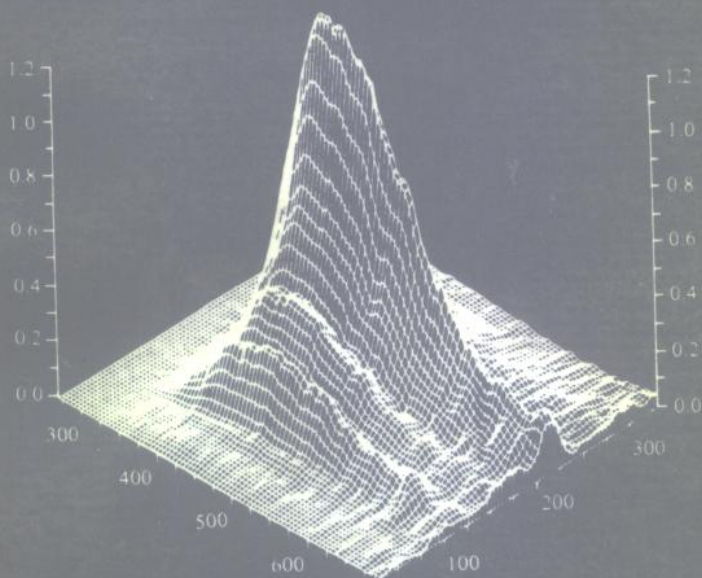


固体热释光

[美] S. W. S. McKeever 著
蔡干钢 吴方王所亭 译



原子能出版社

372352

482
M33

固体热释光

[美] S. W. S. McKeever 著

蔡干钢 吴 方 王所亭 译

原子能出版社

(京)新登字 077 号



Thermoluminescence of Solids

McKeever, S. W. S.

Cambridge University Press 1985

固体热释光

蔡干钢 吴 方 王所亭 译

责任编辑 袁祖伟

出版发行 原子能出版社(北京市海淀区阜成路 43 号)

通讯处:北京市 2108 信箱,100037(邮编)

印 刷 国防科工委印刷厂印刷

经 销 新华书店总店 北京 发行所发行·新华书店经销
科技

开本 787×1092(mm) 1/32 ·印张 13.125 ·字数 340 千字

1993 年 8 月北京第 1 版 1993 年 8 月北京第 1 次印刷

印数 1—1000

ISBN 7-5022-0916-6/TL·575

定价:13.70 元

内容简介

本书集中了专家们对热释光问题的研究成果,着重阐述固体热释光现象的重要意义,并介绍了热释光现象在年代测定、剂量学和地质学方面的应用等内容。

书中的前几章,首先对热释光现象进行了理论探讨、现象分析和特性介绍,然后以碱金属卤化物和 SiO_2 为例,深入讨论了最终产生热释光的一些缺陷反应。第 6,7,8 章论述了热释光在年代测定、剂量学和地质学上的应用问题,并以固体缺陷反应的特性解释了一些实验现象。最后一章介绍了热释光仪器。

本书适用于从事固体物理、材料科学、辐射剂量学、考古年代测定、地质学等学科研究的学者和工程技术人员。热释光现象和技术在这些学科中有着重要的实用价值。

Prospectus

This book attempts to bring together the previously fragmented specialist approaches to the subject of thermoluminescence. It stresses the importance of the solid state aspects of the phenomenon and links these to applications in dating, dosimetry and geology.

The book begins by discussing the theoretical background to thermoluminescence; chapters on analysis and special properties then precede an in-depth discussion, using the alkali halides and SiO_2 as examples, of the variety of defect reactions that can eventually yield thermoluminescence. Three chapters dealing with applications in dating, dosimetry and geology follow, in which features of the solid state defect reactions discussed earlier are used to explain some of the properties observed in practice. The book ends with a chapter on instrumentation.

The book is designed for those involved in academic and technological research in solid state physics, materials science, radiation dosimetry, archaeological dating, geology and other disciplines in which thermoluminescence is becoming an important practical technique.

