

자외선 조사된 Magnesium Aluminum Spinel의 Supralinearity

전주교육대학교 과학교육과

김 태 규

Magnesium Aluminum Spinel ($MgAl_2O_4$)은 자외선 선량계로 응용성을 가지고 있는 Aluminum oxide와 유사한 물리 화학적 특성을 가지고 있다. $MgAl_2O_4$ 의 자외선 선량계로 응용하기 위한 열자극발광 특성을 조사하였다. 자외선 조사된 $MgAl_2O_4$ 의 3차원 열자극발광 스펙트럼을 300~600 K 및 300~800 nm 범위에서 측정하였다. 자외선 조사시간의 증가함에 따라 열자극발광 곡선의 정점 온도는 낮은 쪽으로 이동하였다. 476 K 정점의 열자극발광 곡선은 second-order kinetics이고, 활성화 에너지 및 이탈진동수는 각각 0.85 eV 및 $1.92 \times 10^6 \text{ sec}^{-1}$ 이다. 열자극발광 스펙트럼은 530 nm 및 700 nm 방출 스펙트럼으로 나뉘고, 이들은 각각 V^{2+} 와 Cr^{2+} 에 포획된 양공에 기인한다. 700 nm 열자극발광의 선형성이 530 nm 보다 작은 반면, 700 nm 열자극발광의 포화는 530 nm 보다 더 많은 조사 시간에서 나타난다.

중심단어: 열자극발광, 열자극발광 선량계, Supralinearity

서 론

절연체 및 반도체에 엑스선, 감마선, 입자 빔 및 자외선 등을 조사하면, 불순물 및 격자 결함이 전자 트랩 및 양공 트랩의 역할을 하여 전하운반체가 이들 트랩에 구속된다. 이러한 상태에서 열을 가하게 되면, 구속된 전하운반체가 트랩에서 이탈되어 전도대로 올라가서 이동하다가 재결합 center나 재구속 center에 떨어지면서 빛을 방출하는 데, 이것을 열자극발광(Thermoluminescence, TL)이라고 한다.¹⁾ 이 열자극발광은 선량계(thermoluminescence dosimetry, TLD)로써 응용되고 있으며, lithium fluoride, lithium borate, calcium sulphate, calcium fluoride 등이 대표적인 열자극발광 물질로 각광받고 의료계 및 환경오염 분야에서 활용되고 있다.²⁾ 이후 다양한 물질에 대한 열자극발광 특성이 연구되어져 왔으며, 특히 화학적으로 매우 안정한 aluminium oxide의 자외선 선량계로의 연구 뿐만 아니라, 탄소 주입된 aluminium oxide의 광자극발광(optically stimulated luminescence, OSL) 특성 연구 및 이를 이용한 선량계에 대한 연구도 활발히 이뤄지고 있다.^{3,4)}

Aluminum oxide와 유사한 물리 화학적 특성을 가진 magnesium aluminum spinel ($MgAl_2O_4$)은 화학적으로 안정하고, 방사선 손상이 매우 작아서, 방사선 시설의 차폐물질로 각광받고 있으며, tetrahedral site에 있는 Al^{3+} 이온과 octahedral site에 있는 Mg^{2+} 이온이 금지 대 내에 준안정 상태로 트랩 역할을 하므로 열자극발광 선량계 물질로 응용할 수 있는 가능성을 가지고 있다.^{5,6)} 엑스선 및 감마선 조사된 $MgAl_2O_4$ 의 열자극발광 특성을 이용한 결함 구조에 대한 연구는 부분적으로 이뤄지고 있지만, 자외선 조사된 $MgAl_2O_4$ 의 열자극발광 특성 및 자외선 선량계로의 응용에 대한 연구는 전무한 상태이다. 본 논문에서는 자외선 선량계로의 물질로 각광 받고 있는 aluminum oxide와 물리적 특성이 비슷한 $MgAl_2O_4$ 의 자외선 조사된 열자극발광을 측정하여 열자극발광 특성 및 자외선 선량의 의존성에 대하여 연구한다.

