

Mg₂SiO₄(La · Ho) 열형광체의 제작과 물리적 특성

마산전문대학 방사선과

노경석 · 송재홍 · 구효근 · 이덕규

— Abstract —

The Physical Characteristics and Preparation of Mg₂SiO₄(La · Ho) Thermoluminescent Phosphor

Kyung Suk Noh · Jae Heung Song · Hyo Geun Koo · Deog Kyu Lee
Dept. of Radiologic Technology, Masan Junior College

Mg₂SiO₄(La · Ho) thermoluminescent phosphor was made by putting the MgCl₂ · 6H₂O and SiO₂ and by doping the rare earth element of LaCl₃ · 7H₂O and HoCl₃. The heating rate is 10°C/sec for the thermoluminescent phosphor.

Two peaks are found in the measured Mg₂SiO₄(La · Ho) TL glow curve at 152°C and 205°C when the heating rate is 5°C/sec. The peak value at 205°C is the most sensitive to X-ray among the glow peaks.

The activation energy of the main peak has been estimated by the peak shape method. The estimated activation energies for Ho and La are 0.52~1.77 eV respectively.

I. 서 론

1928년 Geigen와 Mueller가 GM계수관을 교안하기 시작하면서 방사선 검출기 개발에 대한 연구는 급격히 발전되었다. 여러 종류의 검출센서는 의료기관, 원자력발전소, 비파괴 산업체, 그리고 학계등에서 X선, 방사성 동위원소 또는 방사선 발생장치로부터 방출되는 방사선의 계측에 널리 사용되고 있다.

지금까지 개발된 방사선 검출기는 방사선의 종류와 측정방법, 측정목적에 따라 각기 다른 방사선 검출기를 선택하여 사용하게 된다.^{15~17)}

현재 개발되고 있는 여러 가지 측정기 중 열형광선량계(TLD)는 저에너지 방사선의 선량측정과 정밀도가 높은 측정기로 개발되어 개인피폭선량계와 환경방사선 측정에 많이 이용되고 있다.^{12,13)}

열형광물질에 대한 최초의 개발은 1895년 Wiedemann 등에 의해 시작되었으며 그 현상을 이론적으로 연구한 사람은 1945년에 Randall 등¹⁾과 1948년 Garlick²⁾이 모형을 제안하고 발전시켜 연구하였다. 열형광선량계는 이

온화 방사선에 대한 감도와 안전성이 높고 적절한 열처리 과정을 통하여 재사용이 가능하므로 방사선선량, 개인피폭선량 및 환경방사능 측정 등의 연구에 널리 이용되고 있어. CaSO₄, BaSO₄, LiF, Li₂B₄O₇, Al₂O₃, CaF₂, Mg₂SiO₄, 등의 물질을 많이 연구하였다.^{3~23)} 특히 Mg₂SiO₄(Tb)는 1971년에 T. Nakazima 등에 의한 연구에 의해 저온부에서 부 peak가 작아 초기퇴화가 적고 비교적 단순한 glow곡선의 형상으로 TLD물질로는 우수한 것으로 알려졌다.^{24, 25)}

본 연구에서는 지금까지 국내에서 제작되지 않은 Mg₂SiO₄ 열형광체에 첨가한 불순물을 La, Ho의 양과 열처리 온도를 변화시켜 최적의 활성화 조건으로 만들었다. 그리고 열형광강도가 큰 glow 곡선을 얻어 활성화에너지, 주파수인자 및 열형광 차수등으로 포획개 변수를 결정하였다. Mg₂SiO₄(La · Ho) 열형광체의 물리적 성질을 조사하여 방사선의 선량, 개인피폭선량계 및 환경방사능 측정 등에 이용될수 있는 기초 자료를 조사하기 위하여 선량 의존성, Fading 현상 등을 분석하였다.

