

# 硫酸镁热释光剂量响应的非线性研究<sup>\*</sup>

张纯祥 罗达玲

(中山大学物理学系, 广州 510275)

梁宝鏊 Stokes M J

(香港城市大学物理与材料学科系)

**摘要** 从室温至 500℃测得  $\gamma$  辐照的  $MgSO_4$  样品的热释光发光曲线, 通过计算机解谱, 得到 4 个基本的发光峰. 实验结果表明, 4 个发光峰均为超线性响应. 前 3 个发光峰的超线性随峰温增加而增加, 而第 4 个发光峰的超线性反而有所减小. 这与所观察到的  $LiF(Mg, Ti)$  的剂量响应超线性规律有所不同. 文章还讨论了  $MgSO_4$ ,  $LiF(Mg, Ti)$  和  $LiF(Mg, Cu, P)$  等热释光材料的剂量响应的非线性相关的一些问题.

**关键词** 热释光, 剂量响应, 硫酸镁

**分类号** O 483, TL 818.4

热释光剂量响应是热释光剂量计的重要特性, 而响应的非线性使热释光剂量计的应用受到一定限制. 30 多年来, 许多科学家为解释热释光材料的超线性响应, 进行了大量的研究工作<sup>[1-4]</sup>, 主要集中于解释  $LiF(Mg, Ti)$  的超线性响应, 并且提出了各种各样的理论模型. 然而, 至今它仍然是热释光剂量学中研究的热点之一.

掺入激活剂的硫酸盐 (如掺入  $Tm, Mn, Dy$  的  $CaSO_4$ ) 早已成为重要的热释光材料, 因为它有灵敏度高, 容易制备, 成本低, 不易衰退等优点, 但组织等效性差, 主要用于环境放射性的监测. 关于  $CaSO_4$  的发光特性, Souza<sup>[5]</sup> 等人的实验观测到它的高温峰的剂量响应为超线性. 近年来, Morton<sup>[6]</sup> 等人在室温下测量了无水  $MgSO_4$  的  $\gamma$  辐照后的 ESR 谱, 它有相当好的分辨性. 在  $1 \sim 10^2$  Gy 剂量范围内的剂量响应为线性, 而灵敏度比丙氨酸 ESR 剂量计高, 是一种有应用前景的 ESR 剂量计, 可用于肿瘤放射治疗的剂量测量. 然而, 人们对硫酸镁的热释光特性的研究还很少报道. 最近, 罗达玲等<sup>[7]</sup> 对  $MgSO_4$  粉末样品的 ESR 和热释光剂量特性进行了研究, 观测到  $MgSO_4$  热释光剂量响应的超线性, 认为有可能作为热释光剂量计的材料和有研究价值.

本工作测量了经  $\gamma$  射线辐照的  $MgSO_4$  热释光发光曲线, 通过计算机解谱, 得到 4 个基本的发光峰. 当升温速率为  $1^\circ C/s$ , 4 个发光峰的峰温是 144, 243, 316 和  $368^\circ C$ , 峰温间隔在  $60^\circ C$  以上, 有利于同时研究这些发光峰的剂量特性. 实验结果表明, 4 个发光峰均为超线性响应. 前 3 个发光峰的超线性随峰温增加而增加, 而第 4 个发光峰的超线性反而有所减小, 与  $LiF(Mg, Ti)$  的剂量响应所观察到的超线性规律有所不同. 本文就  $MgSO_4$ ,  $LiF(Mg, Ti)$  和  $LiF(Mg, Cu, P)$  等热释光材料的剂量响应的非线性有关的问题作讨论.

\* 国家自然科学基金 (19375072)、广东省自然科学基金和香港城市大学科研基金资助项目

收稿日期: 1997-03-25 张纯祥, 男, 50岁, 教授

## 1 实验装置和方法

实验采用上海第四试剂器厂生产的化学纯的  $MgSO_4$  粉末试剂. 经等离子体发射光谱方法分析, 其杂质含量  $Ca$  为  $369.9 \text{ mg/kg}$ ,  $Cu$  为  $0.94 \text{ mg/kg}$ ,  $Fe$  为  $6.44 \text{ mg/kg}$ ,  $Mn$  为  $5.96 \text{ mg/kg}$ . 将  $MgSO_4$  粉末样品烘干后, 装入小塑料管, 置放在一块  $4.5 \text{ mm}$  厚的有机玻璃板中, 以实现  $\gamma$  辐射时的电子平衡, 用华南农业大学辐照中心的  $^{60}Co\gamma$  射线辐照.

