

# CaF<sub>2</sub>: Tb, Sm の熱蛍光による紫外線評価

福田 和 悟

Estimation of UV-irradiation dose with thermoluminescence of CaF<sub>2</sub>:Tb,Sm

FUKUDA Yasunori

## Abstract

Thermoluminescence (TL) phosphors available for the estimation of ultraviolet (UV) irradiation dose are examined. A several kind of lanthanide elements are doped in pure CaF<sub>2</sub> powder crystals and properties of the TL to UV radiation are observed. It is found that the TL intensity from the sintered CaF<sub>2</sub> doped with Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> is the highest among the samples doped other lanthanide elements. The TL peaks are observed at about 353 K, 378 K and 458 K. It is also found that the 378 K TL peak intensity of CaF<sub>2</sub>:Tb became strong by addition of Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The 378 K TL peak may also be suitable for use as a dosimeter.

**Keywords;** Thermoluminescence (TL), Ultraviolet radiation, CaF<sub>2</sub>, Dosimeter  
熱蛍光 (TL), 紫外線, フッ化カルシウム (CaF<sub>2</sub>), 線量計

## 1. はじめに

ルミネッセンスには、一般に蛍光体と呼ばれる固体にエネルギーを与える刺激の種類によって、光ルミネッセンス、X線ルミネッセンス、陰極線ルミネッセンス、電界ルミネッセンス、化学ルミネッセンス、摩擦ルミネッセンス、熱ルミネッセンス（熱蛍光：Thermoluminescence, 略してTL）とがある。TLはX線、 $\gamma$ 線、 $\beta$ 線などによってエネルギーを与えられた蛍光体に熱刺激を与えるときに発光（熱蛍光）を生じる現象である。約10eVの紫外線、10~100KeVのX線、1.25MeVの $\gamma$ 線などのイオン化照射によって結晶内につくられた電子と正孔は、再結合する前に格子欠陥（トラップ）に捕らえられて、準安定状態になることが多く、発光の起こる格子欠陥は発光中心あるいは蛍光中心と呼ばれる。

---

平成17年3月24日 原稿受理  
大阪産業大学 人間環境学部教授

TLは、紫外線、X線、 $\gamma$ 線などのイオン化照射によって蛍光中心の準安定状態、あるいは母体結晶の準安定状態になる格子欠陥に捕らえられた電子あるいは正孔が熱刺激によって開放されて起こす再結合発光である。イオン化照射によって準安定状態にある電子あるいは正孔の数は、照射線量に比例し、照射線量の記憶状態である。この記憶された線量が自然光や周囲の熱的刺激（保存温度）によって変わらないとき、人工的に温度を上昇させて蛍光体に記憶されている線量を TL 強度と温度との関係を描いた TL グロー曲線の解析から知ることができる。この様に TL 強度が照射線量あるいは吸収線量に比例することから、元の線量を評価する熱蛍光線量計（Thermoluminescence Dosimeter, 略して TLD）は二次線量計と呼ばれる。

近年、地球環境問題の一つとしてフロンなどによるオゾン層の破壊が挙げられている。このことは、オゾンホール拡大に伴い地上に達する有害な紫外線量が増加することによるものであり、有害な紫外線による生物学的な影響についての研究も行われている<sup>1-4)</sup>。紫外線量を評価する方法として、二次線量計を用いた光変換熱蛍光（Photo-transferred thermoluminescence, 略して PTTL）による方法がある。X線照射した TLD 素子を加熱し、TL を観測した後、素子を冷却して再び、加熱昇温させても TL は観測されないが、冷却した素子に紫外線を照射すると、再び TL が観測される。この再び観測される TL は、PTTL と呼ばれ、この PTTL 強度が照射された紫外線量に比例することから紫外線量測定に用いられる。例えば、Robert G. Richmond らは、紫外線用線量計として  $\text{MgB}_4\text{O}_7$ : Tb の PTTL が利用できることを報告している<sup>5)</sup>。一方、Paolo Bassi らは  $\text{CaF}_2$ : Dy (TLD200) を適当な温度で熱処理することによって紫外線測定が TL によってできるという研究報告を行っている<sup>6)</sup>。また、I. Aguirre de Carcer らはユーロピウムを添加した NaCl 結晶の TL によって評価できることを発表している<sup>7-9)</sup>。PTTL に比べ TL による測定方法は、前処理としての TLD 素子への X線照射が不必要であり、紫外線量測定には優れている。筆者らは、 $\text{CaF}_2$  に  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  を添加した焼結体および骨や歯の主成分に近い  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  に  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  を添加した焼結体の紫外線に対する感度を調べ報告している<sup>10-17)</sup>。特に  $\text{CaF}_2$ : Tb 焼結体については、非常に感度がよく、太陽光紫外線の季節変化と貯水池の水質の変化について報告し、更に感度を上昇させるために  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  と他の酸化物元素と co-dope させ、調べた結果、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$  と co-dope させた  $\text{CaF}_2$ : Tb, Sm 焼結体が非常に優れていることが分かった<sup>18)</sup>。紫外線のみならず X線、 $\gamma$ 線に対しても有効な線量素子であることが分かったが、観測される TL ピークが比較的低温部分にあること、焼結体のため結晶に比べ、もろいことなどの短所があり、改善すべき点があるが、紫外線量を評価する素子としては、十分に使用できるものである。 $\text{CaF}_2$ : Tb, Sm 焼結体は、プロトンに対しても感度を有することが分かったが、十分に測定できなかった

