

国际热释光剂量学基础理论研究概况

朱 连 芳

(中国科学院近代物理研究所)

摘要:热释光剂量测量技术虽然已经得到了广泛的应用,但热释光的基础理论研究却正方兴未艾。本文仅就几种影响较大的发光模型及其理论探讨,作出简单介绍和评论。

一、序言

当致电离辐射与晶体相互作用时,辐射传送给晶体的能量,主要转化为三种形式,即放射发光(radioluminescence),这种现象早已被应用于射线的探测^[1],如 γ , β , α 闪烁晶体的应用。部份能量累积,储存于晶体中,当晶体被加热或受其它形式刺激时,又会以发光形式将这部份能量释放出来,其中如果以特定波长的光作为激发源,对晶体进行激发而产生光信号,根据光信号的强度推测发光体所接受的辐射剂量,这就是光致发光剂量测量技术。如果通过对晶体加热给出光信号,根据光信号强度推测辐射剂量,这就是热释光剂量测量技术。在晶体被加热时,除给出光信号以外,还在晶体内部产生微电流,并放射出电子,通过测量微电流的大小,或用正比计数器测定出射电子强度,也可测定晶体所接受的辐射剂量^[2]。能量的第三种转化形式是晶格原子的振动,使晶体发热,不给出光信号。

放射发光与热释光虽然都是以发光形式消耗掉晶体所吸收的部份能量,但两者在晶体接受射线能量后,到发出光信号中间所延续的时间间隔是不同的。放射发光的延续时间极小,几乎在晶体受到辐射照射的同时,就给出光信号。而热释光却不同,在发光体接受射线能量后,如果未经过任何热处理,该能量可以贮存非常长的时间,甚至达几千年、几万年之久,这就是热释光技术被应用

于地质年代学和考古学的原因^[3]。

目前,热释光剂量测量技术虽然已经得到了广泛的应用,但由于某些理论问题没有很好解决,因此有些现象还不能得到完满的解释。就如在大剂量场下的超线性响应问题,热释光元件重复使用的增敏作用问题,发光中心的物理化学性质等等。因此尽管很多人很早以前就进行了发光机制理论问题的探讨,但直到如今仍有很多人提出了各种各样的发光模型,热释光的基础理论研究,却正方兴未艾。本文仅就几种影响较大的发光模型及其理论探讨,作出简单介绍和评论。

二、Randall-Wilkins模型

Radall-Wilkins模型^[4]认为,绝缘晶体中电子的能级状态如图1所示。通常未受激发的绝缘晶体中的电子处于基态(A带)或价态(B带)之中,当晶体受射线辐照时,电子可能得到足够的能量而脱离晶格原子或离子的束缚,激发到导带(C带)中,晶体开始导电,同时在B带中留有相应数目的正空穴。由于晶体中掺杂有杂质原子或因有缺陷,导致在C带与B带之间存在着一系列窄的能级,其中E能级为激发态能级。在晶体被激发时,A带和B带的电子既有可能激发到C带,也有可能达到D, E, F能级。当能级F与导带C之间的能差很小时,F能级的电子有可能通过自身的热运动而激发到导带C中,形成半导体。激发电子蜕激发时,首先由C带返回到E能级,而后由E能级返回到晶体中发光

中心能级D（由杂质原子或缺陷形成），并产生发光现象。通常能级F是空着的，又称为阱，其可俘获激发到C中的电子。被F阱所俘获的电子有可能通过热激发（如晶体被加热）而跑至C带，重新通过C→E→D而脱激发，产生光信号，此即为热释光。

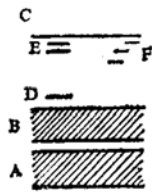


图1. 发光体能级示意图

设F阱与C带之能级差为E，E称为阱深。阱中电子热能遵循Maxwellian分布。在温度T下电子从深度为E的阱中释放出来的几率可以写成下式：

$$P = S e^{-E/KT} \quad (2-1)$$

这里，S通常被称为频率因子，为 10^8 /秒数量级，比晶格的振动频率 10^{10} /秒小得多。当阱深E为单值（单能阱），温度T以恒定速率增加时可导出热释光发光强度随温度变化的发光曲线的函数表达式：

$$I = n_0 C S e^{-E/KT} e^{-\int_0^T \frac{1}{\beta} Se^{-E/KT} dT'} \quad (2-2)$$