재료 및 방법

열자극발광은 국내에서 최초로 개발된 3차원 열자극발광 스펙트럼 측정 장치를 이용하여 측정하였고, 장치도는 Fig. 1과 같다.⁷⁾ 장치는 시료 holder, 온도 조절기, 단색화 장치, 수광 장치와 전류 측정 장치 및 주변 장치의 조작, 데이터의 획득 및 저장할 수 있는 컴퓨터로 구성된다. Copper-constantan 열전쌍을 이용하여 시료의 온도를 측정하고, 뒤먹임 방법으로 온도가 일정한 비율로 올라가도록 하였다.

이 논문은 2005년 12월 1일 접수하여 2005년 12월 19일 채택되었음.
책임저자 : 김태규, (560-757) 전북 전주시 완산구 서학로 89
전주교육대학교 과학교육과
Tel: 063)281-7149, Fax: 063)281-7151
E-mail: tkkim@jnue.ac.kr

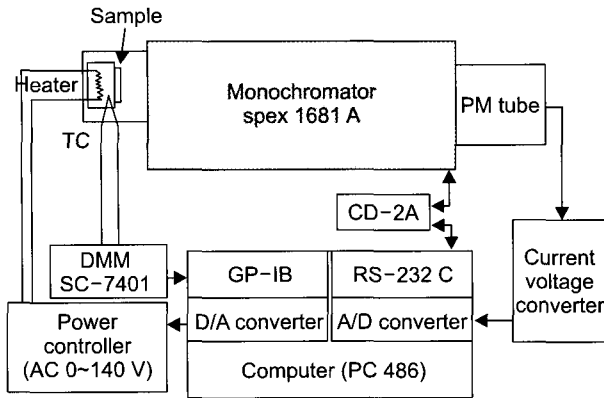


Fig. 1. Schematic diagram of three dimensional TL spectrometer. DMM is digital multi-meter and CD-2A is the controller of monochromator. GP-IB and RS-232C are the interfaces. PM tube is photomultiplier.

시료 온도는 열전쌍의 기전력을 디지털 멀티 미터(Fluke, SC 7401)로 측정하고 인터페이스 카드를 이용하여 컴퓨터에 저장하였다. 150 gr/mm 회절격자의 단색화 장치(SPEX, 1681A)는 인터페이스 카드로 컴퓨터에 연결된 단색화 장치 조절기(SPEX, CD-2A)의 모터에 의하여 구동되고, 파장은 컴퓨터에 저장된다. 단색화 장치를 통과한 각 파장의 빛은 광증배관에 의해 전류로 전환되고, 전류-전압 변환기를 거쳐서 컴퓨터에 저장된다. 파장, 온도 및 빛의 세기가 저장되어 3차원 열자극발광 스펙트럼을 얻는다. $5 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$ 크기로 MgAl_2O_4 (유니언 카바이드 사)를 사용하였다. 상온에서 20 W 자외선 등으로 조사시켰다. 자외선 등은 255 nm에서 주된 세기를 가지고, 314 nm 와 368 nm의 세기는 매우 작게 나타난다. 0.4 K sec^{-1} 의 온도 상승률로 가열하여 300 K부터 600 K까지의 온도범위와 300 nm부터 800 nm까지의 파장범위에서 3차원 열자극발광 스펙트럼을 측정하였다.

결과 및 논의

Fig. 2는 600초 동안 자외선 조사된 MgAl_2O_4 의 3차원 열자극발광 스펙트럼이다. 476 K에서 530 nm 와 700 nm의 열자극발광 스펙트럼을 나타낸다. 3차원 열자극발광 스펙트럼에서 각 온도에 대하여 모든 파장의 세기를 더하면, 온도에 대한 열자극발광 곡선을 얻을 수 있다. 자외선의 다양한 조사시간에 따른 열자극발광 곡선은 Fig. 3과 같다. 30 초, 200초, 850초, 1,900초 및 12,000초 동안 자외선 조사된

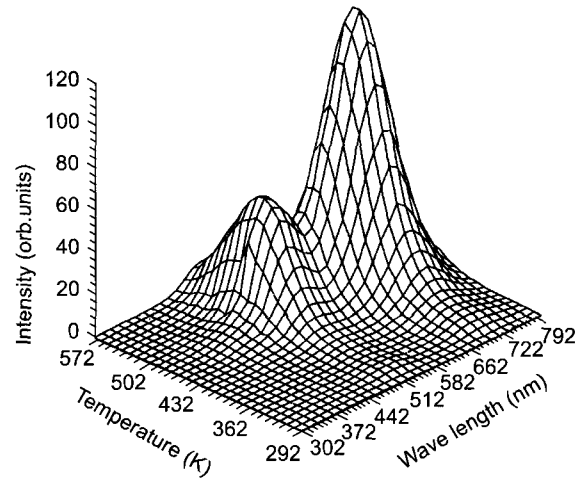


Fig. 2. Three dimensional TL spectrum of MgAl_2O_4 exposed to UV light.