めに、現在、宇宙線に対しても対応できる TLD 素子あるいは混合放射線場で活用できる TLD 素子として研究している。

本稿では、 $\text{CaF}_2:\text{Tb}$  焼結体を用いて行った紫外線照射に対する実験結果ならびに、 $\text{CaF}_2:\text{Tb}, \text{Sm}$  焼結体を用いて行った実験結果について述べるとともに、 $\text{CaF}_2:\text{Tb}, \text{Sm}$  焼結体を改善した  $\text{CaF}_2:\text{Tb}, \text{Sm}, \text{Gd}$  焼結体について述べる。

## 2. 実験

### 2.1 供試材料および測定法

実験に用いた  $\text{CaF}_2:\text{Tb}$  焼結体試料は、 $\text{CaF}_2$  粉末（レア・メタル社製、純度99.99%）に仕込み濃度0.06wt%の  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ （レア・メタル社製、純度99.99%）あるいは、仕込み濃度0.03wt%の  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ （レア・メタル社製、純度99.99%）と共に添加し、直径6 mm、厚さ0.7mmの円板状に成型した後、大気中において1373K、1473K、そして1527K（あるいは、1523K、1573K）で2時間保持して焼結させたものである。TL測定は、紫外線（低圧水銀灯（L937、浜松ホトニクス（株））を照射した後、試料を自家製クライオスタット内に取り付け、昇温速度 $20\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ で加熱し、光電子倍增管（HTV-R212、浜松ホトニクス（株））によって、TLを測定した。また、TLスペクトルは、SMA（Spectrometric multichannel analyzer）システム（Princeton Instruments Inc.）を用いて測定した。

### 2.2 実験結果

#### (1) $\text{CaF}_2:\text{Tb}$ 蛍光体

TL グロー曲線が添加された活性体や焼結温度によることは、よく知られている。焼結温度を1373Kとし、 $\text{CaF}_2$ 粉末原料とした TLD 用焼結試料を作成し、TL強度と活性体、添加濃度の関係を調べた結果、 $\text{Tb}_4\text{O}_7$ を0.06wt%添加した場合に最大の強度を得られることが明らかとなった<sup>10)</sup>。

図1は、0.06wt%の  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ を0.06wt%添加した  $\text{CaF}_2:\text{Tb}$  焼結体試料に紫外線低圧水銀灯による紫外線（ $\lambda=253.7\text{nm}$ ）を1分間（約  $4 \times 10^{-1}\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ ）照射した場合の TL グロー曲線である。曲線 A、B、C は、大気中で、それぞれ1373K、1473K および1573K で3～4時間保持して焼結させた  $\text{CaF}_2:\text{Tb}$  焼結体試料についての測定結果である。図に示されているように3個の TL グローピークが353K、378K そして458K に観測される。また、TL グロー曲線が幅広いため、グロー曲線の426K から515K の範囲の面積を UV 照射線量に対する TL 強度として採用した。ここで、注目されるのは、1573K で焼結させた  $\text{CaF}_2:\text{Tb}$  焼結体試料における458K の TL グローピーク強度が、1373K で焼結させた試料の TL 強度の13倍になって

