

# 热释光断代

李虎侯 著

Scientist Press International, Inc.

国土资源部环境地质开放研究实验室 联合资助  
国家科学技术部光释光技术改造项目

# 热释光断代

**Scientist Press International, Inc.**

Surrey

New York

Hong Kong

1999

## 内 容 简 介

本书是作者在热释光测定年代这个领域的研究和教学工作中所写的文字,它包括理论和方法学的讨论、研究成果报告以及会议演讲稿和讲课稿。现在把它用《热释光断代》这个书名出版。

热释光是结晶固体的发光特徵,它除了与固体的本质有关外,发光的强度还与固体所接受的辐射剂量成正比。因此,处在恒定的辐射场中的这种发光固体就是一个很好的時計。用它来测定年龄,就是很自然的联想。热释光作为一种测定年龄的技术,它要有固体物理、固体发光、晶体结构与杂质、辐射效应以及微量测定等多个领域的理论和实验的支持。认识和掌握热释光技术要进行多学科的综合研究,书中收集了这些成果和手稿正是作者的努力。

本书对于从事考古学、地球科学等领域中需要使用年代数据的学者,古物鉴定、年代测定技术应用方面的专家,以及有志于在这一领域进行学习和研究的学子,都有参考价值。

ISBN 962-85072-3-0

**COPYRIGHT ©1998 BY SCIENTIST PRESS INTERNATIONAL, INC. HONGKONG  
ALL RIGHTS RESERVED**

**NO PART OF THIS PUBLICATION MAY BE REPRODUCED, STORED IN A RETRIVAL SYSTEM,  
OR TRANSMITTED IN ANY FORM OR BY ANY MEANS, ELECTRONIS, MECHANICAL,  
PHOTOCOPYING, RECORDING, OR OTHER WISE, WITHOUT THE PRIOR WRITTEN PERMISSION  
OF THE PUBLISHER,  
SCIENTIST PRESS INTERNATIONAL, INC.**

**PRINTED IN CHINA**

### 热 释 光 断 代

李虎侯 著

**Scientist Press International, Inc.**

Surry      NewYork      HongKong

1999

国土资源部印刷厂

787×1092 毫米 16 开本 19 印张 553 千字  
1999 年 12 月第 1 版 1999 年 12 月第 1 次印刷

印数: 1-500

ISBN 962-85072-3-0

## 续出书记

继《实验室考古学》之后，《热释光断代》又问世了。在此，首先要感谢知名的地质学家、中国科学院院士、中国工程院院士张宗祜先生为本书作序、国家科学技术部的赞助、水文所的领导 and 印刷厂同志们的支持。

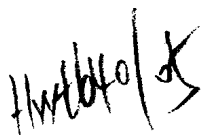
这里收辑的主要是在讨论“年龄测定”这个主题时的有关实验研究、技术方法、理论探索，以及述评、报告、演讲稿等方面的文字。

从事技术工作的人，过去被叫做“匠人”。“匠人”所掌握的技术被叫做“手艺”，具有一种专门技术的人，民间称作“把势”，是“内行”、“行家”、“里手”的意思。把势们是以自己所掌握的专门技术维生的，手里往往都有一些“绝活”。然而，主流社会却又把这些绝活，所有的技术看成是“雕虫小技”，更明白表示：“雕虫篆刻，壮夫所不为也”。匠人们对于自己的手艺，当然视之为宝，爱之如命。为了自家的生存、香火能继世，匠人的手艺也就变成了传家宝。于是，在传授的时候，他们只传授给自己的儿子和儿媳妇，连自己的亲生女儿都不予传爱，这才叫绝！这一方面是对技术的蔑视！而另一方面又是对技术的保守、并导致技术的失传；更令人痛心的是：这些陈腐的社会观念阻碍了中华文明的进步长达千年！实在可悲又可叹。

现实告诉我们：一个二极管、一个开关电路，导致了计算机、高速信息网来控制 and 改造社会的局面。基因的研究要培育出更聪明的人！这是一种多么巨大的力量，它在推动着整个人类社会前进，它是什么？技术，不断创新的技术，才是社会发展和文明进步的原动力。

人生不是喜剧，当然也不会是悲剧。艺术过于简单，文学又显粗糙。高兴与忧虑、成就与失落、愤怒与快慰、激烈与平静，随心所欲、到处受阻的事，时有发生。欢欣鼓舞、枕寂幽思之情，无日无之。惟有学问，求学与思问，朝思而暮问，日学而夜问，行学而坐问乃是永恒的，无时无刻不在进行的。学问可以解忧、可以消愁；可以修身、可以养性；可以长生、可以健体。学问要与日、月齐辉，天长地久。世上诸事，唯学问是大。

技术和学问是一个人的知识和能力的总称，两种不同的表现形式。既有独立的一面、又是相辅相成互为补充的两个方面。技术高、学问大；技术精、学问深。技术的发展，加深了学问的内涵。技术的进步，促进了学问提高。技术是学问



的体现，技术也是学问的代表。学习、研究、发展和开创新技术，也就是做学问，所以说：技术和学问实际上是不可分的，既完整而又统一的知识整体。

年龄，这个词最早见于西周的墓志，本意是用来表示一个人存活的年纪、岁数。一个活着的人的年龄，就是他从出生起活到今天所经过的年数；一个故人的年龄，就是他在地球上存活的年数，知道了他的生年与卒年，其间经历的年数，便是他的年龄。现在，是要把这个词用到事件和物体上来表示事件发生和物体出现至今的年数，因此，我们必须把事件发生和物体出现的年代弄清楚，才有可能推算出他存在的年龄。要弄清楚一件事物发生或出现的年代，如果有历史的记录可查找，对这件事物的年龄的推算也就不难了。可是，对于那些没有史料可依的事物，推算无法进行，年龄也就得不出来。于是，提出了年龄需要测定的问题。