II. 실험

1. 시료제작

Mg_2SiO_4 열형광체의 최적열형광강도를 조사하기 위하여 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 와 SiO_2 를 모체로하고 불순물로 사용한 La와 Ho는 $LaCl_2 \cdot 7H_2O$, $HoCl_3$ 을 중량비(wt/%)로 변화시켜 증류수에 혼합하여 충분히 희석하여 사용하였다.

이 혼합물을 $150^\circ C$ 건조기에서 충분히 건조시킨 후 세라믹 boat에 담아 Ar gas분위기, $800^\circ C$ 에서 5시간동안 sintering한 후 냉각하였다. 그리고 다시 mixing하여 온도를 $900^\circ C$ 에서 $1,300^\circ C$ 까지 2시간 동안 각각 소성하여 Mg_2SiO_4 열형광체를 제작하였다. 본 실험에 사용한 시료는 200 mash분말로 실험을 하였다.

2. 측정 장치

시료를 정량한 후 planchet에 담아 $5^\circ C/sec$ 의 속도로 가열하였다. 이때 방출되는 열형광을 광전자증배관(PMT)으로 검출하였고 광증배관으로부터 Tc신호는 증폭기에서 증폭되어 컴퓨터에 저장되며 가열 온도는 열전대를 통하여 컴퓨터에 저장된 glow curve가 프린트로 출력되어 진다.

본 실험에서 사용된 열형광 측정기는 Victorreen사의 Model 2800M이다.

III. 결과 및 고찰

1. $Mg_2SiO_4(La \cdot Ho)$ 형광체를 열형광 선량계로 사용하기 위하여 형광체의 활성화 조건 물리적 특성 및 선량 특성 등을 조사하였다. 이 형광체에 대한 열형광체의 소성 온도 변화에 따른 강도의 변화로서 $1100^\circ C \sim 1400^\circ C$ 사이에서 열형광 강도를 나타내었으며 $1300^\circ C$ 에서 열형광 강도가 최대였으며 $1350^\circ C$ 이상의 온도에서는 시료가 녹아 시료의 유리질화 되어 특성이 좋지 않았다.

활성체의 농도에 따른 열형광 강도의 변화를 조사한 결과 $Mg_2SiO_4 : La$ 와 Ho의 불순물의 농도를 1 wt% ~ 5 wt%까지 변화시켰을 때 열형광 강도는 농도가 2 wt%일 때 최대의 열형광 강도를 나타내었다.

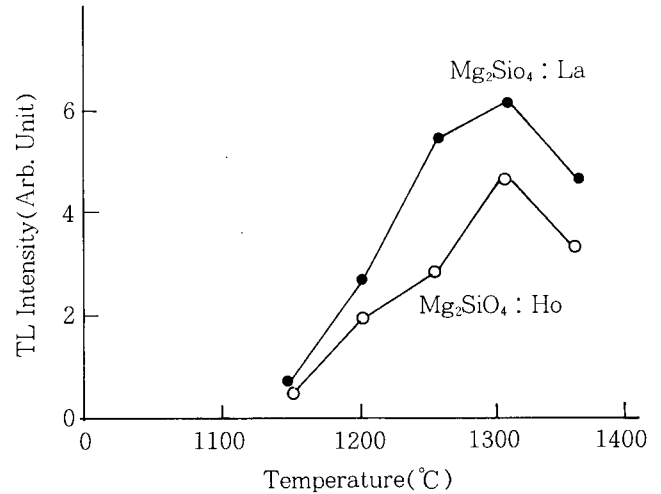


Fig. 1. Relative TL intensity of main peak as a function of annealing temperature for Mg_2SiO_4