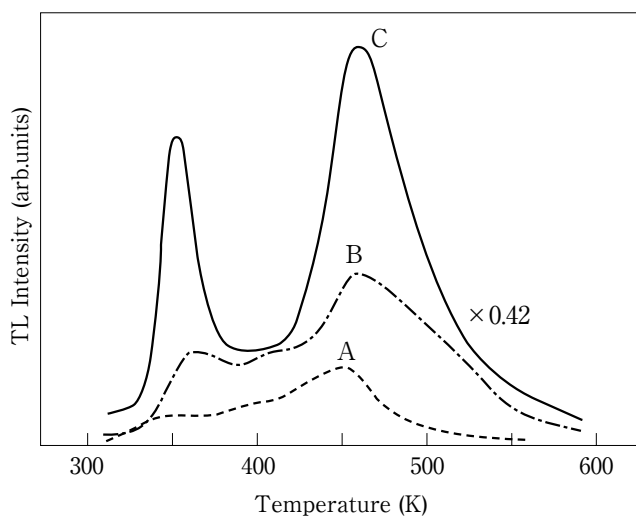


図1 紫外線を1分間(約 $4 \times 10^{-1} \text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ )照射した $\text{CaF}_2:\text{Tb}$  (0.06wt%)のTLグロー曲線。  
 曲線A: 1373Kで4時間焼結した $\text{CaF}_2:\text{Tb}$ , 曲線B: 1473Kで3時間焼結した $\text{CaF}_2:\text{Tb}$ , 曲線C: 1573Kで3時間焼結した $\text{CaF}_2:\text{Tb}$ 。昇温速度は $20 \text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ 。x0.42は0.42倍して描いていることを示す。

いることである。

紫外線はUV-A (315~400nm), UV-B (280~315nm), UV-C (<280nm)に分けられている。

有害な紫外線としては, UV-B, UV-Cが挙げられる。特に, UV-Bによる生命体への影響が問題となっている。したがって, 紫外線の波長に対する感度を調べる必要がある。また, 図1より焼結体温度によって結晶の相転移が起こっている可能性があることから, これらについても調べる必要がある。

図2は, TL強度に対する照射紫外線の波長依存性を示し, 励起波長に対し, TL強度をグラフにしたものである。曲線Aにおいて, TL励起ピークが235nmにあるが, 曲線Bにおいて260nm付近に現れている。このことから, 高温での焼結によってTL励起ピークが長波長側に移動することが明らかとなった。同様の結果は, 1373Kの温度で5時間焼結させた試料および1523Kの温度で3時間させた試料においても得られている<sup>14)</sup>。

長波長光の影響を調べるために, 蛍光灯の光に試料を曝し, TLを測定した。図3は, 蛍光灯の光(照度230lx, 約 $5 \times 10^{-3} \text{J} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ )に曝した後, 測定したTLグロー曲線であり, 曲線A, B, Cは, 大気中で, それぞれ1373K, 1473Kおよび1573Kで焼結させた $\text{CaF}_2:\text{Tb}$ 焼結体試料についてのTLグロー曲線である。曲線Aは210分間蛍光灯下に曝した結果であるが, 明確なTLグロー曲線は観測されなかった。したがって, 1373Kで焼結した試料は,