作为测定年龄的一种技术，由热释光到光释光的应用与研究，已经运转了二十年。其间，也是晴、雨、阴、云、风、霜、雪、干、湿、闷、热、冷、凉、爽，逐渐变化、逐渐改造、逐渐完善、逐渐适应的过程。人类认识自然，都是这么个规律。年龄测定是一个“永恒”的研究课题，任何个人和集体都只能在一时、一事上做一点文章。把一个人、一个实验室、一个群体为了测定年龄而做的工作集中起来，就反映了这个人、这个实验室、这个群体的一种思路，他或他们在这段时间里想了些什么？又做了些什么？于是乎“集腋成裘”地了解了他或他们所从事的事业的来龙去脉。

人，虽然是万物之灵，但有时候也就变成了夏天的蟋蟀，每当夜深、人尽之际，就要喊出：“天知地知，你知我知。”

书，本来就是人生之表，用它传送情谊，也应该是理所当然。如果能达到思想的交流，那将是一生最大的幸事。

己卯初冬虎侯记于龙潭湖畔

# 序 言

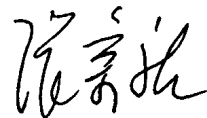
1975年 T. A. Rafter 曾指出过，一个是“时间”，一个是“气温”，这是第四纪研究中的两大要素，第四纪包括的年代比第四纪以前的任何一个纪都要短得多，因此地质过程中年代的意义就非常重要。它是不同地区年代地层的建立与对比的依据，也是整个地质时期内，地球上发生的各种重大地质事件和气候变化对比的基础。

对第四纪地层来说，沉积物地质年代的确定更是十分重要。它不仅是确定第四纪地层划分的界限的依据，而且是在复杂的陆相沉积进行区域性对比的基础。它也是第四系年代地层学研究的重要内容和年代地层单位划分的重要标志。第四纪在地球的历史上是最新的一个时期，距今约有250万年左右。测定第四纪沉积年龄的方法与应用于古老地层的方法有很大的不同。关于第四纪地层年代测定方法很多，但其中尤以热释光断代方法对第四纪地层，特别是对第四纪中、晚期沉积物的年龄确定，在应用中更为重要。

李虎侯教授所著“热释光断代”一书，对热释光测年原理，以及测试用的各种沉积物中不同矿物种类，如石英、钾长石、方解石、角闪石等的热释光性质作出了详尽的论述。书中介绍了李虎侯教授多年来从事的不同地区，不同地层或沉积物的热释光断代研究的成果。包括了黄土地层、火山岩年龄、沙漠的年龄，以及古人类、古文物等的年龄测定。解决了许多地层学上的、地质事件上的，以及文物历史上的科学疑难问题。这本著作还论述了，在热释光断代研究基础上，进一步拓宽发展激光断代测年技术，即光释光测年。

“热释光断代”一书对热释光测年从理论上和实验方法上都作了系统地、深入具体地论述。作者严谨的、实事求是的科学作风，也都充分的体现在书的内容里面。同时也体现出李虎侯教授在与热释光断代相关的许多自然科学和社会科学方面知识的博大精深。

李虎侯教授是我国热释光断代学研究方面的创始人，是国际上知名的学者。许多年来，一直与地质工作者密切合作，从事热释光断代，对我国第四纪地层学的发展和断代研究作出了重要的科学贡献。



# 目 录

热释光测年原理和应用 .....	( 1 )
热释光断代——细粒技术记要 .....	(56)
辐照系统的标定 .....	(70)
利用石英的热释光测定年代的技术 .....	(77)
热释光测定年代 .....	(80)
石英110℃热释光峰的性质 .....	(99)
钾长石的热释光特征 .....	(102)
一种方解石的热释光性质 .....	(109)
晚近地质历史时期沉积碳酸钙的热释光年龄 .....	(111)
角闪石的热释光性质 .....	(115)
地层形成年代的研究 .....	(118)
古物的科学鉴定 .....	(126)
光释光断代 .....	(200)
氧化铝的热释光研究 .....	(226)
夏商周断代工程析疑 .....	(232)
断代与年龄测定 .....	(236)
古人类生存年龄——现象、形为与方法的追求 .....	(240)
化学元素的形成和地球年龄 .....	(247)
用热释光年龄研究大同火山活动的时代 .....	(258)
马兰黄土的热释光年龄 .....	(265)
和县人的上限年龄 .....	(271)
黄土的热释光年代 .....	(272)
黄土的热释光年代——光晒退的实验测定和结果修正 .....	(275)
第四纪沉积物的热释光断代 .....	(279)
开幕词 .....	(287)
热释光断代的进展 .....	(290)
闭幕词 .....	(309)
利用细粒石英的热释光测定年代实验技术中的几个问题 .....	(311)
级联 $\alpha$ -对法测定微量铀和钍 .....	(314)
用石英110℃热释光峰灵敏度增高法测定年龄 .....	(316)
石英热释光的光晒退及其地质意义 .....	(323)
马兰黄土的形成年龄——洛川剖面的热释光研究 .....	(328)
马兰黄土的热释光年龄 (TV) —— 斋堂剖面的研究 .....	(332)

应用石英热释光性质测定沙漠年龄的初步探讨.....	(337)
激光断代.....	(343)
两种测定铀、钍含量方法的比较.....	(349)
马兰黄土的形成年代——石英的热释光测出年龄.....	(353)



