а их поверхность может быть легко модифицирована для обеспечения нацеленной доставки [12,13]. Кроме того, оксид гадолиния обладает значительно большей релаксационной эффективностью, благодаря большей плотности магнитных ионов [4]. Большее содержание Gd

в наночастицах Gd_2O_3 , чем в хелатных комплексах, в перспективе позволит повысить чувствительность и снизить дозировку [14]. Вследствие меньшей растворимости (произведение растворимости для Gd_2O_3 порядка 10^{-23}) оксид гадолиния обладает меньшей токсичностью по сравнению с хелатами. Однако растворение даже незначительного количества ионов Gd^{3+} из наночастиц может привести к токсическим эффектам [15].

Для повышения эффективности диагностики заболеваний предпринимаются попытки объединения методов МРТ и оптической визуализации (ОВ), что открывает дополнительные возможности, например, в онкологии, сочетая такие преимущества методов, как высокое пространственное разрешение МРТ и большая чувствительность ОВ. Для оптической визуализации часто применяют ионы редкоземельных элементов (РЗЭ). Известно, что люминофоры на основе РЗЭ фотостабильны, имеют узкие линии в спектрах и большой Стоксов сдвиг [16]. Среди множества РЗЭ особо обращает на себя внимание европий благодаря большим временам жизни возбужденных состояний (миллисекунды) и излучению в видимой области спектра [17], что обуславливает перспективы его использования для диагностики различных заболеваний *in vitro* и *in vivo* [18,19]. В ряде работ была продемонстрирована интенсивная фотолюминесценция (ФЛ) европия, находящегося в силикатной матрице, в том числе в силикате гадолиния [20,21]. Кроме того, показано, что добавление Eu^{3+} к соединениям гадолиния увеличивает релаксационную эффективность последнего [22].

Объединение в одном препарате функций КВ и люминесцентного маркера открывает возможности осуществления оптической визуализации одновременно с проведением МРТ. Это позволяет контролировать распределение и локализацию КВ в организме. При этом важно, чтобы магнитное поле не оказывало влияния на интенсивность ФЛ. В работах [23–25] показано, что интенсивность ФЛ европия, находящегося в различном окружении, как магнитном, так и немагнитном может снижаться (вплоть до 80% [24]) в магнитном поле.

В настоящей работе нами получены монодисперсные сферические наночастицы на основе силиката гадолиния, легированного ионами европия $Gd_xSi_yO_z : Eu^{3+}$. Силикаты, благодаря своей инертности, являются биосовместимыми [26]. Наночастицы силиката гадолиния обладают теми же преимуществами по сравнению с хелатными комплексами, что и наночастицы Gd_2O_3 . Кроме того силикат гадолиния обладает меньшей токсичностью по сравнению с оксидом гадолиния вследствие меньшей растворимости. Исследована стабильность интенсивности ФЛ полученных наночастиц $Gd_xSi_yO_z : Eu^{3+}$ в постоянном магнитном поле. Полученные в работе наночастицы перспективны для диагностики различных заболеваний и могут одновременно использоваться в качестве контрастного вещества при проведении МРТ и яркого люминесцентного маркера для оптической визуализации.

2. Экспериментальная часть

2.1. Реактивы

В работе использовались следующие вещества: цетилтриметиламмоний бромид (СТАВ) $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$, 99.99%; водный раствор аммиака (NH_3), 24 wt.%; этанол (C_2H_5OH), 95.7 vol.%; деионизованная вода (H_2O) с сопротивлением 10 MΩ; тетраэтоксисилан (ТЕОС), 99.9%; оксид гадолиния (Gd_2O_3), 99.99%; оксид европия (Eu_2O_3), 99.99%; азотная кислота (HNO_3), 70 wt.%.

2.2. Синтез монодисперсных сферических мезопористых частиц кремнезема

Монодисперсные сферические мезопористые частицы кремнезема (SiO_2) диаметром 450 ± 20 nm синтезированы гидролизом ТЕОС в спирто-водно-аммиачной среде, содержащей цилиндрические мицеллы поверхностно-активного структурообразующего агента — СТАВ [27–30]. Мольное соотношение компонентов реакционной смеси ТЕОС: NH_3 : H_2O : C_2H_5OH :СТАВ составило 1:19:370:230:0.2. Продолжительность синтеза — 1 h. Полученные частицы отделяли центрифугированием, высушивали на воздухе при $80^\circ C$ в течение 24 часов и отжигали при температуре $550^\circ C$ в течение 5 h. По результатам адсорбционного структурного анализа удельная поверхность, объем и диаметр пор в частицах составили $605 m^2 g^{-1}$, $0.50 cm^3 g^{-1}$ и 3.10 ± 0.15 nm, соответственно.