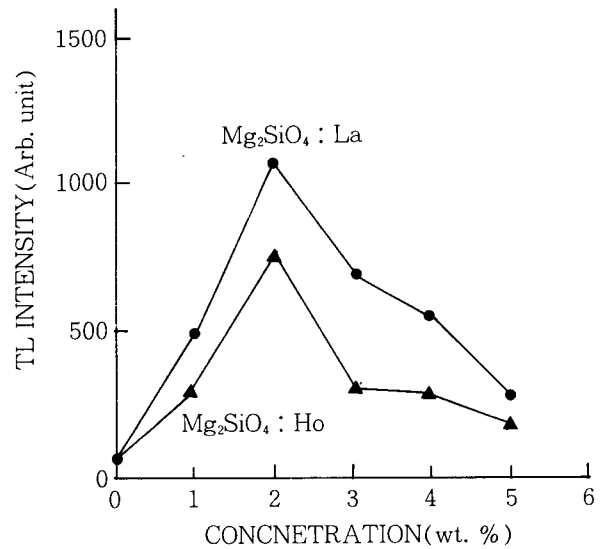


Fig. 2. The TL intensity vs La, Ho concentration in Mg_2SiO_4

Table 1. The optimum activation conditions for various TL phosphors.

TLD	Optimum conditions			Dosimetric peak
	Impurity rate	Sintering Temperature		
$Mg_2SiO_4 : La$	La	2 wt. %	$1300^\circ C$ in air for 2hr	$229^\circ C$ (peak I)
$Mg_2SiO_4 : Ho$	Ho	2 wt. %	$1300^\circ C$ in air for 2hr	$345^\circ C$ (peak II)

2. 열형광체의 결정구조

Fig. 3.은 열처리한 후 Mg₂SiO₄(La · Ho) 열형광체의 X-ray 회절기에 의한 결과이다. 본 실험에서 제작된 형광체의 결정은 다결정으로 이루어져 있고 불순물에 의한 결정성장에는 별다른 영향이 없는 것으로 나타났다.

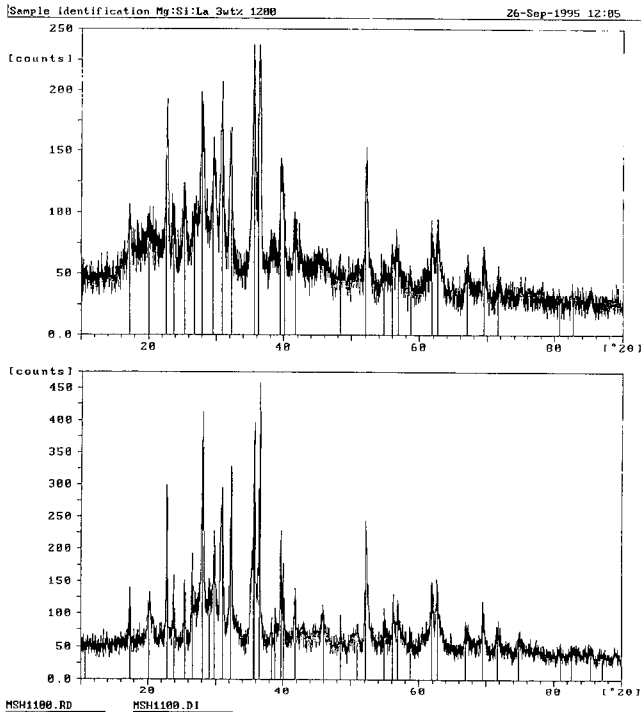
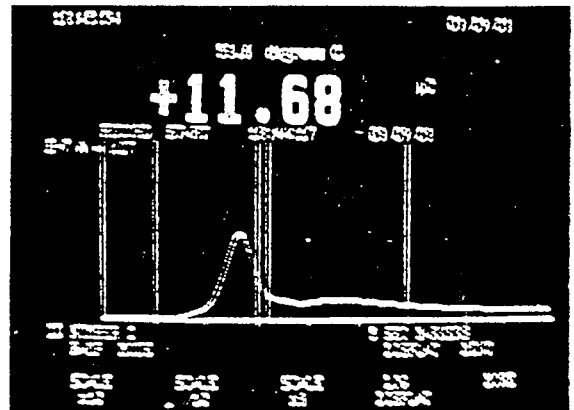
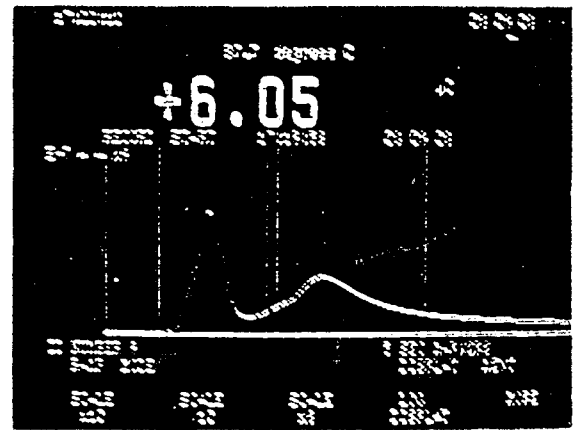