这里 $\beta = \frac{dT}{dt}$ ，为升温速率；C为比例系数，即发光强度正比于电子从阱释出的速率。

图2给出 $E=0.67\text{eV}$ ， $S=2.9 \times 10^9$ /秒， $\beta_a=2.5^\circ\text{C}/\text{秒}$ ， $\beta_b=0.5^\circ/\text{秒}$ 的单能级的理论

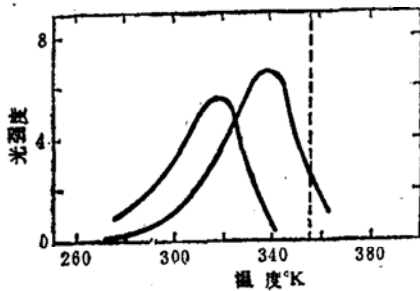


图2. $E=0.67\text{eV}$ ， $S=2.9 \times 10^9$ /秒， $\beta_a=2.5^\circ\text{C}/\text{秒}$ ， $\beta_b=0.5^\circ/\text{秒}$ 的单能阱的理论发光曲线

发光曲线

人们发现，根据Randall-Wilkins模型计算出的理论发光曲线和实例的发光体热释光发光曲线惊人的相似，确定了阱深E与发光峰的对对应关系^[5,6]，研究了发光体接受的辐射总剂量和剂量率与热释光发光强度之间的函数关系^[7,8,9]，为热释光这种自然现象的理论解释和在辐射剂量测量中的应用奠定了坚实的理论基础。

三、Garlick和Gibson的重要补充

在Randall-Wilkins模型中，热释光发光过程仅决定于电子从F阱中释出的速率，在电子向发光中心迁移过程中，不再被别的空阱重新俘获。G. F. J. Garlick和A. F. Gibson^[10]认为，从F阱中释出的电子既可能被发光中心结合，也有可能被其它空阱所俘获。俘获几率相关于空阱和空发光中心相对数目和相对俘获截面。设N为F带的总阱数，n为被电子填充的阱数，则N-n个阱是空的。因发光体为不导电的绝缘晶体，呈电中性的，导带中的电子数可以忽略不计，则可认为被F阱俘获的几个电子来自于几个被掏空的发光中心。因基态和价态电子是很稳定的，没有足够的能量是不能被激发的。因此，当晶体被加热时，从F阱中释出的电子与发光中心结合的几率应为 $n/[(N-n) + n] = n/N$ 。电子从阱中释出的几率仍为 $S e^{-E/KT}$ ，则发光强度I可由下式表示：

$$I = -\frac{dn}{dt} = n \cdot \frac{n}{N} \cdot S e^{-E/KT} \quad (3-1)$$

令 $\beta = \frac{dT}{dt}$ ，则可得

$$I = n_0^2 S e^{-E/KT} / N \cdot \left[1 + \frac{n_0}{N} \int_0^T \frac{S e^{-E/KT}}{\beta} dT' \right]^2 \quad (3-2)$$

图3给出ZnS—Cu发光体在90°K激发后

之热释光发光曲线。其中a为根据(3-2)式选择适当的E和S值后计算的理论曲线, b为实验曲线, 两者达到很好的一致。

Gallick和Gibson的补充, 其意义不仅在于对发光曲线给出了更好的理论描述, 而且拓展了发光机制的理论基础, 打开了人们的思路。

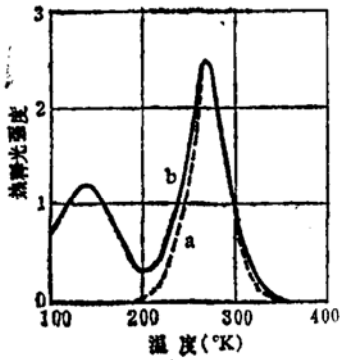


图3. ZnS—Cu发光体在90°K激发后之热释光特性
(a) 理论曲线
(b) 实验曲线

四、Cameron的新概念

随着热释光技术的深入研究和广泛应用, 人们发现发光体经过大剂量照射后, 产生超线性的剂量响应, 并且发光体在重复使用后, 灵敏度逐渐增高, 出现敏化现象。这些现象用Randall-Wilkins模型是无法解释的。

