

## 불순물을 첨가한 $MgB_4O_7$ 열형광체의 물리적 특성에 관한 연구

김영국 · 손인호 · 채진식 · 이수대 · 설정식 · 노경석\* · 송재홍\* · 이상윤\*\* · 도시홍\*\*\*

경남대학교 물리학과  
\*마산전문대학 방사선과  
\*\*경북대학교 물리학과  
\*\*\*부경대학교 물리학과

### A Study on the Physical Properties of Impurity Doped $MgB_4O_7$ Phosphors

Young-kook kim, In-Ho Sohn, Kum-Sik Chae, Su-Dae Lee, Chung-Sik Sul,  
Kyoung-suk Noh\*, Jae-Heung Song\*, Sang-Yun Lee\*\* and Sih-Hong Doh\*\*\*

Kyungnam University, Physics

\*Masan College Radiology

\*\*Kyungpook National University, Physics

\*\*\*Pukyong National University, Physics

(1997년 11월 5일 받음, 1997년 12월 19일 최종수정본 받음)

**초 록**  $MgB_4O_7$  열형광체의 활성체는 란타네 금속인 Tb, Tm, Dy, La, Ho 및 Nd를 첨가하여 580°C의 Ar분위기에서 2시간 동안 소결하여 제작하였다. 활성화에너지와 glow곡선의 주 Peak의 세기는 peak shape법과 초기상승법의 두방법에 의해 결정했으며, 최적활성화에너지는  $0.76 \pm 0.02\text{eV}$  (Tb첨가시),  $0.94 \pm 0.03\text{eV}$  (Tm첨가시) 및  $0.72 \pm 0.02\text{eV}$  (Dy첨가시) 였다. 이들 열형광체들은 저 에너지 X-선에 대해 매우 높은 감도를 나타냈으므로 방사선 센서 소자로 개발하기 위한 기초자료가 될 것으로 생각된다.

**Abstract**  $MgB_4O_7$ : Tb, Tm, Dy, La, Ho and Nd phosphors have been prepared by sintering around 580°C for 2 hours followed by flowing Ar gas. Activation energy and kinetic order of main peak of glow curve were studied by two methods peak shape method and initial rise method. By these methods, the estimated activation energies were  $0.76 \pm 0.02\text{eV}$  (Tb doped),  $0.94 \pm 0.03\text{eV}$  (Tm doped),  $0.72 \pm 0.02\text{eV}$  (Dy doped), respectively. The TL phosphors prepared in this work may be utilized to radiation sensor elements because of their high sensitivity to low energy X-ray.

## 1. 서 론

저에너지 방사선 선량측정의 문제점으로는 방사선의 에너지와 선량이 대단히 낮기 때문에 선량을 측정할 때 측정기의 감도가 높은 것이 필요하다<sup>1)</sup>. 뿐만 아니라 방사선은 에너지 범위가 넓고 에너지 스펙트럼의 분포가 시설주변의 위치에 따라 복잡하다는 점에서 선량측정은 큰 문제점을 가져왔다. 그리고 진단용 X선인 의료분야에서 저에너지 X선의 선량측정에는 연속스펙트럼이기 때문에 측정기의 에너지 의존성을 보정하는 것이 어렵고 산란선에 의한 피폭을 보정하기가 어려워 저에너지 방사선 측정의 어려움이 상존해 있었다. 그리고 방사선 작업종사자의 증가에 따라 종래의 필름뱃지를 이용한 개인피폭 관리방법으로는 문제점이 있어 저에너지 방사선 측정에서는 열형광선량계에 의한 방법이 제기되었다<sup>2)</sup>.

그러나 TLD의 열형광 감도를 향상시키는 방법으로 불순물 종류 및 농도변화, 열처리 방법개선, 열형광 관독장치 효율 개선 방법등이 있으며, 그 중 불순물을 첨가하는 방법은 불순물의 종류에 따라 glow curve의 모양, dosimeter peak의 온도 및 감도와 fading특성이 변화하므로, TLD특

성이 향상된 새로운 TLD를 개발하기 위해서는 가장 효과적인 방법으로 알려져 있다<sup>3~6)</sup>.