致中国读者

《固体热释光》一书于 1985 年由牛津大学出版社首次出版。从那时起,世界的政治和经济结构发生了很大变化,各国科学家之间的交往日趋扩大。作为西方人,我们可以看到,许多来自中华人民共和国的学生和科学家在我们的实验室里工作,并出席一些国际性的学术会议,这种有意义的成果得益于科学交往。最近,在辐射剂量学的热释光领域,我们看到了一种新的 LiF 磷光体*,它由北京的“固体剂量探测器和方法实验室”研制成功。由此,在中国与西方国家之间开展了固体热释光方面的合作研究,目的是为了深刻理解这种新型材料的热释光发光机制,以便发展它、改进它,并期望它能真正应用于实际。而这样规模的合作和交流,在 10 年前是不可思议的。基于这一点,我很高兴看到《固体热释光》一书的中文版发行,我相信这将有助于加强日益增长的科学思想和知识的交流。我们的世界显得越来越小,而科学和文化之间的关联却在扩大,在这样的环境下,这种交流更具有意义。

自此书的英文第一版于 1985 年发行以来,对热释光理论和应用的研究比过去更加广泛和深入,但我感到研究工作者和学生仍缺少一本描述热释光理论的参考书。时至今日,我认为《固体热释光》仍有着重要的参考价值,尽管此书第一版出版后这个领域又有了一些新进展,但我希望读者们仍能从这本书获得许多基本的、非常有用的知识,这对进入热释光这一丰富多彩的领域并进行深入的研究具有很重要的价值。

S. W. S. McKeever (教授)

于 Oklahoma 州立大学

1992 年 11 月

* 指 $\text{LiF}(\text{Mg}, \text{Cu}, \text{P})$ 。——译者

前言

热释光作为一种固体发光的物理现象,在辐射防护和其它领域的应用越来越广泛。对热释光材料自身的发光过程的研究也在不断深入。本书作者 McKeever 教授是国际上知名的热释光专家,从事固体热释光研究多年,曾提出过著名的 McKeever 一法,在热释光动力学研究中被普遍采用,在热释光的理论研究方面有很深的造诣。原书出版后在国际上颇受欢迎。本书的前 5 章为基础部分,包括缺陷能级唯象理论和动力学分析方法,后 4 章论述了比较专门的问题,即热释光剂量学、年龄测定、地质学应用和测量仪器,这样就给读者使用时提供了方便。

本书译稿第 1,2,3 章由王所亨执笔;第 4,5,6 章由蔡干钢执笔;第 7,8,9 章由吴方执笔。在本书的翻译出版过程中,译者得到了王寿山副研究员、沈文秀副研究员的大力支持;他们审阅了部分译稿并提出若干宝贵建议,译者谨在此致以真挚的谢意。译稿虽经译者相互校阅,但错漏之处在所难免,敬请广大读者予以指正。

译者

1993 年 5 月

序 言

以往关于热释光的书倾向于讨论其专业应用方面,例如年代测定、剂量学、地质学和发光曲线的分析,这反映了近 10 多年来热释光研究的发展状况。这方面研究已形成多个分支学科,但每个分支学科的研究只是为了适于本学科的需要。结果,各学科之间相互隔绝,一个分支学科的进展未必能在另一个分支学科得到应用(例如,在用各种发光曲线的分析方法处理地质学或考古学的有关问题时,可以发现,这些方法有时并不合适。再如,当把热释光用于辐射剂量测量时,却又对磷光体中“固体缺陷反应”缺乏了解)。

然而,这些事实看起来并未使热释光研究论文的发表速率受到影响,有关这个专题的论文每年都有几百篇发表,因此,现在有必要加深对热释光之性能及其局限性的认识,以便在各个领域内更有效地应用热释光方法。

作为向这个目标跨出的一步,本书打算把以单一内容独立发表的热释光论文融汇一体,相互贯通。本书广泛地参考了本领域已发表的研究报告并列出了 1000 多篇参考文献。通过对热释光技术适用范围的全面了解,我们将能更好地发挥它的作用。

本书在开始(第 1 章)把热释光作为一种发光现象一般地加以阐述,接着追溯其发展历史,直到当今应用的最新进展;第 2 章主要是为那些完全没有热释光知识的读者写的,有这方面专业知识的读者可以越过 2.1 节和 2.2 节直接去读 2.3 节。

有些读者主要是对应用技术感兴趣,他们把陷阱能谱测定法作为一种研究手段;这些读者将会发现,第 3 章最符合他们的实用要求。这一章及第 2.3 节为读者提供了对实验发光曲线进行各种分析的必要知识。

作为包括热释光如何产生等问题在内的一般性知识章节,第4章涉及了一些重要现象,例如超线性、敏化、衰退效应、光效应和猝灭效应等。之后的第5章开始介绍热释光的应用领域,作为特例,对碱金属卤化物和 SiO_2 中的热释光作了详尽的论述。这一章打算向读者说明的是怎样将热释光技术用于获取磷光体固态特性的有关信息。之所以把碱金属卤化物和 SiO_2 选作例子加以介绍,是因为几十年来对这类材料进行的细致研究比对任何别的材料的研究都要多,因而能引用各种广泛而又详细的资料,并且可以借助于大量实验技术方面的丰富文献作为参考。

