

08
Радиационные дефекты в отожженном карбонатсодержащем гидроксилapatите

© И.П. Ворона¹, С.С. Ищенко¹, Н.П. Баран¹, В.В. Носенко¹, И.В. Затовский²,
А.И. Малышенко², В.Ю. Поварчук³

¹ Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины,
Киев, Украина

² Национальный университет им. Т. Шевченко,
Киев, Украина

³ Институт физики НАН Украины,
Киев, Украина

E-mail: ip_vorona@yahoo.com

(Поступила в Редакцию 29 мая 2013 г.)

Изучено влияние предварительного (до облучения) отжига порошков синтетического карбонатсодержащего гидроксилapatита (ГАП) на образование в них парамагнитных центров под воздействием γ -лучей и УФ-света. Отжиг проводился в интервале температур 100–700°C. Обнаружено, что спектры ЭПР радиационно-индуцированных дефектов существенно зависят от температуры отжига. В образцах, отожженных до 250°C (γ -облучение) и до 500°C (УФ-облучение), доминировали парамагнитные центры CO_2^- . При отжигах свыше 400°C значительную роль играют другие дефекты, в частности центры O^- и CO_3^{3-} . При некоторых температурах отжига наблюдалось увеличение радиационной чувствительности материала. Наблюдаемые эффекты могут быть связаны с выходом из отожженных ГАП молекулярной воды и соответствующей перестройкой дефектной подсистемы материала.

1. Введение

В последнее время синтетический гидроксилapatит (ГАП) и керамики на его основе широко используются как материалы для покрытия имплантатов. Как правило, при этом исходный ГАП-содержащий материал подвергается термической обработке при достаточно высоких температурах либо до, либо в процессе нанесения покрытия. Недавно методами комбинационного рассеяния света и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) было показано, что при нанесении покрытий газодетонационным методом происходят локальные нарушения в структуре ГАП [1]. Эти изменения, в основном, были объяснены тепловыми воздействиями на порошок ГАП в процессе нанесения покрытия. Очевидно термическая обработка такого материала способна существенным образом влиять на его структуру и свойства. Тем не менее, влияние температурных отжигов на ГАП и материалы на его основе практически не изучено.

Образованные в ГАП различными видами излучения дефекты (будем называть их радиационными) могут служить зондами для получения информации в указанных выше исследованиях при использовании метода ЭПР. Структура и свойства многих радиационных дефектов в ГАП хорошо изучены. Так, известно, что основными стабильными парамагнитными дефектами в облученных карбонатсодержащих ГАП являются радикалы CO_2^- [2,3]. Наряду с ними при определенных условиях наблюдались нестабильные радикалы CO_3^{3-} [4], O^- [5] и некоторые другие дефекты [6,7]. Также изучены свойства центров NO_3^{2-} в синтетических ГАП разного

состава [8,9]. Настоящая работа посвящена изучению парамагнитных дефектов, возникающих в предварительно отожженных карбонатсодержащих ГАП в результате воздействия γ -лучей и ультрафиолетового (УФ) света и установлению зависимости дефектной структуры ГАП от температуры отжига.

2. Материалы и методы

Использованные в данном исследовании материалы были получены в соответствии с известной методикой получения карбонатсодержащего ГАП В типа [10]. Для этого в водном растворе смешивались соли $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и Na_2CO_3 . Молярное соотношение $(\text{Ca}^{2+}/\text{PO}_4^{3-})$ исходных реагентов составляло 10/6. Осаждение ГАП проводилось при значениях pH 7.5–7.7. Полученные осадки высушивали на воздухе при 80°C. Данные порошковой рентгенографии (diffractometer Shimadzu XRD-6000, curved pyrolytic graphite counter monochromator, CuK_α radiation $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$, $2\theta = 5-90^\circ$) показали, что набор рефлексов для полученных ГАП аналогичен набору, характерному для апатитов (PDF-2 No.99-100-2282). Примеси каких-либо других фаз отсутствовали.