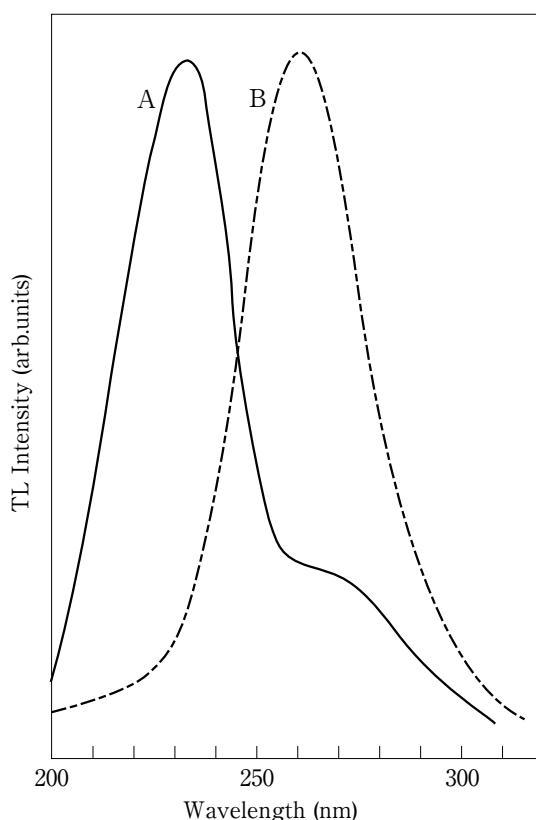


図2 TL 強度に対する照射紫外線の波長依存性

曲線 A : 1373K で 4 時間焼結した  $\text{CaF}_2 \cdot \text{Tb}$ 。

曲線 B : 1573K で 3 時間焼結した  $\text{CaF}_2 \cdot \text{Tb}$ 。

蛍光灯の光、言い換えれば320nm よりも長い波長の光では、TL は観測されることが分かった。一方、曲線 B, C は40分間蛍光灯下に曝した TL グロー曲線であり、408K と463K 付近に TL グローピークが観測される。1573K で焼結させた試料 C の463K 付近の TL グローピーク強度は、1473K で焼結させた試料 B の対応するピーク強度のおよそ6倍であることが分かる。しかしながら、これら B, C の焼結体試料に Y-45 ガラスフィルターで覆い、蛍光灯下に曝した結果、全く TL は観測されなかった。このことから、焼結体試料 B, C は400nm ~450nm の可視光によっても励起され、TL を示すことが明らかとなった。また、観測される TL 強度が焼結温度の上昇とともに上がっていることが分かる。

焼結温度の上昇に伴う相転移によって、TL 強度が増すのかを X 線回折図形 (X ray diffraction pattern) 解析によって調べた (図4)。図4 (A) は、1373K で4時間焼結させた  $\text{CaF}_2 \cdot \text{Tb}$  試料の回折図形である。この図形より、 $\text{CaF}_2$  相に加えて  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  相が形成されて

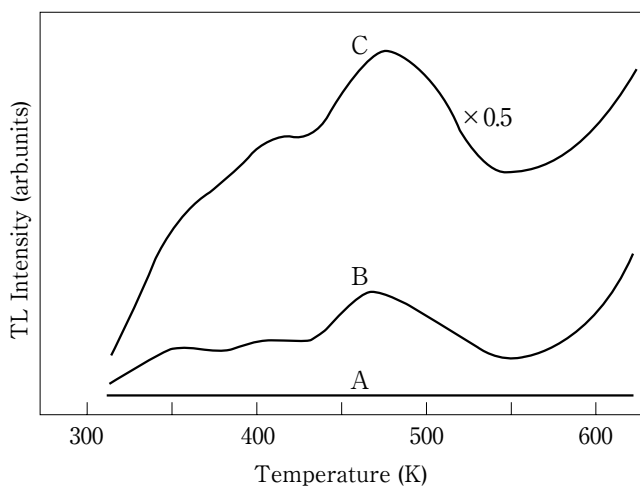


図3 蛍光灯の光（照度230lx, 約 $5 \times 10^{-3} \text{J} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ）に曝した  $\text{CaF}_2:\text{Tb}$  の TL グロー曲線

曲線 A : 1373K で焼結した  $\text{CaF}_2:\text{Tb}$ , 210分間曝す。曲線 B : 1473K 焼結した試料, 40分間曝す。曲線 C : 1573K で焼結した試料, 40分間曝す。×0.5は0.5倍して描いていることを示す。