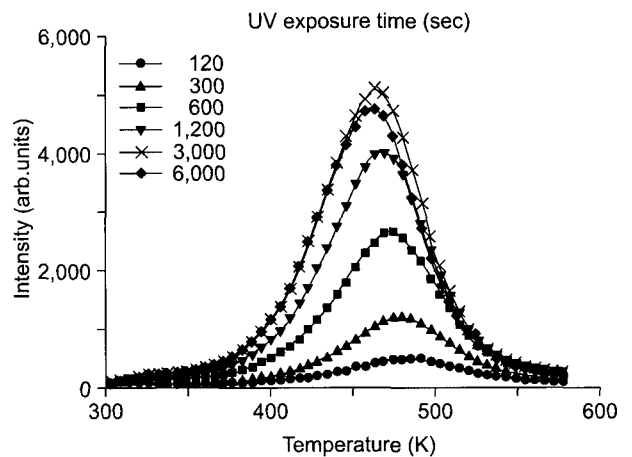


Fig. 3. TL glow curves of UV light irradiated MgAl_2O_4 for various exposure time.

시료의 열자극발광 곡선은 열자극발광 세기와 정점온도를 제외하고 각각의 이웃한 곡선과 유사하여 생략하였다. 조사시간이 증가함에 따라 열자극발광 세기도 함께 증가하는 반면, 정점 온도는 낮은 쪽으로 이동됨을 보이고 있다.

Peak shape법으로 열자극발광 곡선의 kinetic order, 활성화 에너지, 이탈진동수를 구할 수 있다.⁸⁾ 열적인 자극에 의하여 트랩에서 이탈된 전하운반체가 재결합 center로 결합되는 메커니즘을 first order kinetic이라 하고, 이탈된 전하운반체가 재구속 center로 결합되는 메커니즘을 second order kinetic이라 한다. 활성화 에너지는 전하 운반체가 트랩에서 벗어나 전도대까지 올라가는 데 필요한 에너지이고, 이탈

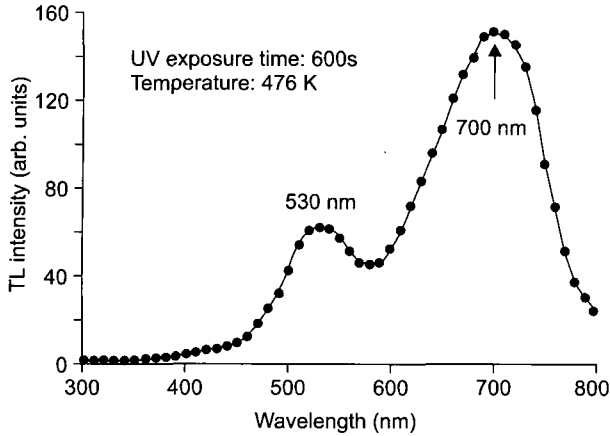


Fig. 4. TL emission spectrum of MgAl₂O₄ at 476 K.

진동수는 트랩에서 전하운반체의 진동수이다.