第6章和第7章讨论了热释光技术最常见的应用,即剂量学和年代测定。本专业的读者可以只读其中所需要的章节,但考虑到从本书获得完整的实用性资料,则建议两章都读。

第8章讨论了热释光在地质学领域的应用,尽管本章已包括了很多有用的知识,但这种技术的作用还不止于此。

最后的第9章论述了测量仪器,从某种意义上来说,这是独立的一章。如果读者所需要的仅是实验设备方面的信息,就不必先读别的章节而可直接看本章。本书适当地交叉引用了一些参考文献以弥补原始资料的不足。

我非常高兴而又热忱地感谢那些为本书的写作作出了巨大贡献的专家们。首先要感谢 R. W. Cahn 教授,是他最早建议我写这本书,并自始至终给以支持并提出有益的批评建议。我也感谢 P. D. Townsend 博士,他不辞辛苦地审阅了每一页手稿,他的建设性讨论和评注以及批评意见大大地丰富了本书的内容。我还要感谢 H. M. Rendell 和 L. E. Halliburton 两位博士对本书各章节有益的评审。最后,我要向我的妻子表示深深的谢意,她的耐心、支持和打字技巧对本书的出版起了重要的作用。

S. W. S. McKeever (教授)
美国 Oklahoma 州立大学物理系
1983. 7

目 录

序言	(1)
第1章 绪论	(1)
1.1 什么是热释光	(1)
1.2 发光	(2)
1.3 对热释光的早期考察(1948年以前)	(9)
1.4 应用	(12)
1.4.1 辐射剂量学	(12)
1.4.2 年龄测定	(14)
1.4.3 地质学	(16)
1.4.4 固体中的缺陷分析	(17)
1.4.5 其它应用	(19)
1.5 关于本书的几点说明	(20)
第2章 理论背景	(21)
2.1 基本概念	(21)
2.1.1 能带和定域能级:晶体材料	(21)
2.1.2 非晶体材料	(25)
2.1.3 陷阱与复合中心	(27)
2.1.4 与非定域能带无关的跃迁	(32)
2.2 复合过程	(35)
2.2.1 直接复合与间接复合	(35)
2.2.2 辐射复合与无辐射复合	(37)
2.3 热释光发光模型	(44)
2.3.1 简单模型	(44)
2.3.2 简单模型的补充	(53)
2.3.3 另一种模型	(62)
2.3.4 较复杂的模型	(66)
第3章 热释光分析	(69)
3.1 导言	(69)
3.2 陷阱排空	(71)

3. 2. 1 简单模型的方程:动力学的“级”	(71)
3. 2. 2 其它模型的方程	(80)
3. 3 分析方法	(82)
3. 3. 1 部分曲线分析与全曲线分析	(83)
3. 3. 2 峰形法	(95)
3. 3. 3 峰位法	(98)
3. 3. 4 曲线拟合	(105)
3. 3. 5 等温分析	(108)
3. 3. 6 能量分布	(116)
3. 3. 7 频率因子 s 的计算	(122)
3. 3. 8 小结	(126)
3. 4 陷阱填充	(130)
3. 4. 1 简单模型	(130)
3. 4. 2 简单模型的补充	(135)
第 4 章 热释光现象中的几个重要因素	(140)
4. 1 超线性现象的深入探讨	(140)
4. 1. 1 多级反应模型	(140)
4. 1. 2 竞争模型的深入探讨	(144)
4. 1. 3 陷阱产生模型	(145)
4. 2 敏化	(146)
4. 2. 1 竞争陷阱模型	(147)
4. 2. 2 中心转换模型	(147)
4. 2. 3 陷阱(辐射与热)产生模型	(148)
4. 3 光学效应	(151)
4. 3. 1 光激发	(151)
4. 3. 2 光迁移	(155)
4. 4 隧道效应与异常衰退	(158)
4. 5 猝灭效应	(163)
4. 5. 1 热猝灭	(163)
4. 5. 2 浓度猝灭	(166)
4. 5. 3 杂质猝灭	(167)