用香港城市大学物理及材料学科系 7188 型热释光年代测量系统测量从室温测至  $500^\circ C$ , 升温速率为  $1^\circ C/s$  和  $5^\circ C/s$  的发光曲线. 剂量范围  $1 \sim 2 \times 10^4 \text{ Gy}$ . 装置的光电倍增管为 EM1 双碱金属光阴极的 9235QA, 并有 Corning 5-58 滤色片, 系统可抽真空, 测量是在高纯度的氮气中进行. 测量装置由微型计算机控制和数据获取. 装置的光子计数范围  $1 \sim 10^7$  计数 /s, 系统测量样品发光曲线后, 自动用  $N_2$  清洗冷却至室温后, 再测 1 次本底辐射 (black-body radiation), 自动地从所测谱中减去本底谱.

## 2 热释光剂量响应函数

热释光发光事件产生的机率与许多因素相关, 是各阶段的随机性事件发生机率的综合效应. 罗达玲等基于统计学模型, 提出的复合作用剂量响应函数, 能较好地描述热释光剂量响应<sup>[8,9]</sup>. 在这模型中, 热释光剂量计看成为由许多相同的小体积元 (称为灵敏单元) 所组成的系统, 而灵敏单元是以电子陷阱为中心的体积元. 若  $\chi$  或  $\gamma$  射线照射介质时吸收剂量为  $D$ , 按照统计学泊松分布, 单个灵敏体积元产生  $n$  次电离作用事件的机率为  $P(n) = (D/D_0)^n e^{-D/D_0} / n!$ ,  $D_0$  为平均每个灵敏单元产生 1 次电离事件所需的吸收剂量, 称为特征剂量. 若单个灵敏单元发生 1 次电离事件就能产生 1 个热释光事件, 这类事件称为 1 次作用事件, 其产生的机率应等于总机率 减去没有电离作用事件发生的机率, 即:  $P_1 = 1 - e^{-D/D_0}$ ,  $P_1$  称为 1 次作用响应. 若单个灵敏单元必需有两次电离作用事件发生才能产生 1 个热释光事件, 这类事件称之为 2 次作用事件,  $P_2 = 1 - e^{-D/D_0} - D/D_0 e^{-D/D_0}$ ,  $P_2$  称为 2 次作用响应.

类推, 也可能有 3 次以上的作用事件, 但它们对热释光响应的贡献可忽略不计. 将  $P_1$  和  $P_2$  相叠加的函数作为热释光剂量响应的基本方程

$$F(D) = R [1 - \exp(-D/D_0)] + (1-R) [1 - (1 + D/D_0) \exp(-D/D_0)] \quad (1)$$

式中,  $R$  为 1 次作用响应所占的份额, 称为 1 次作用因子.

当  $D \ll D_0$ ,  $e^{-D/D_0}$  展开式中 3 次以上的高次项可忽略, (1) 式可写为

$$F(D) = RD/D_0 + (1/2 - R)(D/D_0)^2 \quad (2)$$

从 (2) 式可看出: 当  $0 < R < 1/2$  响应为线性 超线性; 当  $1/2 \leq R \leq 1$  响应为线性 亚线性; 当  $R = 1$  响应为超线性, 无线性段. 可见,  $R$  值可标征响应的非线性特征.

$D_0$  不影响非线性响应部分的形状, 只影响线性响应范围的宽窄 (当  $R \neq 0$ ). 非线性因子  $G(D) = [F(D)/D] / [F(D_L)/D_L]$ ,  $F(D_L)$  为线性响应段内剂量下的响应. 由于  $R$  和  $F(D)$  可以通过  $F(D)$  函数拟合实验曲线方法得出, 所以  $G(D)$  也可由实验定量确定.

## 3 热释光发光曲线拟合

热释光发光曲线通常都是由多个发光峰叠加而成. 要研究单个发光峰的剂量响应, 必须进行计算机解谱. 本工作选用高斯函数作为谱学分析函数, 并用非线性最小二乘拟合方

法解谱. 当给定初始值后, 程序能自动朝  $i^2$  最小的方向改变拟合参数, 使  $i^2$  值为最小, 给出拟合结果.