Изохронный отжиг проводился в муфельной печи в температурном диапазоне $T_{\text{анн}} = 100-700^\circ\text{C}$. Время отжига составляло 60 min при каждой выбранной температуре. Точность измерения температуры была не хуже чем $\pm 2^\circ\text{C}$.

Одна партия отожженных при разных температурах образцов была облучена при комнатной темпе-

ратуре γ -лучами от источника ^{60}Co с мощностью $2.58 \cdot 10^{-2} \text{ C kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (100 R/s). По оценкам поглощенная доза составляла около 10 kGy. Вторая партия отожженных образцов была облучена УФ-светом от ртутной лампы высокого давления типа ДРТ. Время облучения составляло 4 h. После облучения образцы хранились месяц при комнатной температуре для того, чтобы избежать регистрации короткоживущих центров.

ЭПР-исследования проводились на спектрометре X-диапазона ($\sim 9.5 \text{ GHz}$) при комнатной температуре и низком (ненасыщающем сигналы) уровне микроволновой мощности. Использовалась модуляция магнитного поля с частотой 100 kHz и амплитудой 0.05 mT. Погрешность измерения индукции магнитного поля не превышала 0.01 mT. Спектры ЭПР исследуемых образцов записывались вместе со спектром эталонного образца $\text{MgO}:\text{Cr}^{3+}$ ($g = 1.9800$), что позволяло проводить сравнение интенсивностей спектров ЭПР различных образцов и определять g -фактор с точностью ± 0.0002 . Спектры нормировались на массу образцов.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Отжиг исследованных образцов без облучения не приводил к появлению каких-либо интенсивных сигналов ЭПР. После отжига при температурах 550–600°C появлялся слабый сигнал ЭПР возле $g = 2$, но его анализ был невозможен ввиду крайне малой интенсивности. Обнаруженная ранее термическая генерация радикалов CO_2^- [11] в данном исследовании не наблюдалась. По-видимому, этот процесс сильно зависит от технологических особенностей синтеза карбонатсодержащих ГАП и требует отдельного изучения. После γ - и УФ-облучения в образцах появлялись интенсивные сигналы ЭПР, форма и спектральное положение которых зависели от температуры отжига.

В неотожженном ГАП после γ -облучения появлялся асимметричный сигнал ЭПР возле $g = 2$ (рис. 1). Хорошо известно (см., например, [3,12]), что он обусловлен двумя типами радикалов CO_2^- -центрами аксиальной и орторомбической симметрии с параметрами $g_{\parallel} = 1.9970$, $g_{\perp} = 2.0027$ и $g_x = 2.0017$, $g_y = 1.9972$, $g_z = 2.0031$ соответственно. При увеличении температуры отжига до 250°C происходило увеличение его интенсивности примерно в 2 раза. На рис. 2 представлено изменение интенсивности сигнала центров CO_2^- , измеренное по изменению амплитуды производной линии поглощения в точке $g = g_{\parallel}$. В этой точке сигнал наблюдается в „чистом виде“, т.е. нет его перекрытия с сигналами ЭПР других центров. Проведенное моделирование показало, что эта амплитуда слабо зависит от изменения относительного вклада аксиальных и орторомбических CO_2^- и отражает суммарный вклад этих центров в спектры ЭПР образцов, отожженных при разных температурах. Поскольку в данном исследовании