Fig. 3. The X-ray diffraction pattern of Mg₂SiO₄

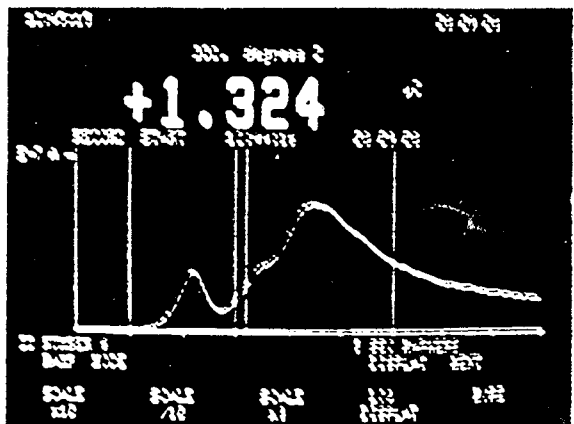
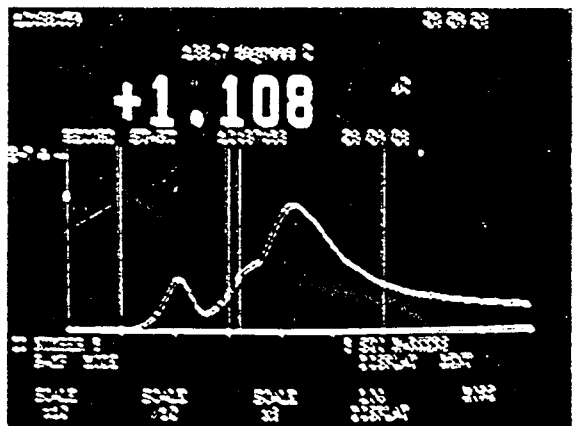
3. 포획 매개변수의 결정

Mg₂SiO₄(La · Ho)의 활성화 에너지, 진동수 인자는 가온율법으로 구하였다. 그리고 발광과정의 차수는 glow 곡선을 thermal bleaching법으로 매개변수를 나타내는 단일 glow peak법으로부터 구하였다. 여기서 T_m은 peak 온도, T₁과 T₂는 각각 I_m/2이 되는 온도이며, 반치폭(FWHM)를 ω, δ = T₂ - T_m, τ = T_m - T₁이라 할 때 열 발광 과정의 차수는 대칭 인자 μ_k = δ/ω에 의해 결정된다. 그리고 이론에 의하면 μ_k ≈ 0.42일 때 1차, μ_k ≈ 0.52이면 2차 발광과정이다.^{30, 31)}

실험값을 Chen의 공식에^{9, 10, 11)} 적용시켜 구한 결과 1차 발광 과정과 2차 발광 과정에 의한 TL을 동시에 고려하여 glow curve peak의 열발광과정의 차수를 결정하는 것은 Halperin과 Braner의 이론이다.^{6, 7)} 이 이론에 의해 열형광체에 대한 peak의 대칭성을 이용하여 구한 Mg₂SiO₄: La, Ho 열형광체의 대칭인자 μ_k를 보면 발광 차수는 모두 2차임을 Table 2.에서 알 수 있다.^{26~28)}



