

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO VIỆN KH&CN VIỆT NAM

VIỆN VẬT LÝ

HUỶNH KỲ HẠNH

**NGHIÊN CỨU CÁC ĐẶC TRƯNG PHÁT QUANG
CƯỜNG BỨC CỦA MỘT SỐ KHOÁNG VẬT,
ĐỊNH HƯỚNG TÍNH TUỔI
BẰNG PHƯƠNG PHÁP NHIỆT PHÁT QUANG**

Chuyên ngành: QUANG HỌC

Mã số: 62 44 11 01

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ VẬT LÝ

HÀ NỘI- 2010

CÔNG TRÌNH ĐƯỢC HOÀN THÀNH TẠI:**VIỆN VẬT LÝ****NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC****1. PGS. TSKH NGÔ QUỐC BỪ****2. GS.TSKH VŨ XUÂN QUANG****PHẢN BIỆN 1:****GS.TS Đào Trần Cao****Viện Khoa học Vật Liệu****PHẢN BIỆN 2:****PGS.TS Dư Thị Xuân Thảo****Trường Đại Học Mỏ-Địa Chất****PHẢN BIỆN 3:****PGS.TSKH Nguyễn Thế Khôi****Trường Đại Học Sư Phạm Hà Nội****Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng chấm luận án cấp nhà nước.****Họp tại Phòng họp tầng 1, Viện Vật Lý****10 Đào Tấn, Hà Nội****Vào hồi 9 giờ 00 ngày 08 tháng 01 năm 2010.****Có thể tìm hiểu luận án tại Thư viện Quốc Gia và Thư Viện Viện Vật Lý.**

Thermoluminescence reader for radio-dosimetry”, *Advances in Natural Science*, Vol. 8, No 3, 2007, pp. 1-7.

5. Huynh Ky Hanh, Truong Duy Tuan, Tong Van Tuat, Dinh Van Kinh, Phan Tien Dung, “Investigation of thermoluminescence properties of natural zircon relevant for thermoluminescence dating”, The fourth International Workshop Geo- and Materials Science on Mineral Resources of Vietnam. Hanoi September 9th - October 14th 2008, pp. 64-73.

6. Huynh Ky Hanh, Huynh Thi Ngoc Nga, Truong Duy Tuan, Tong Van Tuat, Dinh Van Kinh, Vu Xuan Quang, Vu Phi Tuyen, Phan Tien Dung, P.T. Cuong, “Some results of studying annealing effects on natural zircon”, The fourth International Workshop Geo- and Materials Science on Mineral Resources of Vietnam, Hanoi September 9th - October 14th 2008, pp. 95-100.

7. Huynh Ky Hanh, Ngo Quoc Bui, Vu Xuan Quang, Phan Tien Dung, “Natural thermoluminescence and natural radioactivity of baked-clay in ancient towers in Vietnam”, The fourth International Workshop Geo- and Materials Science on Mineral Resources of Vietnam, Hanoi September 9th - October 14th 2008, pp.108-113.

8. Huynh Ky Hanh, Vinh Hao, Tong Van Tuat, Ha Xuan Vinh, Dinh Van Kinh, “Comparison of the Trap Energy Spectroscopy of CaSO₄:Dy and Al₂O₃:C by Fractional Glow Technique”, *Advances in Optics Spectroscopy & Applications V*, Vietnam Academic Press- 2009, pp. 725-728.

kế xây dựng các hệ đo thực nghiệm, trong đó có các hệ đo TL3D, hệ đo FGT đầu tiên được xây dựng trong nước. Ngoài ra, chúng tôi cũng đã xây dựng được hệ đo phổ huỳnh quang phân giải thời gian, hệ đếm bức xạ alpha... cho các thí nghiệm trong luận án, đồng thời góp phần nâng cao tiềm lực nghiên cứu của nhóm vật lý tại Viện Nghiên cứu & ứng dụng công nghệ Nha trang.

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ.

1. Huynh Ky Hanh, Ngo Quoc Bui “Thermoluminescence dating of ancient Cham towers in Central Vietnam using fine – grain technique”, *Geo-and Material Science on Gem-Minerals of Vietnam*. Proceedings of the International Workshop, Hanoi October 01-08, 2003, pp. 244-249.
2. Huỳnh Kỳ Hạnh, Võ Trọng Thạch, Vũ Quốc Việt, Phan Tiến Dũng, Vũ Xuân Quang, Nguyễn Trọng Thành, Vũ Thái Hà, M. Martini, E. Sibilina, “Nghiên cứu tính tuổi khảo cổ bằng phương pháp nhiệt phát quang tại di sản văn hóa Mỹ Sơn, Việt Nam”. Tuyển tập các báo cáo Hội nghị vật lý toàn quốc lần thứ VI. NXB Khoa học và Kỹ Thuật, Hà Nội 2006, trang 192-195.
3. Huynh Ky Hanh, Phan Tien Dung, Vu Quoc Viet, Tong Van Tuat, “Natural radioactivity in some ancient ceramic samples by alpha counting using scintillation screen ZnS:Ag”. *Advances in Optics Photonics Spectroscopy and Applications*, Vietnam Academic Press. 2006, pp. 148-152.
4. Huynh Ky Hanh, Vinh Hao, Tong Van Tuat, Ha Xuan Vinh, Vo Thu Ha, Bui The Huy, Vo Trong Thach, Phan Tien Dung “Some new results in design and making a prototype of

MỞ ĐẦU

Hiện tượng phát quang do cưỡng bức nhiệt (thường gọi là nhiệt phát quang – TL) hay phát quang do cưỡng bức quang (thường gọi là quang phát quang - OSL) là kết quả của quá trình tương tác của bức xạ ion hoá bên trong các vật liệu điện môi: *Các điện tích (điện tử- lỗ trống), sinh ra do bức xạ ion hóa, bị bắt và tồn tại trong các "bẫy" cho đến khi bị kích thích nhiệt (đun nóng) hoặc kích thích quang (chiếu sáng) chúng sẽ “thoát bẫy”, tái hợp với các lỗ trống tại các bẫy lỗ trống và phát ra ánh sáng.* Bẫy ở đây được hiểu là các mức năng lượng định xứ trong vùng cấm, các mức này liên quan đến sự hình thành và tồn tại của các khuyết tật trong cấu trúc của các tinh thể điện môi hay bán dẫn. Bẫy có khuynh hướng "bắt" các điện tử (hoặc lỗ trống) và chỉ "thả" khi bị kích thích đủ mạnh bởi nhiệt năng (hiện tượng TL) hay quang năng (hiện tượng OSL).

Phương pháp TL&OSL là cơ sở khoa học để nghiên cứu chế tạo các vật liệu “nhạy TL” hoặc “nhạy OSL”, gọi là liều kế, để đo liều phóng xạ tự nhiên hoặc nhân tạo. Trên cơ sở này, ý tưởng ứng dụng nguyên lý TL để tính tuổi cho các đối tượng khảo cổ (đồ gốm, nham thạch, trầm tích...) đã hình thành:

“Trong chất nền của đa số đối tượng khảo cổ trên đều tồn tại các khoáng vật phổ biến như thạch anh, feldspar, zircon... *Đây chính là các "liều kế" tự nhiên quan trọng ghi nhận thông tin về tuổi của các mẫu khảo cổ: trong một số điều kiện khả dĩ, tuổi của mẫu tỉ lệ với tín hiệu TL đã tích lũy trong khoáng vật suốt thời gian tồn tại*”.

