

LiF:Mg,Cu,Na,Si TLD의 열자극발광

Thermoluminescence of LiF:Mg,Cu,Na,Si TLD

이정일, 양정선, 김두영, 남영미, 김장렬, 장시영
한국원자력연구소, 대전광역시 유성구 덕진동 150번지

정기수, 최홍수
경상대학교, 경남 진주시 가좌동 900번지

요 약

LiF:Mg,Cu,Na,Si TL 물질의 열자극발광을 온도대 파장대 발광강도의 3차원으로 측정하여 분석하였다. 온도대 발광강도곡선(glow curve)은 각 온도에서 파장별 발광강도데이터를 적분하여 구성하였고, 이를 분석하여 트랩에 관계되는 여러가지 파라미터들을 결정하였다. 발광곡선의 분석은 일반차 모델의 TL 강도 표현식을 기본함수로 하여 컴퓨터화된 발광곡선 분해(Computerized Glow Curve Deconvolution: CGCD)기법을 이용하였고, 그 결과 LiF:Mg, Cu, Na, Si TL 물질의 열자극발광곡선은 정점온도 333K, 374K, 426K, 466K, 483K 그리고 516K를 갖는 6개의 개별적인 발광곡선들로 구성되어 있음을 확인하였다. 주 피크(main peak)인 466K 발광곡선에 대하여 활성화에너지는 2.06eV, 발광차수는 1.05로 밝혀졌다. 발광스펙트럼 분석결과 LiF:Mg, Cu, Na, Si TL 물질은 3개의 재결합준위 1.80eV, 2.88eV 그리고 3.27eV를 가지는 것으로 판명되었다. 이 중 약 2.88eV 준위가 지배적이고 다음으로 3.27eV 준위에서 발광이 일어나며 1.80eV 준위는 극히 미약하나 분명한 존재를 확인하였다.

Abstract

Three-dimensional thermoluminescence(TL) spectra of LiF: Mg,Cu,Na,Si TL material based on temperature, wavelength and intensity were measured and analyzed. The glow curves were obtained by integration of luminescence intensity for wavelength at each temperature, and various trapping parameters related to the trap formation were determined by analyzing these curves. Computerized glow curve deconvolution(CGCD) method which based on general order kinetics(GOK) model were used for the glow curve analysis. The glow curves of LiF: Mg, Cu, Na, Si TL material were deconvoluted to six isolated glow curves which have peak temperature at 333K, 374K, 426K, 466K, 483K and 516K, respectively. The 466K main glow peak had an activation energy of 2.06 eV and a kinetic order of 1.05. This TL material was also found to have three recombination centers, 1.80eV, 2.88eV and 3.27eV by TL spectra analysis based on Franck-Condon model. It showed that 2.88 eV is the dominant center, followed by 3.27 eV level, and 1.80 eV center is ascertained as emission center of this material even though its very weak emission intensity.

1. 서 론

LiF계 열자극발광(thermoluminescence:TL) 물질[1]은 조직등가물질이면서 에너지의존성이 낮기 때문에 개인선량 및 환경방사능 선량 측정에 널리 쓰이고 있다[2-4]. 가장 먼저 개발된 LiF:Mg,Ti TL 물질은 TLD-100[5]으로 상용화되어 비교적 복잡한 발광곡선모양을 가졌음에도 불구하고 현재까지 쓰이고 있다. 활성체로 첨가된 불순물의 종류를 달리하여 TL 감도가 TLD-100에 비하여 약 20-50배 높은 LiF:Mg, Cu, P TL 물질이 개발되었고[6], 상용화되어 최근에 각광받고 있다[7]. 비교적 최근에 도시홍 등[8]에 의해 개발되고 한국원자력연구소(KAERI)에서 발전시킨 새로운 LiF계 TL 물질은 LiF에 4가지의 활성체를 첨가시킨 LiF:Mg, Cu, Na, Si TL 물질이다[9]. 이 TL 물질은 LiF:Mg,Cu,P에 비하여 약 2배의 TL 감도를 가지면서 좋은 감쇠특성과 에너지의존성을 가진다[9]. 본 연구에서는 열자극발광을 온도대 파장대 발광강도의 3차원으로 측정할 수 있는 장치[10]를 이용하여 한국원자력연구소에서 제조된 LiF:Mg,Cu,Na,Si TL 물질의 열자극발광을 측정하고 분석하였다. 열자극발광을 3차원으로 측정하는것은 트랩준위의 물리적인 특성들뿐만 아니라 TL 메커니즘 규명에 중요한 재결합준위에 대한 정보를 각 온도영역별로 얻을 수 있으므로 TL 물질을 발전시키는 물성연구이다. 온도대 발광강도곡선(glow curve)은 각 온도에서 파장별 발광강도데이터를 적분하므로써 구성하였고, 이를 분석하여 트랩에 관계되는 여러가지 파라미터들을 결정하였다. 재결합준위의 에너지를 결정하기 위하여 발광곡선의 정점온도에서 파장대 발광강도 데이터를 추출하여 Frank-Condon 모델[11]에 기초하여 분석하였다.