$MgB_4O_7$ 는 1977년 J. Paun 등이 처음으로 불순물 Mn, Zn, Pb 그리고 Ag 등을 넣어 방사선감도와 선량의존성을 연구함으로써 열형광 선량계물질로서 소개되었다<sup>7)</sup>. A.R. Lakshmanan 등은 불순물 Dy를 넣어 방사선 감도, 선량의존성, fading 등의 열형광 선량계 특성을 집중적으로 연구하였다. 그 후 M. Prokic은 Dy 및 Tm을 활성체로 첨가하여  $MgB_4O_7$ 의 TLD특성을 향상시켰다는 보고가 있다<sup>8~10)</sup>.

본 연구에서는 실효원자번호가 조직등가물질과 비슷한  $MgB_4O_7$  열형광체를 지금까지 국내에서 제작되지 않은 불순물 Tb, Tm, Dy, La, Ho 그리고 Nd를 첨가하여 제작하였으며 그 불순물의 농도와 소성조건을 변화시켜 최적활성화 상태를 실험적으로 구하였다<sup>11~12)</sup>.

그리고 열형광강도가 가장 우수한 glow곡선을 얻어 활성화 에너지, 주파수 인자, 발광차수등을 구하여 각 형광체의 물리적 성질을 조사하여 방사선의 선량 개인피폭선량계 및 환경방사능 측정등에 이용될 수 있는 기초자료를 조사하였다.

## 2. 실험

### 1. 시료제작

MgB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 열형광선량계의 제작시 첨가하는 활성체의 농도 및 소성조건은 선량계의 물리적 특성 및 열형광 감도를 크게 변화시키므로 열형광체의 최적 활성화 조건을 조사하였다. 그림 1은 MgB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, Tb, Tm, Dy, La, Ho 그리고 Nd 열형광체의 제작 과정을 나타내었다.

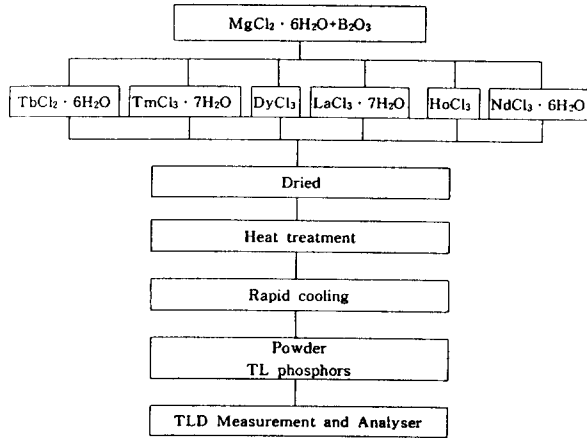


Fig. 1. The brock diagram of the fabrication and measurement of the TLD.

열형광체의 최적 열형광강도를 알아보기 위해 MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O와 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 모체로하고 활성체로서 각각 TbCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O, TmCl<sub>3</sub> · 7H<sub>2</sub>O, DyCl<sub>3</sub>, LaCl<sub>3</sub> · 7H<sub>2</sub>O, HoCl<sub>3</sub>, NdCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O Lanthan계 금속 불순물을 사용하여 무게비로 측정하여 묶은 질산 용액에 용해하여 이 혼합물을 150℃의 건조기에서 25시간 건조시킨 후 세라믹 boat에 담아 이동전기로 아르곤 분위기중의 300℃에서 2시간 동안 sintering한 후 냉각시켜 mixing하였다. 다시 소성온도를 아르곤 분위기에서 550℃로 2시간 동안 sintering하여 열형광체를 제작하였다. 이 때 불순물 Tb, Tm, Dy, La, Ho 그리고 Nd의 농도가 각각 1~5wt.%일 때의 열형광체를 제작하여 최적 활성화 조건을 조사하였다.

### 2. X선 조사

제작한 MgB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 열형광체의 X선에 대한 선량의존성을 조사하기 위하여 진단용 X선 장치를 사용하였다.

이때 X선 장치에 의해 발생하는 X선의 선량은 관전압의 작은 변동에 의해서도 그 변화 폭이 심하므로 충분히 예열된 상태에서 전리조로 재현성을 확인하여 실험을 수행하였다. 이때 될 수 있는 한 전리조 선량계와 열형광 소자간을 동일한 위치에서 실험하여 X선 장치의 재현성에 의한 오차를 제거하도록 하였다.

