

열형광곡선의 운동학적파라미터결정에서 곡선정합법의 리용

강 분 이

활성화에너르기, 빈도인자와 같은 운동학적파라미터들을 이론적으로 계산하는 식[1]은 널리 알려져있지만 실험곡선으로부터 활성화에너르기를 직접 결정하기 위한 연구는 진행되지 못하였다.

본문에서는 실험을 통하여 얻은 열형광곡선으로부터 활성화에너르기, 빈도인자와 같은 운동학적파라미터들을 결정하기 위한 곡선정합법을 제기하고 실험자료들에 적용하여 그 효과성을 검증하였다.

1. 방법의 원리

곡선정합법은 실험곡선과 이론곡선을 비교하는 방법으로 가장 근사한 이론곡선을 찾아내어 활성화에너르기값을 결정하는 해석법이다.

곡선정합법에서는 다음과 같은 오차를 정의하고 이 값이 가장 작을 때 열형광곡선의 활성화에너르기를 결정한다.

$$\Delta = \frac{\sum |I_{\text{실험}}(T) - I(T)|}{\sum I(T)} \quad (1)$$

여기서 $I_{\text{실험}}(T)$ 는 실험적으로 얻은 열형광세기, $I(T)$ 는 이론적으로 계산한 열형광세기이다.

그러면 열형광세기 $I(T)$ 를 이론적으로 계산하기 위한 식을 유도해보자.

1차, 2차 및 일반차수의 운동학적과정에 해당하는 열형광세기식은 다음과 같다.[2]

$$I(T) = n_0 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left[-\frac{skT^2}{\beta E} \left(1 - \frac{2kT}{E}\right) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\right] \quad (2)$$

$$I(T) = n_0^2 \frac{s}{N} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[1 + \frac{n_0 skT^2}{\beta NE} \left(1 - \frac{2kT}{E}\right) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\right]^{-2} \quad (3)$$

$$I(T) = n_0 s' \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[1 + \frac{s''(b-1)kT^2}{\beta E} \left(1 - \frac{2kT}{E}\right) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\right]^{-b/(b-1)} \quad (4)$$

여기서 E 는 활성화에너르기, k 는 볼츠만상수, T 는 절대온도, n_0 은 포획전자의 초기농도, s 는 빈도인자, b 는 운동학차수, s' 는 일반차수에 해당하는 빈도인자($s' = sn_0^{b-1}$), β 는 가열속도, N 은 포획중심의 농도이다.

1차운동학방정식을 열형광곡선의 극대세기 I_M 과 극대온도 T_M 에 의하여 표시하면 다음과 같다.

$$I_M = n_0 s \exp\left(-\frac{E}{kT_M}\right) \exp\left[-\frac{skT_M^2}{\beta E} \left(1 - \frac{2kT_M}{E}\right) \exp\left(-\frac{E}{kT_M}\right)\right] \quad (5)$$

식 (2)의 T 에 관한 도함수를 령으로 놓고 얻은 극대조건방정식은 다음과 같다.

$$\beta E / (kT_M^2) = s \exp[-E / (kT_M)] \quad (6)$$

식 (2)를 식 (5)로 나누고 식 (6)을 대입하면 다음의 식을 얻는다.

$$I(T) = I_M \exp\left[1 + \frac{E}{kT} \cdot \frac{T - T_M}{T_M} - \frac{T^2}{T_M^2} \left(1 - \frac{2kT_M}{E}\right) \exp\left(\frac{E}{kT} \cdot \frac{T - T_M}{T_M}\right) - \frac{2kT_M}{E}\right] \quad (7)$$

식 (7)에서 보는바와 같이 극대세기 I_M 과 극대온도 T_M 을 알면 열형광세기를 결정할 수 있다.