Do vậy, việc nghiên cứu tính chất TL&OSL của một số khoáng vật nhằm xây dựng phương pháp tính tuổi đã và đang được các tác giả trong nước và thế giới quan tâm nghiên cứu.

Tên luận án của chúng tôi là "Nghiên cứu các đặc trưng phát quang cường bức của một số khoáng vật, định hướng cho tính tuổi bằng phương pháp nhiệt phát quang". Ở trong nước, bắt đầu từ một nhóm nghiên cứu tại Viện Khoa học Vật liệu cách đây hơn mười năm, nay đã phát triển thành một hướng nghiên cứu tại một số phòng thí nghiệm trong nước, hướng vào hai ứng dụng quan trọng: đo liều phóng xạ và tính tuổi qua các đề tài khoa học và luận án. Theo chúng tôi đây là một trong những lĩnh vực nghiên cứu vật lý có ứng dụng thực tiễn quan trọng, cần được tiếp tục nghiên cứu, phát triển. Luận án của chúng tôi tập trung nghiên cứu các nội dung sau:

- (i) Nghiên cứu các đặc trưng TL&OSL cơ bản của các khoáng vật tiêu biểu, đặc biệt ở vùng nhiệt độ cao thích hợp với kỹ thuật tính tuổi TL. Đối tượng nghiên cứu chính là thạch anh, feldspar và zircon.
- (ii) Xây dựng và phát triển một mô hình động học tổng quát hiện tượng TL và OSL cho nghiên cứu và giải thích các quan sát thực nghiệm TL & OSL.
- (iii) Phân tích kỹ thuật tính tuổi TL, quy trình tính tuổi TL cho dự án xây dựng phòng thí nghiệm tính tuổi khảo cổ trong nước.
- (iv) Tính tuổi một số mẫu khảo cổ trong nước bằng phương pháp TL, chế tạo một số thiết bị, xây dựng phát triển các hệ đo.

Chương 1

CÁC PHƯƠNG PHÁP TÍNH TUỔI VÀ ĐẶC TRƯNG PHÁT QUANG CƯỜNG BỨC (TL&OSL) CỦA MỘT SỐ KHOÁNG VẬT TIÊU BIỂU

Phương pháp tính tuổi phát quang là một trong các phương pháp tính tuổi dựa trên sự tích lũy các hiệu ứng phóng xạ.

nhiên của zircon kết hợp biện pháp ủ nhiệt trước khi đo để loại bỏ yếu tố suy giảm dị thường trong zircon.

5. Bằng một mô hình tổng quát cho cả TL và OSL, được phát triển dựa trên một số mô hình đã công bố, chúng tôi đã có thể mô phỏng, tiên đoán hầu như toàn bộ các quá trình cơ bản và đặc thù của hiện tượng phát quang cường bức, giải thích được một số kết quả thực nghiệm đã thu được. Mô hình còn có thể tiên đoán được các hiện tượng liên quan như hiện tượng thay đổi độ dẫn do kích thích nhiệt của vật liệu điện môi (TSC). Đây là kết quả mô hình lý thuyết đầu tiên về động học phát quang cường bức (bao gồm cả TL&OSL) được đưa ra ở Việt Nam, cho nhiều tiên đoán và mô phỏng phù hợp với quan sát thực nghiệm. Kết quả này có thể ứng dụng rất thuận lợi trong việc nghiên cứu lý thuyết phát quang cường bức nhiệt và cường bức quang.

6. Về ứng dụng thực tiễn, chúng tôi đã có các kết quả cụ thể đầu tiên về tuổi tuyệt đối của một số mẫu khảo cổ của một số di tích kiến trúc cổ Việt nam (tháp Chăm ở miền Trung, Mỹ sơn) bằng phương pháp TL, dùng kỹ thuật hạt mịn theo đúng quy trình, tiêu chuẩn quốc tế. Về mặt số liệu chúng tôi đóng góp thêm các số liệu về hoạt độ phóng xạ tự nhiên trong các mẫu gốm cổ (Th, U, K⁴⁰), độ ẩm bão hòa trong vật liệu gốm cổ, đã tính được hệ số k cho vật liệu gốm tại các di tích Chăm ở Việt nam.

7. Trong quá trình làm luận án, với kiến thức thu được khi nghiên cứu nhiệt phát quang, chúng tôi đã chế tạo thành công máy đọc liều phóng xạ nguyên lý nhiệt phát quang, đây là kết quả đề tài cấp Viện KH&CN VN mà chúng tôi là chủ nhiệm. Chúng tôi đã có được một số kết quả khả quan trong việc thiết

nghiên cứu khoáng vật này ở trong nước với tư cách là một trong các khoáng vật có các đặc trưng phát quang cường bức nhiệt và cường bức quang tiêu biểu.

3. Các nguyên tố đất hiếm đóng vai trò quan trọng trong đặc trưng phát quang của các khoáng vật, đặc biệt là Dy^{3+} trong zircon. Bằng phương pháp đo và so sánh tỉ lệ cường độ hai vạch phát xạ chính của Dy^{3+} (vạch 580 nm ứng với dịch chuyển siêu nhạy ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ và vạch 480 nm ứng với chuyển dời ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$) trước và sau ủ nhiệt, chúng tôi đã xác nhận được bằng chứng về sự tái tinh thể hóa, “rửa” trạng thái metamict của zircon tự nhiên khi ủ nhiệt ở 1000°C. Hiện tượng tăng tỉ lệ Y/B liên quan đến tính chất siêu nhạy của chuyển dời ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$: sự thay đổi cấu trúc trường tinh thể sau ủ nhiệt dù rất bé, đã làm tăng đáng kể cường độ vạch Y so với vạch B. Chúng tôi đã áp dụng lý thuyết Judd-Ofelt để giải thích và tiên đoán hiện tượng này. Đây là một chỉ thị rất nhạy trong nghiên cứu đánh giá ảnh hưởng xử lý nhiệt lên sự thay đổi cấu trúc tinh thể khoáng vật có tạp chất RE^{3+} . Thời gian sống của 2 chuyển dời ứng với các vạch phát quang Y, B khoảng 0,5 ms tính từ phổ phân giải thời gian kích thích bằng laser xung.

4. Bằng phương pháp đo phổ phát quang cường bức và đo đường nhiệt phát quang đơn sắc, chúng tôi đã ghi nhận được sự hiện diện của nguyên tố đất hiếm Tb^{3+} trong zircon tự nhiên Việt nam với các vạch phát quang đặc trưng (545 nm, 620 nm...). Phát quang của Tb^{3+} chủ yếu ở vùng nhiệt độ cao (trên 270 °C), rất bền và không có dấu hiệu suy giảm dị thường. Đây là yếu tố cực kỳ thuận lợi trên phương diện tính tuổi TL. Có thể sử dụng kính lọc vùng quanh 545 nm khi ghi đo tín hiệu TL tự

Trong quá trình tương tác của các tinh thể khoáng vật trong mẫu với bức xạ ion hoá, các cặp điện tử -lỗ trống tạo ra sẽ bị bắt tại các bẫy. Thời gian chịu tác động của bức xạ ion hoá càng lâu, số lượng điện tử trong bẫy càng lớn, số điện tử này sẽ tăng theo thời gian kể từ lần cuối cùng xoá về không (bởi nhiệt như với gốm nung, hay bởi ánh sáng –như với trầm tích). Phương pháp TL&OSL đo số điện tử trong bẫy bằng cách kích thích (nhiệt-TL, quang-OSL) để giải phóng toàn bộ điện tử trong bẫy. Khi thoát bẫy, một phần các điện tử sẽ tái hợp tại các tâm tái hợp và phát quang. Đo được tín hiệu phát quang này cho phép suy ra mật độ điện tử trong bẫy.