(a) La(2 wt%)



(b) Ho(2 wt%)

Fig. 4. The photographs of the TL glow curve of Mg₂SiO₄

Table 2. Peak shape parameters of $Mg_2SiO_4(La, Ho)$

	$T_1(k)$	$T_2(k)$	$T_3(k)$	$\omega(k)$	$\tau(k)$	$\delta(k)$	E eV	$\mu_k = \delta/\omega$
$Mg_2SiO_4 : La$	484	502	548	64	18	46	1.77	0.71
$Mg_2SiO_4 : Ho$	583	618	673	90	35	55	1.52	0.61

4. 선량 의존성

열형광 물질의 열형광 강도와 방사선량 사이의 비례성은 개인 피폭선량계로서 중요한 특성 중의 하나이다. 본 실험에서 제작한 열형광체를 사용하여 선량특성을 조사하였다.

Mg_2SiO_4 소자는 감도특성이 높고 또 back-ground도 작아서 검출선량측정은 약 0.05 mR~0.1 mR까지이고 정도의 정밀도를 나타내어 저선량에서 직선성이 양호한 선량계로 보고 되었고 대선량 영역에서 감도 증가현상(Supralinearity)이 현저히 나타나는 것으로 알려져 있다. 본 실험에서도 $Mg_2SiO_4(La \cdot Ho)$ 의 경우는 약 100 R에서 이 현상이 현저하게 나타나서 측정범위를 직선성이 우수한 $10^4 R \sim 10 R$ 의 범위로 하였다.

단 저 선량인 1 mR부근에서는 reader를 포함한 back-ground에 의해서 직선성이 적고, 100 R 이상에서는 supralinearity의 현상에 의해 직선성이 있다.²⁵⁾

$Mg_2SiO_4(La \cdot Ho)$ 형광체는 저선량의 측정(10 mR~10 R)과, 중선량 영역 (10 R~100 R)의 측정에 적합하였다.

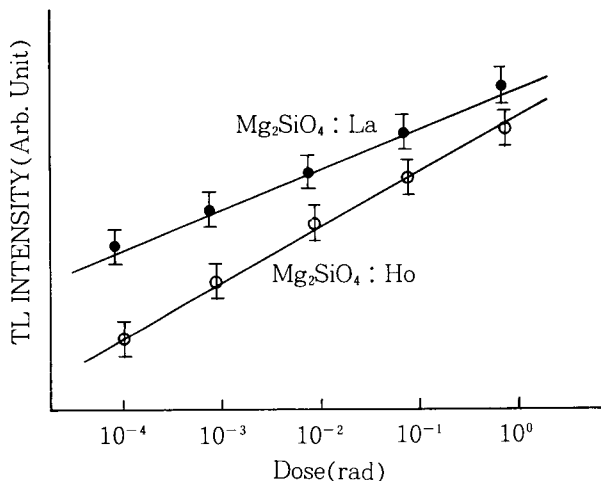


Fig. 5. The dose response of $Mg_2SiO_4(La \cdot Ho)$

5. Fading 현상

Fading현상이란 잠상퇴행현상으로 열형광 물질이 가

지고 있는 어떤 정보가 자연적인 손상으로 조사시점에서 관독시점까지의 시간에 의해 감소되는 것이다. 이는 주로 온도에 의존하나 빛에 의해서도 영향을 받는다.²⁹⁾ 이는 trap으로부터 방출된 전자 및 정공과 이들의 재결합에 의한 통계적인 현상이며, trap 이탈은 확률적이기 때문이다. 열에 의한 fading현상은 shallow trap은 deep trap보다 이탈 확률이 크기 때문에 빨리 감쇠된다고 알려져 있다.

Fading 현상의 반감기를 $F_{1/2}$ 로 이탈 확률의 함수로 표현하면 $F_{1/2} = 0.693 P'$ 이다.