2차와 일반운동학인 경우에도 우와 같은 방법으로 다음의 식들을 얻을 수 있다.

$$I(T) = 4I_M \exp\left(\frac{E}{kT} \cdot \frac{T - T_M}{T_M}\right) \left[\frac{T^2}{T_M^2} \left(1 - \frac{2kT}{E}\right) \exp\left(\frac{E}{kT} \cdot \frac{T - T_M}{T_M}\right) + 1 + \frac{2kT_M}{E}\right]^{-2} \quad (8)$$

$$I(T) = I_M b^{\frac{b}{b-1}} \exp\left(\frac{E}{kT} \cdot \frac{T - T_M}{T_M}\right) \left[(b-1) \frac{T^2}{T_M^2} \left(1 - \frac{2kT}{E}\right) \exp\left(\frac{E}{kT} \cdot \frac{T - T_M}{T_M}\right) + 1 + (b-1) \frac{2kT_M}{E}\right]^{-\frac{b}{b-1}} \quad (9)$$

2. 곡선정합법의 적용

우리는 순천시 동암동유적에서 나온 방해석시료들로부터 얻은 실험곡선의 열형광세기 값들과 식 (7)–(9)를 리용하여 계산한 리론값들을 비교하여 열형광곡선의 활성화에너지를 결정하였다.

우선 1차운동학곡선의 활성화에너지값이 각각 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2eV인 경우 실험 값과 식 (7)을 리용하여 계산한 리론값사이의 오차는 표 1과 같다.

표 1. 1차운동학곡선인 경우 실험값과 리론값사이의 오차

No.	T/K	$I_{\text{실험}}(T)$	$I(T)$				
			$E=0.8\text{eV}$	$E=0.9\text{eV}$	$E=1.0\text{eV}$	$E=1.1\text{eV}$	$E=1.2\text{eV}$
1	481	19.0	23.7	19.0	15.1	11.9	9.4
2	487	21.6	29.3	24.2	19.9	16.2	13.2
3	493	27.0	35.6	26.1	25.9	21.8	18.3
4	498	30.8	41.5	36.4	31.6	27.4	23.7
5	502	34.7	46.6	41.6	37.0	32.6	28.7
6	507	40.8	53.1	48.6	44.2	40.1	36.2
7	513	54.4	61.2	57.5	53.8	50.2	46.6
8	520	66.7	70.0	67.7	54.1	50.6	47.1
9	524	73.6	74.5	72.9	62.8	60.1	57.3
10	532	82.0	81.0	80.6	77.8	77.0	76.2
11	538	82.8	82.8	82.8	82.8	82.8	82.8
12	544	76.3	81.2	80.7	80.2	79.6	79.0
13	551	69.8	74.8	72.6	70.1	67.4	64.5
14	557	49.9	65.5	61.1	56.2	51.2	46.1
15	562	34.7	55.8	49.4	42.9	36.4	30.1
Δ			0.119	0.065	0.091	0.101	0.167

$$T_M = 538\text{K}, I_M = 82.8$$

표 1에서 보는바와 같이 $E = 0.9\text{eV}$ 인 경우 Δ 값이 0.065로서 가장 작으므로 이 곡선의

활성화에너지는 0.9eV라고 볼수 있다.

활성화에너지값에 기초하여 빈도인자를 계산하면 다음과 같다.

$$s = \beta E / (kT_M^2) \exp[E / (kT_M)] = 4.01 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$$

다음으로 2차운동학곡선의 활성화에너지값이 각각 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6eV인 경우 실험값과 식 (8)을 리용하여 계산한 리론값사이의 오차는 표 2와 같다.

표 2. 2차운동학곡선인 경우 실험값과 리론값사이의 오차

No.	T/K	$I_{\text{실험}}(T)$	$I(T)$				
			$E=1.2\text{eV}$	$E=1.3\text{eV}$	$E=1.4\text{eV}$	$E=1.5\text{eV}$	$E=1.6\text{eV}$
1	476	9.8	8.9	7.8	6.6	5.7	4.9
2	483	10.1	12.3	11.2	10.1	8.7	8.1
3	489	12.3	15.7	14.7	13.7	12.7	11.8
4	494	14.6	18.6	17.8	17.0	16.2	15.4
5	499	17.9	21.2	20.7	20.2	19.6	19.1
6	508	24.2	24.4	24.4	24.3	24.2	24.1
7	513	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
8	518	24.5	24.5	24.5	24.4	24.3	24.2
9	525	21.7	22.5	22.1	21.7	21.3	20.8
10	530	18.6	20.3	19.6	18.9	18.2	17.5
11	535	14.4	17.8	16.9	16.0	15.0	14.2
Δ			0.108	0.087	0.067	0.062	0.065

$$T_M = 513\text{K}, I_M = 25.0$$

표 2에서 보는바와 같이 $E=1.5\text{eV}$ 인 경우에 Δ 값이 0.062로서 가장 작으므로 이 곡선의 활성화에너지는 1.5eV라고 볼수 있다.