在研究辐射响应的非线性效应时, 可用高斯函数拟合热释光的发光曲线, 能得到各发光峰的峰高和峰面积等参数

$$I(T) = I_m \exp[-0.5(\frac{T - T_m}{e})^2] \quad (3)$$

式中,  $I_m$  为峰高,  $T_m$  为所对应的峰温,  $e$  为峰的宽度. 图 1 示出用高斯函数计算机拟合发光曲线谱图.

### 4 测量结果

对 1 组不同剂量辐照的  $MgSO_4$  样品, 升温速率为  $1^\circ C/s$  和  $5^\circ C/s$  2 组的发光曲线, 用高斯函数拟合, 得到的 4 个发光峰峰温的统计平均值和标准偏差为表 1 所示. 由于样品在加热盘中质量及分布对测量结果有一定的影响, 升温速率较大的 ( $5^\circ C/s$ ) 测量结果的分散度较大.

表 1 发光峰峰温的统计平均值和标准偏差

Tab. 1 The averaged glow peak and standard deviations

升温速率 / ( $^\circ C \cdot s^{-1}$ )		峰 温 / $^\circ C$			
1	144 ± 1	243 ± 2	316 ± 3	368 ± 3	
5	17 ± 4	272 ± 3	345 ± 6	399 ± 6	

实验测到的单位质量的  $MgSO_4$  热释光发光曲线, 用高斯函数拟合后得到的 4 个发光峰的峰高表征热释光强度. 解谱后 4 个基本发光峰的热释光剂量响应曲线由图 2 给出, 图 3 表示第 1 和第 2 发光峰的非线性因子. 用复合作用剂量响应函数公式 (1) 拟合实验数据, 得到 4 个发光峰的非线性特征参量,  $R$ ,  $D_0$  以及热释光强度最大值  $I_{max}$  由表 2 给出.

表 2  $MgSO_4$  的单个热释光发光峰剂量响应的非线性参量

Tab. 2 Characteristic parameters of nonlinear TL dose-responses of  $\gamma$  irradiated  $MgSO_4$

$1^\circ C/s$				$5^\circ C/s$			
$T_m / ^\circ C$	$R$	$D_0 / Gy$	$I_{max}$	$T_m / ^\circ C$	$R$	$D_0 / Gy$	$I_{max}$
144	0.245	1.473	$6.4 \times 10^4$	171	0.152	911	$4.06 \times 10^4$
243	0.088	926	$8.74 \times 10^4$	272	0.080	763	$8.21 \times 10^4$
316	0.071	668	$4.43 \times 10^4$	345	0.069	419	$2.29 \times 10^4$
368	0.121	707	$1.36 \times 10^5$	399	0.122	639	$1.0 \times 10^5$

4 个发光峰的热释光剂量响应曲线的  $R$  值均小于 0.25, 应为超线性. 前 3 个发光峰的超线性随 3 个发光峰的峰温增加而增加, 而第 4 个发光峰的超线性反而有所减小. 此外, 第 1 个发光峰的值随升温速率增加而明显减小, 其余 3 个发光峰的变化不大明显, 这与  $LiF(Mg, Ti)$  的剂量响应所观察到的超线随温度变化的规律有些不同.