Fig. 6.은 Mg_2SiO_4 를 X선 조사후 시간 경과에 따른 형광량을 측정 값이다.

Fig. 6.에서 보는 바와 같이 실온에서 약 30일 동안 보관한 경우 초기값의 약 60%로 감소하였다.

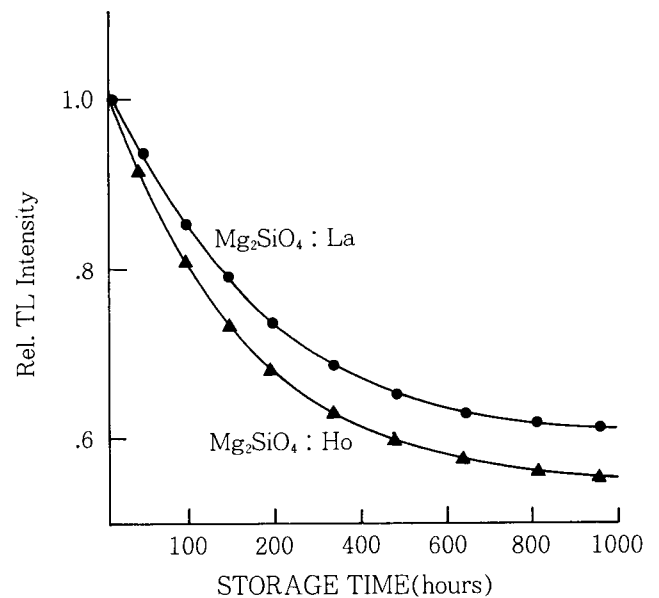


Fig. 6. Fading characteristics of $Mg_2SiO_4(La \cdot Ho)$ phosphers.

IV. 결 론

본 연구에서 Mg_2SiO_4 에 활성화 물질로 La, Ho를 첨가하여 열형광체를 제작하고 그 특성을 분석하였다.

1. 최적 활성화 조건은 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 와 SiO_2 에 활성화제로 $LaCl_3 \cdot 7H_2O$ 와 $HoCl_3$ 를 2 wt.% 첨가하여 1350

°C의 온도에서 Ar분위기 2시간 동안 열 처리하여 La과 Ho를 활성화 함으로서 Mg₂SiO₄(La, Ho) 열형광체를 제작하였다.

2. Mg₂SiO₄(La, Ho) 열형광체의 발광 glow curve로부터 측정된 매개 변수들은 peak shape 법에 의하여 구한 결과 주 peak는 La인 경우 1.77 eV였고 Ho는 1.52 eV를 얻었다.
3. 제작된 Mg₂SiO₄ 열형광체는 100 R까지 선형적인 선량의 의존성을 보였으며 fading으로 인한 효율 감소는 30일 동안 약 60% 정도로 감소하였다.
4. Mg₂SiO₄ 열형광체의 구조는 다 결정을 이루고 있으며 불순물에 의한 결정성장과, 시약의 순도에는 영향이 적었다.

이상의 연구 결과로 볼 때 본 실험에서 제작한 Mg₂SiO₄(La · Ho) 열형광체는 환경 방사선 선량과 개인 피폭 선량측정에 응용할 수 있으며 자외선 흡수선량과 마찰에너지를 측정할 수 있는 소자로 개발될 수 있을 것으로 생각된다.

감사의 글

이 실험을 수행하는데 도움을 주신 경남대학교 물리학과 김영국 교수님께 감사를 드리며, 이 연구는 1995년 마산전문대학 학술 연구비의 지원에 의해서 이루어졌습니다.