열자극발광 곡선에서, $\tau = T_m - T_1$, $\delta = T_2 - T_m$ 및 $\omega = T_2 - T_1$ 으로 주어진다. 여기서, T_m 은 열자극발광 곡선의 정점 온도, T_1 은 열자극발광 곡선의 반폭에서 낮은 온도, 및 T_2 는 열자극발광 곡선의 반폭에서 높은 온도이다. 600초 동안 자외선 조사된 시료의 열자극발광 곡선에서 T_1 , T_m , T_2 는 각각 439 K, 476 K 및 512 K이다. 열자극발광 곡선의 kinetic order는 δ/ω 에 따라서 결정된다. δ/ω 값이 0.42 근처이면 first order kinetic이고, 0.52 근처이면 second order kinetic이다. 476 K 정점에서 열자극발광 곡선의 δ/ω 값이 0.49이므로, 이 열자극발광 곡선은 second order kinetic에 기인됨을 알 수 있다. τ , δ 및 ω 에 대한 각각의 활성화 에너지는

$$E_\tau = 1.81 \frac{kT_m^2}{\tau} - 4kT_m \quad (1)$$

$$E_\delta = 1.71 \frac{kT_m^2}{\delta} \quad (2)$$

$$E_\omega = 3.54 \frac{kT_m^2}{\omega} - kT_m \quad (3)$$

로 주어지고, 이탈진동수는

$$S = \frac{\beta E}{kT_m^2} \exp\left(\frac{E}{kT_m}\right) \quad (4)$$

로 정의된다.⁸⁾ 여기서 k 는 Boltzmann 상수이고, β 는 온도 상승률이다. 활성화 에너지의 평균값은 0.85 eV로, 이탈진동수는 $1.92 \times 10^6 \text{ sec}^{-1}$ 로 구해진다.

Fig. 4는 476 K에서의 MgAl₂O₄ 열자극발광 스펙트럼이며, 530 nm 와 700 nm 방출 스펙트럼으로 분해된다. 여기서 476K는 600초 동안 자외선을 조사시킨 MgAl₂O₄ 열자극발

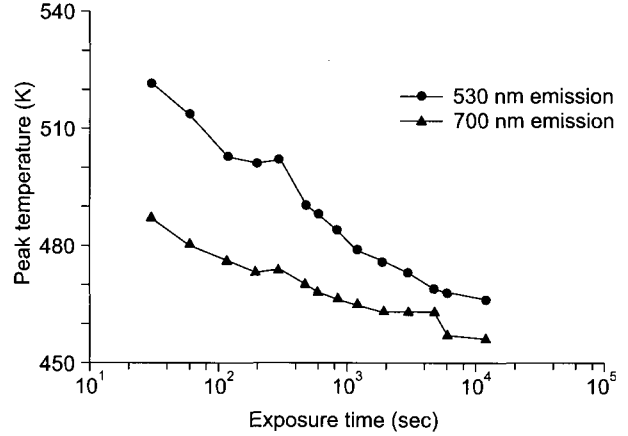


Fig. 5. Peak temperatures of 530 nm and 700 nm emission bands for various exposure times.

광 곡선의 정점온도이다. 530 nm와 700 nm 방출 스펙트럼은 각각 V²⁺와 Cr²⁺에 포획된 양공에 기인한 것으로, Cr²⁺가 V²⁺보다 포획 단면적이 큰 것으로 Lorincz 등⁹⁾이 보고하였다. 이들의 연구결과와 비교하여 볼 때, 사용된 시료에 Cr 과 V의 불순물이 포함되어 있음을 알 수 있다.

열자극발광 과정에서, 열자극발광 세기는

$$I = -\frac{dn}{dt} = s n \exp(-E/kT) \quad (5)$$

로 주어진다.⁸⁾ 여기서 s 는 이탈진동수, n 은 트랩에 구속된 전하 운반체의 밀도, E 는 활성화 에너지, k 는 Boltzmann 상수이고 T 는 온도이다. 이탈진동수는 포획 단면적과 전도대의 상태 밀도와 전하 운반체의 속도의 곱으로 주어지므로, 포획 단면적이 클수록 이탈 진동수가 커지므로 조사 시간의 증가에 따라서 구속된 전하 운반체의 변화량을 증가되어 열자극발광 세기는 커지게 된다. 따라서 Cr²⁺에 기인하는 700 nm의 열자극발광은, Cr²⁺의 포획 단면적이 V²⁺보다 크기 때문에, V²⁺에 기인하는 530 nm보다 큰 세기를 가지게 되며, 이것은 Fig. 4와 잘 일치됨을 보이고 있다.