# 热释光测年原理和应用

## 1 热释光

### 1.1 引言

热和光是物质的两种不同运动形式，但又都属于物质运动，所以它们之间是既有联系又有区别。这两种运动形式的能量特征是它们都可以作为物质的传递，而热的实质又是分子运动的结果，光则是电磁运动的结果。因此，在不同的场合应该从本质上去认识两者各自的特点。

热释光是结晶固体受热以后以光子的方式释放其原来在固体晶格中贮存能量的一种运动形式。出现这一现象的基本条件是要有这样一种固体，在它的形成和存在过程中，接受了来自周围环境和宇宙中的放射性辐射，固体晶格受到辐射的影响或损伤后又以内部电子的转移或晶格结构的局部应变来贮藏辐射带给固体的能量，而以这种形式所贮存在固体内的能量又会在遇到外来热刺激的作用下，通过贮能电子的复原运动而以光子发射的方式再度把能量释放出来；以这种方式放出光子的现象就是热释光。

热释光和物体受热到高温出现的分子、原子剧烈运动造成的发光现象不同；在热释光中激发光子发射所需要的能量是固体的固有特征，即所需要升高的温度对于某一种固体是一定的；光子的发射过程是一次性的；发射光子的数目与晶格中贮存的能量成正比。

结晶固体的热释光特征具有贮存辐射能量的良好性质，这一点首先引起了关心辐射剂量的保健物理学家们的注意。很快就把结晶固体的这一特性发展成为记录核辐射的剂量计，根据不同类型结晶固体对辐射响应的灵敏度和贮存能量的稳定性，已经选择出了适合于各种剂量强度范围的热释光剂量元件，典型的有  $\text{CaSO}_4(\text{Dy})$ 、 $\text{LiF}(\text{Mg, Ti})$ 、 $\text{Li}_3\text{BO}_3(\text{Mn})$  等。

热释光测定年龄是利用结晶固体的热释光特性和放射性核素的衰变具有时间性及辐射的特性，并把它们之间的关系联系起来。因此，利用热释光测定年龄的基础应当具备三个方面的理论依据：

(1) 具有良好热释光特征的结晶固体，它对于研究对象有确切的代表性，它积累辐射能量的起点是确定的。已经有人研究过的这类结晶固体有石英、长石、磷灰石、方解石、氟石……等。至于选择一种结晶固体对于研究对象的代表性和积累能量的起点，则需要有可靠的研究结果作为依据，足以说明所测年龄的结果可靠。

(2) 结晶固体所处周围环境的放射性物质的含量在所要测定的年龄期间除了自身的衰变之外是恒定不变的，所有放射性物质放出的核辐射每年对于结晶固体所提供的辐射剂量是一个常数。因为测定年龄的时计就是根据放射性核素进行衰变时原子核的变化只与核素

的寿命有关而与外界条件无关，因此，被选作计时用的放射性核素必须严格按照自己固有的衰变规律随着时间的推移而减弱。在热释光测定年代中所选用的放射性是自然存在的放射性物质，由地球上的铀、钍、钾和铷四种化学元素各自的一个或两个放射性同位素祖核及其各自的放射性子核来提供辐射，这些祖核的放射性衰变寿命都很长，长到可以与地球形成的年龄相比，都达到了十亿年的数量级，这么宽广的时域足够一般地质年龄样品测定中作为计时了。而要仔细考虑的则是这些核素的含量在所研究的时域内是否稳定不变？这直接关系到年剂量率是否能保持常数。

(3) 结晶固体贮存的全部能量都是由恒定的辐射场在所测年龄的时域内提供的。也就是要保证测出的年龄就是结晶固体接受辐射能量的起迄时刻的时间间隔，这里最重要的是要确定结晶固体在起始的时刻晶格中没有贮存来自天然辐射的能量，或者在此时刻以前晶体中贮存的能量已经全部释放完毕。

有了这三方面的根据，就可以通过公式来计算绝对年代：

$$\text{绝对年代} = \frac{\text{结晶固体中积存的热释光总量}}{\text{各类辐射在晶体中每年所产生热释光量的和}}$$

## 1.2 热释光的发光过程

热释光是什么？热释光 Thermoluminescence，这个字是由两部分组成，Thermo（热）与 Luminescence（发光）是一个本质的两种形式。所以如果只是简单地把这两者合并，那就雷同了，我们所谈的这个热释光现象是指热与光两者有联系，意义的本质是由于热而造成物质中光子的释放。有了这个明确的定义之后，就得弄清光子发射的全部过程。一个光子的能量是  $h\nu$ ，那么放出光子的数目就能表征能量释放的多少。

### 1.2.1 能带

能量贮存在哪里？这些能量是哪里来的？最简单的回答是：能量贮存在固体的晶格中，但这样的答复并不确切，甚至可以说过于笼统。因为晶格贮存能量的机构很不清楚。目前，较多的是用能带理论来解释。通常认为，固体中的能带或称相当宽的电子能级起源于①定位电子和它们的能级的相互作用；②基本上是自由的电子的近似。

定位电子是受原子核中心力束缚的，在分子中是按一定的轨道运行的，由量子力学解出的氢分子  $1s$  波函数重叠产生两个状态所相应的两个能级，它们相应的能量可以用图 1—1 中所给的曲线  $\psi_1$  和  $\psi_2$  来表示，其中， $\psi_1$  状态的能量曲线有一个最低点，这个态的存在是两个氢原子结合成氢分子的前提，是具有稳定氢分子存在的依据，也就是我们常说的基态。而  $\psi_2$  状态的能量曲线没有最低点，分子处于不稳定状态，容易解离成氢原子和氢离子，这也就是我们常说的排斥态。