2.3. Синтез монодисперсных сферических силикатных наночастиц $Gd_xSi_yO_z : Eu^{3+}$

Для получения монодисперсных сферических частиц силиката гадолиния, легированного ионами европия, использовали капиллярную пропитку SiO_2 частиц расплавами нитратов Gd (III) и Eu (III) с их последующим разложением [31,32]. Навески оксидов Gd_2O_3 и Eu_2O_3 в мольном соотношении 0.95:0.05 растворяли в HNO_3 и деионизованной воде для получения 0.5 M раствора нитрата. Полученный раствор упаривали при температуре $100^\circ C$. В результате образовывался расплав кристаллогидратов нитратов Gd (III) и Eu (III). К полученному расплаву добавляли навеску синтезированных частиц SiO_2 . Затем проводили отжиг при температуре $850^\circ C$ в потоке O_2 до полного разложения нитратов и формирования силикатов.

2.4. Измерение ФЛ в магнитном поле

Образцы для оптических измерений представляли собой порошок белого цвета, который наносился на покровное стекло. Для низкотемпературных измерений полученные пленки помещали на титановый держатель в трехкоординатном пьезопозиционере, установленном во вставке, позволяющей регулировать температуру

(2.2–70 К), в гелиевом криостате, оснащенный сверхпроводящей катушкой (магнитное поле 0–15 Т).

Спектры ФЛ исследуемых образцов измеряли при возбуждении He–Cd, аргоновым или полупроводниковым лазерами с длиной волны, соответственно, 325, 514 или 405 nm. Плотность возбуждения составляла $0.1–1 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$. ФЛ спектрально разрешалась с помощью 0.5 м спектрографа и регистрировалась с использованием азотно-охлаждаемой ПЗС-камеры. Магнитное поле прикладывалось в геометрии Фарадея (параллельно возбуждающему свету).

3. Результаты и обсуждение

Методами порошковой рентгеновской дифракции [32] и селективной лазерной спектроскопии [33] установлено, что при разложении нитрата гадолиния, находящегося в порах частиц мезопористого SiO_2 , при температуре $\sim 600^\circ\text{C}$ на воздухе образуется аморфный оксид гадолиния. При увеличении температуры отжига до 1000°C происходит кристаллизация материала и формирование фазы с гексагональной кристаллической структурой (пространственная группа $P6_3/m$) оксиапатита $\text{Gd}_{9.33}\square_{0.67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, где \square — вакансия.

Основываясь на полученных нами ранее результатах, в данной работе с целью получения силикатных частиц $\text{Gd}_x\text{Si}_y\text{O}_z:\text{Eu}^{3+}$ для термообработки нитратов Gd (III) и Eu (III), находящихся в порах частиц мезопористого SiO_2 , была выбрана температура отжига 850°C . Отжиг проводили в потоке O_2 . В результате происходило взаимодействие образующихся в ходе разложения нитратов оксидов гадолиния и европия с материалом матрицы — SiO_2 и образование силиката гадолиния, легированного ионами европия. Выбранная температура недостаточна для кристаллизации материала, в результате образующийся силикат является рентгеноаморфным (рентгенограмма аналогична приведенной в работе [32]). Разработанный нами расплавный метод [31,34,35] позволяет осуществлять полное заполнение доступного объема пор частиц мезопористого SiO_2 и избежать при разложении введенных прекурсоров формирования массивного вещества на поверхности частиц. Благодаря этому взаимодействие оксидов гадолиния и европия с кремнеземом происходит непосредственно внутри частиц, не затрагивая внешнюю поверхность, в результате чего удалось избежать изменения формы и размеров исходных частиц мезопористого SiO_2 и получить монодисперсные сферические силикатные наночастицы $\text{Gd}_x\text{Si}_y\text{O}_z:\text{Eu}^{3+}$. По результатам анализа изображений частиц, полученных с использованием просвечивающего и сканирующего электронных микроскопов их размер соответствует размеру исходных частиц мезопористого SiO_2 . Среднеквадратичное отклонение диаметров не превышает 5%.