2. 실 험

측정장치는 그림 1과 같고, 파장별 발광강도를 측정하기 위한 색분산부, 온도를 선형적으로 올리기를 위한 온도조절부, 광측정부, 전체기기의 제어와 데이터 취득을 위한 컴퓨터로 구성되어 있다. 색분산부의 monochromator는 SPEX 1681A이고 이것은 컴퓨터와 RS232 통신포트로 연결되어있는 CD-2A로 제어된다. 온도조절은, Cu-Constantan 열전대의 기전력을 KEITHLEY 195A Digil Multimeter를 이용하여 읽고, GPIB를 통하여 컴퓨터로 보낸다. 컴퓨터는 이를 온도값으로 환산하고 시료의 열자극에 이용되는 발열체용 power supply를 D/A Converter로 제어한다. 발광강도의 측정은, monochromator에 연결된 PM tube(HAMAMATSU R928)의 광전류를 KEITHLEY 617 Electrometer를 이용하여 읽고, 이것을 A/D Converter를 이용하여 컴퓨터에 보낸다. 컴퓨터는 최종적으로 온도별 파장별 발광강도 데이터를 구성하고, 파장별 발광강도를 적분하여 온도대 발광강도(glow curve)데이터를 구성한다. 시료는 한국원자력연구소에서 제조된 것으로 제조과정은 다음과 같다. 먼저 LiF에 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ 를 정량한 후 이온교환수에서 혼합하고 353K에서 건조시켜 백금도가니에 담아 질소 분위기의 전기로에서 1073K 온도로 소성시킨다. 소성된 시료를 공기중에서 급냉시킨 후 분쇄하고 체질하여 LiF:Mg,Cu,Na,Si 분말 시료를 제조하였다. 제조된 분말시료를 상온에서 1200MPa의 압력을 가하여 성형한 후 질소분위기의 전기로에서 820°C, 70분간 소결(sintering)하여 펠렛(pellet)형 TL 물질을 제작하였다. 열자극발광 측정을 위해 시료에 상온에서 ^{137}Cs γ -선원으로 0.1Gy를 조사하였고, 측정은 온도 선형가열률 0.4K/sec로 파장영역 300nm~800nm, 온도영역 300K~575K에서 이루어졌다.

3. 결과 및 토의

그림 2, 3은 LiF:Mg, Cu, Na, Si TL 물질의 3차원 열자극발광 스펙트럼이다. 온도축에서 보면 약 60°C, 100°C, 150°C, 195°C, 245°C에서 발광봉우리가 나타났고, 파장축에서 보면 주로 410nm에서 발광봉우리가 나타났다. 그리고 매우 미약하게 관측되었으나 약 690nm 발광파장도 관측되었다. 각 온도에서 전파장에 걸친 발광강도를 적분하여 발광곡선(glow curve)을 구성하였고, 그림 4에 나타내었다.