시료 온도를 일정하게 상승시킬 경우, 식(5)의 해는

$$I(t) = s' n_0 \exp(-E/kT) \left[\frac{(b-1)}{\beta} \int_{T_0}^T \exp(-E/kT) dT + 1 \right]^{-\frac{b}{b-1}}$$

와 같이 구해진다. 여기서 s' 는 $s n_0^{b-1}$ 이고, b 는 kinetic order 이고, β 는 온도 상승률이고, T_0 는 초기 온도이고, 그리고 n_0 는 초기 전하 운반체의 밀도이다. 식(6)은 열자극발광 세기가 초기 전하운반체의 밀도에 의존됨을 나타내고 있다. 또한 정점온도에서의 미분 값은

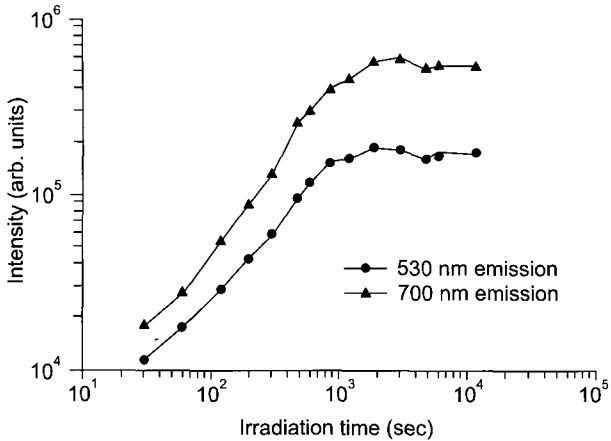


Fig. 6. TL intensities of 530 nm and 700 nm emission bands for various exposure times.

$$\frac{1}{n_0} \approx (kT_m^2 s' / \beta E) \exp(-E / kT_m) \{1 - 2kT_m/E - 6(kT_m/E)^2 + \dots\} \quad (7)$$

으로 주어진다[13]. 여기서 T_m 은 정점온도이다. 식(7)은 열자극발광 곡선의 정점온도가 초기 전하 운반체의 밀도에 의존됨을 보이고 있다. 이것은 초기 전하 운반체의 밀도에 따른 정점온도의 의존성에 대하여 수치해석적인 방법으로 연구한 최홍수¹⁰⁾의 결과와 잘 일치한다. Fig. 3에서 조사시간의 증가에 따라 정점 온도가 낮은 쪽으로 이동하다가, 포화되기 시작하는 조사시간부터 정점온도의 변화가 나타나지 않음을 알 수 있다.

Fig. 5는 자외선 조사 시간에 따른 530 nm과 700 nm 열자극발광 곡선의 정점온도를 나타낸다. 530 nm 열자극발광에 기인하는 V^{2+} 의 포획단면적이 700 nm 열자극발광에 기여하는 Cr^{2+} 의 포획단면적보다 작기 때문에, 530 nm 열자극발광 곡선의 정점 온도의 조사시간에 대한 변화율이 700 nm 보다 크다.

530 nm 및 700 nm 열자극발광 세기의 면적은 Fig. 6과 같다. 530 nm 열자극발광 세기는 300초까지, 530 nm 열자극발광 세기는 300 초까지 선형성이 유지되어, 530 nm 열자극발광의 선형성 범위가 700 nm보다 더 넓다. 700 nm 열자극발광 세기는 약 3,000초의 조사시간에서 포화되기 시작한 반면, 530 nm는 보다 낮은 약 1,000초의 조사시간에서 포화된다. 이것은 700 nm 열자극발광에 기인하는 Cr^{2+} 의 포획 단면적과 530 nm의 열자극발광에 기인하는 V^{2+} 의 포획 단면적의 차이에 기인한다.

MgAl₂O₄에 자외선을 조사시키는 과정에서, 가전자대에

서 전도대로 올라가는 전하운반체가 불순물 및 격자 결함에 의한 전자 트랩들 및 양공 트랩들에 구속되는 확률은 조사선량에 의존된다. 또한 조사된 MgAl₂O₄를 가열시키는 과정 중에서, 트랩에 구속된 전하운반체가 이탈되어 전도대를 거쳐서 재결합 center나 재구속 center에 떨어지는 확률도 조사시킨 선량에 의존한다. 이와 같은 메커니즘에 의거하여 초선형성 특성이 나타나지만, magnesium aluminum spinel의 자외선 조사된 열자극발광의 초선형성을 규명한 연구는 전무한 상태이다. 이에 대한 규명이 추가로 수행되어야 한다. 더불어, 자외선 조사된 magnesium aluminum Spinel의 열자극발광을 바탕으로 한 선량계로 응용하기 위해서는 각각의 에너지에 대한 반응, 사라짐, 열처리 과정 및 의존성, 안정성 및 반복성, 선량률에 대한 의존성 등에 대한 연구가 더 필요하다.