Разработанная технология позволяет осуществлять легирование силиката гадолиния ионами европия

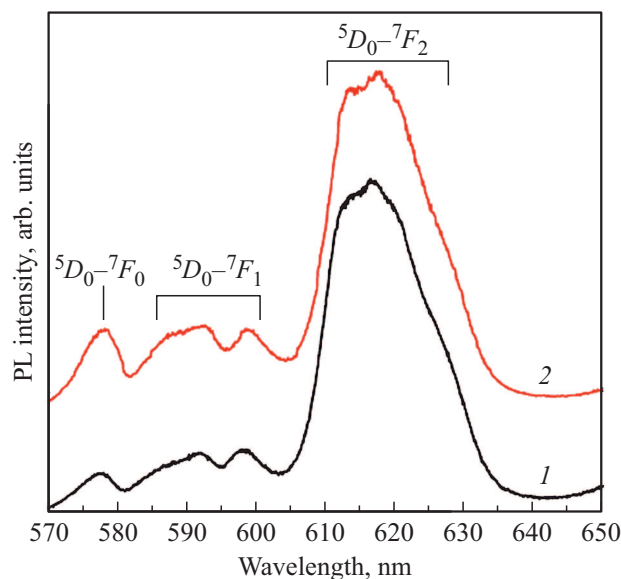


Рис. 1. Нормированные спектры фотолюминесценции наночастиц $\text{Gd}_x\text{Si}_y\text{O}_z:\text{Eu}^{3+}$ при возбуждении аргоновым лазером с длиной волны 514 nm (1) и He–Cd лазером с длиной волны 325 nm (2). $T = 300 \text{ K}$. Для удобства сравнения спектры сдвинуты по вертикали.

в процессе его синтеза. Получаемые наночастицы $\text{Gd}_x\text{Si}_y\text{O}_z:\text{Eu}^{3+}$ обладают яркой (наблюдаемой невооруженным глазом) ФЛ в видимой области спектра. Для полученных частиц мезопористого SiO_2 , отожженных после заполнения нитратами гадолиния и европия при температуре 600°C и содержащих аморфный $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, удалось зарегистрировать спектр с одной частицы [31], что свидетельствует о яркости ФЛ. Отметим, что форма линий и их интенсивность в спектрах ФЛ, измеренных для наночастиц $\text{Gd}_x\text{Si}_y\text{O}_z:\text{Eu}^{3+}$ сразу после синтеза и для тех же частиц, хранящихся в воде в течение месяца, совпадают. Это свидетельствует о том, что полученные люминесцентные наночастицы не деградируют в водных средах.

На рис. 1 приведены нормированные спектры ФЛ наночастиц $\text{Gd}_x\text{Si}_y\text{O}_z:\text{Eu}^{3+}$, измеренные при комнатной температуре и возбуждении аргоновым лазером с длиной волны 514 nm (кривая 1) и He–Cd лазером с длиной волны 325 nm (кривая 2). В спектрах наблюдается группа линий [31], соответствующих внутрицентровым переходам в Eu^{3+} : $^5D_0-^7F_J$, где $J = 0, 1, 2$ (переходы отмечены на спектрах). Видно, что независимо от длины волны возбуждающего излучения, форма спектров и соотношение интенсивностей линий в целом похожи. Наблюдается некоторое отличие в соотношении интенсивности линии, соответствующей переходу $^5D_0-^7F_0$, при этом спектральное положение линий совпадает. При возбуждении лазером с длиной волны 405 nm и температуре 70 К (рис. 2 кривая 1) форма спектров и соотношение интенсивностей линий практически не меняются, лишь при снижении температуры до 4 К

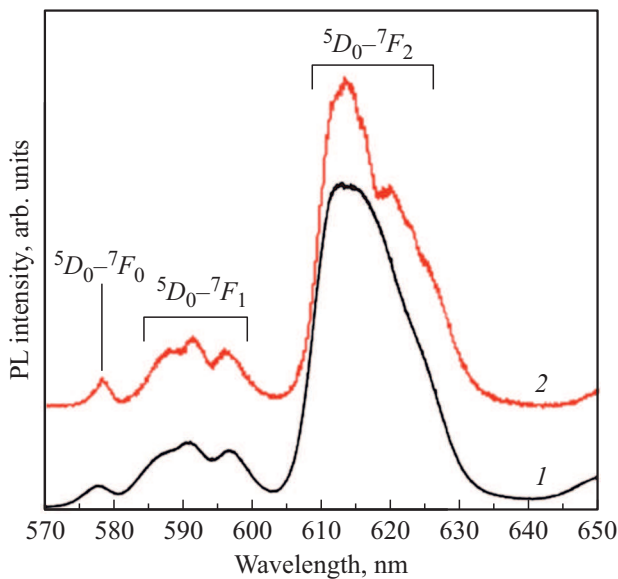


Рис. 2. Нормированные спектры фотолюминесценции наночастиц $Gd_xSi_yO_z:Eu^{3+}$ при возбуждении лазером с длиной волны 405 nm при температуре 70 (1) и 4 K (2). Для удобства сравнения спектры сдвинуты по вертикали.