### 3. 측정장치도

그림 2은 본 실험에서 MgSiO<sub>4</sub> : Tb, Tm, Dy, La, Ho 그리고 Nd 열형광체의 glow curve를 측정하기 위해 사용한 열형광 장치의 개요도이다. 시료를 열진대에 놓고 가열하였을 때 방출되는 열형광을 광증배관으로 검출하였고, 광

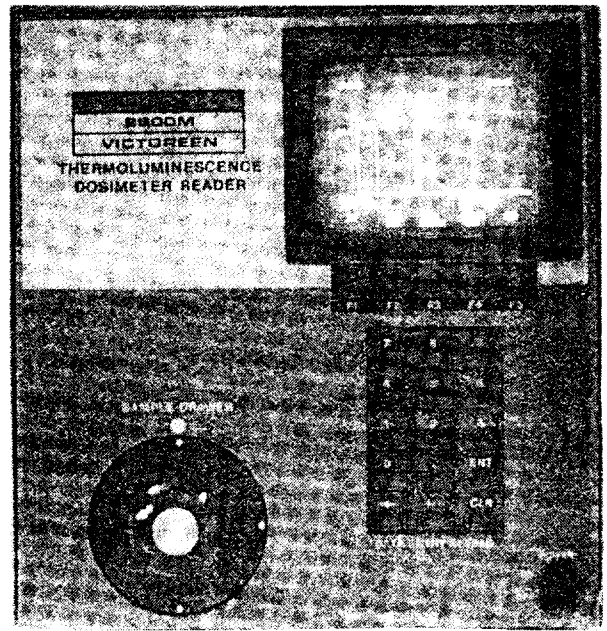


Fig. 2. The photograph of the thermoluminescence dosimeter reader.

전자증배관으로 부터의 열형광신호는 증폭기에서 증폭되어 컴퓨터에 저장되며 열형광 강도는 프린터로 출력되어진다.

## 3. 결론 및 고찰

### 1. 활성화 조건 및 활성화 에너지

그림 3은 MgB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 열형광체에 활성체로 란탄계금속 Tb, Tm, Dy, La, Ho 그리고 Nd를 첨가하였을 때 glow곡선의 사진으로써 Tb가 2wt.%일 때 가장 높은 열형광강도를 나타내었다.

그림 4에서는 열형광체 제작에 소결 온도의 변화에 대한 주 peak 열형광강도의 세기를 나타내었다. 열처리 과정은 580℃ 부근에서 최대 강도를 나타내었고 700℃ 부근에서 시료가 녹아 유리질로 되어 열형광강도는 급격히 저하되었다.

그림 5은 활성체인 Tb의 농도를 1~4wt.%까지 첨가하여 측정된 glow곡선 peak의 크기로써 2wt.%일 때 최대의 peak를 나타내고 있다. 4wt.%부터는 유리질화되어 비방사선 전이를 일으키는 것으로 사료된다.

그림 6은 MgB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 열형광체에 Tb를 활성체로 2wt.% 첨가하여 제작한 열형광체를 15~25℃/sec로 가열하였을 때의 최대 glow곡선이 이동하는 것을 나타내고 있으며 최대 열형광 peak는 150℃에서 었다.

그림 7은 MgB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>에 6종류의 란탄계금속을 활성체로 각각 첨가하여 만든 열형광체에 X선을 조사한 후 20~400℃의 범위내에서 가열하여 측정된 glow곡선이다. MgB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>에 활성체인 Tb를 첨가하였을 경우 강도가 가장 높았다. MgB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 열형광체의 glow곡선의 형태는 단일 형태의 peak로만 구성되어 있어 열형광선량계로의 응용에 유리하다고 할 수 있다.