第 5 章 缺陷与热释光	(169)
5.1 概述	(169)
5.2 碱金属卤化物	(170)
5.2.1 结构与缺陷	(170)
5.2.2 辐照效应	(176)
5.2.3 4K 温度下辐照后 KCl, KBr, KI 和 NaCl 的热释光	(180)
5.2.4 80K 温度下辐照的样品	(183)
5.2.5 室温下辐照的样品	(191)
5.2.6 LiF 的热释光	(195)
5.3 石英和二氧化硅	(206)
5.3.1 结构	(207)
5.3.2 缺陷	(209)
5.3.3 发光	(215)
5.3.4 热释光; 低于室温照射的样品	(217)
5.3.5 室温下照射的样品	(219)
第 6 章 热释光剂量学	(227)
6.1 TLD 材料的一般要求	(227)
6.1.1 剂量响应	(228)
6.1.2 能量响应	(229)
6.1.3 衰退与稳定性	(238)
6.1.4 退火程序	(240)
6.1.5 其它因素	(241)
6.2 特例	(242)
6.2.1 氟化锂 (LiF)	(244)
6.2.2 硼酸锂 ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$)	(247)
6.2.3 硼酸镁 (MgB_4O_7)	(251)
6.2.4 硅酸镁 (Mg_2SiO_4)	(252)
6.2.5 硫酸钙 (CaSO_4)	(253)
6.2.6 氟化钙 (CaF_2)	(254)
6.2.7 氧化铍 (BeO)	(256)
6.2.8 氧化铝 (Al_2O_3)	(257)

6.3 紫外线效应与剂量值重估	(258)
6.4 个人剂量学	(260)
6.4.1 概述	(260)
6.4.2 材料	(261)
6.4.3 实际应用	(263)
6.5 环境监测	(265)
6.5.1 概述	(265)
6.5.2 材料	(267)
6.5.3 实际应用	(267)
6.6 医学领域的应用	(269)
6.6.1 概述	(269)
6.6.2 材料	(271)
6.6.3 实际应用	(272)
6.6.4 举例	(274)
第 7 章 热释光年代测定技术	(277)
7.1 概述	(277)
7.2 陶器年代测定技术	(278)
7.2.1 引言	(278)
7.2.2 细粒法年代测定技术	(280)
7.2.3 扣除法年代测定技术	(281)
7.2.4 前剂量法年代测定技术	(283)
7.2.5 光迁移法年代测定技术	(291)
7.3 一般性问题	(294)
7.3.1 衰退	(294)
7.3.2 伪热释光信号	(297)
7.3.3 敏化与超线性	(298)
7.4 剂量率测定	(301)
7.4.1 引言	(301)
7.4.2 热释光剂量学	(304)
7.4.3 α 计数法和 K 分析法	(306)
7.4.4 其它技术	(308)

7.5 年代测定技术的特殊应用	(309)
7.5.1 沉积物	(309)
7.5.2 石头和岩石	(314)
7.5.3 甲壳、骨骼和牙齿	(318)
7.5.4 真实性检验	(319)
第8章 地质学中的应用	(322)
8.1 概述	(322)
8.2 陨石	(322)
8.2.1 矿物学	(323)
8.2.2 热释光	(324)
8.2.3 天然辐射发光曲线的用途	(334)
8.2.4 人工辐射发光曲线的用途	(338)
8.3 月球物质	(340)
8.3.1 矿物学与年龄	(340)
8.3.2 发光	(341)
8.3.3 热释光	(343)
8.4 地球地质学	(347)
8.4.1 地震探测	(347)
8.4.2 地质测温学和古测温学	(350)
8.4.3 勘探	(352)
8.4.4 其它应用	(353)
8.5 结论	(354)
第9章 仪器	(355)
9.1 引言	(355)
9.2 致冷器设计	(356)
9.2.1 高温(高于室温)	(356)
9.2.2 低温(低于室温)	(358)
9.3 加热体设计与温度控制	(358)
9.3.1 加热体设计	(358)
9.3.2 温度控制	(361)
9.4 光探测	(365)

9.4.1 光电倍增管直流工作方式	(365)
9.4.2 光电倍增管光子计数方式	(367)
9.5 特殊考虑	(369)
9.5.1 本底扣除	(369)
9.5.2 发射光谱	(371)
9.6 商品热释光系统	(374)
附录 A: 矿物材料	(375)
附录 B: 商品热释光系统厂家(略)	(377)
参考文献	(378)

第 1 章 绪论

1.1 什么是热释光

1981 年的《物理文摘主题索引》第 84 卷列出的热释光专题论文达 300 多个独立条目。Bräunlich(1979)指出:每年都有 500 多篇与热释光现象有关的文章发表(通常称做“热激弛豫”)。这个领域的新老研究人员都知道这样的出版速度是相当高的。当他们对此有了进一步的了解后会发现,作为一种实验技术,热释光的发现对很多学科都是很有用的,如考古学、地质学、医学、固体物理学、生物学和有机化学,这里仅列出了一些主要研究领域。读者自然会问:热释光何以能成为如此有用的实验方法,又获得如此广泛的应用并表现出如此惊人的适应性?此问题的答案正是本书内容的主题。为了完整地回答这个问题,有必要阐述一种材料的热释光特性与该材料的固体属性有什么关系,同时阐述怎样将这些固体属性应用于上述的各种领域中。但是,在深入钻研细节之前,必须把说明“热释光是什么”作为圆满回答这个问题的第一步。

