

## Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 열형광체의 제작 및 특성에 관한 연구

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

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

### A Study on the Characteristics and Fabrication of Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> Phosphors

Young-Kook Kim, In-Ho Sohn, Kun-Sik Chae, Su-Dae Lee, Chung-Sik Sul,  
Kyung-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** Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 열형광체에 란타넘 금속 Tb, Tm, La, Ho, Dy 및 Nd를 활성체로 첨가하여 열형광체를 제작했으며, Peak shape 방법으로 활성화에너지를 계산한 결과 0.53~1.77eV였으며, 발광과정의 차수는 전부 2차였다. 저 에너지 X-선에 대해 매우 높은 감도를 나타내었으므로 방사선 센서 소자로 개발하기 위한 기초 자료가 될 것이다.

**Abstract** The Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>: Tb, Tm, La, Ho, Dy and Nd thermoluminescent phosphors have been prepared by sintering Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> after doping the lanthanum elements Tb, Tm, La, Ho, Dy and Nd. By the peak shape method, the estimated activation energies were 0.53~1.77eV, and the thermoluminescence process in Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>: Tb, Tm, La, Ho, Dy and Nd TLDs are found to the 2nd order by the peak shape method. 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

원자력 에너지와 방사성동위원소의 이용이 날로 증가함에 따라 작업종사자에 대한 방사선의 인체조직, 장기의 선량당량을 조사선량에서 환산해서 실효선량당량을 평가하고 있어 방사선 검출과 선량의 평가 방법 연구의 필요성이 증대되고 있다. 따라서 인체조직에서 장기의 선량당량, 실효선량당량, 개인피폭선량의 값을 구하기 위한 환산계수를 작업종사자에 대한 방사선의 입사방향, 에너지의 강도, 스펙트럼의 분포에 관한 정보가 필요하다. 에너지스펙트럼의 분포에 의존하지 않고 인체조직의 선량당량 혹은 흡수선량을 측정할 수 있는 측정기나 측정방법의 개발이 절실히 요구되고 있다. 지금까지 많이 사용되어온 film badge에서 점차적으로 개인피폭선량측정 및 환경방사능 측정에 있어서 저 에너지 방사선을 경제적과 신뢰성이 높은 열형광선량계로 대체되어 가고 있는 추세에 있다<sup>1,2)</sup>.

열형광현상은 방사선의 선량측정뿐만 아니라 지질학, 고고학의 연대측정에서의 연구와 물성물리학의 발광기구, 격자 결함의 연구가 이루어져 왔다.

열형광선량계는 이온화 방사선에 대한 감도와 안전성이 높고 적절한 열처리 과정을 통하여 재사용이 가능하므로 방사선

선량, 개인피폭선량 및 환경방사능 측정 등의 연구에 널리 이용되고 있어 CaSO<sub>4</sub><sup>3)</sup>, BaSO<sub>4</sub>, LiF<sup>4)</sup>, Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub><sup>5)</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>6)</sup>, CaF<sub>2</sub>, Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub><sup>7)</sup> 등의 열형광 물질을 많이 연구하였다.

특히 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>(Tb)는 1971년에 T. Nakazima<sup>8)</sup> 등에 의한 연구에 의해 저온부에서 부 peak가 작아 초기퇴화가 적고 비교적 단순한 glow곡선의 형상으로 TLD물질로는 우수한 것으로 알려졌다<sup>9~11)</sup>.

본 연구에서는 지금까지 국내에서 제작되지 않은 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 열형광체에 첨가한 불순물의 농도를 1~5wt.%까지 Tb, Tm, Dy, La, Ho, Nd의 양을 변화시켜 최적의 열처리 온도로 활성화 조건을 구하여 열형광강도가 큰 glow곡선을 얻어 활성화에너지, 주파수 인자 및 열형광차수등의 포획매개 변수를 결정하였다. 각종 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>계 형광체의 물리적 성질을 조사하여 방사선의 선량, 개인피폭선량계 및 환경방사능 측정 등에 이용될 수 있는 기초 자료를 연구하기 위해 선량의존성, 상대적 형광강도, 가온율특성 등을 조사하였다. 그리고 개발한 형광체를 이용하여 진단방사선 영역과 치료방사선 영역에서 방사선의 선량 측정에 이용할 수 있는 보정인자 산정에 관한 기초자료를 조사하고 입상에 응용할 자료로 형광체의 특성에 대하여 연구하였다.