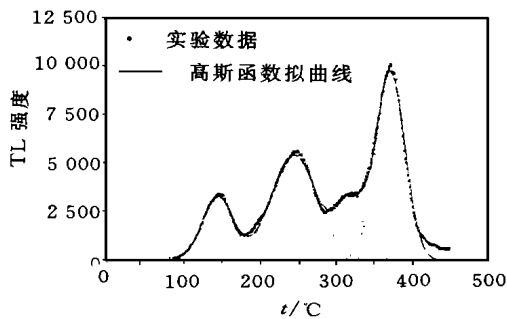
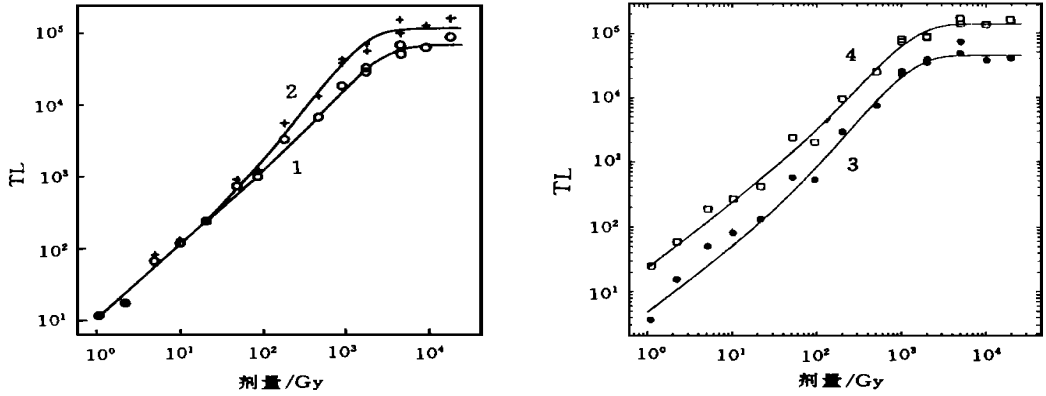


图 1  $^{196}Gy$   $^{60}Co \gamma$  射线照射  $MgSO_4$  的发光曲线

Fig. 1 Glow curve obtained for  $MgSO_4$  sample irradiated with  $^{60}Co \gamma$  rays at dose of  $^{196}Gy$ , fitted with the Gaussian function

图 2  $\text{MgSO}_4$  样品 4 个发光峰剂量响应曲线Fig. 2 Dose-response curves to  $\gamma$  radiation for 4 elementary glow peaks in  $\text{MgSO}_4$  sample fitted by equation (1)

## 5 讨论

(1) 本文所用的热释光剂量响应函数有如下特点: ① 将热释光辐射剂量响应的非线性, 线性, 亚线性和超线性进行统一的描述. ② 能对热释光剂量响应的整个剂量段进行完全的描述. 高剂量响应采用方程 (1), 低剂量响应可用方程 (2). ③ 响应函数中的参量  $D_0$  和  $R$ , 既具有清楚的统计学含意, 又有明确的剂量学意义.

(2)  $R$  是 1 次作用响应所占的份额. 由它可直接确定热释光响应的非线性特性及非线性程度. 从实验结果可知,  $R$  值与介质的性质, 辐射特性及热释光读出条件有关. 但关键取决于辐射终端效应产生的机制. 无水  $\text{MgSO}_4$  的 4 个热释光峰的热释光  $\gamma$  辐射剂量响应的  $R$  值均小于 0.3, 响应为线性-超线性. 而其 ESR 的主要谱线, 峰-峰值  $\gamma$  辐射剂量响应的  $R$  值均接近于 1<sup>[9]</sup>, 响应为线性-亚线性. 这是因为 ESR 谱的主要成份是由辐射作用生成的  $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^-$  等硫酸基的贡献, 而基的生成基本上属于 1 次作用事件. 而热释光的产生不仅与各种基的生成有关, 还与杂质缺陷的相互作用及热弛豫过程相关, 使 2 次作用响应占优势. 类似的理由, 可以  $\text{LiF:Mg, Ti}$  的热释光辐射剂量响应为线性-超线性-亚线性, 而  $\text{LiF:Mg, Ti}$  的各个光吸收带的吸收系数随  $D$  的变化呈线性-亚线性. 这是由于辐射吸收阶段, 电离作用直接引起的填充陷阱属 1 次作用事件, 而热释光终端事件主要是 2 次作用事件.