Hai quy luật cơ bản của hiện tượng nhiệt phát quang là:

- (i) Một số khoáng vật, sau khi chiếu xạ sẽ có hiện tượng TL. Cường độ TL đo được tỉ lệ với liều bức xạ đã hấp thụ.
- (ii) Nếu lại đốt nóng lần thứ hai trên ngay khoáng vật đó, sẽ không còn quan sát thấy hiện tượng TL xảy ra.

Phương pháp tính tuổi TL cho gốm, đất nung như sau:

“... Khi nung để hoàn thành sản phẩm, toàn bộ TL tích tụ trong các khoáng vật có trong mẫu, trong suốt thời kỳ địa chất, đã được vô tình xóa đi, nói cách khác, đồng hồ TL đã được vận về điểm xuất phát (zero-clock). TL sẽ lại tích tụ trong mẫu cùng với thời gian tồn tại của mẫu. Trong mẫu gốm, luôn luôn có các khoáng vật như thạch anh, feldspar... Đây chính là các liều kế TL tự nhiên tích tụ TL kể từ thời điểm nung. Nếu đo được TL tích lũy tự nhiên (NTL), đo được liều chiếu xạ hàng năm tích lũy trong mẫu D, tuổi của mẫu sẽ là: $A = NTL/Dc$

Trong đó χ là hiệu suất tạo TL của nguồn phóng xạ tự nhiên. χ phụ thuộc phức tạp vào thành phần khoáng vật và loại bức xạ,

có thể tính dựa trên các thí nghiệm bằng nguồn phóng xạ nhân tạo trên từng loại khoáng vật. Trong những năm gần đây, phương pháp OSL cũng được sử dụng như phép đo liều phóng xạ tự nhiên hấp thụ bởi các vật liệu khảo cổ và địa chất nhằm mục đích tính tuổi. Có thể mô tả khái quát phương pháp tính tuổi OSL cho trầm tích như sau:

Chiếu ánh sáng có bước sóng thích hợp vào mẫu đồng thời đo tín hiệu quang học phát ra từ mẫu để ghi nhận thông tin OSL tự nhiên. Đối với trầm tích, thời điểm đồng hồ OSL khởi động (zero-clock) chính là thời điểm lắng đọng cuối cùng, hay thời điểm cuối cùng các hạt khoáng trong mẫu phơi sáng. Lúc đó ánh sáng đã xóa hầu hết phần OSL đã tích tụ. Sau đó các lớp trầm tích chồng chất tiếp theo sẽ che chắn sáng lớp trầm tích đang quan tâm và quá trình tích tụ OSL lại bắt đầu do bức xạ ion hóa từ các nguyên tố phóng xạ có trong lớp trầm tích.

Các khoáng vật chủ yếu trong tính tuổi OSL cũng là thạch anh, feldspar, kể cả zircon và thủy tinh núi lửa (volcanic glass).

Về nguyên lý, phương pháp tính tuổi TL&OSL đơn giản nhưng đối tượng của nó là các tinh thể khoáng vật tự nhiên có tính chất, cấu trúc và đặc trưng phát quang cưỡng bức rất phức tạp. Cả 3 loại khoáng vật nói trên đều có đặc trưng thuận lợi cho phương pháp tính tuổi nhiệt phát quang, các đỉnh TL vùng nhiệt độ cao từ trên 200°C có thời gian sống lên đến trên hàng chục nghìn năm, được coi là vùng bền nhiệt, lưu giữ thông tin về tuổi của mẫu. Thạch anh và feldspar còn có các đặc trưng OSL khá mạnh khi được kích thích bằng các nguồn sáng thích hợp. Riêng với zircon, mặc dù có một số yếu tố bất lợi trên góc độ tính tuổi nhiệt phát quang nhưng cũng đã trở thành một đối tượng quan trọng trong kỹ thuật xác định niên đại địa chất.

máy đếm alpha (TSAC), hệ đo TL3D, hệ đo phổ huỳnh quang phân giải thời gian ... trong đó có hệ đo nhiệt phát quang FGT cho nghiên cứu phổ năng lượng bẫy.

Bảng 6.4 *Kết quả tính tuổi một số mẫu tại Mỹ Sơn- Việt nam*

Mẫu	P(Gy)	D (Gy/ky)	Tuổi (năm)	Tuổi bình quân (năm)	Sai số tuổi (năm)
18x4-2	3,19	2,15	1483	1460	25
18x4-3	7,61	5,31	1433		
17x7-2	8,3	5,48	1514	1558	43
17x7-3	7,56	4,72	1601		
G3F-1	5,62	6,05	928	990	20
G3F-2	5,7	5,62	1014		
G3F-3	5,78	3,62	1028		
CJ-2	6,65	6,99	951	1052	100
CJ-3	6,49	5,63	1152		

KẾT LUẬN

Các kết quả chính và đóng góp mới của luận án

- Luận án đã có các kết quả và phân tích đầu tiên về phổ bẫy của các khoáng vật thạch anh, feldspar và zircon Việt nam bằng phép đo phát quang phân đoạn (FGT). Phổ bẫy thu được phù hợp với các đặc trưng nhận được bằng các phương pháp khác. Thông tin về bẫy đầy đủ hơn và đem lại hình ảnh của phân bố các mức bẫy thực sự trong vật liệu TL, đặc biệt là vật liệu TL tự nhiên.
- Các kết quả bước đầu về đặc trưng phát quang cưỡng bức nhiệt của feldspar tuy còn ít nhưng đây là các kết quả đầu tiên

Kết quả tính tuổi cũng rất khác nhau (mẫu gạch nung khoảng 1450 tuổi và mẫu gạch khoảng 900 tuổi). Sự khác nhau này có thể từ 2 lý do: nhiệt độ nung và xuất xứ, nhận xét này rất có ý nghĩa trong đánh giá kết quả tuổi của cả quần thể.

3. Hệ số k hay độ nhạy TL trên mẫu đối với bức xạ ion hóa nhẹ (bêta) so với bức xạ ion hóa nặng (alpha) của 20 mẫu gạch, gồm nung trung bình là 0,22 (giá trị thường tính cho mẫu gốm điển hình là $k=0,15$).

4. Kết quả tính tuổi các di tích tháp Chăm ở Phan rang, Nha trang và Mỹ Sơn trình bày trong các bảng 6.3 và 6.4 cho thấy:

- Kết quả cho sai số trong khoảng 5-10%. So với công bố lịch sử kết quả khá phù hợp.

- Phương pháp tính tuổi TL hạt mịn rất thích hợp và khả thi với mẫu gạch nung, gồm có nhiều tại các di tích này.