## 2. 실험

### 1. 열형광체의 제작

열형광선량계의 제작시 첨가하는 활성체의 농도 및 소성 조건은 선량계의 물리적 특성 및 열형광감도를 크게 변화시키므로 열형광체의 최적 활성화 조건을 조사하였다. 그림 1은 열형광체의 제작과정을 나타내었다.

열형광체의 최적 열형광강도를 알아보기 위해  $\text{SiO}_2$ 와  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  그리고  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 모체로 하고 활성체로서 각각  $\text{TbCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{TmCl}_3$ ,  $\text{DyCl}_3$ ,  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HoCl}_3$ ,  $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 Lanthan계인 금속 활성체를 무게비(wt.%)로 정량하여 10% 묽은 황산 또는 묽은 질산 용액에 용해하였다. 이 혼합된 용액을 150°C 건조기에서 20시간 이상 건조시킨 후 세라믹 boat에 담아 전기로에서  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ : Tb, Tm, Dy, La, Ho 그리고 Nd 열형광체는 Ar분위기 내에 700°C로 2시간동안 소성한 후 냉각시켜 mixing하고 다시 Ar분위기 내에서 소성온도 1250°C로 4시간 동안 소성하여 열형광체를 제작하였다.

### 2. 측정장치

그림 2은 본 실험에서  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ (Tb, Tm, Dy, La, Ho, Nd) 열형광체의 glow curve를 측정하기 위해 사용한 열형광장치의 개요도이다. 시료를 정량한 후 planchet에 담아 10°C/sec의 가열율로 가열할 때 방출되는 열형광은 광전자 증배관(PM tube)으로 검출하였고 광전자증배관으로부터 Tc신호는 증폭기에서 증폭되어 컴퓨터에 저장되며 가열온도는 열전대를 통하여 컴퓨터에 저장된 glow curve가 프린트로 출력되어진다.

### 3. X선 조사

제작한  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  열형광체가 X선에 대한 선량의존성을

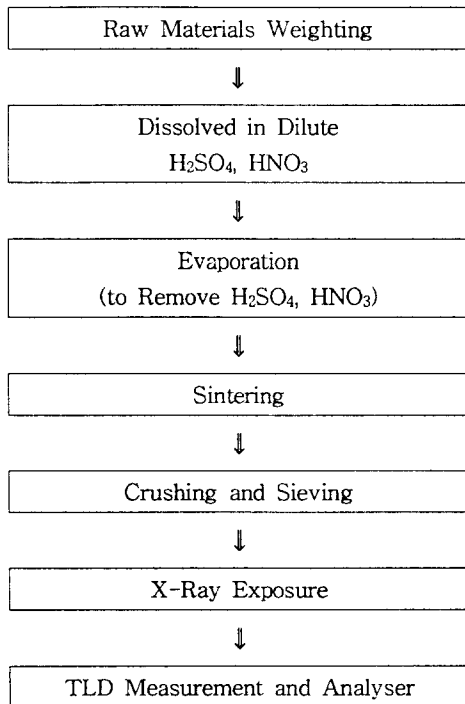


Fig. 1. The block diagram of the fabrication and measurement of the TLD.

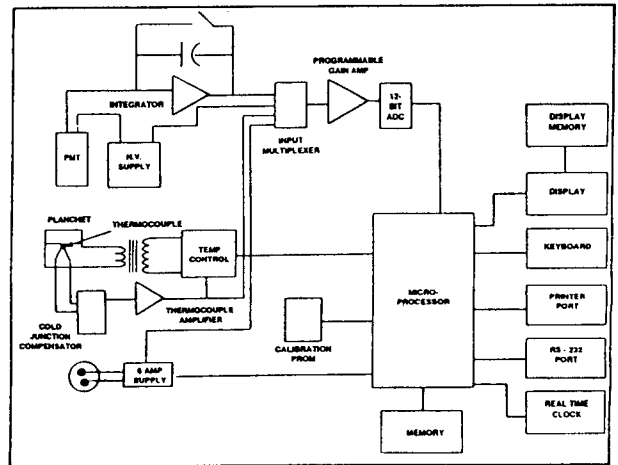


Fig. 2. A set up used to read a TLD.