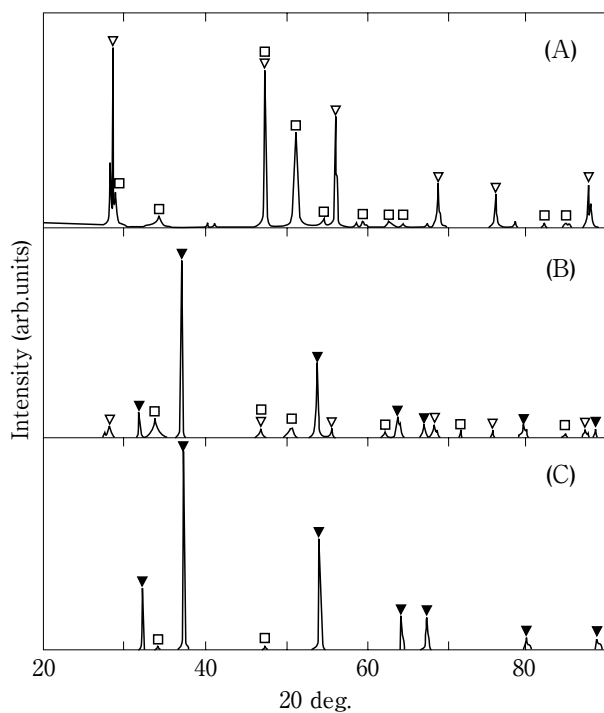


図4  $\text{CaF}_2:\text{Tb}$  焼結体の X 線回折図形 (X ray diffraction pattern)

(a), (b), (c) は, それぞれ1373K, 1473K, 1573K で焼結させた  $\text{CaF}_2:\text{Tb}$  蛍光体の X 線回折図形である。記号▽, □, ▼は, それぞれ  $\text{CaF}_2$  結晶,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  結晶,  $\text{CaO}$  結晶を示す。

いることが分かる。図 4 (B) は、1473K で 3 時間焼結させた  $\text{CaF}_2$ : Tb 試料の回折図形であるが、 $\text{CaF}_2$ 相と  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 相に加えて  $\text{CaO}$  相が形成されている。1573K で 3 時間焼結させた  $\text{CaF}_2$ : Tb 試料においては  $\text{CaO}$  相のみが形成されている {図 4 (C)}。この X 線回折図形より、 $\text{CaO}$  相が  $\text{CaF}_2$ 相に加わることによって TL 強度が増すこと、そして 400nm ~ 450nm の可視光によっても励起され、TL を示すと考えられる。TLD への応用としては、1373K で焼結させた  $\text{CaF}_2$ : Tb 試料は、UV-B (280~315nm), UV-C (<280nm) 領域の TLD として利用できる。また、 $\text{CaO}$ : Tb 試料は適当なガラスフィルター等を用いることによって UV-A (315~400nm), UV-B (280~315nm), UV-C (<280nm) の各領域の TLD として利用できる。

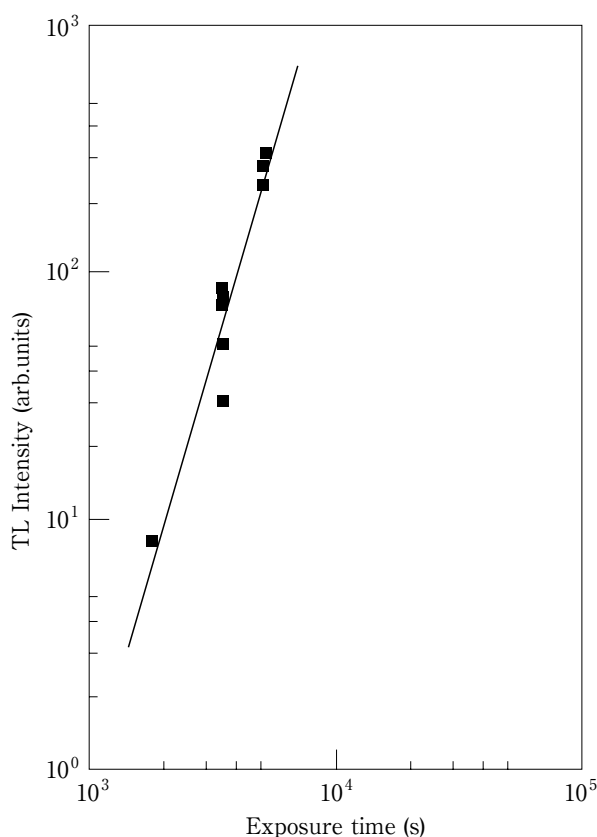


図 5 TL 強度と太陽光照射時間との関係

TL 強度は、TL グロー曲線の 426K から 515K の範囲の面積である。

図 5 は、1373K で焼結させた  $\text{CaF}_2$ : Tb 試料を用いて太陽光に曝した後、測定した TL 強度と太陽光に曝した時間との関係である。TL 強度は 426K から 515K の範囲の面積である。TL 強度は太陽光照射時間の 3 乗に比例している。このような TL 強度の超直線性 (supralinear)