### 2. 포획 매개변수

저에너지 X선을 조사한 MgB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 열형광체에 란탄계금속

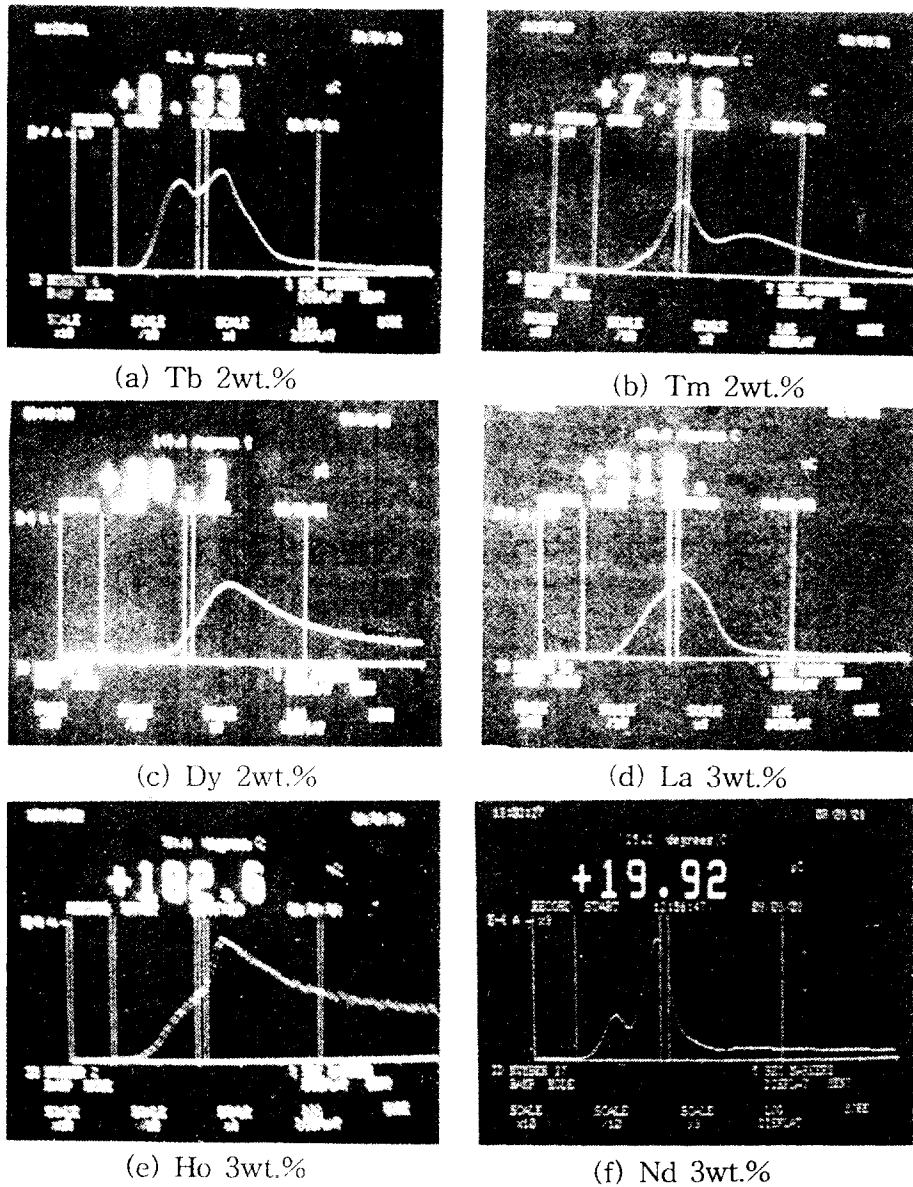


Fig. 3. The photographs of the glow curve of MgB<sub>2</sub>O<sub>7</sub> according to phosphor concentrations.

Tb, Tm, Dy, La, Ho 및 Nd를 첨가하여 제작된 열형광체를 10~25°C/sec의 가온율로 측정된 glow곡선은 25~400°C의 범위내에서 peak가 형성되었다. 160°C 부근에서 주 peak가 형성되었으며, 열형광감도는 대체로 낮고 영역에서의 peak는 열형광측정시 흑체복사에 의한 잡음이 없고 열적 안정성이 높아 감쇠율이 적으므로 선량측정에 유리하다.