分子是组成物质的基本单位，氢分子可以说是最简单的分子了，他的基态时的电子云分布可以用图 1—2 来表示，这是表明电子云分布的等密度曲线图，通常在两个原子核中间，电子云的密度比较大。

考虑一个由六个原子等距离地排成一排所形成的体系，利用处理两个氢原子组成氢分子体系时所采取类似办法，发现这一组原子的  $1s$  能级会分裂成六个允许的能级，它们所相应的能量曲线绘于图 1—3 中。显然，一个结晶固体那就不只是六个原子，它的密度通常约在  $10^{22}$  原子/cm<sup>3</sup> 这样的数量级，由这么多个原子的波函数叠加起来的体系，对于任何一个原子的能级分裂形成的所在体系中能级的数目也是一个巨大的数目，而这些能级之间能

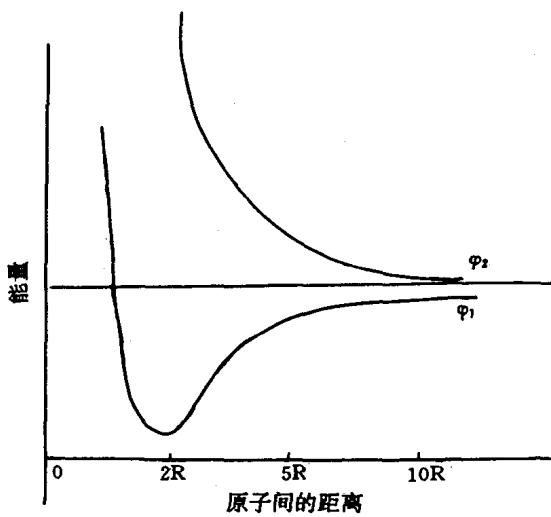


图 1-1 氢分子势能图

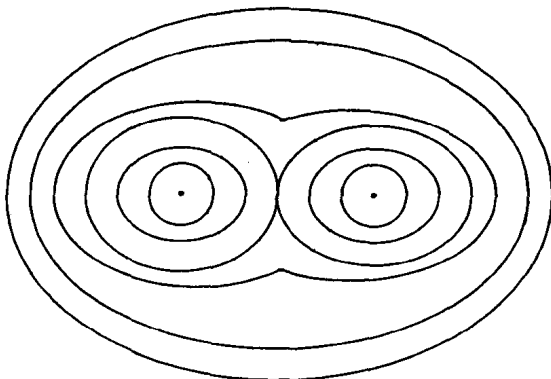


图 1-2 基态氢分子离子的电子云分布等密度曲线

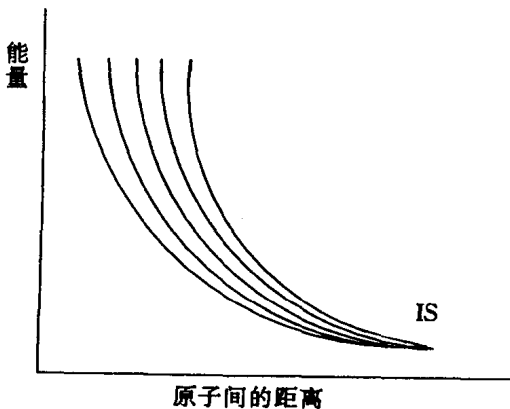


图 1-3 六个等距离排列的原子所组成体系的势能图。

式中， $\sigma$  是比电导， $k$  是波尔茨曼常数， $T$  是绝对温度。把比电导， $\sigma$  对  $\frac{1}{T}$  作图，可以获得一条直线，直线的斜率就是  $-E_g/2.303k$ ，因此，可以直接求得  $E_g$ 。

量的差别却是微乎其微了，因此，能级与能级之间基本上可以说是连续的。于是，我们不再可能把这种重叠在一起的分裂能级看成许多个独立的能级，而只能是一个有一定宽度的能带。图 1-4 是常用来表示能带的简单图象。下面是较高能量的带，常称价带或满带。在这个带中充满了电子，也就是说电子被高能状态所束缚，在固体中处于固定而不能自由运动的状态。上面是较低能量的带，通常称作导带或空带。在这个带中存在有未被电子完全充满的空位，也就是说它的能量较低，对于电子的束缚不那么牢固，电子在这个带中相对地容易移动。在这两个能带之间存在一个能量的间隔，是两个带之间最小能量差，也是一个能量禁区，通常把它称作能隙， $E_g$ ，能隙的大小是与固体特征有关的，通常离子型化合物的两个能带之间的间隔要大些。因为这类化合物中，化学键的离子性增大，原子核对电子束缚而使电子固定的程度也就增加了，因此能带之间的电离能量也就较大，这一点至少已经表现为一种定性的趋势。能隙， $E_g$  的测定可以利用关系式