결론

조사시간이 증가함에 따라 열자극발광 곡선의 정점 온도는 낮은 쪽으로 이동되었다. 476 K 정점을 갖는 열자극발광 곡선의 대칭성 값은 0.49였고, 이 열자극발광 곡선은 second-order kinetics에 기인됨을 알 수 있었다. 활성화 에너지는 0.85 eV로, 이탈진동수는 $1.92 \times 10^6 \text{ sec}^{-1}$ 로 구해졌다. 476 K에서의 MgAl₂O₄ 열자극발광 스펙트럼은 530 nm과 700 nm 방출 스펙트럼으로 나뉘지고, 각각 V^{2+} 와 Cr^{2+} 에 포획된 양공에 기인한 것으로 밝혀졌다. Cr^{2+} 의 포획 단면적이 V^{2+} 보다 크기 때문에, 700 nm 열자극발광은 530 nm 보다 큰 세기를 가졌다. 530 nm 열자극발광의 선형성 범위는 700 nm보다 더 넓으며, 700 nm 열자극발광 세기는 약 3,000초에서 포화되기 시작한 반면, 530 nm의 경우는 훨씬 낮은 약 1,000초에서 포화되었다.

참고 문헌

1. Chen R, Kirsh Y: *Analysis of Thermally Stimulated Processes*. 1st ed, Pergamon Press, Oxford (1981), pp. 28-40
2. McKinlay AF: *Thermoluminescence Dosimetry*. 1st ed, Adam Hilger Ltd, Bristol (1981), pp. 29-58
3. Botter-Jensen L, Mejdahl V, Murray AS: New light on OSL. *Quaternary Geochronology* 18:303-309 (1999)
4. McKeever SWS: Optically stimulated luminescence dosimetry. *Nucl Instr and Meth in Phys Res B* 184:29-54 (2001)
5. Zinkle SJ: Effect of irradiation spectrum on the microstructural evolution in ceramic insulator. *Journal of Nuclear Materials* 219:113-127 (1995)
6. Bunget I, Popescu M: *Physics of Solid Dielectrics*, Elsevier,

- Amsterdam (1984), pp. 29-30
7. 최홍수, 정기수, 김현수, 김태규, 김현경, 황정남: 열자극발광 분광기의 개발 및 응용. 응용물리 10:67-72 (1997)
 8. Chen R, Kirsh Y: *Analysis of Thermally Stimulated Processes*. 1st ed, Pergamon Press, Oxford (1981), pp. 159-166
 9. White GS, Jones RV, Crawford Jr JH: Optical spectra of $MgAl_2O_4$ crystals exposed to ionizing radiation. J Appl Phys 53:265-270 (1982)
 10. 최홍수: 이온주입시킨 금속산화물과 알카리 할로겐화물의 열자극발광 특성. 최홍수, 한국과학재단 보고서, 서울 (2001)

Supralinearity of UV Irradiated Magnesium Aluminum Spinel

Taekyu Kim

Department of Science Education, Jeonju National University of Education

Three-dimensional thermoluminescence (TL) spectra from $MgAl_2O_4$ irradiated with UV light were measured over 300~600 K and 300~800 nm. The peak positions of TL glow curves were shifted to lower temperature with increasing the exposure time of UV light. The 476 K TL glow curve is due to the second kinetics and its activation energy and escape frequency factor are calculated to be 0.85 eV and $1.92 \times 10^6 \text{ sec}^{-1}$, respectively. The TL spectra were split into 530 nm and 700 nm emission bands which were associated with V^{2+} and Cr^{2+} , respectively. The linearity range of 700 nm emission band is smaller than that of 530 nm emission band, but the saturation time of 700 nm emission band is longer than that of 530 nm emission band.

Key Words : Thermoluminescence, Thermoluminescence dosimetry, Supralinearity