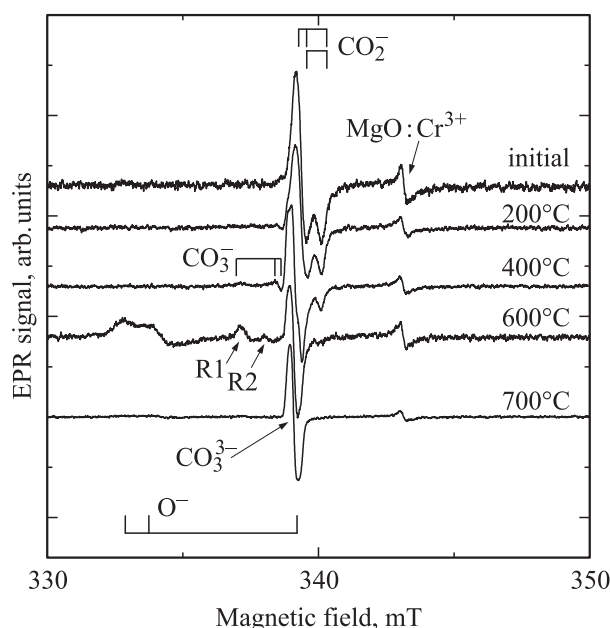


Рис. 1. Спектры ЭПР γ -облученных ГАП, предварительно отожженных при указанных температурах.

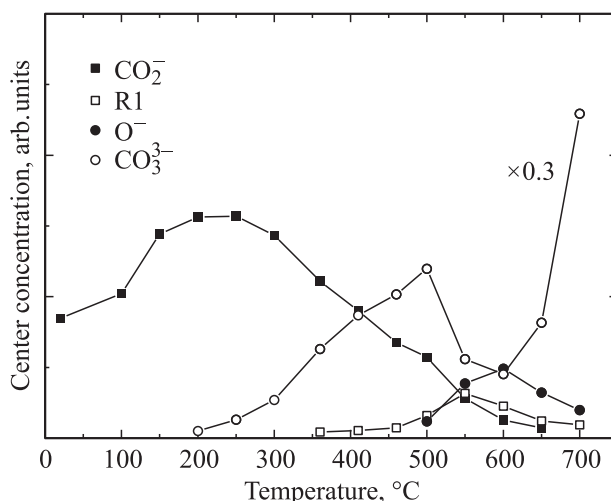


Рис. 2. Изменение интенсивности γ -индуцированных парамагнитных центров в предварительно отожженном карбонатсодержащем ГАП в зависимости от температуры отжига.

при отжигах не наблюдалось изменений ширины линий ЭПР, по которым измерялась интенсивность спектра, то изменение амплитуды сигналов ЭПР было пропорциональным изменению количества соответствующих им парамагнитных центров.

При увеличении температуры отжига образцов наблюдается незначительное изменение формы спектра ЭПР центров CO_2^- . Это обусловлено двумя факторами. При температурах отжига до 200°C происходит спектральное перераспределение сигнала в пределах указанных выше g -факторов. Подобное изменение формы спектра ЭПР ранее наблюдалось при отжигах биологических и

синтетических апатитов после облучения [3,5] и связано с увеличением относительного вклада аксиальных центров. Поскольку отличие аксиальных и орторомбических центров связано с наличием или отсутствием вблизи CO_2^- непарамагнитных дефектов [11], то отжиг до облучения, по-видимому, также как и отжиг после облучения приводит к разрушению последних. Это проявляется в увеличении относительного вклада аксиальных центров в спектр ЭПР, возникающих при облучении отожженных образцов. При дальнейшем увеличении температуры отжига наблюдается также увеличение спектральной плотности в низкополевой области спектра ЭПР. Анализ спектров, записанных при разных мощностях СВЧ, показал, что этот эффект связан с появлением дополнительного сигнала ЭПР, обусловленного центрами CO_3^{3-} . При увеличении температуры отжига до 300°C и выше наблюдается монотонный спад эффективности образования g -индуцированных радикалов CO_2^- . При этом локального увеличения интенсивности спектра ЭПР вблизи 400°C , как это ранее наблюдалось для зубной эмали и связывалось с появлением молекул CO_2 [13], в синтетических карбонатсодержащих ГАП не зарегистрировано. Вероятно, это связано с отличиями дефектной структуры биологических и синтетических ГАП. Сигнал ЭПР, обусловленный g -индуцированными радикалами CO_2^- , прослеживается в спектрах образцов, предварительно отожженных до температур 650°C и не наблюдается в ГАП, отожженном при 700°C .