Bảng 6.3 *Kết quả tính tuổi các tháp ở Phan Rang và Nha trang*

Mẫu	P (Gy)	D(Gy/	Sai số (%)	Tuổi (năm)	Tuổi (theo tư liệu-năm)
Tháp Po Klong Giarai	6,29	8,43	7,2	750±50	700-800
Tháp Po Nagar 1	7,62	10,55	7,1	720±50	700-1300
Tháp Po Nagar 2	8,88	8,3	6,9	1070±70	700-1300

Kết quả xây dựng và phát triển hệ đo nghiên cứu TL&OSL

Chúng tôi đã chế tạo và xây dựng thành công một số thiết bị và hệ đo để nghiên cứu thực nghiệm như máy đọc liều phóng xạ,

Chương 2

LÝ THUYẾT PHÁT QUANG CƯỜNG BỨC

Hiện tượng phát quang do cường bức nhiệt

Cơ chế của hiện tượng phát quang cường bức nhiệt trong tinh thể điện môi, bán dẫn có thể mô tả bằng mô hình đơn giản một kiểu bẫy, một kiểu tâm tái hợp. Theo đó, các điện tử tự do sinh ra bởi chiếu xạ bị bắt trong các bẫy điện tử, do quá trình kích thích nhiệt sau đó, các điện tử sẽ thoát bẫy và tái hợp tại các tâm tái hợp kèm theo phát ánh sáng.

Hiện tượng TL suy giảm dị thường (anomalous fading)

Tính toán cho thấy điện tích trong bẫy ở vùng nhiệt độ trên 200°C có thể tồn tại trong bẫy hàng chục nghìn năm khi giữ mẫu ở nhiệt độ phòng. Tuy nhiên thực nghiệm đã ghi nhận ở một số vật liệu TL, hiện tượng TL suy giảm dị thường là đáng kể ngay khi giữ mẫu tại nhiệt độ thấp (-18°C). Hiện tượng suy giảm dị thường tuy không phổ biến nhưng trong kỹ thuật tính tuổi TL, bắt buộc phải được kiểm tra.

Hiện tượng đáp ứng liều phi tuyến

Trong phương pháp đo liều TL&OSL, yêu cầu đáp ứng liều TL tăng tuyến tính với liều chiếu. Nhưng thực tế khi đo đáp ứng liều cho cả vật liệu tự nhiên và nhân tạo, đường đáp ứng liều thường gồm 3 đoạn: đoạn đầu gọi là trên tuyến tính, đoạn giữa là phần tuyến tính- đáp ứng liều tăng tỉ lệ tuyến tính với liều, đoạn cuối bắt đầu quá trình bão hòa.

Sự nhạy hóa hay hiện tượng liều quá khứ

Quan sát thực nghiệm cho thấy có trường hợp trên cùng một mẫu, độ nhạy TL thay đổi sau lần đo TL thứ hai, đa số sự thay đổi này là tăng. Cách giải thích tương tự như với hiện tượng phi

tuyến trong đáp ứng liều: do vai trò cạnh tranh của các tâm bẫy trong quá trình TL.

Hiện tượng phát quang cưỡng bức quang (OSL)

OSL được đo đồng thời với quá trình kích thích quang học, tín hiệu OSL thường có dạng suy giảm hàm mũ gọi là *đường suy giảm phát quang*. Sự suy giảm kéo dài cho đến khi tất cả các bẫy được làm trống, chấm dứt quá trình phát quang. Nói chung dạng OSL không tuân đúng quy luật suy giảm hàm mũ, các đường OSL tiêu biểu có một *đuôi kéo dài* theo thời gian.

Quá trình hấp thụ năng lượng quang có thể gây ra các chuyển dời khác nhau. Trong đó, *chuyển dời quan trọng tạo OSL* là chuyển dời xuất phát từ các điện tích bị bắt tại các bẫy được giải thoát do cưỡng bức quang và sau đó tái hợp tạo OSL. Cũng chính các dịch chuyển này là nguyên nhân của hiện tượng nhiệt phát quang chuyển tải quang (PTTL) và hiện tượng khử quang học (optical bleaching-OB).

Chương 3

CÁC HỆ ĐO VÀ PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM NGHIÊN CỨU PHÁT QUANG CƯỜNG BỨC NHIỆT, CƯỜNG BỨC QUANG

Trong chương này chủ yếu dành cho trình bày kỹ thuật đo TL phân đoạn (Fractional Glow curve-FGT) là một kỹ thuật được chúng tôi nghiên cứu ứng dụng đầu tiên ở trong nước.

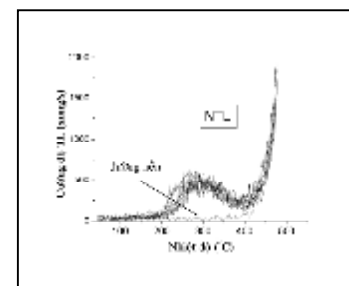
Các phương pháp tính toán các thông số động học thường chỉ áp dụng cho các đường TL đơn giản, với giả thiết các độ sâu của bẫy ứng với một mức năng lượng trong vùng cấm. Giả thiết này được coi là phù hợp với các đơn tinh thể chất lượng cao. Trong khi đó với các vật liệu có mật độ khuyết tật cao, đặc biệt

Chương 6

TÍNH TUỔI BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHÁT QUANG CƯỜNG BỨC NHIỆT VÀ XÂY DỰNG, PHÁT TRIỂN CÁC HỆ ĐO

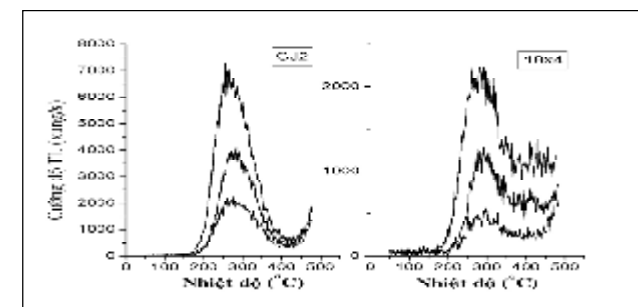
Kết quả tính tuổi bằng phương pháp nhiệt phát quang tại một số điểm khảo cổ.

1. Hình 6.1 là kết quả đo NTL 8 mẫu con của mẫu (CA-2) cho thấy độ lặp lại rất cao, sai số chuẩn khoảng 3%. Đây là kết quả cho phép đánh giá hệ đo tin cậy và việc chuẩn bị mẫu tốt.

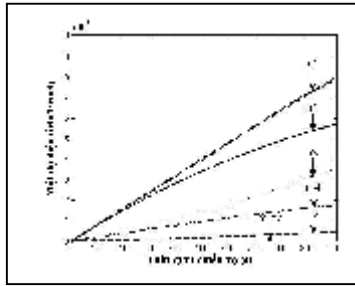


Hình 6.1 NTL của mẫu CA-2

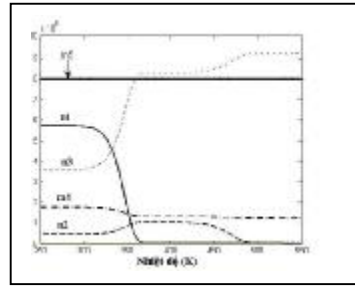
2. So sánh nhiệt phát quang tự nhiên và chiếu bồi cùng liều chiếu của mẫu đồ gốm và gạch nung trong cùng một hố khai quật tại Mỹ sơn cho thấy sự khác biệt rõ của hai loại vật liệu này.