$$\log \sigma = \log A - \frac{E_g}{2.303kT} \quad (1)$$

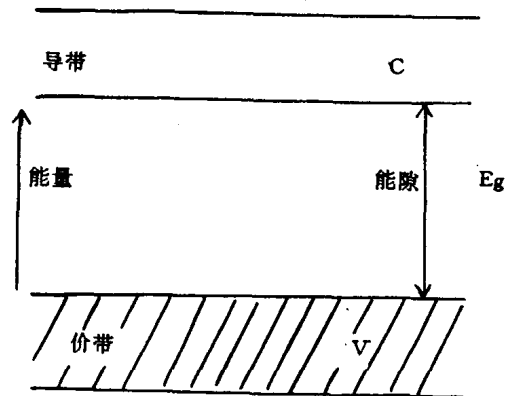


图 1-4 固体的能带图。

## 2.2 晶体中离位电子的产生及其再结合

晶体在其生长过程中各类原子所处的位置都是一种有序的规则排列。可是，一但在其生长过程中有意或无意地带进了杂质，就会对晶体生长时固有的规则性引入缺陷，当然，除了杂质的引入造成晶体缺陷之外，结晶时的环境条件也有可能造成晶体的缺陷。晶体中的缺陷正是在晶体中产生电子移动的根源。总之，只要晶格遭到破坏，结晶固体中就有可移动的电子产生。即使是一个结晶完美无缺的结晶固体，在它受到破坏性的外力作用之后，由于原来的晶格次序遭到破坏，也会对晶体造成缺陷。同样会有可移动电子产生，这样的电子，我们称它为离位电子。

核辐射对晶体的影响首先就是对于这一类晶格缺陷的电离作用。晶体中有了缺陷，不管是由于什么缘故造成的，直接的后果就是在离子化合物中出现电荷不平衡，电荷过剩自然就有电子移动的可能。从能带的观点来看，这种不平衡的结果，就是在能隙里出现了电子给予中心， $d$  和接受中心， $a$ ，从能量的角度应该说电子给予中心是靠近导带的，因为，既然是电子给出体，它起源于晶格中某一个金属离子除了在形成化合物时成键电子以外，多余的价电子，这个电子既然没有与其他非金属离子形成化学键，它就会处于晶格原子核之间。那么，它的能级应该是在价带能态之上，可是，它又不能完全脱离原来的原子核还要受它原来所属的原子核电荷的吸引。所以，这类电子是不能完全自由地活动在整个晶格中。于是，处在低于导带的边缘。一个电子从电子给出中心的能级电离进入导带，需要接受活化能， $E_d$ ；接受中心则是靠近价带的，一个空穴从接受中心的能级电离进入价带需要吸取活化能， $E_a$ 。同理，一个处在价带中的电子由于电离进入接受中心也要吸取活化能。当然，和  $E_d$  一样  $E_a$  的大小是有差别的。这些给出体、或者接受体在固体晶格中是彼此分开的，在一般情况下，并不是很容易直接结合的。

结晶固体处在辐射场中，在射线的作用下，晶格离子遭到辐射的解离，产生电离作用，晶格的均衡性遭到破坏，这就是所谓的辐射转移。

表 1—1 固体化合物的能隙， $E_g$

化合物	$E_g$ (ev)*	化合物	$E_g$ (ev)*	化合物	$E_g$ (ev)*
NaF	12	NaCl	7.7	NaI	5.8
AlN	5.1	AgCl	4.1	AgBr	3.6
ZnS	3.6	ZnSe	2.6	AlP	2.8
AgI	2.7	AlAs	2.2	AlSb	1.6
ZnTe	2.3	InSb	0.16	GaN	3.3
GaP	2.2	GaAs	1.4	GaSb	0.67
ZnTe	2.3	CdTe	1.5	HgTe	0.15

\*  $E_g$  的值均为 25°C 时； $1\text{ev}=23.05$  千卡/mole 相当于  $1.16 \times 10^4 \text{k}$ ，波数  $8066\text{cm}^{-1}$ ，波长为  $1.24\mu$ 。

图 1—6，图 1—7 说明了辐射造成的电离过程。图 1—6 是最简单的电子和空穴产生过程，直接的后果是晶体中最后留下了电子空穴。图 1—7 表现了一种复杂的电离过程，辐射的作用产生了  $e$ ， $h$ ； $e_1$ ， $h_1$  和  $e_2$ ， $h_2$ ，最后在晶格中却只留下了  $h$ ， $e_1$  和  $e_2$ ， $h_2$ ，而  $e$  经过了一段曲折的道路之后与  $h_1$  结合而消失。所遗留在固体晶格中的这些  $e_i$ 、 $h_i$ ，都处于比它原来所在的晶格位置有较高的能量，我们也就称它们为贮能电子。它们贮存的就是晶体所接受的辐射能量。它们在晶格中的位置就是电子处于接近导带而能量略高的位置， $H$ ；空