표 1은 가온율 10°C/sec로 가열하면서 측정된 glow곡선을 분석하여 구한 열형광체의 포획 매개변수이다. peak shape법에 의하여 활성화에너지를 구하기 위해 측정된 주 peak의 매개변수는 표 1과 같으며 T<sub>k</sub>는 peak 온도, ω는 peak의 반치폭, δ는 T<sub>k</sub>에서 반치폭의 고온측 온도까지의 폭이며, τ=ω-δ이고 μ<sub>k</sub>=δ/ω이다. 일반적인 열발광차수에 대한 활성화에너지 E는 다음과 같다.

$$E = [2.52 + 10.2(\mu_k - 0.42)] \quad (1)$$

단 k는 볼츠만상수이다. 표 1의 매개변수를 (1)식에 대입하여 얻은 활성화에너지는 E=(1.30±0.02)eV였다.

한편 peak shape법에서 기하학적 인자 μ<sub>k</sub>는 발광과정의 차수 m과 직접적으로 관련되어 있으며 μ<sub>k</sub>=0.42일때는 1차, μ<sub>k</sub>=0.52이상일 때는 2차에 의한 발광과정으로 알려져 있다. peak shape법으로 구한 활성화에너지를 일반차수의 발광과정을 설명하는 glow curve의 이론식에 대입하여 계산한 발광과정의 차수 m과 기하학적 인자 μ<sub>k</sub>사이의 관계는

$$m = \exp(-2.692 + 7.064\mu_k) \quad (2)$$

로 fitting되었다. 표1의 μ<sub>k</sub>값을 (2)식에 대입한 결과 peak shape법에 의한 발광과정의 차수는 m=0.56에서 1.33이었다.

### 3. 열형광체의 활성화에너지

그림 8은 MgB<sub>2</sub>O<sub>7</sub>계 열형광체에 활성체 Tb의 농도에 따

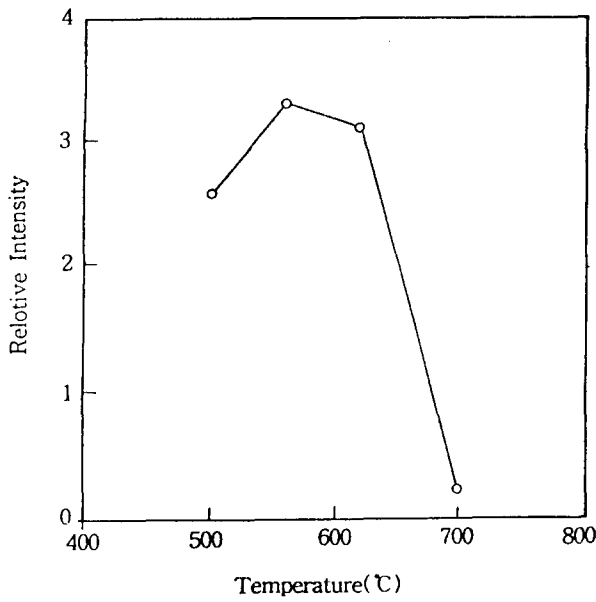


Fig. 4. Relative TL intensity of the main peak as a function of annealing temperatures.

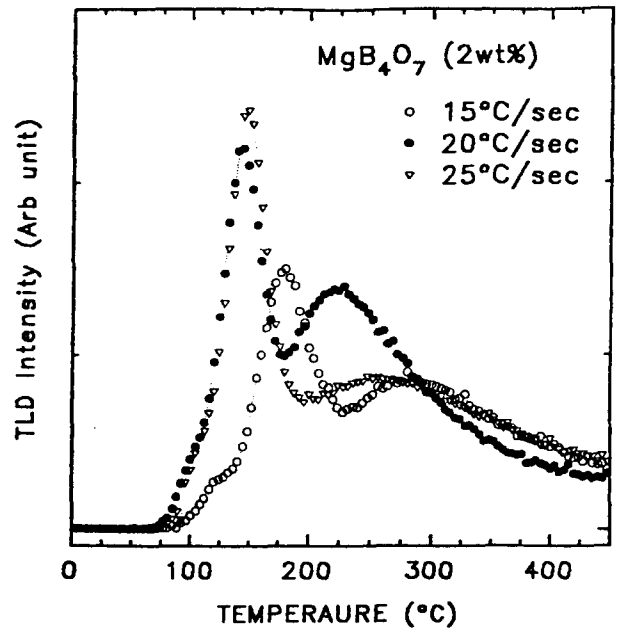


Fig. 6. The glow curves of the MgB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> : Tb various of heating rates.