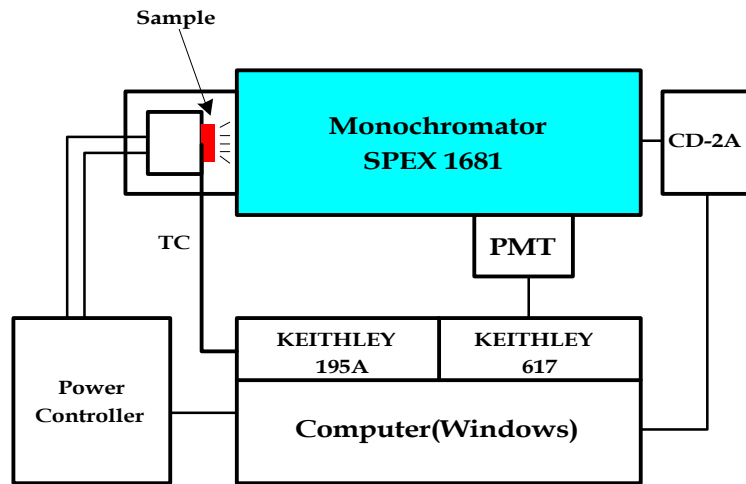


그림 1. 열자극발광 스펙트럼 측정장치의 개요도

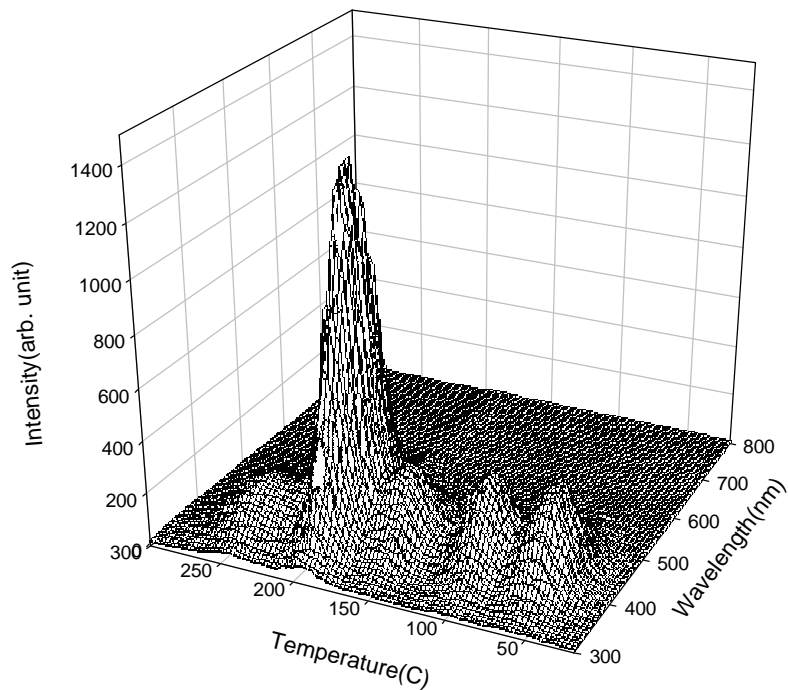


그림 2. LiF:Mg,Cu,Na,Si TL 물질의 3차원 열자극발광 스펙트럼

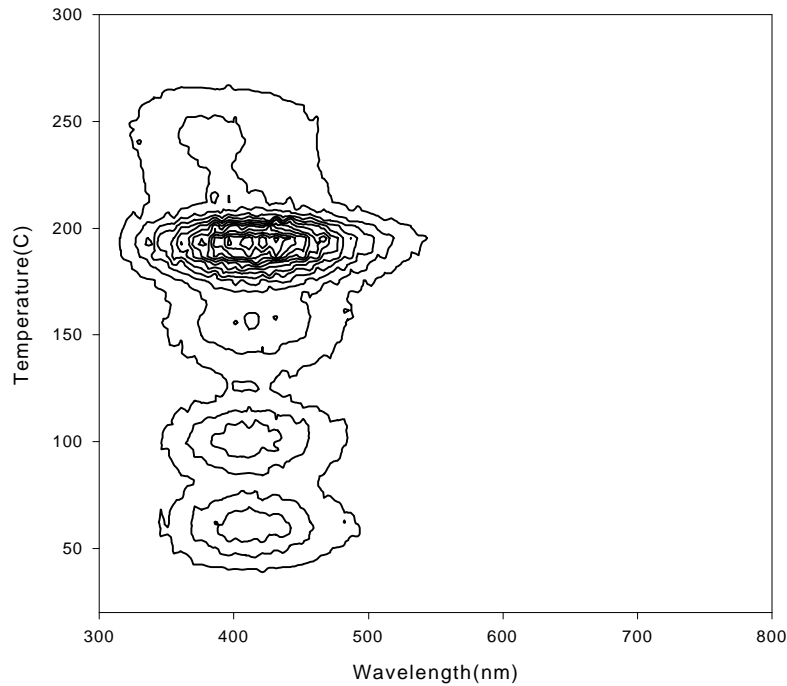


그림 3. LiF:Mg,Cu,Na,Si TL 물질의 3차원 열자극발광 스펙트럼 (Contour Map)