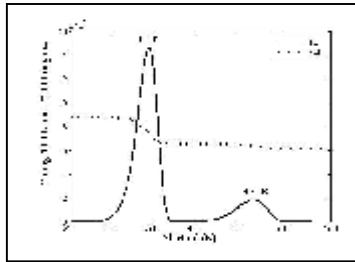
Hình 6.2 So sánh TL tự nhiên và chiếu bồi của 2 loại vật liệu khảo cổ khai quật cùng một địa điểm, bên trái (a) là mẫu gốm, bên phải (b) là gạch.



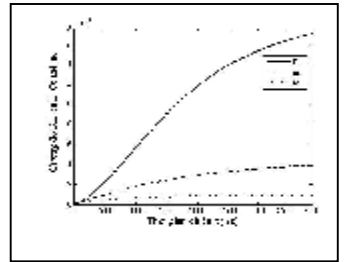
Hình 5.3a Biến thiên các mật độ điện tích trong quá trình chiếu xạ



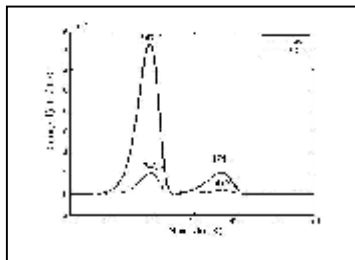
Hình 5.3b Biến thiên các mật độ điện tích khi gia nhiệt, đo TL với tốc độ 1°C/s



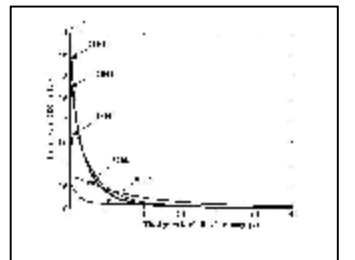
Hình 5.4 Đường cong TL có 2 đỉnh ứng với vị trí 2 điểm uốn của m_4



Hình 5.5 Tín hiệu phát quang trong khi chiếu xạ (RL)



Hình 5.11a So sánh tín hiệu TL và mật độ n_c (TSC)



Hình 5.8b Kết quả mô phỏng tín hiệu OSL phụ thuộc nhiệt độ mẫu

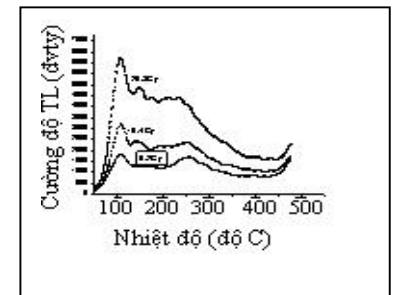
là vật liệu vô định hình hay thủy tinh, cấu trúc mạng xung quanh khuyết tật tạo ra các thăng giáng ngẫu nhiên trên các góc liên kết, độ dài liên kết. Do đó các mức năng lượng bẫy có xu hướng có các giá trị phân bố liên tục hơn là các giá trị rời rạc.

Phương pháp tốt nhất để nghiên cứu phân bố mức năng lượng bẫy là phương pháp FGT, được xây dựng trên cơ sở phương pháp mặt tăng ban đầu (IR). Tổng quát, với phương pháp FGT, mẫu sẽ được đo TL trong rất nhiều chu kỳ (phân đoạn), trong mỗi chu kỳ nhiệt độ mẫu được nâng tuyến tính từ T_1 lên T_2 rồi làm nguội (giảm tuyến tính) xuống nhiệt độ $T_1 + \Delta T$, chu kỳ tiếp theo tương tự ($T_1 + \Delta T$ lên $T_2 + 2\Delta T$)... với ΔT khoảng 2- 4°C, tốc độ gia nhiệt khoảng 0,1- 0,2 °C/s cho đến nhiệt độ cuối cùng nào đó. Phương pháp IR sẽ được áp dụng cho tất cả các mặt tăng-giảm của các “đoạn” TL (chu kỳ i) để tính E_i , trên cơ sở đó ta tính được mật độ bẫy theo các công thức đã có.

Chương 4

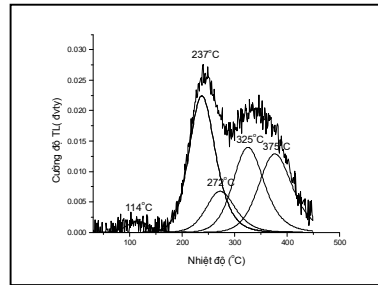
KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU THỰC NGHIỆM ĐẶC TRƯNG (TL&OSL) CỦA THẠCH ANH, FELDSPAR VÀ ZIRCON Thạch anh

1. Đáp ứng liều của thạch anh tự nhiên tách trong các mẫu gồm cho thấy tuyến tính đến ít nhất 20,8 Gy. Từ đó ta xác định phù hợp các mức liều chiếu bổ sung để tính NTL trong phương pháp tính tuổi TL dùng kỹ thuật chiếu bỏi.

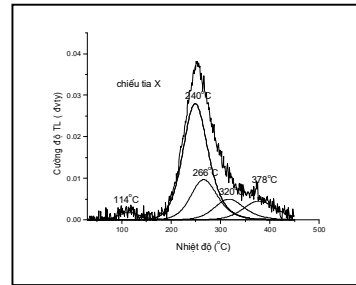


Hình 4.1a Đáp ứng liều vùng liều thấp của thạch anh tách từ mẫu gồm.

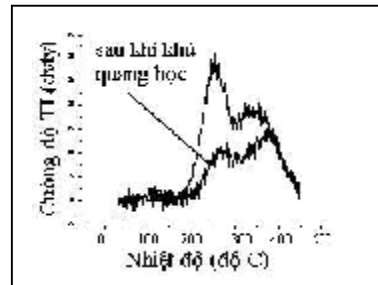
2. Kết quả phân tích đường cong TL của mẫu sau chiếu tia X và gamma trên hình 4.2 và 4.3 cho thấy có sự khác biệt ở vùng nhiệt độ cao chứng tỏ ngoài các bẫy, tâm tồn tại trước khi chiếu xạ, còn xuất hiện các bẫy, tâm liên quan khuyết tật tạo ra do bức xạ ion hóa, phụ thuộc bản chất bức xạ.