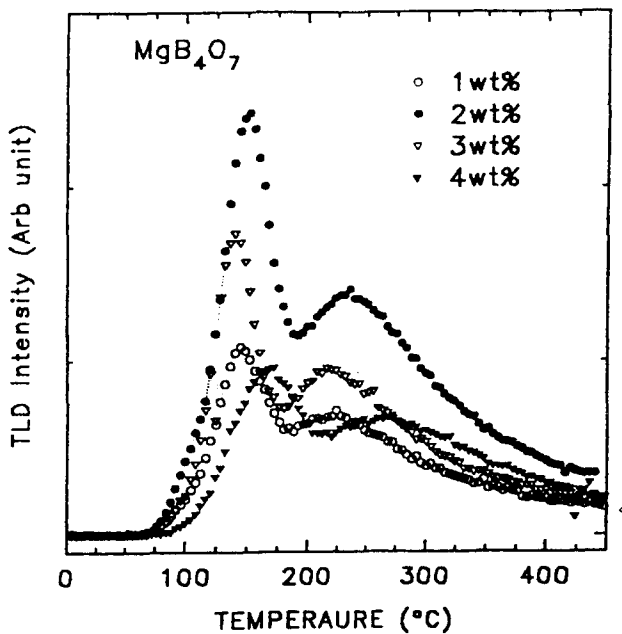


Fig. 5. The thermoluminescence glow curve of the MgB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> : Tb according to Tb concentration.

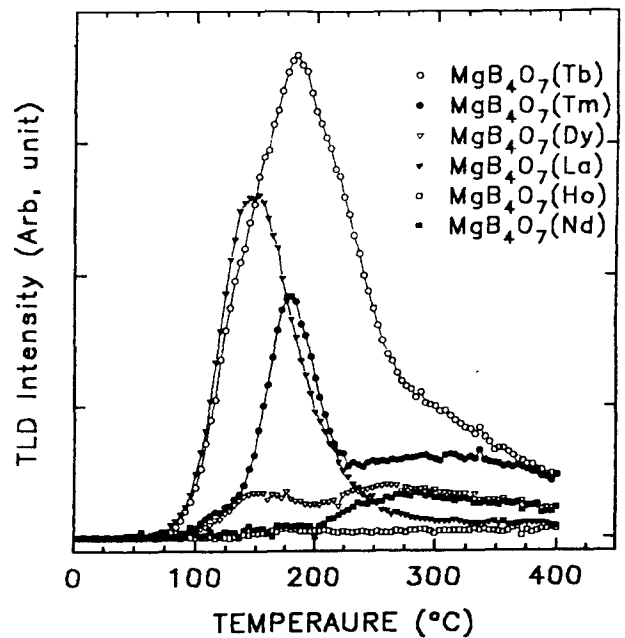


Fig. 7. The glow curve of the various activation vs temperatures.

른 열형광체의 glow곡선의 초기 상승부분에서 열발광강도  $\ln I(T)$ 에 대한  $10^3/T$ 의 비를 나타낸 그래프로 이것은 최소 자승법으로 fitting할 경우 그 기울기가 활성화 에너지가 된다. 활성화제로 Tb가 1wt.%, 2wt.%, 3wt.%, 4wt.%일 때 3.02eV, 3.51eV, 2.91eV, 2.78eV였다.

4. 열형광스펙트럼

그림 9는 MgB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> : Tb 열형광체에 대한 열형광 스펙트럼이다. 스펙트럼의 주 peak는 4800 Å으로 이미 발표된 측정 결과와 거의 일치하였다. 이러한 발광스펙트럼은 활성화체 Tb의 <sup>5</sup>D<sub>3</sub> → <sup>7</sup>F<sub>m</sub> 및 <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>n</sub>의 에너지 준위사이의 천이

에 대응한 것이다.

이상의 결과로 볼 때 발광스펙트럼은 불활성체 농도보다는 활성화체의 종류에 의존하며 광전자 증배관의 2차 전자 방출의 효율에 영향을 미쳐 광전자 증배관의 특성에 맞게 선택할 필요가 있다.