为了解释这些现象, Cameron^[11]等人提出了一种新的概念, 他们认为热释光的发光过程主要取决于阱对电子的俘获过程, 而发光体中的阱并不都是等价的, 有的俘获截面较大的深阱只能俘获电子, 且不能产生热释光。当发光体受到大剂量照射或重复使用时, 这种深阱基本被电子填满, 因而不会再与发光阱争夺电子, 导致与低剂量辐照时相比, 发光效率有所增加, 即产生超线性的剂量响应和敏化作用。

发光体受R剂量照射后, 其敏化因子可由下式求出:

$$\frac{S}{S_0} \approx 1 + \frac{\alpha N_{0c}(1 - e^{-\alpha R})}{\beta N_0 - \alpha N_{0c}} \quad (4-1)$$

这里 N_0 为态阱数, N_{0c} 为不能产生热释光的深阱总数, α 为深阱的俘获几率, β 为发光阱的俘获几率。

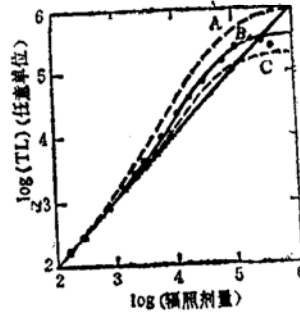


图4. LiF (TLD—100) 的热释光-剂量响应曲线。给定参数: $N_0 = 6.6 \times 10^{15}$ 阱/cm³, $N_{0c} = 6 \times 10^{14}$ 阱/cm³, $\alpha = 10^{-4}$ / 仑, (a) $\beta = 1.5 \times 10^{-5}$ / 仑, (b) $\beta = 1.2 \times 10^{-5}$ / 仑, (c) $\beta = 1 \times 10^{-5}$ / 仑。圆点为实验点。

图4给出LiF(TLD—100)的热释光剂量响应曲线。图中A, B, C, 三条曲线是根据给出的不同参数计算出的理论曲线, 圆点为实验值。对于Li₂B₂O₄ (Mn) 的热释光-剂量响应曲线来说, 理论计算和实验结果是相当一致的。

五、化学反应动力学模型

在Randall-Wilkins模型中, 热释光发光过程主要决定于电子从F阱中释出的速率, 这里非常类似于一级化学反应的。Nakajima^[12]利用一级化学反应动力学方程得到下式:

$$n_i = \frac{\alpha K_{i1} N_i R (e^{-K_{i2} t} - e^{-\alpha K_{i1} R t})}{\alpha K_{i1} R - K_{i2}} \quad (5-1)$$

上式中, n_i 为第i种F阱俘获的电子数目, R为发单位质量的发光体在单位时间内所吸收的能量, N_i 为第i种F阱总数, K_{i1} 为第i种F阱与电子发生俘获反应的速率常数, K_{i2} 为第i种F阱释出电子的反应常数, α 为成正比

数，其与电子的阻滞本领有关。

根据这种化学反应模型，定量或半定量地解释了热释光的非线性响应，增敏作用，能量响应和温度效应等一系列问题。实际上为热释光的理论研究提供了一套有效的数学方法。

Garlick和Wilkins^[7]认为，电子在F阱或激发态的发光中心停留时间是可以忽略不计的，主要时间用于穿过发光体的运动。发光体未被辐射照射时，发光体作为绝缘晶体，既无正空穴，又无自由电子。当射线照射时，被掏空的发光中心数目将等于自由电子数n，电子和发光中心重新化合的速率正比于热释光发光强度，因此可列出：

$$I \propto - \frac{dn}{dt} = Avn^2 \quad (5-2)$$

这里v是自由电子速度，A是电子被发光中心俘获的截面。有趣的是，(5-2)式恰恰与二级化学反应动力学方程相类似。Facey^[8]根据这种二级化学反应动力学模型，研究了剂量率对发光强度的影响，以及热释光的衰退规律。