Как уже отмечалось, в образце, отожженном при температуре 250°C на низкополевом крыле сигнала CO_2^- появляется сигнал от центров CO_3^{3-} , интенсивность которого немонотонно зависит от температуры отжига (см. рис. 2). При температурах отжига выше 350°C его интенсивность превышает интенсивность сигнала CO_2^- . Характерно, что этот сигнал значительно быстрее насыщается по сравнению с сигналом CO_2^- . Это приводит к тому, что для образцов отожженных до облучения при температурах выше 400°C имеет место существенная зависимость вида спектра ЭПР от микроволновой мощности. Сигнал CO_3^{3-} доминирует в спектре ЭПР при низких мощностях СВЧ и практически исчезает при высоких. Записанный в узком диапазоне магнитных полей при малой мощности и малой амплитуде модуляции спектр ЭПР в образце, отожженном при 700°C , определялся этим сигналом, который проявил асимметрию формы, характерную для сигналов ЭПР от хаотически ориентированных анизотропных парамагнитных центров. Проведенное моделирование формы сигнала дало возможность определить его параметры $g_x = 2.0044$, $g_y = 2.0033$, $g_z = 2.0019$. Эти параметры, а также характерное сильное насыщение сигнала при увеличении СВЧ-мощности позволило однозначно идентифицировать его с центрами CO_3^{3-} . Следует отметить, что сигнал ЭПР от центров CO_3^{3-} в карбонатсодержащих ГАП наблюдался ранее неоднократно [4,11,14]. Например, он возникает при облучении образцов при

низкой температуре (77) и регистрации спектров ЭПР без отогрева образцов [4], а также в биологических ГАП непосредственно сразу после облучения [11]. При этом отмечалось, что эти центры нестабильны: при хранении облученных образцов при комнатной температуре соответствующий им сигнал ЭПР исчезал через несколько дней. В нашем же случае сигнал ЭПР от центров CO_3^{3-} был стабильным и не менялся со временем по крайней мере в течении месяца.

В образцах ГАП, отожженных до облучения в температурном диапазоне $250\text{--}650^\circ\text{C}$, появлялся ряд дополнительных сигналов (см. рис. 1), анализ которых, включая запись при разных мощностях СВЧ, позволил идентифицировать некоторые парамагнитные центры. Так при температурах отжига $250\text{--}500^\circ\text{C}$ наблюдается сигнал ЭПР, который хорошо описывается параметрами $g_x = 2.0086$, $g_y = 2.0170$, $g_z = 2.0060$, что позволяет идентифицировать его с центром CO_3^- [15]. При повышении температуры отжига интенсивность этого сигнала значительно уменьшается и он перекрывается с более интенсивными сигналами, обусловленными другими парамагнитными центрами, в частности, с центрами обозначенными нами R1 и R2.

После γ -облучения порошков ГАП, отожженных в диапазоне $500\text{--}650^\circ\text{C}$, наблюдалась широкая асимметричная линия, которая хорошо описывается параметрами $g_x = 2.0416$, $g_y = 2.0330$, $g_z = 2.0027$. Эти параметры близки к параметрам радикала O^- [15] и позволяют идентифицировать его именно с этим парамагнитным центром. Зависимость интенсивности сигнала O^- от температуры предварительного отжига ГАП представлена на рис. 2.