May와 Partridge[12]가 도입한 일반차(General Order Kinetics: GOK)모델의 TL 강도 표현식을 기본함수로 하여 컴퓨터화된 발광곡선 분해(Computerized Glow Curve Deconvolution: CGCD)기법을 수행한 결과 그림 4에 나타낸 것과 같이 정점 온도 333K, 374K, 426K, 466K, 483K 그리고 516K를 갖는 6개의 개별적인 발광곡선들로 분리되었다. 설명의 편의를 위하여 곡선을 저온에서부터 1, 2, 3, 4, 5 그리고 6번 곡선으로 표시하였다. CGCD수행과 동시에 결정된 각 발광곡선별 TL 파라미터들은 표 1에 나타낸 것과 같이, 발광곡선들의 발광차수들은 1.00에서 1.71로 분석되어 개별적 발광곡선들의 차수가 같지 않았고 이것은 각 발광곡선들에 관계되어 있는 트랩들의 물리적 특성들이 서로 다른 것을 의미한다. 한편 정점온도가 높다고 하여 트랩의 에너지깊이(trap depth)에 해당하는 활성화 에너지 E 가 큰 것이 아님을 알 수 있는데 이것은 발광곡선의 정점온도가 활성화 에너지뿐만 아니라 진동수 인자와 트랩준위에 있는 전자의 초기농도에도 관여하기 때문이다. 이론적으로 예측할 때, 열자극발광에서 발광곡선의 정점온도는 선형가열률이 같을 경우 활성화 에너지가 증가할수록 높아지며 진동수 인자가 커질수록 낮아지게 된다. 본 시료의 경우 정점온도 333K 곡선 1의 경우 활성화 에너지는 1.12eV로 정점온도 374K 곡선 2의 0.93eV보다 높게 나타났으나 진동수 인자가 $4.87 \times 10^{15} \text{ sec}^{-1}$ 로 곡선 2의 $1.19 \times 10^{11} \text{ sec}^{-1}$ 에 비하여 충분히 높아 더욱 저온에서 정점온도를 나타내었다. 발광차수가 커질수록 곡선의 모양은 정점온도를 기준으로 더욱 넓게 형성되는데 이것은 열적으로 여기된 전자들이 발광차수가 커질수록 재트랩되는 확률이 증가하여 한번 여기된 전자들이 다시 트랩으로 환원되는 과정이 반복되어 더욱 넓은 온도범위에서 지속적으로 발광을 형성하기 때문이다. TLD(Thermoluminescence Dosimetry)로 응용함에 있어 중요한 발광곡선 4(주 피크)의 경우 활성화에너지는 2.06eV, 발광차수는 1.05로 밝혀졌다.

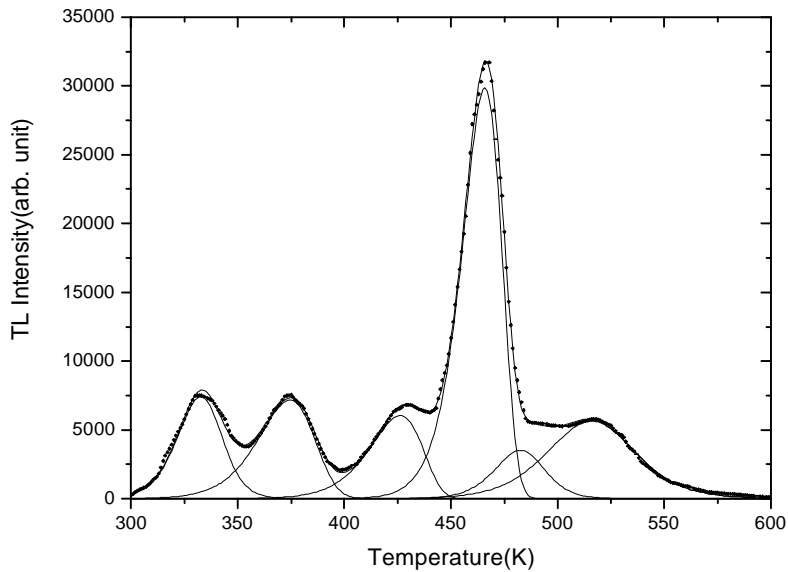


그림 4. LiF:Mg, Cu, Na, Si TL 물질의 열자극발광곡선(glow curve): 3차원 발광곡선을 각 온도에서의 파장별 강도를 적분하여 구성하였고, CGCD기법으로 전체발광곡선은 6개의 개별적인 발광곡선들로 분리되었으며 동시에 활성화에너지, 발광차수등 여러가지 TL 파라미터들이 결정되었다.