이 경우 빈도인자를 계산하면 다음과 같다.

$$s = \frac{\beta E}{kT_M^2 (1 + 2kT_M / E)} \exp[E / (kT_M)] = 1.38 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

다음으로 일반운동학곡선의 활성화에너지값이 각각 0.9, 1.0, 1.1, 1.2eV인 경우 실험값과 식 (9)를 리용하여 계산한 리론값사이의 오차는 표 3과 같다.

표 3. 일반운동학곡선인 경우 실험값과 리론값사이의 오차

No.	T/K	$I_{\text{실험}}(T)$	$I(T)$			
			$E=0.9\text{eV}$	$E=1.0\text{eV}$	$E=1.1\text{eV}$	$E=1.2\text{eV}$
1	496	19.4	26.5	22.6	19.2	16.2
2	502	23.7	32.5	28.6	25.0	21.7
3	508	32.1	39.1	35.4	31.9	28.6
4	514	45.0	46.0	42.8	39.7	36.6
5	521	54.0	53.8	51.6	49.3	47.1
6	529	63.7	61.6	60.6	59.5	58.3
7	535	67.6	65.9	65.4	65.1	64.7
8	541	67.8	67.6	67.7	67.7	67.7
9	546	66.0	67.4	66.3	67.1	66.9
10	552	62.2	64.5	63.6	62.7	61.6
11	558	54.8	59.1	57.0	54.8	57.7
12	563	46.6	53.1	50.0	46.7	43.3
13	568	36.7	46.3	42.1	37.9	33.8
14	573	35.3	39.2	34.2	29.4	24.9
Δ			0.079	0.051	0.042	0.085

$$T_M = 542\text{K}, I_M = 67.8, b = 1.3$$

표 3에서 보는바와 같이 $E=1.1\text{eV}$ 인 경우에 Δ 값이 0.042로서 가장 작으므로 이 곡선의 활성화에너지값을 1.1eV라고 볼수 있다.

이 경우 빈도인자를 계산하면 다음과 같다.

$$s = \frac{\beta E}{kT_M^2 \left(1 + \frac{2kT_M(b-1)}{E} \right)} \exp\left(\frac{E}{kT_M} \right) = 2.940 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$$

맺 는 말

열형광발광과정의 운동학적파라미터들을 결정하기 위한 곡선정합법을 제기하였다.

이 방법을 순천시 동암동유적에서 나온 방해석시료들의 열형광곡선해석에 적용하여 결정한 활성화에너지는 각각 0.9, 1.5, 1.1eV이고 빈도인자는 각각 4.01×10^7 , 1.38×10^{14} , $2.94 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ 이다.

참 고 문 헌

- [1] A. Taher et al.; Life Science Journal, 10, 1475, 2013.
- [2] A. Shah et al.; Adv. Studies Theor. Phys., 4, 837, 2010.

주체105(2016)년 7월 5일 원고접수

Use of the Curve Fitting Method for Determining Kinetic Parameters of TL (Thermoluminescence) Curves

Kang Pun I

The curve fitting method to determine kinetic parameters of the TL glow curve was suggested and its reliability was verified.

The curve fitting method was applied to TL curves analysis of calcite samples of Tongam-dong site in Suncheon city. At that time, the determined activation energy values are 0.9, 1.5 and 1.1eV, respectively and corresponding frequency factor values are 4.01×10^7 , 1.38×10^{14} and $2.94 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$, respectively.

Key words: thermoluminescence, curve fitting method, activation energy