Следует отметить, что обнаруженные центры CO_3^- и O^- в работе [15] были отнесены к поверхностным радикалам. Обнаружение нами этих центров в порошках ГАП, подвергнутых отжигу при достаточно высоких температурах, ставит под сомнение их поверхностную природу. Механизм образования этих центров при облучении на сегодня не ясен. Но, поскольку сигналы ЭПР, обусловленные этими центрами, наблюдались ранее после облучения неотожженных ГАП, то предшественники парамагнитных центров изначально присутствуют в карбонатсодержащих ГАП. С другой стороны, в данном исследовании центры CO_3^- и O^- являлись стабильными и наблюдались только после облучения отожженных образцов. Представляется маловероятным, чтобы предшественники CO_3^- и O^- , имея поверхностную локализацию, продолжали существовать и при высокотемпературных отжигах. По-видимому, образование указанных парамагнитных центров связано с процессами в объеме апатита. Предположение о локализации центров O^- в решетке апатита также обсуждалось в работе [5], где наблюдался центр в объеме апатита. Однако, парамагнитные центры, изученные в [5], являлись нестабильными и параметры их спектров ЭПР существенно отличались от параметров, полученных в данном исследовании. Скорее всего эти парамагнитные центры отличаются от наших

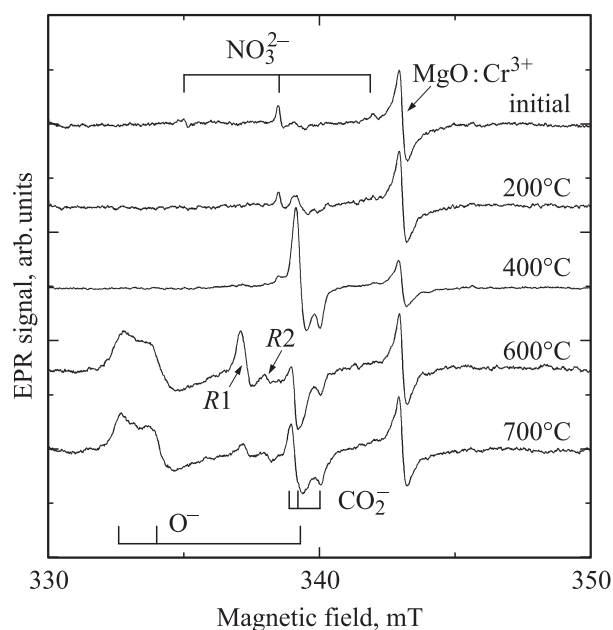


Рис. 3. Спектры ЭПР УФ-облученных ГАП, предварительно отожженных при указанных температурах.

своим локальным окружением, например, локализованы в других структурных позициях в решетке апатита.

Помимо обсужденных выше сигналов, в спектре ЭПР проявляются также два сигнала в виде пиков с $g \approx 2.014$ и $g \approx 2.009$. На рис. 1 они отмечены как R1 и R2 соответственно. Изменение интенсивности R1 от температуры предварительного отжига приведено на рис. 2. Провести детальный анализ формы линий этих сигналов и, соответственно, их идентификацию не представлялось возможным ввиду их слабой интенсивности и перекрытия как между собой, так и с другими сигналами. Отметим, что в этом диапазоне полей ранее наблюдался ряд сигналов, отнесенных к различным центрам CO_3^- (см., например, [15,16]), дырочному центру с $g_x = 2.0068$, $g_y = 2.0032$, $g_z = 2.0148$ [17] и центру O_2^- с $g_{\text{max}} = 2.0089$ [18]. Наблюдаемые нами сигналы R1 и R2 могут принадлежать разновидности указанных центров или каким-либо центрам неизвестной природы.

Хорошо известно, что синтетический карбонатсодержащий ГАП также чувствителен к воздействию электромагнитных квантов значительно меньших энергий. Например, при его облучении УФ-светом в нем также возникает спектр ЭПР, подобный γ -индуцированному спектру (см., например, [3]). Поэтому нами также были проведены исследования дефектов, образующихся в отожженном ГАП под воздействием УФ-облучения. Наиболее характерные спектры ЭПР для этого случая представлены на рис. 3.