(рис. 2 кривая 2) широкая полоса в области 614 nm расщепляется на две компоненты.

Стабильность интенсивности излучения полученных наночастиц $Gd_xSi_yO_z:Eu^{3+}$ исследовали с использованием лазера с длиной волны 405 nm. Измерение спектров ФЛ в магнитном поле проводили при температуре 4 K, поскольку при этой температуре в спектре проявляются дополнительные особенности, и возможные эффекты, связанные с влиянием магнитного поля на излучение ионов Eu^{3+} при низких температурах становятся более выраженными. Для измерений использовали постоянное магнитное поле величиной до 15 T. На сегодняшний день при проведении МРТ в обычных томографах применяются магнитные поля до 3 T. Для улучшения качества получаемых при МРТ изображений величину магнитного поля необходимо повышать. Так, в университете Иллинойса в Чикаго уже функционирует томограф с магнитным полем 9.4 T. Кроме того, ведутся разработки по созданию томографа с магнитным полем 11.75 T [36]. Большие магнитные поля позволяют увеличить отношение сигнал-шум при получении изображений, а также чувствительность метода, что особенно важно при МРТ головного мозга. При увеличении магнитного поля значительно увеличивается чувствительность обнаружения ангиопатии и микрокровоизлияний в мозг [37]. Так, изменение магнитной восприимчивости тканей в результате нарушенного окислительного метаболизма или повреждения эритроцитов после кровоизлияния проявляется в значительно более выраженном контрасте при использовании больших магнитных полей [37].

Для исследования влияния магнитного поля на излучение ионов Eu^{3+} были измерены спектры ФЛ наночастиц $Gd_xSi_yO_z:Eu^{3+}$ при приложении постоянного магнитного поля в диапазоне от 0 до 15 T (рис. 3). Видно, что магнитное поле не оказывает влияния на люминесценцию ионов Eu^{3+} . Спектры практически идентичны в пределах всего диапазона исследуемых магнитных полей. На вставке рис. 3 приведена зависимость нормированной интегральной интенсивности излучения Eu^{3+} для перехода $5D_0-7F_2$ от приложенного магнитного поля. Видно, что интенсивность излучения не зависит от внешнего магнитного поля — изменение интегральной интенсивности линии, соответствующей переходу $5D_0-7F_2$, во всем диапазоне магнитных полей не превышает 3%. Благодаря тому, что спектры ФЛ ионов Eu^{3+} не зависят от внешнего магнитного поля, полученные наночастицы $Gd_xSi_yO_z:Eu^{3+}$ перспективны для применения в диагностике в качестве контрастного вещества при проведении МРТ с функцией люминесцентного маркера. Поскольку магнитное поле не влияет на интенсивность люминесценции ионов Eu^{3+} , можно отслеживать распределение КВ на основе полученных наночастиц непосредственно при проведении МРТ, а также контролировать вывод наночастиц из организма после МРТ при помощи методов оптической визуализации.