热释光是绝缘体或半导体加热时从中发射的光,不能与加热到白炽化时的物质中自发发射的光相混淆。热释光是物质预先吸收了辐射能之后的热激发光。

从以上的叙述中可以发现产生热释光的三个基本要素。第一,材料必须是绝缘体或半导体,金属不存在这种发光特性;第二,该材料在受辐照的同时必须吸收能量;第三,用加热该材料的方法可激发光发射。另外热释光还有一个重要的特性,这种特性并不能从上面的叙述中推测出来,它是热释光现象所特有的——一旦加热激发了光发射,就不能简单地通过冷却样品后再

加热的方法使该材料再次发射热释光。为了再发光,必须再次辐照该材料,并再次加热。

产生热释光的基本原理实质上与所有的发光过程相同,热释光只不过是大量发光现象中的一种。因此,在更进一步地探讨热释光发光过程之前,应将热释光作为一般的发光现象进行全面的剖析。

1.2 发光

当射线入射到某种材料上时,其部分能量可被材料吸收并发射出波长更长的光(Stoke 定律),这就是发光过程。发射光的波长反映了发光物质的特征而不是入射辐射的特征。虽然也可发射出别的波长的光(如紫外光或红外光),但通常大多数的研究都是针对可见光而言,本书也只研究可见光的发射。

已被命名的各种发光现象从名称上就可以判断出激发光发射之辐射的类型。例如有光致发光(用可见光或紫外光激发)、辐射致发光(用核辐射即 γ 射线、 β 粒子、X 射线等激发)和阴极射线致发光(用电子束激发)等。若不另加说明,本书中所讲的发光都是指由辐射激发的发光。

吸收辐射能之后,光的发射显示出一个“特征时间” τ_c ,我们可利用这个参数对发光过程进行再分类(见图 1.1)。我们把 τ_c 小于 10^{-8} s 的发光叫作荧光,把 τ_c 大于 10^{-8} s 的发光叫作磷光(Garlick, 1949; Carie, 1960)。

小于 10^{-8} s 的 τ_c 值给出了荧光发射基本过程的定义。所以在图 1.2 中把荧光发射描绘成与辐射吸收同时发生并随辐射停止而立即消失的过程。另一方面,磷光的特征是,在辐射吸收与发光达到最强的时间 $T_{\max}$ 之间有一个时间延迟,而且在激发停止之后还可看到磷光会持续一段时间。当然,如果延迟时间在 1 s 的数量级,可以很容易地将其定义为磷光。但是,对于短得多

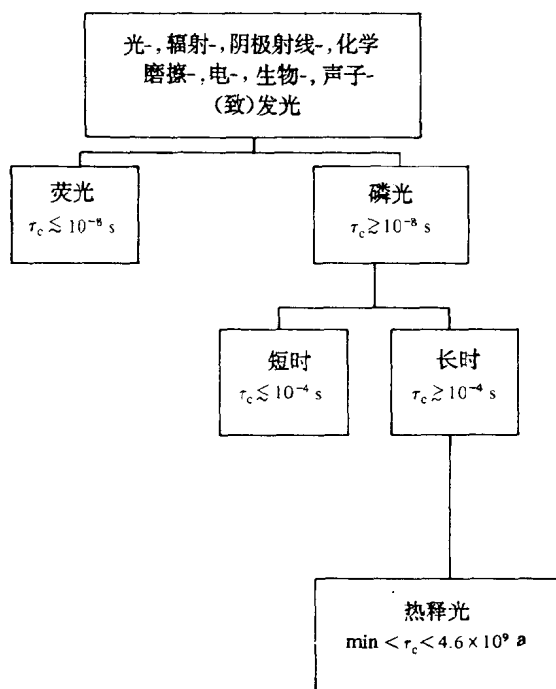


图 1.1 发光现象的“家谱”

光-, ……等是用于区分激发方式的, 而从激发到发射之间的延迟时间 τ 是用于区分荧光和磷光的。

的时间延迟就很难区分是荧光还是磷光。可以方便地把磷光本身再区分为两种主要类型 (Garlick & Wilkins, 1945; Randall &