は, Harperin と Chen は, 既に半導体ダイヤモンドにおいて紫外線照射に対する TL 強度が, このように照射線量の 3 乗に比例する超直線性を見いだしており, 彼らは伝導帯と荷電子帯間に 3 つの電子捕獲単位および正孔捕獲単位の形成を仮定した multiple-stage excitation によって説明している<sup>19)</sup>。CaF<sub>2</sub>: Tb 焼結体試料においては, Chen らの multiple-stage excitation によって説明できると考えられる。すなわち, Tb<sup>3+</sup>-O<sup>2-</sup> 中心, Tb<sup>3+</sup>-F 中心および Tb<sup>3+</sup> 中心などの電子捕獲中心が伝導帯の下に分布していると考えられる<sup>11)</sup>。

## (2) CaF<sub>2</sub>: Tb, Sm 蛍光体

CaF<sub>2</sub>: Tb の感度を上昇させるために Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> と共に他の酸化物元素を添加して調べた結果, Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> と共に Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加した CaF<sub>2</sub>: Tb, Sm 焼結体において, TL グローピークが低温側に単独で現れるが, その TL グローピーク強度は非常に強いことが明らかとなった<sup>17,18)</sup>。

図 6 は, Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> を単独で添加した CaF<sub>2</sub>: Tb 焼結体と Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> と共に Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加した CaF<sub>2</sub>: Tb, Sm 焼結体に低圧水銀灯による紫外線を照射した後に測定した TL グロー曲線である。曲線 a は Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>(0.06wt%) と共に Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0.03wt%) を添加し, 1527K で焼結させた CaF<sub>2</sub>: Tb, Sm 焼結体の TL グロー曲線である。曲線 b, c は, 共に Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>(0.06wt%) を添加した CaF<sub>2</sub>: Tb 焼結体の TL グロー曲線であるが, 曲線 b の焼結温度は, 1473K であり, 曲線 c の焼結温度は, 1373K である。CaF<sub>2</sub>: Tb 焼結体の TL グロー曲線においては, 353K, 378K そして 458K に 3 個の TL グローピークが観測される。一方, CaF<sub>2</sub>: Tb, Sm 焼結体の

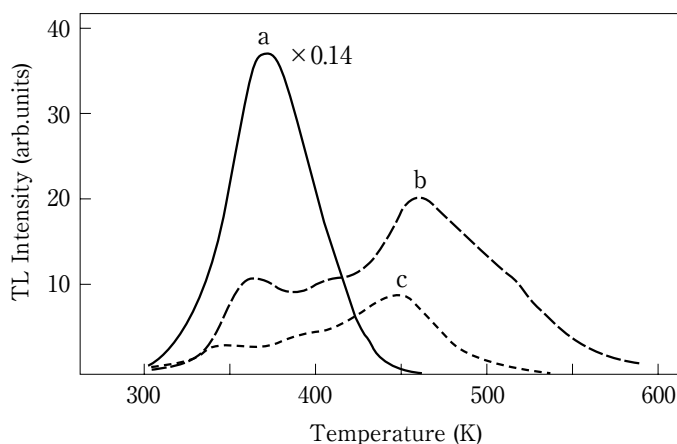


図 6 CaF<sub>2</sub>焼結体の TL グロー曲線

紫外線を 1 分間 (約  $4 \times 10^{-1} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ ) 照射。

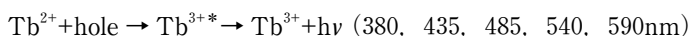
曲線 a : 1527K で焼結させた CaF<sub>2</sub>: Tb (0.06wt%) ,Sm (0.03wt%)。

曲線 b : 1473K で焼結させた CaF<sub>2</sub>: Tb (0.06wt%)。曲線 c : 1373K で焼結させた CaF<sub>2</sub>: Tb (0.06wt%)。x0.14は0.14倍して描いていることを示す。



TL グロー曲線においては、唯一、378K に TL グローピークが観測されるだけである（曲線 a）。曲線 b の 458K の TL ピーク強度は、曲線 c の TL ピーク強度（458K）の 1.9 倍である。CaF<sub>2</sub>: Tb, Sm 焼結体の 378K の TL グローピーク強度は、1473K で焼結させた 458K の TL ピーク強度（曲線 b）12.9 倍である。Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> と共に Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加することによって 2 番目の TL グローピーク（378K）の強度が強められることは、注目される現象である。