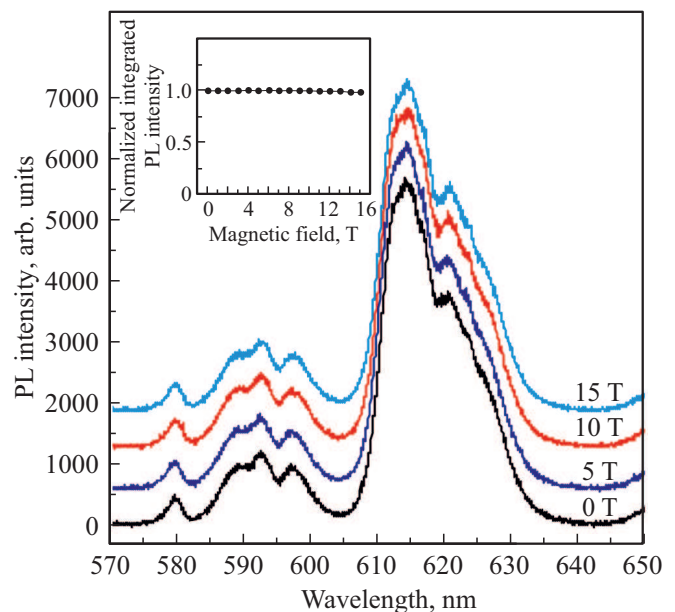


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции наночастиц $Gd_xSi_yO_z:Eu^{3+}$ при возбуждении лазером с длиной волны 405 nm при приложении внешнего магнитного поля. $T = 4$ K. Для удобства сравнения спектры сдвинуты по вертикали. На вставке приведена нормированная интегральная интенсивность фотолюминесценции Eu^{3+} для перехода $5D_0-7F_2$ в зависимости от приложенного магнитного поля. Погрешность измерения интенсивности не превышает размера символа.

4. Заключение

В данной работе синтезированы монодисперсные сферические наночастицы аморфного силиката гадолиния, легированного ионами европия. Размер частиц составил 450 нм, среднеквадратичное отклонение размеров не превышает 5%. Полученные наночастицы обладают линейчатым спектром люминесценции с доминирующей полосой с максимумом 614 нм. Исследована стабильность люминесценции ионов Eu^{3+} в постоянном магнитном поле в диапазоне от 0 до 15 Т. Показано, что интенсивность линий и форма спектров ФЛ не зависят от внешнего магнитного поля. Изменение интегральной интенсивности излучения Eu^{3+} для перехода ${}^5D_0-{}^7F_2$ во всем диапазоне исследуемых полей не превышает 3%.

Синтезированные наночастицы $\text{Gd}_x\text{Si}_y\text{O}_z:\text{Eu}^{3+}$ перспективны для использования в диагностике в качестве контрастного вещества для МРТ с функцией люминесцентного маркера. Стабильность интенсивности люминесценции полученных наночастиц в сильных (до 15 Т) магнитных полях открывает возможность мониторинга локализации и вывода контрастного вещества на основе таких частиц при проведении МРТ.