표 1. LiF:Mg, Cu, Na, Si TL 물질의 분리된 발광곡선들의 TL 파라미터

곡선	정점온도(K)	$E(eV)$	$s''(\text{sec}^{-1})$	$n_0(\text{cm}^{-3})$	b
1	333	1.12	4.87×10^{10}	4.91×10^{10}	1.41
2	374	0.93	1.19×10^{11}	6.20×10^{10}	1.09
3	426	1.23	1.24×10^{13}	4.88×10^{10}	1.00
4	466	2.06	9.52×10^{20}	1.81×10^{10}	1.05
5	483	2.31	6.55×10^{22}	2.83×10^{10}	1.71
6	516	1.45	7.47×10^{10}	7.47×10^{10}	1.66

재결합준위의 에너지를 결정하는 것은 TL 메커니즘을 규명하는데 있어 필수적이다. 재결합준위의 에너지를 결정하기 위하여 발광강도가 강한 335K, 375K, 431K, 468K 그리고 519K에서 파장대 발광강도 데이터를 추출하고 Franck-Condon 모델[11]에 기초하여 분석하였다. 그 결과 본 TL 물질은 3개의 재결합준위를 가지는 것으로 판명되었다. 그림 5~9에 분리된 파장대 발광강도곡선을 나타내었고 결과를 표 2에 정리하였다. 재결합준위는 약 1.80eV, 2.88eV 그리고 3.27eV 준위가 존재함을 알았으며, 가장 강한 발광피크인 468K, 2.87eV 발광강도를 기준(기준강도100)으로 환산하여 상대적 발광강도를 비교한 결과 전체적으로 약 2.88eV 준위가 지배적이고 다음으로 3.27eV 준위에서 발광이 일어나며 1.80eV 준위는 극히 미약하나 분명한 존재를 확인하였다. 한편 519K 발광에서는 이전 온도까지 지배적이던 2.88V발광준위보다 3.27eV 발광준위가 약 1.4배로 강한 발광을 형성하였다.