図 7 に紫外線を  $40 \times 10^{-1} \text{J} \cdot \text{m}^{-2}$  照射した後に測定した CaF<sub>2</sub>: Tb, Sm 焼結体の TL スペクトルを示す。5 個の発光ピークが、それぞれ 380nm, 435nm, 485nm, 540nm そして 590nm に観測される。これらの発光は、Tb<sup>3+</sup> イオンの発光として知られており<sup>10)</sup>、それぞれ Tb<sup>3+</sup> イオンの内部遷移（innertransition, f-f 遷移）である  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_6$ ,  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_4$ ,  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_{2,1}$ ,  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ ,  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$  によるものである。したがって、観測される TL は、Tb<sup>3+</sup> イオンの励起状態からの発光である。このことから、ある波長領域の紫外線照射によって Tb<sup>3+</sup> イオンが Tb<sup>2+</sup> イオンに還元され、加熱昇温によって Tb<sup>3+</sup> イオンに酸化される過程において TL が観測されると考えられる。すなわち、TL 発光は、次の反応式で起こると考えられる。



ここで、hole は熱励起によって正孔捕獲中心より供給される。

一方、Sm<sup>3+</sup> イオンによる発光が（565nm, 590nm, 640nm）が観測されないのは、Sm<sup>3+</sup> イオンによる発光が Tb<sup>3+</sup> イオンの発光に対して弱いためと考えられる。

CaF<sub>2</sub>: Tb, Sm 焼結体の感度を向上させるために、他の活性体との組み合わせを試みた結果、CaF<sub>2</sub> に Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (0.06wt%), Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.06wt%) そして Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.05wt%) を添加すると 4 倍程度さらに感度が向上することが明らかとなった（図 8）。Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> に Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加した場合、Sm<sup>3+</sup> イオンによる発光が観測されず Tb<sup>3+</sup> イオンの発光が強くと観測されることから、Sm<sup>3+</sup> イオンから Tb<sup>3+</sup> イオンへのエネルギー遷移によって感度が上昇することが考えられる。Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加した場合も Sm<sup>3+</sup> イオンとともに Gd<sup>3+</sup> イオンから Tb<sup>3+</sup> イオンへのエネルギー

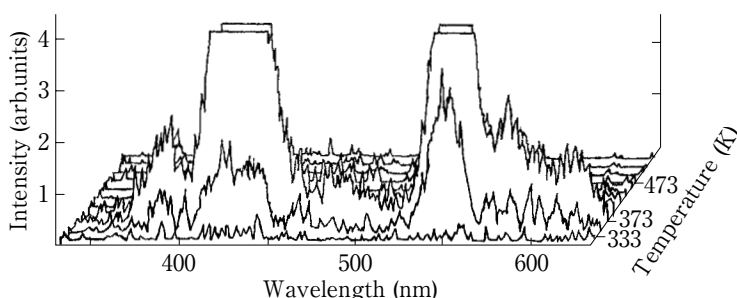


図 7 CaF<sub>2</sub>: Tb, Sm 焼結体の TL スペクトル  
TL スペクトルは、紫外線を  $40 \times 10^{-1} \text{J} \cdot \text{m}^{-2}$  照射後、測定した。

遷移も考えられるが、今後、TLスペクトルなどの測定によって検討する必要がある。また、CaF<sub>2</sub>: Tb, Sm, Gd 焼結体においては、1時間以上蛍光灯下に曝した場合においても TL は観測されなかった。

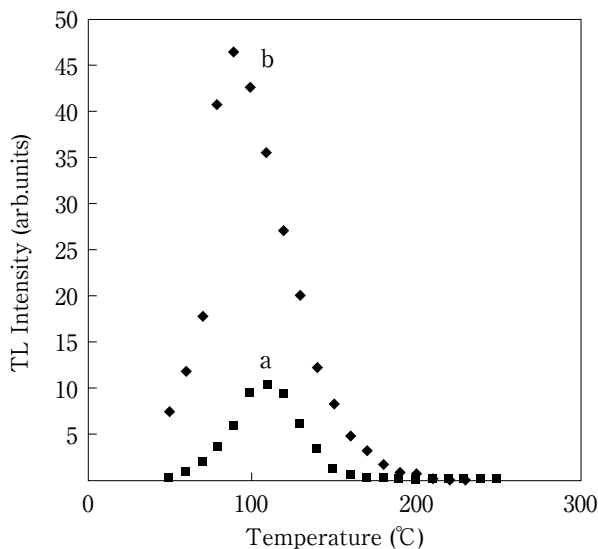
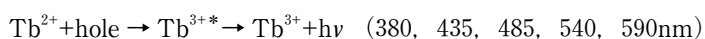


