

초기상승법에 의한 열형광곡선해석에 대한 연구

강 분 이

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 지적하시였다.

《선진과학기술을 받아들이는것은 나라의 과학기술을 빨리 발전시키기 위한 중요한 방도의 하나로 됩니다.》(《김정일선집》 제15권 증보판 500페이지)

열형광특성을 나타내는 광물들을 가열할 때 얻어지는 열형광곡선은 주로 선량평가에 많이 이용되였다. 우리는 열형광과정을 운동학적으로 고찰하기 위하여 열형광곡선을 해석하여 활성화에너지를 구하는 초기상승법을 제기하였다.

초기상승법은 열형광발광곡선의 저온부분의 초기상승구간에서 온도증가에 따르는 열형광세기값으로부터 활성화에너지를 구하는 열형광곡선해석법이다.

1) 빈도인자 s 가 온도에 의존하지 않는 경우

① 계산법

열형광발광곡선의 저온부분에서 포획전자들의량은 일정하다고 볼수 있다. 즉 저온부분에서 포획전자수 n 은 온도 T 에 의존하지 않는다고 볼수 있다.

열형광발광과정에 대한 1차운동학방정식은 다음과 같다.[1]

$$I(T) = n_0 s e^{-E/(KT)} e^{-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-E/(KT)} dT} \quad (1)$$

여기서 n_0 은 포획전자의 초기농도, s 는 빈도인자, E 는 활성화에너지, K 는 볼츠만상수, T 는 절대온도, β 는 가열속도이다.

식 (1)에서 $e^{-E/(KT)}$ 는 온도가 증가하는데 따라 증가하며 $e^{-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-E/(KT)} dT}$ 는 약 1로 볼수 있다. 이러한 특성은 온도가 봉우리의 극대세기 I_M 의 15%에 해당하는 열형광세기 I_A 에 대응하는 온도 T_A 에 이를 때까지 유지된다. 즉 온도가 T_A 보다 낮은 구간에서는 $n(T)$ 가 일정하므로 열형광세기 $I(T)$ 는 $e^{-E/(KT)}$ 에 비례한다. 이 저온구간에서 $1/(KT)$ 에 따르는 $\ln(I)$ 그래프를 그리면 직선이 얻어진다. 이 직선의 방향계수가 $-E$ 이므로 빈도인자 s 를 모르는 경우에도 활성화에너지 E 를 구할수 있다.

1차운동학을 따르는 열형광발광곡선에 초기상승법을 적용한 결과는 그림 1과 같다.

그림 1에서 직선의 방향계수로부터 얻은 활성화에너지값은 $E = (0.969 \pm 0.006)\text{eV}$ 이다.

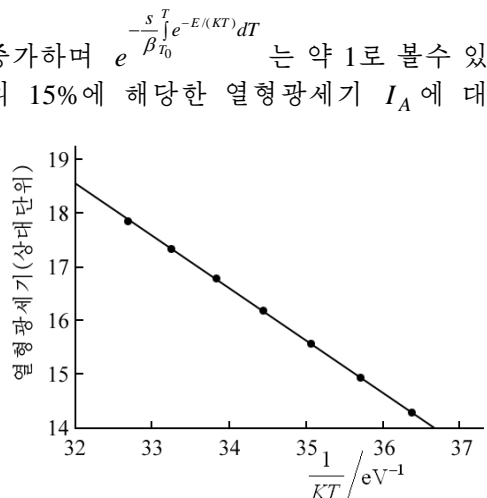


그림 1. 1차운동학곡선에 대한 계산법의 적용실행

② 기하학적방법

포획전자의 초기농도 n_0 과 빈도인자 s 는 상수이므로 저온구간에서 식 (1)을 다음과 같이 표시할수 있다.

$$I(T) = Ce^{-E/(KT)} \quad (2)$$

여기서 C 는 상수이다.

식 (2)의 양변에 도함수를 취하면 다음의 식을 얻는다.

$$\frac{dI}{dT} = C \frac{E}{KT^2} e^{E/(KT)} = I \frac{E}{KT^2} \quad (3)$$

그러므로 점 T_A 에서 그은 접선의 방향계수는 다음과 같다.

$$\left. \frac{dI}{dT} \right|_{T=T_A} = I_A \frac{E}{KT_A^2} \quad (4)$$

이때

$$I - I_A = \frac{I_A E}{KT_A^2} (T - T_A) \quad (5)$$

이므로 활성화에너지를 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$E = K \frac{T_A^2}{T_A - T_0} \quad (6)$$

여기서 T_0 은 점 A 에서 그은 접선과 x 축이 사귀는 점의 온도이다.