참고 문헌

1. J. T. Randall and M. H. F. Wilkins : Proc. Roy. Soc., A184, 366, 1945.
2. G. F. J. Garlick and A. F. Gibson : Proc. Phys. Soc., 60, 574, 1948.
3. L. I. Grossweiner, J. Appl : Phys. 24, 1036, 1953.
4. W. Hoogenstraaten : Philips Res., 13, 515, 1958.
5. R. R. Haering and E. N. Adams : Phys. Rev. 117, 408, 1960.
6. A. Hslperin and A. A. Braner : Phys. Rev. 117, 408, 1960.
7. A. Halperin, A. A. Braner, A. Ben-zvi and N. Kristianpoller : Phys. Rev. 177, 416, 1960.
8. R. M. Hall and C. N. Wright : Health physics, 14, 37, 1968.
9. R. Chen, J : Electrochem. Soc., 116, 1254, 1969.
10. R. Chen, J : Appl. phys., 40. 570, 1969.
11. R. Chen and S. A. A. Winer : J. Appl. Phys., 41, 5227, 1970.
12. Y. Yamashita, N. Nada, H. Onish and S. Kitamura : Health Phys., 21, 295, 1971.
13. J. J. Thompson and P. L. Ziemer : Health Phys., 25, 435, 1973.
14. K. S. V. Nambi, V. N. Bapat and A. K. Ganguly, J. Phys. C : Solid State Phys., 2, 4403, 1974.
15. A. S. pradhan : Thermoluminescence Dosimetry and its Applications, Radiation Protection Dosimetry, Vol. 1, No. 3, 153~167, 1981.
16. Y. Yasuno, M. Tsutsui, O. Yamamoto and T. Yamashita : Jpn. J. Appl. Phys., 21, 967, 1982.
17. A. S. Pradhan : Thermoluminescence Dosimetry and its' Application, Radiation Protection Dosimetry, Vol. 1, 153, 1982.
18. Y. Okamoto, S. Kawaguch, S. Kino, S. Miono, T. Kitajima, A. Misaki, T. Sato : Nucl. Instru. Meth., A243, 219, 1986.
19. Y. Yasuno, M. Tsutsui. O. Yamamoto and T. Yamashita : Rad. Protec. Dosum., 6, 341, 1983.
20. M. B. hm, E. Pitt and A. Scharman : Rad. Prtect. Dosim, 8(1/2), 139, 1984.
21. W. C. Las and T. G. Stobe : Radiation Protection Dosimetry, Vol. 8. 45, 1984.
22. V. V. Ratnam : Nucl. Tracks, Vol. 10, 33, 1985.
23. L. Lembo : Self optical Attenuation coefficient of TL Glow in BeO Detectors, Radiation Protection Dosimetry Vol. 34, No.1/4: 43~46, 1990.
24. 中島敏行 : 熱ルミネッセンス線量計, 放射線科學, Vol. 20, No. 1, 2~9, 1977.
25. 山本千秋 : 熱螢光線量計(Mg₂SiO₄ : Tb, Mg₂B₄O₇ : Tb)의 특성과臨床的 應用, 臨床 放射線, Vol. 21, 819~824, 1976.
26. 都是弘 : LiF(Mg, Cu, P) 螢光體의 TLD 및 特性에 관한 研究, 慶北大學校 理學博士學位論文, 1~90, 1988.
27. 姜 英호, 라 병욱 : NaCl · Ba 형광체의 열발광특성, New Physics, Vol. 28, No.2, April 265~271, 1988.
28. 도시홍, 손용기 : LiF(Mg, Cu, P) 단결정의 성장 및 열형광특성, New Physics, Vol. 29, No.2, April, 177~185, 1989.
29. 허 준, 김정민 : 열형광선량계의 기본특성에 관한 실험, Image Research Vol. 1, No.2, 22~29, 1993.
30. 盧景錫 : CaSO₄; (Zr, Pd)熱螢光體의 製作과 特性. 馬山專門大學 論文集. 第15輯, 79, 1992.
31. 盧景錫 : 열형광선량계를 이용한 X-선의 선량측정에 관한 연구, 馬山專門大學 靑剛 李洞揆博士 古稀紀念 論文集, 907~923, 1994.