図8 TL グロー曲線

紫外線を0.8J・m<sup>-2</sup>照射した後に測定したCaF<sub>2</sub>: Tb, Sm(a), CaF<sub>2</sub>: Tb, Sm, Gd(b)のTL グロー曲線。

### 3 まとめ

紫外線線量計素子として Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>を0.06wt% 添加した焼結体 CaF<sub>2</sub>: Tb において最大の感度が得られた。焼結温度を変化させ、CaF<sub>2</sub>相にCaO相を加えると紫外線に対する感度を上昇させることが出来ることが明らかとなった。また、Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>を0.06wt%とSm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を0.03wt%を共に加えると非常に強くTL強度が強められることが明らかとなった。太陽紫外線用の線量素子として、CaF<sub>2</sub>: Tb および CaF<sub>2</sub>: Tb, Sm が有効であると考えられる。今回、さらにGd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加したCaF<sub>2</sub>: Tb,Sm,Gdはこれまで以上の感度を得られたが、低温側にあるために、フェーディング (fading) 現象が見られると考えられる。波長特性と共に今後検討する必要がある。またCaF<sub>2</sub>: Tb, Sm の TL スペクトルより、観測される TL は、f-f 遷移による Tb<sup>3+</sup> イオン特有の発光であり、TL 発光は、



の反応式で起こると考えられる。

## 参考文献

1. Hama-Inaba, H., Choi, K. H., Wang, B., Haginoya, K., Yamada, T., Hayama, I. and Ohyama, H., J.Radiat. Res. 42,201 (2001).
2. Bala, M., Sharma, A. K. and Goel, H. C., J.Radiat. Res. 42,285 (2001).
3. Hidema, J., Song, I. T. and Kumagai, T., J.Radiat. Res. 42,295 (2001).
4. Kim, J., Petin, V. G. and Zhurakovskaya, G. P., J.Radiat. Res. 42,361 (2001).
5. Robert G. Richmond, Olabode T. Ogunleye, Bernard L. Cash., Appl.Radiat. Isot. Vol. 38, No4,313 (1987).
6. P. Bassi, G. Butuori and O. Rimondi., Nucl. Instr. And Meth., 143, 195 (1977).
7. I. Aguirre de Carcer, G. Lifante, F. Cusso and F. Jaque., Applied Physics Letter, 58, 1825 (1991).
8. I. Aguirre de Carcer, F. Cusso and F. Jaque., phys. status solidi (b) 166, K117 (1991) .
9. E. Espana, T. Calderon, F. Cusso and G. Lifante., XII Int. Conf. on Defects in Insulating Materials, vol.2, 877 (Schloß Nordkichen, Germany 1992).
10. H. Ohtaki, H. Kido, A. Hiratsuka, Y. Fukuda and N. Takeuchi., J. Mater. Sci. Lett., 13, 1267 (1994).
11. Y. Fukuda, H. Ohtaki, A. Tomita and Owaki., Radiat. Prot. Dosim., 65 (1-4), 325 (1996).
12. Y. Fukuda, T. Tanaka and Y. Kutomi.,Scientific Reports of The Opole Univ. No.240, 20, 43 (1997).
13. 福田和悟, 稲部勝幸., 「放射線」 vol.24,No.2,45 (1998).
14. Y. Fukuda, A. Tomita., Radiat. Prot. Dosim., 84 (1-4), 269 (1999).
15. S. Awata, T. Tanaka and Y. Fukuda., phys. status solidi(a) 174, 541 (1999).
16. Y. Fukuda, T. Tanaka., Latvian Journal of Physics and Technical Sciences ,6 Supplement, 155 (2000).
17. Y. Fukuda., Radiat. Prot. Dosim., 100 (1-4) , 321 (2002).
18. Yasunori. Fukuda., J. Radiat. Res., 43:Suppl., S67 (2002)
19. A. Harperin and R. Chen., Phys. Rev. 18, 839 (1966).