5. 선량의존성

그림 10은 MgB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> : Tb 열형광체에 X선을 조사한 후 가운을 10°C/sec로 측정된 후 주 peak 열형광강도를 나타내었다. 조사한 X선의 선량 증가에 대해 glow곡선 모양과 peak온도는 변하지 않았으며 열형광강도는 10<sup>-4</sup>~1Gy영

Table 1. The peak shape parameters of glow curve in MgB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> phosphors.

activator	paramaters	Peak temp T <sub>k</sub> (K)	Low temp half-width τ	High temp half-width δ	Full half-width ω	Geometric factor μ <sub>g</sub>	E(eV)	m
Tb		413	33	31	64	0.48	0.76	0.99
Tm		400	23	31	54	0.57	0.94	1.33
Dy		421	37	82	119	0.69	0.72	0.78
La		382	15	50	65	0.77	1.20	1.01
Ho		454	16	55	71	0.77	1.55	1.01
Nd		440	30	52	82	0.63	1.00	0.56

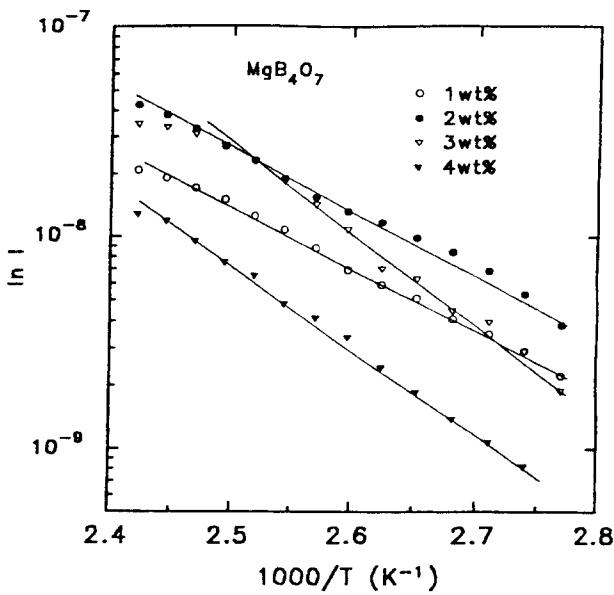


Fig. 8. Initial rise part of the TL glow curve of MgB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> : Tb according to Tb concentration.

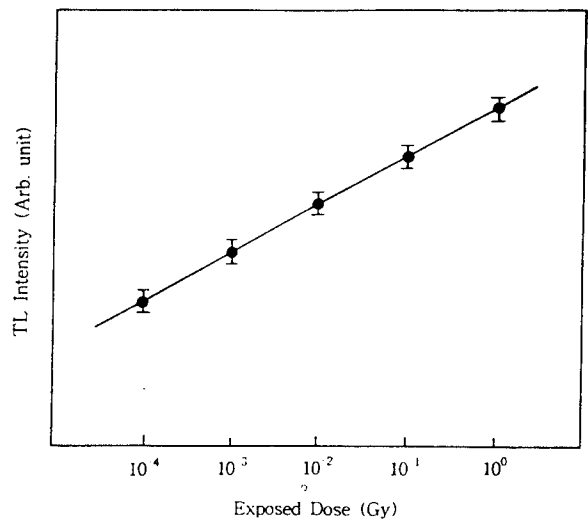


Fig. 10. The linearity of MgB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> : Tb thermoluminescence phosphor for X-ray exposure.

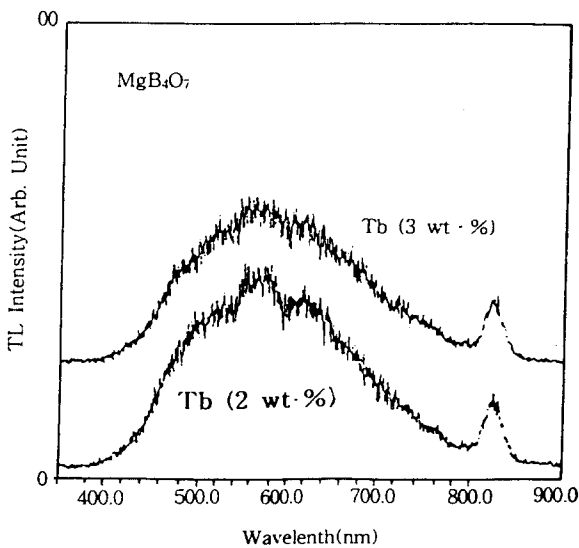


Fig. 9. The thermoluminescence emission spectrum of MgB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> phosphors.