Неотожженный образец продемонстрировал крайне низкую чувствительность к УФ-облучению (см. рис. 3), которое приводило к появлению лишь слабых ЭПР-сигналов, обусловленных центрами CO_2^- и NO_3^{2-} . Отметим,

что в исследованных здесь образцах при γ -облучении центры NO_3^{2-} не наблюдались вообще, а при УФ-облучении сигналы от них были слабы и при повышении температуры отжига практически исчезали. Поэтому здесь мы внимания этим центрам не уделяли. По мере роста температуры отжига спектры ЭПР УФ-индуцированных дефектов претерпевали существенные изменения, подобно описанным изменениям для γ -индуцированных дефектов. Сигналы центров CO_2^- с увеличением температуры предварительного отжига изменялись немонотонным образом (см. рис. 4). До температур отжига 500°C наблюдался рост количества CO_2^- . При этом пиковая интенсивность соответствующего сигнала ЭПР выросла примерно в 50 раз. Затем происходил спад сигнала, но при температуре 700°C сигнал снова слегка возрастал. Следует отметить, что при температурах отжига $\geq 550^\circ\text{C}$ в спектре ЭПР присутствует слабый сигнал от центров CO_3^{3-} . Также в этих образцах присутствовали сигналы R1, R2 и сигналы от центров O^- (см. рис. 3, 4).

Таким образом, при γ -облучении предварительно отожженного ($100\text{--}700^\circ\text{C}$) карбонатсодержащего ГАП, синтезированного из водного раствора, наблюдаются три типа стабильных спектров ЭПР в зависимости от температуры отжига. При небольших температурах отжига (до 350°C) спектры ЭПР радиационных дефектов подобны тем, что наблюдаются в неотожженных ГАП. Отличие заключается только в несколько большем соотношении аксиальных и орторомбических центров CO_2^- и появлению в высокотемпературной части этого диапазона стабильного сигнала от CO_3^{3-} . При γ -облучении ГАП, отожженного в диапазоне $350\text{--}650^\circ\text{C}$, спектр ЭПР представляет собой суперпозицию нескольких сигналов. Большая часть из них может быть идентифицирована с центрами CO_2^- , CO_3^- , CO_3^{3-} и O^- . В спектре ЭПР радиационных дефектов в карбонатсодержащем ГАП,

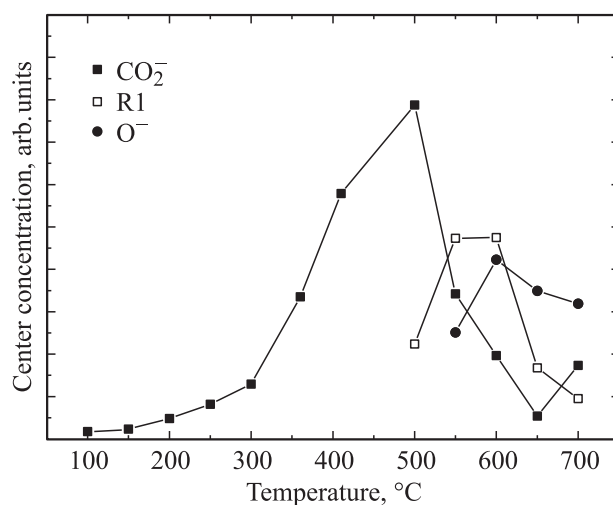


Рис. 4. Изменение интенсивности УФ-индуцированных парамагнитных центров в предварительно отожженном карбонатсодержащем ГАП в зависимости от температуры отжига.

отожженном при 700°C , наблюдается только сигнал от центров CO_3^{3-} .