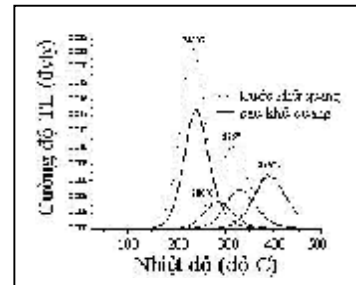
Hình 4.2 Phân tích đường cong TL của thạch anh chiếu gamma



Hình 4.3 Phân tích đường cong TL của thạch anh chiếu tia X



Hình 4.4a Đường cong TL trước và sau khử quang học



Hình 4.4b Phân tích đường cong TL trước và sau khử quang học

3. Thí nghiệm hiện tượng khử quang học trên mẫu chiếu gamma, dùng ánh sáng vùng xanh (quanh 530nm) cho thấy hiện tượng này xảy ra rõ nhất với đỉnh 325 °C và cả ở đỉnh 240 °C trong khi đó hầu như đỉnh 375 °C không bị suy giảm. Điều này

-Mức (4) và (5) là các tâm bắt lỗ trống đóng vai trò tái hợp, trong đó tái hợp tại (4) là tái hợp phát quang và tái hợp tại (5) không phát quang. Trong quá trình chiếu xạ với suất liều R, các lỗ trống bị bắt tại các mức (4) và (5). Mô hình giả thiết sự tái hợp (phát quang hoặc không phát quang) đều thông qua vùng dẫn. Ký hiệu như sau:

n_i, N_i : tương ứng là mật độ điện tử trong bẫy và mật độ bẫy tối đa ở mức i ($i=1,2,3$), m_j, M_j : tương ứng là mật độ lỗ trống trong các bẫy lỗ (tâm tái hợp) và mật độ tối đa ở mức thứ j ($j = 4,5$)
 n_c : mật độ điện tử vùng dẫn, m_v : mật độ lỗ trống vùng hóa trị.

$$\begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} &= -n_1s_1 \exp\{-E_1/kT\} + n_c(N_1 - n_1)A_1 \\ \frac{dn_2}{dt} &= -n_2s_2 \exp\{-E_2/kT\} + n_c(N_2 - n_2)A_2 \\ \frac{dn_3}{dt} &= -n_3s_3 \exp\{-E_3/kT\} + n_c(N_3 - n_3)A_3 - gn_3 \\ \frac{dm_4}{dt} &= -n_c m_4 A_{r4} + m_4(M_4 - m_4) \\ \frac{dm_5}{dt} &= -n_c m_5 A_{r5} + m_5(M_5 - m_5) \\ \frac{dn_c}{dt} &= -\sum_{i=1}^3 n_c(N_i - n_i) - \sum_{j=4}^5 n_c m_j A_{rj} + \sum_{i=1}^2 n_i s_i \exp\{-E_i/kT\} + gn_3 + R \\ \frac{dm_v}{dt} &= -\sum_{j=4}^5 m_j(M_j - m_j) + R \end{aligned}$$

Lời giải số (dùng phần mềm Matlab) cho ta dựng được các đồ thị mô tả biến thiên của mật độ điện tích trong tất cả các mức, kể cả n_c và m_v . Kết quả minh họa qua các hình 5.3a, 5.3b... 5.8

Chương 5

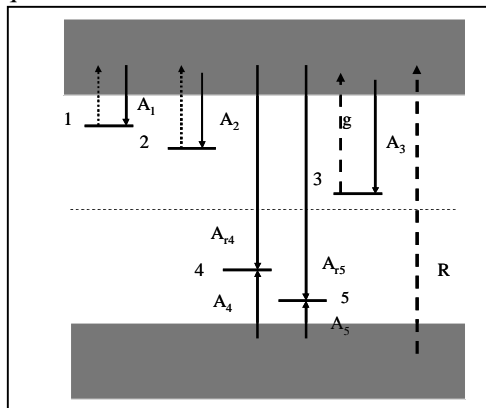
**ỨNG DỤNG VÀ VÀ PHÁT TRIỂN PHƯƠNG PHÁP
MÔ HÌNH TRONG NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT
PHÁT QUANG CƯỜNG BỨC (TL&OSL)**

Trên cơ sở một số mô hình TL&OSL của MacKeever, chúng tôi đã ứng dụng, phát triển mô hình biểu diễn trên hình 5.2 để mô tả hiện tượng phát quang cường bức TL, OS� và các hiện tượng liên quan (PTTL, khử quang học...).

Trong mô hình hình 5.2:

- Mức (1), (2) là mức bẫy điện tử, với các thông số động học E_i , s_i ($i=1, 2$). Mức (1) đại diện cho các bẫy cạn đóng vai trò cạnh tranh, là các bẫy không bền nhiệt và mức (2) là các bẫy bền nhiệt, đối tượng chính trong tính tuổi TL, OS�.

-Mức (3) đại diện cho các bẫy sâu cạnh tranh, sẽ giải phóng điện tử trong bẫy khi hấp thụ năng lượng quang với tốc độ giải phóng là g –số điện tử tính trong 1 cm^3 vật liệu trong một giây. Mức (3) chính là loại bẫy sâu cô lập nhiệt được nhiều tác giả đề xuất để giải thích một số hiện tượng đáp ứng liều phi tuyến, hiệu ứng liều quá khứ ...

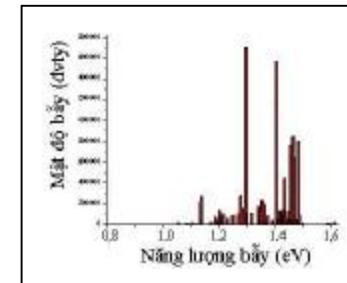


Hình 5.2 Mô hình tổng quát cho hiện tượng TL&OSL

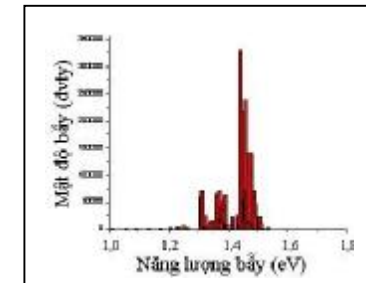
cho thấy đỉnh $325 \text{ }^\circ\text{C}$ là đỉnh nhạy quang, đóng vai trò quan trọng trong quá trình tính tuổi OS�, còn đỉnh $375 \text{ }^\circ\text{C}$ được coi là bền quang học, có tiết diện quang ion hóa bé ở vùng bước sóng 530 nm (hình 4.4a và 4.4b).

4. Phổ năng lượng bẫy đo bằng FGT của thạch anh chiếu tia X và gamma trong hình 4.6a và 4.6b cho thấy các mức bẫy phân bố giả liên tục, với mật độ khác nhau phân bố thành 3 nhóm:

- Nhóm bẫy ở mức 1,2 đến 1,25 eV ứng với đỉnh $240\text{-}275 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Nhóm bẫy ở mức 1,3 đến 1,4 eV ứng với đỉnh $325 \text{ }^\circ\text{C}$
- Nhóm bẫy cao hơn 1,4 eV ứng với đỉnh $375 \text{ }^\circ\text{C}$.



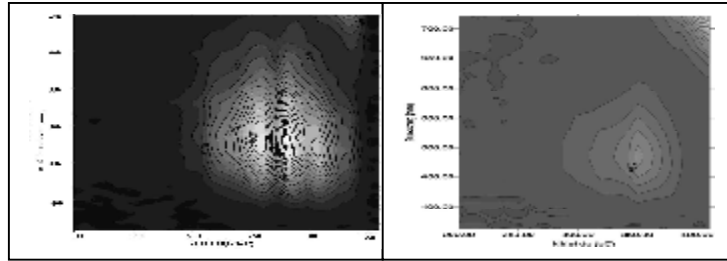
Hình 4.6a Phổ mật độ năng lượng bẫy thạch anh chiếu tia X



Hình 4.6b Phổ mật độ năng lượng bẫy thạch anh chiếu gamma

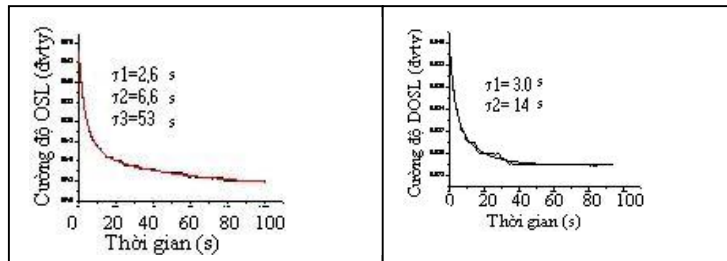
5. Phổ TL3D của thạch anh vùng nhiệt độ cao (hình 4.7c,4.7d) cho thấy tín hiệu TL nằm trong khoảng $450\text{-}550 \text{ nm}$, gắn cho phát quang của các trạng thái kích thích tâm AlO_4 lân cận Si và các khuyết tật ngoại lai, vùng phổ thuận lợi cho ghi đo tín hiệu.