六、轨迹相干模型

为了解释热释光的超线性响应和敏化作用，Attin等人^[13,14]又提出了所谓“轨迹相干模型”。他们认为当发光体被射线照射时，通过电离作用，沿着入射粒子的轨迹产生一系列电子-空穴对，对γ射线同时还会产生Compton电子和光电子。其中，某些正空穴是由杂质离子产生的发光中心。这些电子和空穴在轨迹附近就会被俘获或中和。其中一部分电子被F阱所俘获，而一部分正空穴保存下来。当发光体被加热时，F阱中的电子释出，且向正空穴迁移，当它们正好与作为发光中心的正空穴结合时，产生热释光。当发光体接受小剂量时，射线产生的次级带电粒子的轨迹之间相距很远，释出的F电子仅能和同一轨迹中的发光中心结合，此时热释

光剂量响应是线性的。当剂量逐步增加时，次级粒子数目相应增加，因而次级粒子轨迹密度也相应增加，当相邻轨迹的平均距离与沿着每条轨迹所存在的发光中心平均距离差不多相等时，其它轨迹的F电子就有可能迁移到相邻轨迹的发光中心，使发光中心俘获F电子的几率增加，使热释光的剂量响应产生超线性。当发光体重复使用时，过去辐照所产生的发光中心，其中有一部分并未与F电子结合，发光体退火后，也未消失，使积累起来的带有正电的发光中心密度逐渐增加，导致发光体热释光灵敏度的增加，即产生敏化作用。

表1给出根据轨迹相干模型计算出的不同剂量的⁶⁰Co γ射线照射LiF(TLD-100)时的发光中心间距a和Compton电子轨迹间距b。由表中数据可以看出，当照射10³仑γ射线时，轨迹间隔约为660埃，小于发光中心间隔。此时热释光剂量响应出现超线性，这和实际情况是完全一致的。

表1 不同剂量的⁶⁰Co γ照射LiF(TLD-100)的a, b值

γ射线剂量 (仑)	a (埃)	b (埃)
1	2300	2.09 × 10 ⁴
10	2300	6.6 × 10 ³
100	2300	2.09 × 10 ³
1000	2300	660
10 ⁴	2300	209
10 ⁵	2300	66

通过计算发现，沿着每条Compton电子轨迹产生的电子-空穴对，平均间距约为350埃，而同一轨迹中F阱间隔约为127埃。掺杂15ppm Ti杂质的LiF(TLD-100)中Ti离子间距约为127埃，和F阱间距相比小得多。因而可以认为F阱释放出的电子可以全部和同一轨迹中的Ti离子发光中心相结合给出光信号，也可以认为F阱数目就是发光中心数目。这样，热释光强度主要依赖于F阱俘获电子-空穴对中的电子数。图5给出不同照射剂量

下, LiF(TLD-100)中Compton电子轨迹相对位置模拟图。一般情况下每隔6个电子-空穴对, 出现一个F中心。由此可算出沿着轨迹的电子-空穴对达到最近的F中心平均直线距离为660埃。当轨迹间距接近或小于这一距离时, 就会出现超线性的热释光响应。

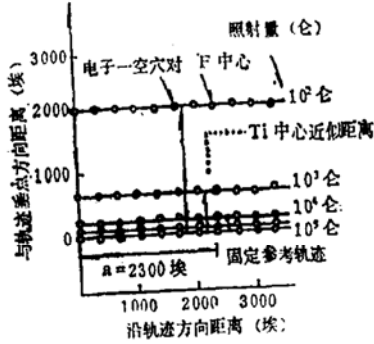


图5. 不同剂量⁶⁰Co γ照射LiF(TLD-100)时, Compton电子轨迹间距示意图。

轨迹长度10⁷埃, “·”表示电子-空穴对, “⊗”为F中心, Mg⁺杂质和Ti杂质中心间距也表示出。LiF中晶格常数约4埃, 相邻的Li⁺和F⁻离子距离2埃, 在图中无法表出。