(3)  $D_0$  是平均每个灵敏单元产生 1 次电离作用介质所需接受的吸收剂量. 它与电子-空穴对的形成能有关, 也就是说取决于介质的原子结构和缺陷结构. 因此,  $D_0$  值可以表征热释光剂量响应的灵敏度.  $\text{MgSO}_4$  的辐射响应灵敏度要比  $\text{LiF}$  低. 其第 1 主要发光峰的值为

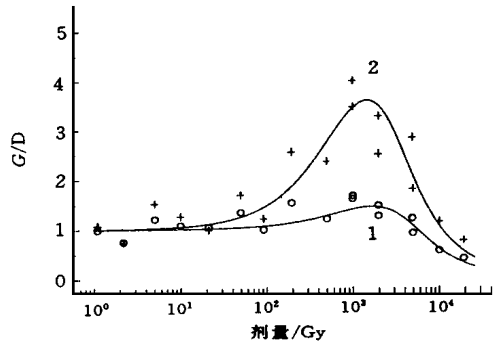


图 3 第 1 和第 2 发光峰的非线性因子与剂量的关系  
Fig. 3 The nonlinearity factor as a function of dose is plotted for the first and the second glow peaks

1 473 Gy, 而 LiF: Mg, Ti 和 LiF: Mg, Cu, P 分别为 387 Gy 和 89 Gy.

(4) 实验结果表明 4 个发光峰均为超线性响应. 前 3 个发光峰的超线性随峰温增加而增加, 而第 4 个发光峰的超线性反而有所减小, 除第 1 个发光峰的值随升温速率增加而明显减小外, 其余 3 个发光峰的变化不大明显, 这与 LiF(Mg, Ti) 的剂量响应所观察到的超线规律有些不同, 这一实验现象有待进一步研究.

总的来说, 虽然所采用的  $MgSO_4$  样品未经掺杂处理, 灵敏度不高, 还不是好的热释光材料, 但通过对  $MgSO_4$  的热释光特性研究, 对认识热释光剂量响应的非线性特性提供了有用的数据, 以及用  $MgSO_4$  为基质材料, 掺入适当的激发剂后, 也可能成有用的热释光材料.

致谢: 作者对香港城市大学物理及材料学科系 Lau M M 和 Li Mike 对本实验工作的帮助深表感谢.

### 参 考 文 献

- 1 Waligowski M P R, Katz R. Supralinearity of peak 5 and peak 6 in TLD-700. 1980, 172: 463~ 470
- 2 McKeever S W S. Modelling supralinearity in Gamma irradiated TL dosimeters. Radiat Prot Dosim, 1990, 33: 83~ 89
- 3 Moscovitch M, Horowitz Y S. A microdosimetric track interaction model applied to alpha particle induced supralinearity and linearity in LiF: Mg, Ti. J Appl Phys, 1988, 21: 804~ 814
- 4 Mische E F, McKeever S W S. Mechanisms of supralinearity in lithium fluoride thermoluminescence dosimeters. Radiat Prot Dosim, 1989, 29: 157~ 176
- 5 Souza J H, Rosa L A R Sa, Mauricio C L P. On the thermoluminescence glow curve of  $CaSO_4$ . Dy. Radiat Prot Dasim, 1993, 47: 103~ 106
- 6 Morton J R, Ahlers F J, Schneider C C J. ESR dosimetry with magnesium sulphate. Radiat Prof Dosim, 1993, 47: 263~ 266
- 7 罗达玲, 徐剑达, 张纯祥, 等. 硫酸镁的热释光和电子自旋共振特性研究. 核技术, 1996, 19: 70~ 74
- 8 罗达玲, 黄乃明, 张纯祥. LiF 热释光剂量计的剂量响应研究. 核技术, 1992, 15: 51
- 9 Luo D L, Zhang C X. Nonlinearity of dose responses in thermoluminescence dosimetry, CN IC, ZU-0001. Beijing: China Nuclear Information Centre, Atomic Energy Press, 1995

## Nonlinearity of Dose Responses of Thermoluminescence in Magnesium Sulphate

Zhang Chunxiang\* Luo Daling Leung P L Stokes M J

**Abstract** The thermoluminescence (TL) from anhydrous magnesium sulphate powder irradiated with  $\gamma$ -ray in dose range from 1 Gy to 20 kGy were measured in pure nitrogen environment. TL glow curves were deconvoluted into four elementary peaks based on Gaussian function. The measured TL dose-responses were fitted with a dose response function to get nonlinear characteristic parameters, one-action factor and characteristic dose. It is shown in this experiments that the dose-responses of peak height for 4 glow peaks are supralinear. The characteristics of dose responses in LiF (M, Ti), LiF (Mg, Cu, P) and  $MgSO_4$  are discussed.

**Keywords** thermoluminescence, dose-response, magnesium sulphate

\* Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275