6. Kết quả đo OS� và DOSL thể hiện trên hình 4.8 và 4.9, cho thấy tín hiệu OS� có dạng thường gặp với đuôi kéo dài và tín hiệu DOSL tuy yếu nhưng có thể ghi được (đo tương tự như đo OS� nhưng chỉ đo ngay sau khi tắt nguồn kích thích quang).



Hình 4.7c Phổ TL thạch anh tự nhiên vùng 200-350°C

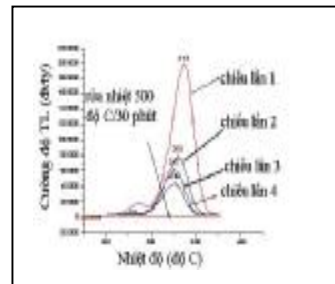
Hình 4.7d Phổ TL thạch anh tự nhiên vùng trên 300°C



Hình 4.8 CW-OSL thạch anh tự nhiên

Hình 4.9 DOSL thạch anh tự nhiên

Kết quả khảo sát PTTL của thạch anh hình 4.10) cho thấy: cường độ PTTL suy giảm sau các lần chiếu sáng (tăng thời gian chiếu). Sau rửa nhiệt (500°C-30 phút) không còn ghi được PTTL, cho thấy tồn tại bẫy sâu có lập nhiệt vùng nhiệt độ trên 400°C.



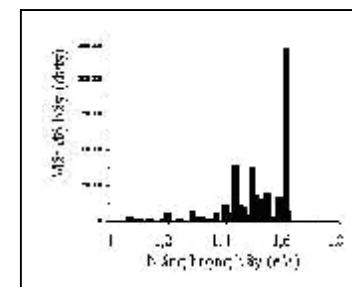
Hình 4.10 Hiện tượng PTTL trên thạch anh

RTL của feldspar không bị suy giảm đi thường, rất được quan tâm trong ứng dụng tính tuổi feldspar bằng phương pháp TL.

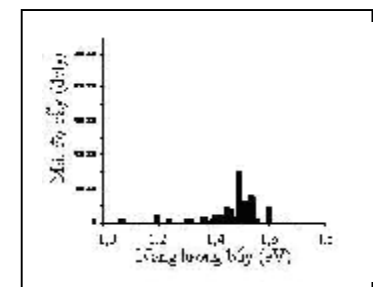
3. Phổ mật độ năng lượng bẫy của feldspar trước và sau khử quang học (chiếu sáng trong 4 giờ bằng đèn dây tóc 24W) cho thấy các mức bẫy chia thành nhiều nhóm có mức năng lượng khác nhau: nhóm 1,2-1,3 eV, 1,4-1,5 eV và nhóm trên 1,6 eV (hình 4.27). Mật độ bẫy cao nhất thuộc về nhóm bẫy 1,6 eV.

Feldspar đóng vai trò quan trọng trong tính tuổi trầm tích. Do đó vấn đề được quan tâm là liệu tín hiệu TL/OSL trong feldspar đã được “xóa” sạch dưới ánh sáng tự nhiên trước khi bị lắng trong trầm tích. Chúng tôi đã tiến hành thí nghiệm đo phổ bẫy của feldspar chiếu gamma (100kGy), sau đó cho phơi mẫu dưới ánh sáng đèn dây tóc 24W trong 4 giờ tại nhiệt độ phòng.

Kết quả đo phổ năng lượng bẫy bằng FGT sau khử quang học (hình 4.28) cho thấy các điện tử bị bắt trong nhóm bẫy sâu nhất (1,6eV) thoát bẫy khi hấp thụ năng lượng quang. Hiện tượng khử quang học đã xảy ra khá mạnh với nhóm bẫy sâu, trong khi các nhóm còn lại hiện tượng xảy ra chậm hơn.



Hình 4.27 Phổ năng lượng bẫy feldspar trước khử quang học

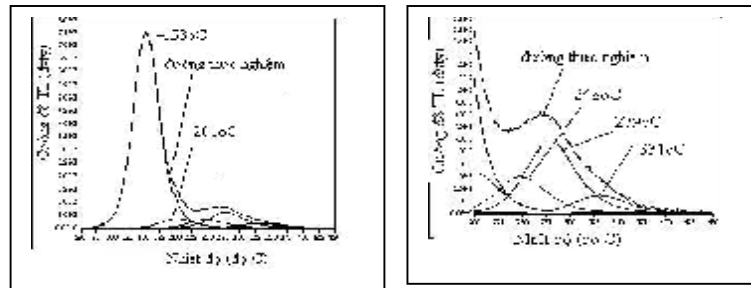


Hình 4.28 Phổ năng lượng bẫy feldspar sau khử quang học

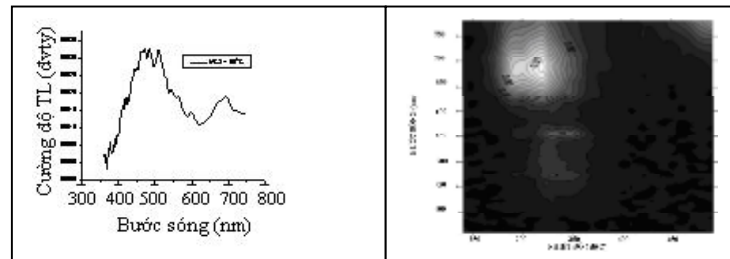
vùng từ 70 đến 380 °C). Điều này đã giải thích được sự phức tạp của các đường cong TL của zircon.

Feldspar

- Đường TL của feldspar cho thấy đỉnh 150°C rất mạnh che phủ cả TL ở vùng nhiệt độ cao. Kết quả phân tích trên hình 4.24 cho thấy có còn có các đỉnh TL khác ở 201, 248, 279 và 331 °C.
- TL của feldspar ở 150°C có thành phần vùng đỏ (RTL) khá rõ (hình 4.25), trong vùng nhiệt độ cao (trên 300°C) phổ TL của feldspar (hình 4.26) cũng cho thấy phát quang trong vùng đỏ (RTL) khá mạnh so với vùng xanh (BTL).



Hình 4.24 Phân tích đường cong TL của feldspar.