При УФ-облучении отожженных ГАП качественно картина подобна за исключением наличия слабых сигналов от NO_3^{2-} . В остальном отличие от γ -облучения лишь количественное и заключается в разном соотношении сигналов ЭПР от разных центров и разных температурах предварительного отжига, приводящих к появлению тех или иных центров после облучения. Существенное отличие наблюдается только в образцах, отожженных при 700°C : при γ -облучении в спектре наблюдаются только сигналы центров CO_3^{3-} , в то время как при УФ-облучении — сигналы от CO_3^{3-} , CO_2^- , O^- , R1, R2.

Особенности образования дефектов в отожженных карбонатсодержащих ГАП под воздействием различных излучений на сегодня изучены недостаточно. Скорее всего, в ГАП, неотожженном и отожженном при низких температурах, существенную роль играет кристаллическая вода. Хорошо известно, что при синтезе ГАП из водного раствора молекулы воды захватываются решеткой ГАП, занимая вакансии и междуузельные положения (см., например, [19]). После воздействия на карбонатсодержащие ГАП ионизирующего излучения в них сразу после облучения регистрируются нестабильные парамагнитные центры O^- и CO_3^{3-} [6,11]. Возможно, близлежащие молекулы воды благодаря своему дипольному моменту способствуют разрушению этих центров и образованию более стабильных центров CO_2^- . После отжига ГАП молекулы воды покидают решетку [19], что способствует стабилизации радиационно-индуцированных парамагнитных центров O^- и CO_3^{3-} .

Характерной особенностью предварительного отжига карбонатсодержащих ГАП является увеличение их радиационной чувствительности. При низких температурах отжига это проявляется в увеличении интенсивности спектра ЭПР центров CO_2^- , а при более высоких температурах — в появлении сигналов ЭПР, обусловленных другими парамагнитными центрами. Рост интенсивности сигналов центров CO_2^- в отожженных образцах может быть обусловлен несколькими причинами. Во-первых, к такому эффекту может приводить увеличение при предварительном отжиге предшественников этих парамагнитных центров, т.е. непарамагнитных центров из которых при облучении образуются CO_2^- . Согласно [11] предшественниками этих центров являются карбонат-ионы CO_3^{2-} . Увеличение степени карбонизации ГАП, которое приводило бы к увеличению концентрации CO_3^{2-} выглядит маловероятным, поскольку отжиг проводился в воздушной атмосфере, содержание в которой углеродсодержащих примесей (CO , CO_2) значительно меньше, чем в отжигаемых образцах. К тому же существуют экспериментальные данные, которые показывают, что увеличение степени карбонизации ГАП не приводит к значительному увеличению интенсивности спектра ЭПР радиационно-индуцированных CO_2^- [20]. С другой стороны, к увеличению количества предшественников CO_2^-

может приводить термическое преобразование самих карбонат-ионов или их окружения. Можно предположить, что в исходном ГАП существуют карбонат-ионы, которые не являются предшественниками CO_2^- . Это может быть обусловлено спецификой их окружения, например, они расположены в аморфизированных областях. При термическом отжиге, как известно, происходит кристаллизация таких областей, что приводит к преобразованию ближайшего окружения карбонат-ионов и последние становятся предшественниками CO_2^- .

Еще одной причиной увеличения количества радиационно-индуцированных CO_2^- с увеличением температуры предварительного отжига может быть создание отжигом условий для увеличения количества свободных радиационно-индуцированных электронов, которые вызывают образование центров CO_2^- [11]. К этому может приводить как уменьшение количества ловушек таких электронов, так и увеличение концентрации самих источников электронов при отжиге.

Уменьшение количества γ -индуцированных CO_2^- при увеличении температуры отжига более 250°C , по-видимому, связано с появлением конкурирующих процессов, обусловленных образованием других парамагнитных центров, например, CO_3^{3-} . В свою очередь падение интенсивности спектров ЭПР CO_3^{3-} в образцах, отожженных при температурах $500\text{--}650^{\circ}\text{C}$, может быть связано с образованием O^- , R1 и R2.