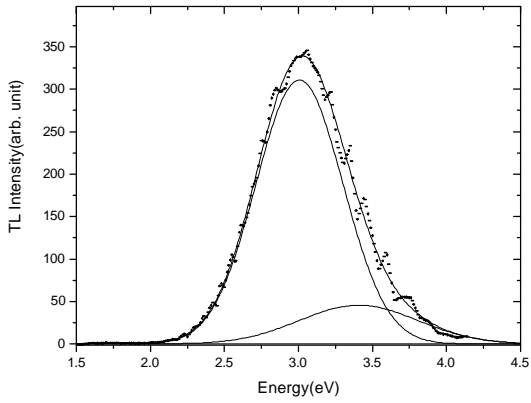


그림 5. 온도 335K 에서의 열자극 발광 스펙트럼 분석

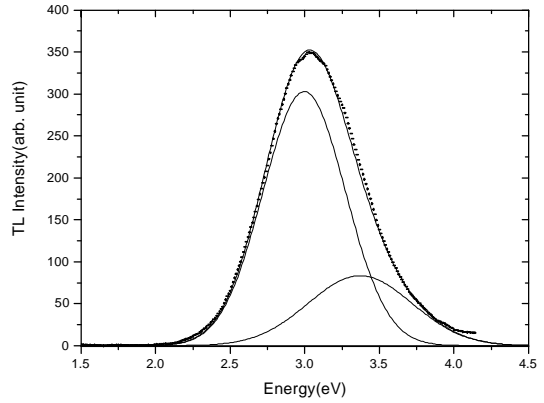


그림 6. 온도 375K 에서의 열자극 발광 스펙트럼 분석

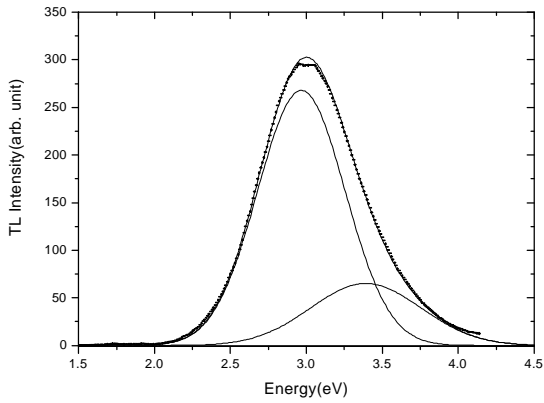


그림 7. 온도 431K 에서의 열자극 발광 스펙트럼 분석

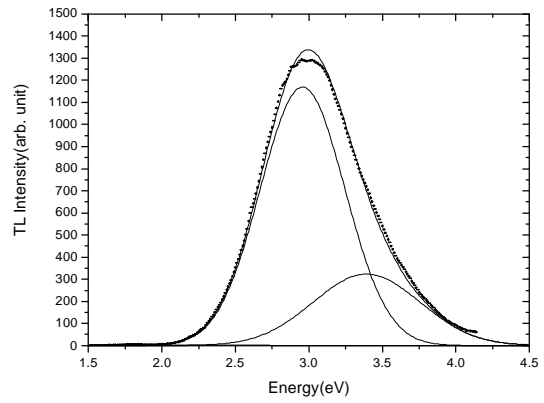


그림 8. 온도 468K 에서의 열자극 발광 스펙트럼 분석

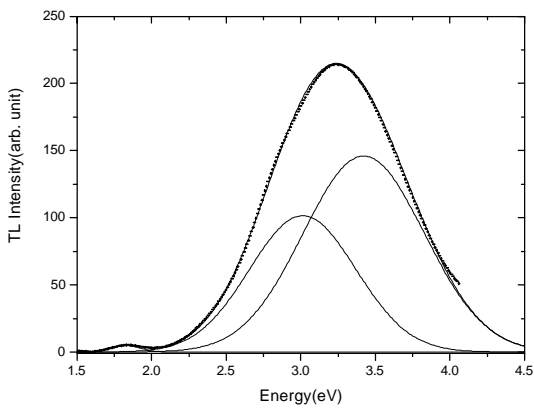


그림 9. 온도 519K 에서의 열자극 발광 스펙트럼 분석

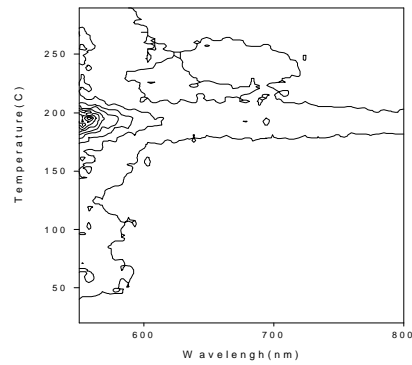


그림 10. 파장 600nm에서 750nm 범위에서 발광피크가 존재함을 확인하기 위하여 3차원 열자극발광 곡선을 등고선형 그래프로 부분을 확대하여 보였다.

표 2. LiF:Mg, Cu, Na, Si TL 물질의 열자극발광 스펙트럼 분석결과. 상대적강도는 가장 강한 발광피크인 468K, 2.87eV 발광강도를 100으로 하여 환산한것이다.

온도(K)	스펙트럼 피크 1		스펙트럼 피크 2		스펙트럼 피크 3	
	재결합준위 에너지 $E(eV)$	상대적 강도	재결합준위 에너지 $E(eV)$	상대적 강도	재결합준위 에너지 $E(eV)$	상대적 강도
335	1.79	0.11	2.89	26.6	3.26	3.94
375	1.79	0.11	2.91	25.9	3.26	7.10
431	1.80	0.11	2.88	22.9	3.27	5.56
468	1.80	0.26	2.87	100	3.27	27.6
519	1.81	0.41	2.88	8.73	3.27	12.5