Список литературы

- [1] Z.R. Stephen, F.M. Kievit, M. Zhang. *Mater. Today* **14**, 330 (2011).
- [2] Z. Zhou, Z.-R. Lu. *Wiley Interdiscip. Rev. Nanomed. Nanobiotechnol.* **5**, 1 (2013).
- [3] H.U. Ahmed, A. Kirkham, M. Arya, R. Illing, A. Freeman, C. Allen, M. Emberton. *Nat. Rev. Clin. Oncol.* **6**, 197 (2009).
- [4] P. Caravan. *Chem. Soc. Rev.* **35**, 512 (2006).
- [5] S.E. Cowper, H.S. Robin, S.M. Steinberg, L.D. Su, S. Gupta, P.E. Le Boit. *Lancet* **356**, 1000 (2000).
- [6] P. Marckmann, L. Skov, K. Rossen, A. Dupont, M.B. Damholt, J.G. Heaf, H.S. Thomsen. *J. Am. Soc. Nephrol.* **17**, 2359 (2006).
- [7] M. Rogosnitzky, S. Branch. *Biometals* **29**, 365 (2016).
- [8] M.A. Sieber, P. Lengsfeld, T. Frenzel, S. Golfier, H. Schmitt-Willich, F. Siegmund, J. Walter, H.-J. Weinmann, H. Pietsch. *Eur. Radiol.* **18**, 2164 (2008).
- [9] A. Hedlund, M. Åhrén, H. Gustafsson, N. Abrikosova, M. Warntjes, J.-I. Jönsson, K. Uvdal, M. Engström. *Int. J. Nanomedicine* **6**, 3233 (2011).
- [10] G.H. Lee, Y. Chang, T.-J. Kim. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 1924 (2012).
- [11] H. Wang, L. Zheng, C. Peng, R. Guo, M. Shen, X. Shi, G. Zhang. *Biomaterials* **32**, 2979 (2011).
- [12] D.-E. Lee, H. Koo, I.C. Sun, J.H. Ryu, K. Kim, I.C. Kwon. *Chem. Soc. Rev.* **41**, 2656 (2012).
- [13] D.J. Irvine. *Nature Mater.* **10**, 342 (2011).
- [14] C.-H. Huang, A. Tsourkas. *Curr Top Med Chem.* **13**, 411 (2013).
- [15] X. Tian, F. Yang, C. Yang, Y. Peng, D. Chen, J. Zhu, F. He, L. Li, X. Chen. *Int. J. Nanomed.* **9**, 4043 (2014).
- [16] J. Jung, M.A. Kim, J.-H. Cho, S.J. Lee, I. Yang, J. Cho, S.K. Kim, C. Lee, J.K. Park. *Biomaterials* **33**, 5865 (2012).
- [17] K. Binnemans. *Chem. Rev.* **109**, 4283 (2009).
- [18] J.C.G. Bünzli. *Chem. Rev.* **110**, 2729 (2010).
- [19] C.P. Montgomery, B.S. Murray, E.J. New, R. Pal, D. Parker. *Acc. Chem. Res.* **42**, 925 (2009).
- [20] N.M.K. Tse, D.F. Kennedy, N. Kirby, B.A. Moffat, B.W. Muir, R.A. Caruso, C.J. Drummond. *Adv. Healthcare Mater.* **2**, 836 (2013).
- [21] Y. Parganihaa, J. Kaura, N. Dubeya, V. Dubeyb, R. Shrivastava, S.J. Dhobled, H.C. Swart. *Ceram. Int.* **43**, 9084 (2017).
- [22] S.L. Pinho, H. Faneca, C.F. Geraldes, M.H. Delville, L.D. Carlos, J. Rocha. *Biomaterials* **33**, 925 (2012).
- [23] W. Jiang, J. Zhang, W. Chen, P. Chen, J. Han, B. Xu, S. Zheng, Q. Guo, X. Liu, J. Qiu. *J. Appl. Phys.* **116**, 123103 (2014).
- [24] Y. Zhang, Q. Xiao, H. He, J. Zhang, G. Dong, J. Han, J. Qiu. *J. Mater. Chem. C* **3**, 10140 (2015).
- [25] P. Chen, H. Jia, J. Zhang, J. Han, X. Liu, J. Qiu. *J. Phys. Chem. C* **119**, 5583 (2015).
- [26] C.-C. Huang, W. Huang, C.-H. Su, C.-N. Feng, W.-S. Kuo, C.-S. Yeh. *Chem. Commun.* **0**, 3360 (2009).
- [27] E.Yu. Trofimova, D.A. Kurdyukov, Yu.A. Kukushkina, M.A. Yagovkina, V.G. Golubev. *Glass Phys. Chem.* **37**, 378 (2011).
- [28] E.Yu. Trofimova, D.A. Kurdyukov, S.A. Yakovlev, D.A. Kirilenko, Y.A. Kukushkina, A.V. Nashchekin, A.A. Sitnikova, M.A. Yagovkina, V.G. Golubev. *Nanotechnology* **24**, 155601 (2013).
- [29] D.A. Kurdyukov, D.A. Eurov, D.A. Kirilenko, J.A. Kukushkina, V.V. Sokolov, M.A. Yagovkina, V.G. Golubev. *Micropor. Mesopor. Mater.* **223**, 225 (2016).
- [30] E.Y. Stovpiaga, D.A. Kurdyukov, Y.A. Kukushkina, V.V. Sokolov, M.A. Yagovkina. *Glass Phys. Chem.* **41**, 316 (2015).
- [31] D.A. Eurov, D.A. Kurdyukov, D.A. Kirilenko, J.A. Kukushkina, A.V. Nashchekin, A.N. Smirnov, V.G. Golubev. *J. Nanopart. Res.* **17**, 82 (2015).
- [32] K.N. Orekhova, D.A. Eurov, D.A. Kurdyukov, V.G. Golubev, D.A. Kirilenko, V.A. Kravets, M.V. Zamoryanskaya. *J. Alloys Compd.* **678**, 434 (2016).
- [33] S.P. Feofilov, A.B. Kulinkin, D.A. Eurov, D.A. Kurdyukov, V.G. Golubev. *Mater. Res. Express* **1**, 025019 (2014).
- [34] Е.Ю. Стовяга, Д.А. Еуров, Д.А. Курдюков, А.Н. Смирнов, М.А. Яговкина, В.Ю. Григорьев, В.В. Романов, Д.Р. Яковлев, В.Г. Голубев. *ФТТ* **59**, 1598 (2017).
- [35] Д.А. Еуров, Д.А. Курдюков, А.В. Медведев, Д.А. Кириленко, Д.Р. Яковлев, В.Г. Голубев. *Письма ЖТФ* **43**, 65 (2017).
- [36] H. Kanithi, D. Blasiak, J. Lajewski, C. Berriaud, P. Vedrine, G. Gilgrass. *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **24**, 1 (2014).
- [37] P.R. Luijten, D.W.J. Klomp. *Drug Discov. Today Technol.* **8**, 103 (2011).

Редактор К.В. Емцев