Наконец отметим, что интенсивность спектра ЭПР γ -индуцированных дефектов в отожженных образцах превышает интенсивность спектра ЭПР исходного (неотожженного) ГАП и максимальна при температуре отжига 700°C (центры CO_3^{3-}). Это открывает новые возможности создания высокочувствительного материала для ЭПР дозиметрии.

Список литературы

- [1] V.M. Dzhagan, M.Ya. Valakh, A.A. Konchits, I.P. Vorona, V.S. Yefanov, M.I. Klyui, V.P. Temchenko, V.A. Dubok. *Func. Mater.* **16**, 306 (2009).
- [2] I.P. Vorona, S.S. Ishchenko, N.P. Baran, T.L. Petrenko, V.V. Rudko. *Rad. Meas.* **41**, 577 (2006).
- [3] И.П. Ворона, Н.П. Баран, С.С. Ищенко, В.В. Рудько, Л.С. Чумакова, В.Ю. Поварчук. *ФТТ* **50**, 1779 (2008).
- [4] J. Sadlo, P. Matthys, G. Vanhaelewyn, F. Callens, J. Michalika, W. Stachowicz. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **94**, 3275 (1998).
- [5] P. Moens, F. Callens, S. Van Doorslaer, P. Matthys. *Phys.Rev.* **B 53**, 5190 (1996).
- [6] F.J. Callens, R.M.H. Verbeek, D.E. Naessens, P.F.A. Matthys, E.R. Boesman. *Calcif. Tissue Int.* **44**, 114 (1989).
- [7] F. Callens, R. Verbeek, D. Naessens, P. Matthys, E. Boesman. *Calcif. Tissue Int.* **48**, 249 (1991).
- [8] И.П. Ворона, С.С. Ищенко, Н.П. Баран, В.В. Рудько, И.В. Затовский, Н.А. Городилова, В.Ю. Поварчук. *ФТТ* **52**, 2211 (2010).

- [9] Н.П. Баран, И.П. Ворона, С.С. Ищенко, В.В. Носенко, И.В. Затовский, Н.А. Гордилова, В.Ю. Поварчук. ФТТ **53**, 1791 (2011).
- [10] M. Jarcho, C.H. Bolen, M.B. Thomas, J. Bobick, J.F. Kay, R.H. Doremus. *J. Mater. Sci.* **11**, 2027 (1976).
- [11] V.V. Rudko, I.P. Vorona, N.P. Baran, S.S. Ishchenko, I.V. Zатовsky, L.S. Chumakova. *Health Psys.* **98**, 322 (2010).
- [12] M. Marrale, A. Longo, M. Brai, A. Barbon, M. Brustolon, P. Fattibene. *Rad. Meas.* **46**, 789 (2011).
- [13] S.S. Ishchenko, I.P. Vorona, N.P. Baran, S.M. Okulov, V.V. Rudko. *Ukr. J. Phys.* **54**, 231 (2009).
- [14] P.D. Moens, F.J. Callens, P.F. Matthys, M.R.H. Verbeeck. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **90**, 2653 (1994).
- [15] F.J. Callens. *Nucleonika*, **42**, 565 (1997).
- [16] А.Б. Брик, А.П. Шпак, В.Л. Карбовский, А.П. Клименко, В.А. Дубок, А.М. Калиниченко, Н.Н. Багмут, В.В. Бевз. *Минерал. журн.* **27**, 5 (2005).
- [17] М. Икея. *New applications of electron spin resonance. Dating, dosimetry and microscopy.* World Scientific, Singapore. (1993). 500 p.
- [18] Nishikawa H. *Mater. Lett.* **50**, 364 (2001)
- [19] D.W. Holcomb, R.A. Young, *Calcif. Tissue Int.* **31**, 189 (1980).
- [20] L.M. de Oliveira, A.M. Rossi, R.T. Lopes. *Rad. Phys. Chem.* **61**, 485 (2001).