4. 결 론

원자력연구소에서 개발된 LiF:Mg, Cu, Na, Si TL 물질의 열자극발광을 온도대 파장대 발광강도의 3차원으로 측정하여 분석하였다. 온도대 발광강도곡선(glow curve)은 각 온도에서 파장별 발광강도데이터를 적분하여 구성하였고, 이를 분석하여 트랩에 관계되는 여러가지 파라미터들을 결정하였다. 분석은 일반차 모델의 TL 강도 표현식을 기본함수로 하여 컴퓨터화된 발광곡선 분해(Computerized Glow Curve Deconvolution: CGCD)기법을 이용하였고, 그 결과 LiF:Mg, Cu, Na, Si TL 물질의 열자극발광곡선은 정점온도 333K, 374K 426K, 466K, 483K 그리고 516K를 갖는 6개의 개별적인 발광곡선들로 구성되어 있음을 확인하였다. 분리된 발광곡선들의 발광차수는 1.00에서 1.71사이 에 있고, 각 발광곡선들에 대응되는 활성화에너지는 저온피크에서부터 각각 1.12eV, 0.93eV, 1.23eV, 2.06eV, 2.31eV 그리고 1.45eV로 분석되었다. TLD(Thermoluminescence Dosimetry)로 응용함에 있어 중요한 주 피크(main peak)인 발광곡선 4에 대하여 활성화에너지는 2.06eV, 발광차수는 1.05로 밝혀졌다.

TL 메카니즘을 규명하는데 있어 필수적인 재결합준위의 에너지를 결정하기 위하여 발광곡선의 정점 온도에서 파장대 발광강도 데이터를 추출하여 Frank-Condon 모델에 기초하여 분석한 결과 LiF:Mg, Cu, Na, Si TL 물질은 3개의 재결합준위 1.80eV, 2.88eV 그리고 3.27eV를 가지는 것으로 판명되었다. 가장 강한 발광피크인 468K, 2.87eV 발광강도를 기준(기준강도100)으로 환산하여 상대적 발광강도를 비교한 결과 전체적으로 약 2.88eV 준위가 지배적이고 다음으로 3.27eV 준위에서 발광이 일어나며 1.80eV 준위는 극히 미약하나 분명한 존재를 확인하였다. LiF:Mg, Cu, Na, Si TL 물질을 보다 효율적인 TL 물질로 만들기 위해서는 발광곡선에 관계된 여러가지 파라미터들과 재결합준위에너지 정보를 바탕으로 TL 메카니즘을 규명하여야 할 것이다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부가 주관하는 원자력실용화 연구사업과 한국과학재단의 1998년 특정기초연구비 과제번호 98-0702-02-01-3 의 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] F. Daniels, C. A. Boyd and D. F. Saunders, *Science* **117**, 343 (1953).
- [2] R. M. Hall and C. N. Wright, *Health Phys.* **14**, 37 (1968).
- [3] G. L. Catchen, P. G. Boyle, B. C. Ford and D. F. Ryan, *Radiat. Protect. Dosim.* **15**, 177 (1986).
- [4] P. W. Levy, *Nucl. Track.* **10**, 547 (1985).
- [5] J. R. Cameron, F. Daniels, H. Johnson and G. N. Kenney, *Science* **134**, 333 (1961).
- [6] T. Nakajima, Y. Murayama, T. Matsuzawa and Koyano, *Development fo a New Highly Sensitive LiF Thermoluminescent Dosimeter and its Applications.* *Nucl. Instrum. Methods* **157**, 155-162 (1978).
- [7] Wang Shoushan, Chen Guolong, Wu Fang, Li Yuanfang, Zha Ziyang and Zhu Jianhuan, *Newly Developed Highly Sensitiv LiF(Mg, Cu, P) TL Chips with High Signal-to-Noise Ratio.* *Radiat. Protect. Dosim.* **14**, 223-227 (1986).
- [8] 도시홍, 추민철, 정운혁, 김현자, 김도성, 강영호, *응용물리* **2**, 425 (1989).
- [9] 남영미, 김장렬, 장시영, *LiF:Mg, Cu, Na, Si 열형광체의 불순물 농도에 따른 Glow 곡선 연구.* *응용물리 (The Korean Physical Society)* **11**, 578-583 (1998).
- [10] 최홍수, 정기수, 김현수, 김태규, 김현경, 황정남, *열자극 발광 분광기의 개발 및 응용.* *Ungyong Mulli (The Korean Physical Society)* **10**, 67-72 (1997).
- [11] M. Lax, *J. Chem. Phys.* **20**, 1752 (1952).
- [12] May. C. E. & Partridge. J. A., *J. Chem. Phys.* **40**, 1401 (1964).