穴则处于接近价带而能量略低于价带的位置， $A$ 。

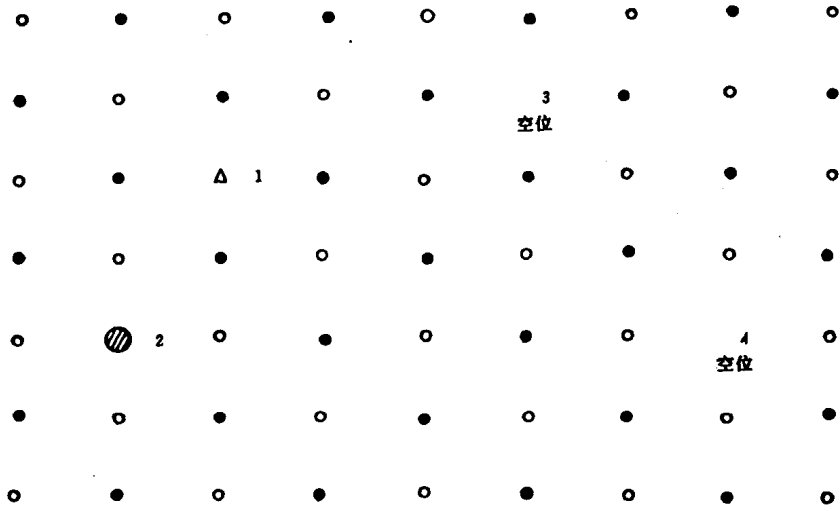


图 1—5 离子晶格中的几种缺陷。

○：阳离子；●：阴离子；△：阳离子杂质；⊗：阴离子杂质；1 阳离子杂质缺陷；2 阴离子杂质缺陷；3 晶格阳离子自身缺陷；4 晶格阴离子自身缺陷

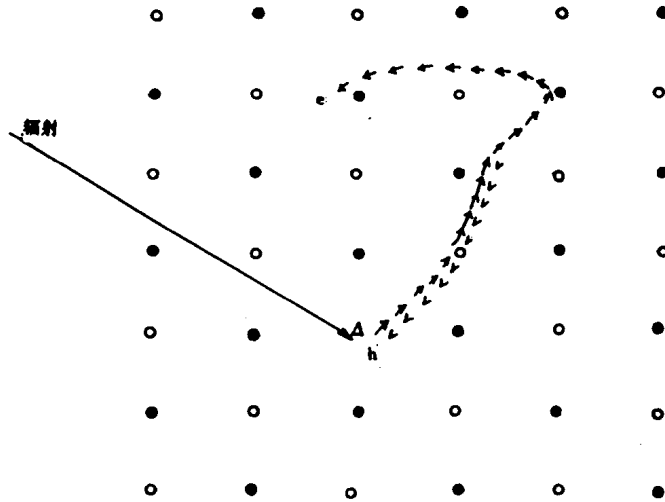


图 1—6 辐射产生的电离作用，造成电子的迁移  
 $e$  是电子； $h$  是空穴。随着电子运动的同时，在它所经过的路途上留下了空穴以相反的方向运动轨迹

当这些离位电子一旦受热刺激之后，它们就会很迅速地又与离位的空穴结合，同时放出光子，这就是热释光。

因此，热释光的全过程可以用图 3—9 绘出。这可以说是热释光全过程的三个阶段，当然，单从第三个阶段来看，处在  $H$  能态的离位电子既是来自导带而停留在能级  $H$  上，也还是有

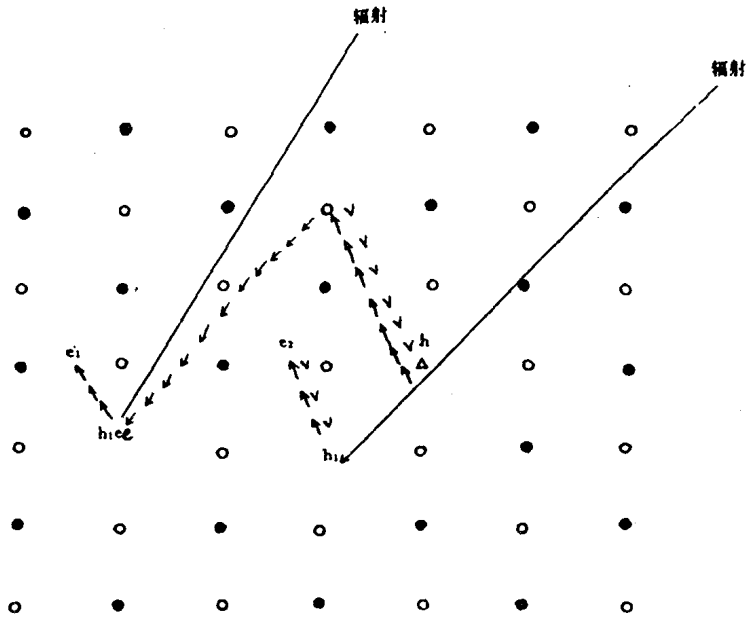


图 1-7 辐射所产生的电离作用，造成电子的迁移。强辐射同时产生两个或两个以上的电离中心。 $e_2$  所获得的能量低，电子  $e_2$  在晶格中运动的路程短，停留下来之后造成晶格中的电子  $e_2$  和空穴  $h_2$ ； $e_1$ 、 $h_2$  是另一次电离事件所留下的后果。初级电离电子  $e_1$ ，由于获得的能量较高，在晶格中走过了一段比较长的路程最后到达由于  $e_1$  的离去而留下的空穴  $h_1$ ，并与  $h_1$  结合而成  $h_1e_0$ 。

可能到达导带最后与空穴  $f$  结合而放出光子。所以它是处于某种准热平衡的状态。设在导带中电子的浓度为  $n$ ，处在  $H$  态的离位电子有  $h$  个，空穴再结合中心  $f$  个。利用热运动的一级动力学考虑。离位电子的跃迁系数为  $\beta$ ，它与空穴中心再结合系数为  $\gamma$ ，那么，在单位体积内发生再结合跃迁的数目是  $\gamma n f$ 。若在  $h$  个离位电子中有  $g$  个在加热时释放，那么，在单位体积内空出来的位置的数目为  $(h-g)$ ，而受热释放离位电子的比率应与  $g$  成正比；比例系数就是

$$s_0 \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \quad (2)$$

式中， $E$  为活化能，也就是陷阱的深度； $k$  是波尔兹曼常数  $k=1.38 \times 10^{-16} \text{erg}$ ； $k=8.6 \times$