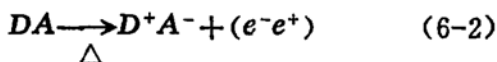
利用轨迹相干模型对热中子照射LiF(TLD-100)时的分析, 对超线性问题和增敏作用都得到了很好的解释。

七、Donor-Acceptor模型

当热释光发光体受小剂量长期照射时, 特别当在比较高的温度下照射时, 产生非常明显的淬灭现象, 热释光强度明显减小。这种现象用过去的模型是难以解释的。为此人们又提出了Donor-Acceptor模型^[15]。

假定发光体中会有两种中心, 一种为Donor, 一种为Acceptor, 两者的性质是在发光体中的浓度均匀分布, 且A中心形成D-A对, 且每个单独的D, A都可电离。

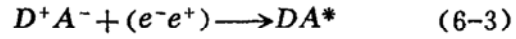
当发光体被加热且温度升到足够高时, 发生下列反应:



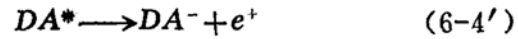
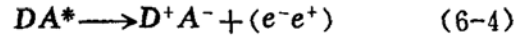
当发光体骤冷到室温时, D⁺A⁻处于基

态。且部分A⁻又可能重新与空穴e⁺结合。这一过程即是热释光的退火过程, 只有经过退火的发光体, 才能清除过去的辐照剂量, 重新用于热释光剂量测量。

当电离辐射照射退火后的发光体时, 产生次级电子-空穴对, 并发生下列反应:

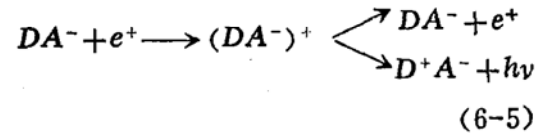


处于激发态的DA*以一定的寿命衰退, 主要发生以下反应:



其中以(6-4)反应为主, 接近100%, 但DA⁻的生成浓度却与辐照剂量成正比。

辐照后的发光体用于测量热释光时被加热, 此时发生(6-1)反应, 且由于A中心浓度非常大, 形成空穴流, 因而发生反应:



此时残留的发光体退火时产生的A⁻与(6-5)反应争夺e⁺:



在Donor-Acceptor模型中, [DA⁻]浓度值的大小或增减, 决定着热释光的剂量响应, 通过对上述各反应进行的数学解析, 对淬灭等现象做出合理的解释。这是一种全新概念的发光模型, 其合理性和适用性有待进一步的验证。

结束语

热释光作为一种自然现象, 虽早已发现, 但对其本质规律的揭示和它的广泛应用相比, 还嫌不足, 人们经常在发现新的实验现象之后, 才返回头去探索它的理论根据。热释光又是一种复杂的自然现象, 创立一种完整的理论去描述它也决非易事, 本文仅企图在此领域注入一点兴奋剂, 希望能引起人们的注意。

参 考 文 献

1. CONF—680920, P389
2. Riso Report, No. 249, P1123
3. 王维达、朱连芳,《自然杂志》Vol.3
No.11(1980)P844—847, 利用热释光测
定古陶瓷文物年代
4. J. T. Randall et al., Proc. Ray.
Soc. Lond. 184(1945)366
5. J. T. Randall et al., Proc. Ray.
Soc. Lond. 184(1945)390
6. CONF—740833, P169—191
7. G. F. J. Garlick et al., Proc. Ray.
Soc. Lond. 184(1945)408
8. Robert A. Facey, Health Physics.
12(1966)717—720
9. Robert A. Facey, Health Physics.
12(1966)715—717
10. G. F. J. Garlick et al., Proc.
Phys. Soc. 60 (1948)574—590
11. CONF.—680920, P332
12. Toshiyuki Nakajima, J. Appl.
Phys. 48(1977)4880—4885
13. AEC-CONF-680920, P302
14. CONF-740833, P31-59
15. HASL-303, P29