1차운동학을 따르는 열형광발광곡선(그림 2)에 기하학적방법을 적용하여 결정한 활성화에너지값은 $E = (0.948 \pm 0.004)\text{eV}$ 이다.

직선의 방향계수로부터 계산한 활성화에너지값과 기하학적방법으로 구한 활성화에너지값은 비교적 잘 일치한다.

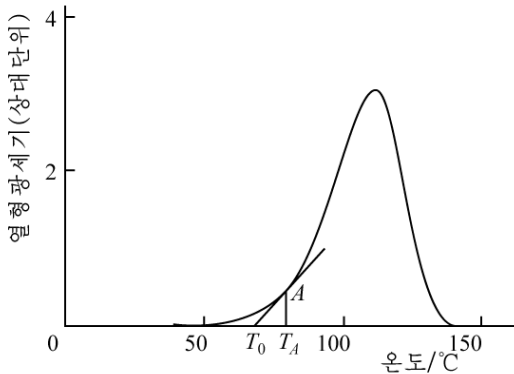


그림 2. 열형광발광곡선에 대한 기하학적방법의 적용실태

2) 빈도인자 s 가 온도에 의존하는 경우

빈도인자 s 가 온도에 의존하는 경우에도 초기상승법을 적용할수 있다. 이 경우 열형광세기 $I(T)$ 는 $T^\alpha \exp[-E/(KT)]$ 에 비례한다.[1](여기서 α 는 상수이다.)

우의 관계로부터 다음의 식을 얻을수 있다.

$$\frac{d \ln(I)}{dT} = \frac{\alpha}{T} + \frac{E}{KT^2} \quad (7)$$

이제 식 (3)을 다음과 같이 표시하면

$$\frac{d \ln(I)}{dT} = \frac{E_{IR}}{KT^2} \quad (8)$$

이다. 여기서 E_{IR} 는 초기상승법으로 구한 활성화에너지이다.

식 (7)과 (8)로부터 다음식을 얻는다.

$$E = E_{IR} - \alpha KT \quad (9)$$

3) 여러개 봉우리가 겹치는 경우

그림 3과 같이 2개의 봉우리가 겹치는 경우 초기상승법을 적용하자면 먼저 낮은 온도봉우리를 제거하여야 한다.

봉우리제거방법에는 여러가지가 있는데 많이 이용되는것은 열제거기술이다.[2]

먼저 시료를 첫번째 봉우리의 극대온도까지 가열하였다가 형광신호가 나오지 않는 낮은 온도까지 냉각한다. 다음 연속적으로 가열하면 낮은 온도봉우리가 제거되어 하나의 봉우리가 얻어진다. 봉우리가 여러개인 경우에는 가열하고 냉각하는 조작을 반복하는 방법으로 봉우리들을 제거한다.

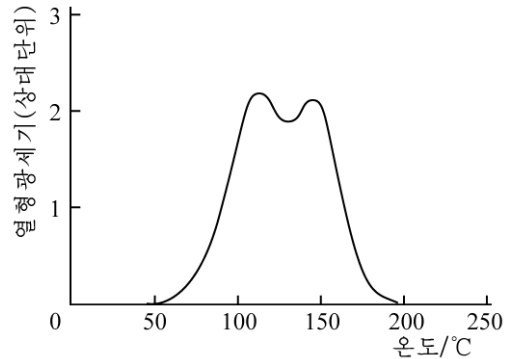


그림 3. 2개의 봉우리가 겹친 열형광곡선

맺 는 말

여러가지 경우의 열형광발광곡선에 초기상승법을 적용하여 활성화에너지를 계산하였다. 1차운동학을 따르는 열형광곡선에 계산법과 기하학적방법을 적용하여 얻은 활성화에너지값은 각각 0.969, 0.948eV이다.

참 고 문 헌

- [1] V. Pagonis et al.; Numerical and Practical Exercises in Thermoluminescence, Springer, 8~12, 2006.
- [2]. G. Duller; Journal of Quaternary Science, 19, 183, 2004.

주체103(2014)년 6월 5일 원고접수

Analysis of Thermoluminescence Curve by the Initial Rise Methods

Kang Pun I

We have suggested the initial rise methods for the analysis of thermoluminescence curve and applied to the calculation of the activation energy.

When the thermoluminescence peak follows first order kinetics, the activation energy obtained using calculation and the graphical method are 0.969, 0.948eV, respectively.

Key words: thermoluminescence, curve analysis, initial rise methods