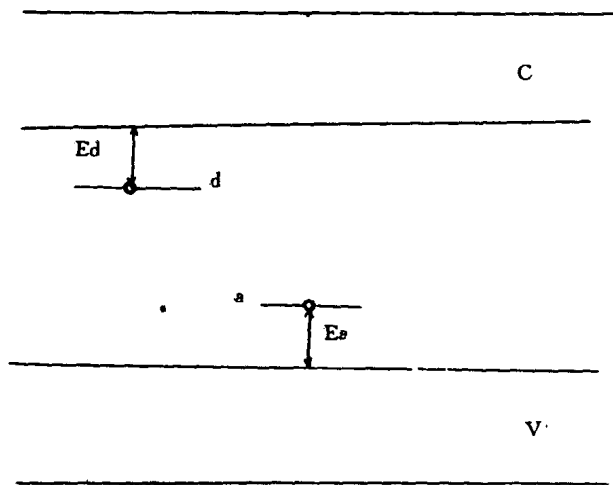


图 1-8 能带图中的电子给受体。 $E_d$  和  $E_a$  分别是它们的活化能

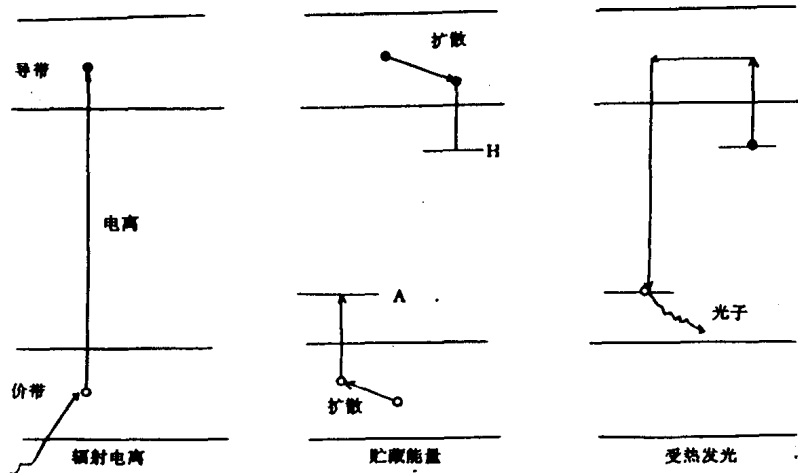


图 1—9 热释光的简单过程

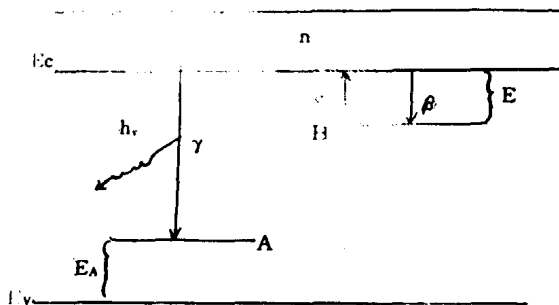


图 1—10 发光过程的简单能级图

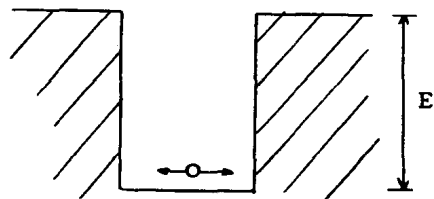


图 1—11 陷阱中的离位电子。

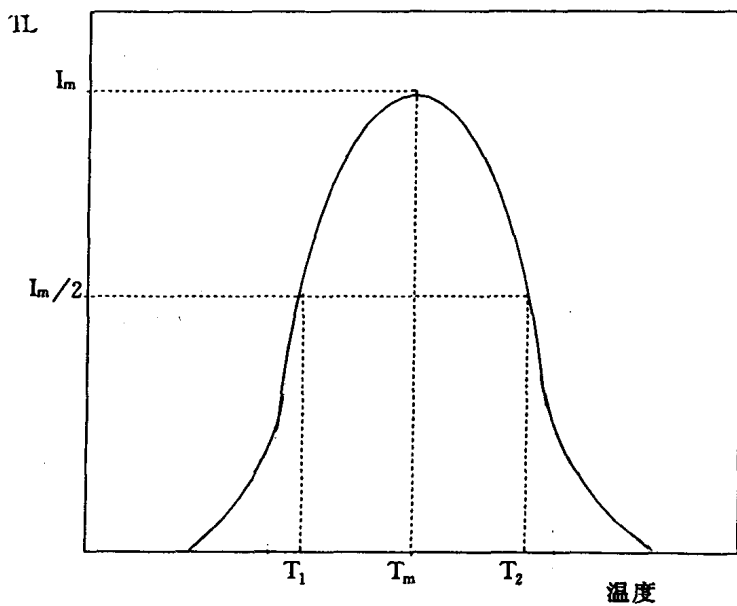


图 1—12 热释光峰测阱深的图解。

$10^{-5} eV \cdot K^{-1}$ ;  $T$  是晶体所处温度。 $s_0$  是企图逃脱的频率, 存在关系式

$$s_0 = VeN_c\sigma_r \quad (3)$$

$Ve$  是导带中电子热运动速度,  $N_c$  在能量为  $E_c$  的导带中电子的密度; 在 300K 时,  $N_c = 2.5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ ;  $\sigma_r$  是能态  $H$  捕获电子的截面。

倘使考虑导带中的自由电子和  $H$  能态的捕获电子  $g$  在单位时间内的变化率:

$$\frac{dn}{dt} = ag - \beta g(h - g) - \gamma nf \quad (4)$$

$$\frac{dg}{dt} = ag + \beta n(h - g) \quad (5)$$

因为离子晶体是电中性的, 故导带中和在  $H$  态中电子的浓度必须等于空着的再结合中心的浓度, 即

$$f = n + g \quad (6)$$

通常认为电子到达导带之后存在的寿命很短, 因此,  $n \ll g$ , 当然也就是  $\frac{dn}{dt} \ll \frac{dg}{dt}$ , 那么  $f \approx g$ , 又因为在升温过程中温度的变化是正比于时间变化的, 即  $dT = qdt$ , 比例因子  $q$  即升温速率, 若升温速率  $q$  是一个常数, 在对处于  $H$  能态的电子变化率求解可以得到两种解:

单分子动力学,  $R = \beta/\gamma = 0$  时

$$I(T) = gnf \approx g_0 S_0 \exp\left[-\frac{E}{kT}\right] \exp\left[-\frac{S_0}{q} \int_{T_0}^T e^{-E/kT} dT\right] \quad (7)$$

双分子动力学,  $R = 1$ ,  $\beta = g$  时

$$I(T) = nf \approx \frac{h \cdot g_0^2 S_0 \exp(-E/kT)}{\left[h + g_0 \frac{S_0}{q} \int_{T_0}^T e^{-E/kT} dT\right]^2} \quad (8)$$

### 1.2.2 陷阱和它的测定。

在前面提到的晶体中贮存离位电子能态  $H$  时, 人们常常使用陷阱的概念, 它用一个陷阱的形像来描述电子的存在, 因为是阱, 就有一定的深度, 它能够束缚住电子, 电子掉在阱里是受到阱深能量的束缚。然而, 电子本身也具有一定能量, 它还可以从陷阱中争脱出来, 这样的模型来描述辐射在离子晶格中产生的离位电子直观上容易被人们接受。

在用陷阱来描述被捕获的离位电子时, 需要我们考虑的问题有几点是确定的: ①每一个陷阱只能捕获一个离位电子; ②每个陷阱都有自己的深度,  $E$ , 这个深度也就是活化能; ③呈现同一个热释光峰的各个陷阱的深度服从统计规律。

陷阱的深度可以从单分子动力学得出它和热释光峰的峰值温度有如下关系:

$$E = kT_m [F(s_0, q) + 1] \ln s_0 \quad (9)$$

$$k = 8.62 \times 10^{-5} \text{eV} \cdot \text{K}^{-1}$$

实验测定  $E$  值的方法有三种:

#### ①线性升温法。

采用线性升温时, 获得的热释光生长曲线的起始部分的热释光强度是随温度的升高而以指数规律增长的, 可以采用下式来计算  $E$  值。

$$E = k \left( \frac{\ln I_2 - \ln I_1}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \right) \quad (10)$$



式中,  $I_1$  和  $I_2$  分别为温度到达  $T_1$  和  $T_2$  时的热释光强度。

②升温速率法。

因为热释光峰的峰值温度  $T_m$  是随加热时的升温速率  $q$  的升高而向高温方向移动的, 所以可以利用不同升温速率下测得到  $T_m$  值, 用  $\ln q \sim \frac{x}{T_m}$  作图, 所获得一系列的直线, 直线的斜率就是  $E/k$ 。

③峰型法。

此外, 也可以利用热释光的生长曲线中发光峰的形状的差别来求取  $E$  值, 由于热释光峰的不对称性, 可以利用峰值温度半极大值处的两个温度来计算, 这时可用以下关系来求出  $E$  的值。计算时必需注意它们各自的适用范围和条件。式中  $f_0$  和  $g_0$  都是指在起始温度  $T=T_0$  时  $f$  和  $g$  的值。其具体的公式和适用的范围如下:

$$E = \frac{kT_m^2 q}{(T_2 - T_m)} \left(1 - \frac{2kT_m^2}{E}\right), \quad (11)$$

$$\textcircled{1}' \text{ 当 } R = 0, f_0 \ll g_0 \text{ 时, } q = \frac{e^{\frac{2kT_m^2}{E}}}{e-1} \frac{\mu_g}{(1-\mu_g)}$$

$$\textcircled{2}' \text{ 当 } R = 1, f_0 \ll g_0 \text{ 时, } q = \frac{1 + \mu_g}{(\mu_g + \frac{g_0}{f_0} - 1)}$$

$$\textcircled{3}' \text{ 当 } R > 1, f_0 \ll g_0 \text{ 时, } q = \frac{\mu_g}{\mu_g + \frac{g_0}{f_0} - 1} + \left[ \frac{1 - \mu_g}{(\frac{h}{f_0} - \frac{g_0}{f_0} + 1)} \right]$$

式中  $\mu_g = \frac{T_2 - T_m}{T_2 - T_1}$  称作不对称因子或几何因子。

$$E = \frac{kT_m^2}{T_2 - T_m} \left(1 - \frac{2kT_m^2}{E}\right) \quad (12)$$

$$R = 0, f_0 \simeq g_0, \mu_g = e^{-1} \left(1 + \frac{2kT_m^2}{E}\right)$$

$$E = 2 \frac{kT_m^2}{T_2 - T_m} \left(1 - \frac{2kT_m^2}{E}\right) \quad (13)$$

$$R = 1, f_0 \simeq g_0, \mu_g = 0.5 \left(1 + \frac{2kT_m^2}{E}\right)$$

$$E = \frac{kT_m^2}{T_2 - T_m} \left(1 - \frac{2kT_m^2}{E}\right) \left[1 + \frac{1}{1 - \mu_g}\right] \quad (14)$$

$$R \gg 1 \quad f_0 \simeq g_0 \quad \frac{g_0}{h} = 1$$

利用各种方法求得的  $E$  的值都在  $1-2 \text{ eV}$ 。

### 1.2.3 离位电子在陷阱中的贮存寿命

离位电子被陷阱捕获之后, 在一定的环境温度下单位时间内逃出陷阱的几率, 按一级热活化过程的结论是:

$$p = S_0 e^{-\frac{E}{kT}} \quad (15)$$