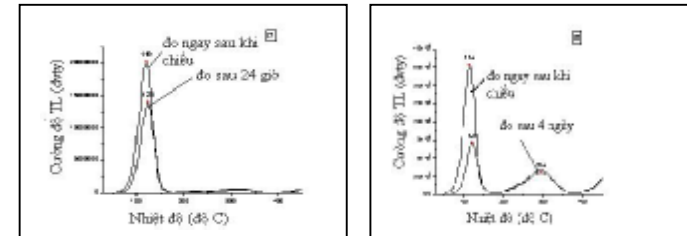


Hình 4.25 Phổ TL feldspar tại 150°C

Hình 4.26 Phổ TL3D feldspar vùng nhiệt độ trên 300°C

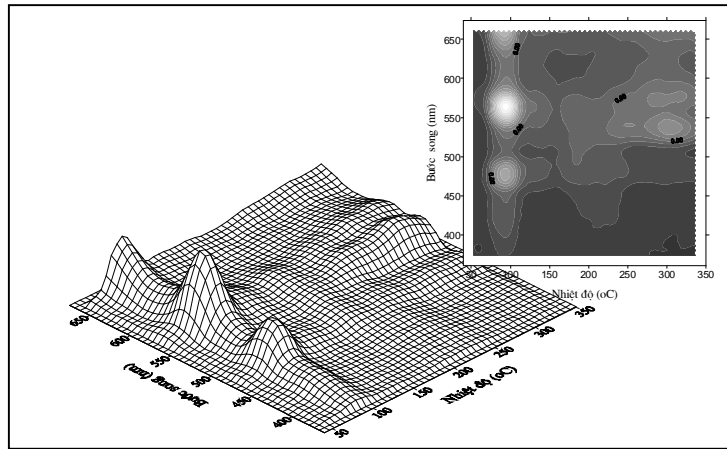
Zircon

- Kết quả đo TL của cùng nhóm mẫu sau khi chiếu cùng liều, đo sau 24 giờ và 4 ngày (hình 4.12) cho thấy 2 dạng suy giảm:
 - Suy giảm do nhiệt độ: sự suy giảm thể hiện rất rõ tại vùng nhiệt độ thấp (LTP).
 - Suy giảm dị thường tín hiệu TL vùng nhiệt độ cao HTP (>300°C), hiện tượng này đã quan sát thấy ở zircon tự nhiên.

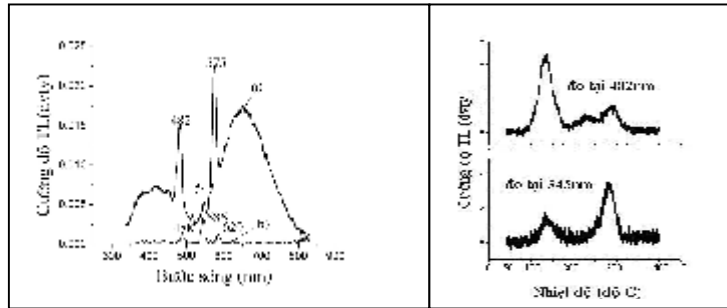


Hình 4.12 Suy giảm TL do nhiệt độ và suy giảm dị thường khi giữ mẫu ở nhiệt độ phòng

- Phổ TL3D của zircon tự nhiên thể hiện trên hình 4.13 cho thấy các vạch đặc trưng của Dy^{3+} trong vùng LTP nhưng trong vùng HTP xuất hiện vạch 545nm của Tb^{3+} . Kết quả đo phổ tại 2 nhiệt độ cố định (120 và 270°C) (hình 4.14a) và đường TL đơn sắc (đo TL tại 482nm và 545nm) (hình 4.16) cho thấy vai trò của Tb^{3+} trong vùng nhiệt độ cao. Điều này rất có ý nghĩa trong ứng dụng tính tuổi TL của zircon vì yếu tố bền nhiệt và không suy giảm dị thường của tín hiệu TL liên quan đến Tb^{3+} .
- Phổ huỳnh quang phân giải thời gian kích thích bằng xung laser 355 nm của mẫu zircon ghi tại các thời điểm 50, 400 và 800 μs (hình 4.17) cho thấy 2 vạch đặc trưng của Dy^{3+} (484 nm-vạch B và 577 nm –vạch Y). Kết quả tính toán cho thấy thời gian sống của trạng thái kích thích $^4F_{9/2}$ của Dy^{3+} trong zircon trung bình là 0,5 ms.



Hình 4.13 Phổ TL3D của zircon tự nhiên

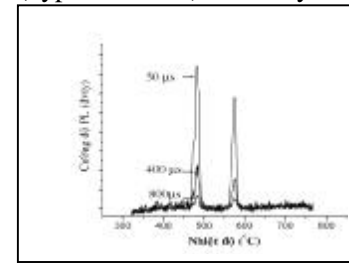


Hình 4.14a Phổ TL đo tại nhiệt độ 120°C (a) và 270°C (b)

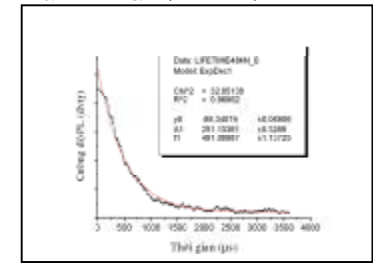
Hình 4.16 TL đơn sắc đo tại 482nm (Dy³⁺) và 545nm (Tb³⁺)

4. Khảo sát phổ huỳnh quang của zircon trước và sau ủ nhiệt (1000°C/ 1 h) cho thấy cường độ huỳnh quang tăng nhưng quan trọng hơn là tỉ lệ cường độ vạch Y/B đã tăng đáng kể (hình 4.20). Điều này có thể giải thích bằng lý thuyết Judd-Ofelt về cường độ vạch chuyển dời f-f của các nguyên tố đất hiếm, trong

đó đã chứng minh bằng lý thuyết tính chất siêu nhạy (hypersensitive) của chuyển dời $^4F_{9/2} \rightarrow ^4H_{13/2}$ (vạch Y).

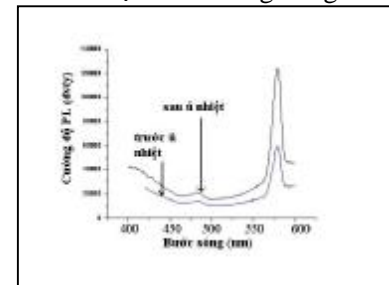


Hình 4.17 Phổ phân giải thời gian của zircon

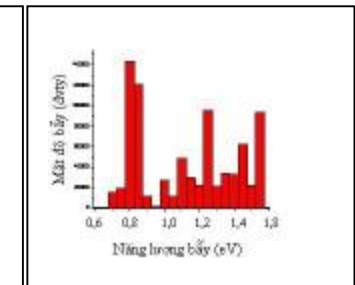


Hình 4.18 Đường suy giảm huỳnh quang của zircon

Tinh thể zircon có hàm lượng đồng vị Th, U cao khi phân rã alpha làm cho vô định hình hóa (metamict) một phần, qua ủ nhiệt đã được tái tinh thể hóa, trường tinh thể thay đổi làm tăng cường độ các chuyển dời đặc biệt là các chuyển dời siêu nhạy, do đó tỉ lệ Y/B sẽ tăng đáng kể.



Hình 4.20 Phổ huỳnh quang của zircon trước và sau ủ nhiệt



Hình 4.22b Phổ mật độ năng lượng bẫy của zircon

5. Phổ năng lượng bẫy của zircon trên hình 4.22b cho thấy phân bố phức tạp gồm trên 10 mức năng lượng bẫy khác nhau, chủ yếu là các nhóm: 0,8, 1, 1,1, 1,25, 1,4, 1,45 và 1,6 eV (trong