역에서 우수한 직선성을 보였다.

MgB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> : Tb 열형광체의 경우 0.1Gy의 저선량이 측정 한계였으며 이 영역에서 sub-linearity를 나타내었다. 이 결과로 볼 때 MgB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> : Tb 열형광체는 X선, γ선 및 전자선의 선량측정에 용이할 것으로 생각된다.

### 3. 결 론

이상과 같이 MgB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 열형광체의 제작에 따른 물성의 변화를 관측한 결과는 다음과 같다.

1) MgB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 열형광체에 불순물 Tb, Tm, Dy, La, Ho 그리고 Nd의 농도가 각각 2wt.%~3wt.%일 때 최대형광 강도를 나타내었으며, 그 최적 소성조건은 550℃ Ar분위기에서 4시간이었다

2) MgB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 열형광체의 주peak는 124~197℃에서 나타났다.

3) MgB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 열형광체에 Tb를 첨가하였을 때가 감도가 가장 높았으며 Nd를 첨가하였을 때 가장 낮았다.

4) MgB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 열형광체를 peak shape 법을 이용하여 구한 활성화 에너지는 0.72~1.55eV였으며 발광차수는 모두

2차 발광이었다.

이상의 결과로 볼 때 제작한  $MgB_4O_7$  열형광체는 선량계로써 특성이 대체로 양호하며 새로운 TLD의 개발, 개인 피폭선량 측정 및 환경 방사능 측정등의 응용 분야에 사용할 수 있을 수 있을 것으로 생각된다.

5) 열형광체의 광스펙트럼은 420~840nm 영역이었고 580nm에서 최대값을 나타내었다.

#### 감사의 글

이 연구는 1996년도 경남대학교 학술연구 조성비 및 BSRI-97-2404, 1997년도 교육부 기초과학 육성연구비 지원에 의한 것이며, 특히 연구비를 지원해 주신 경남대학교에 심심한 감사를 드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. 도시홍, "LiF(Mg, Cu, P) 형광체의 TLD 및 특성에 관한 연구", 경북대학교 이학 박사 학위 논문, pp. 1~90 (1988).
2. 노경석, "열형광체의 제작과 저에너지 X선의 선량측정에 관한 연구", 경남대학교, 이학박사학위 논문, pp. 92~109 (1997).
3. J.T. Randall and M.H.F. Wilkins Phosphorence and Electron Traps : Roy. Soc., **A184**, 366 (1945).
4. T. Yamashita, N. Nada, H. Omishi, and S. Kitamura, Process 2nd Int. Confion Luminescence Dosimetry, **4** (1968).
5. A.S. Pradhan, "Thermoluminescence Dosimetry and its Applications", Raditation Protection Dosimetrey, Vol. **1**, No. 3, pp.153~167 (1981).
6. Hall, R.M. and Wright, C. N., "A Camparision of Lithum Fluoride and Film for Personel Dosimetry", Health Phys. Pergamon Press Vol. **14**, 37~40 (1968).
7. J. Paun, A. Iozsa and S. Jipa, Radichem. Radioanal. Letter, **28**, 411 (1977).
8. A.R. Lakshmanan, B. Chandra, A.S. Pradhan and R. C. Bhatt, Radiochem. Radioanal. Letters, **37**, 377 (1979).
9. M. Prokic, Nucl. Instrum. Meth. **175**, 83 (1980).
10. M. Prokic, Health Phys. **42**, 849 (1982).
11. 中島敏行, 熱ルミネツセンス線量計. 放射線科學, Vol. **20**, No.1, pp.2~9 (1977).
12. 山本千秋, 臨床防射線. Vol.**21**, pp.819~824 (1976).
13. R. Chen and Y. Kirsh. "Analysis of Thermally Stimulated Processes". Pergamon Press. Oxford (1981).
14. R. Chen, J. Electrochem. Soc., **116**, 1254 (1969).
15. R. Chen and S.A.A. Winer, J. Appl. Phys. **41**, 5227 (1970).
16. A. Halperin and A.A. Braner, A. Ben-zvi and N. Kristianpoller, Phys. Rev. **117**, 416 (1960).