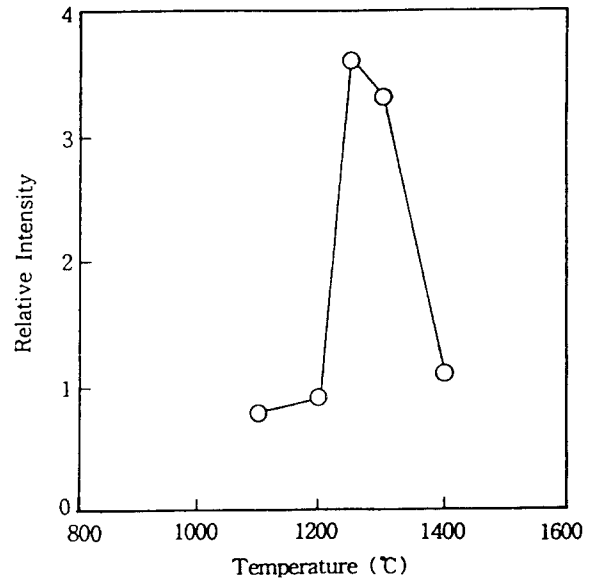


Fig. 3. Relative TL intensity of main peak as a function of annealing temperature for  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ .

조사하기 위하여 진단용 X선장치를 사용하였다.

이때 X선 장치에 의해 발생하는 X선의 선량은 관전압의 미약한 변동에 의해서도 변화가 심하므로 충분히 예열된 상태에서 전리조로 재현성을 확인하여 실험을 수행하였다. 이때 될 수 있는한 전리조 선량계와 열형광소자간을 동일한 위치에서 실험하여 X선 장치의 재현성에 의한 오차를 제거하도록 하였다. 아울러 각종 filter를 사용하여 X-선의 유효에너지를 증가시켰으며 각 실험조건에서 X선의 유효에너지를 측정하기 위해서는 흡수체의 두께를 변화시키면서 조사선량을 측정 후 그 결과를 최소 자승법에 의해 직선으로 fitting하여 그 기울기로부터 반가중을 계산하고 반가중으로부터 유효에너지를 결정한다.

## 3. 결과 및 고찰

### 1. 최적 활성화 조건

$\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  모체에 활성체 Tb, Tm, Dy, La, Ho, Nd를 활

Table 1. The temperature of glow peak according to activation for the various Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> TL phosphors.

Activation Concentration (wt.%)	peak I Tempe(°C)	peak II Tempe(°C)	peak III Tempe(°C)	Max peak	Max peak Activation Concentration	Relative TL intensity
Tb	1	109	162	•	II	3wt.% 1
	2	109	159	•	II	
	3	112	165	•	II	
	4	115	162	•	II	
	5	110	160	•	II	
Tm	1	130		•	I	2wt.% 4
	2	136		•	I	
	3	137		•	I	
	4	130	226	•	I	
	5	146	354	•	I	
Dy	1	89	137	173	II	5wt.% 3
	2	82	126	163	II	
	3	78	128	158	II	
	4	88	132	170	II	
	5	78	120	159	II	
La	1	93	200	•	I	5wt.% 2
	2	99	144	•	J	
	3	93	137	•	I	
	4	93	141	•	I	
	5	103	146	•	I	
Ho	1.5	103	204	•	II	3wt.% 5
	2	106	234	•	II	
	2.5	106	231	•	II	
	3	99	210	•	II	
	4	101	207	•	II	
Nd	1.5	107	214	•	II	2wt.% 6
	2	106	220	•	II	
	2.5	106	217	•	II	
	3	106	217	•	II	
	4	103	215	•	II	

성화하기 위해 시료를 Ar분위기에서 4시간동안 소성하였으며, 열형광체의 glow peak를 측정하여 최적 소성온도를 선정하였다. 그림 3은 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>모체에 Tb를 활성화한 열형광체의 온도에 따른 주 peak의 상대적 강도로써, 활성화 종류에 관계없이 동일 모체에 대해서는 거의 비슷한 결과를 갖는다. Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>열형광체의 경우 1250°C에서 열형광강도가 최대였으며 대략 1200°C이하 1400°C이상의 온도에서는 열형광강도가 급격히 감소되었다.

최적 활성화 농도를 알아보기 위해 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>모체에 활성

체인 Tb, Tm, Dy, La, Ho 그리고 Nd를 1~5wt.%로 변화시켜서 1250°C로 소성하여 만든 열형광체의 glow곡선을 분석하여 최적 활성화 농도를 선정하였다.

표 1은 활성화체의 농도를 1~5wt.%로 변화시켜서 만든 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>계 열형광체의 glow곡선의 peak온도, 최대peak 열형광 강도를 나타내었다.

그림 4는 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>열형광체의 glow곡선과 활성화체에 따른 glow곡선으로 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>(Tb)의 경우 156°C에 주 peak와 약 112°C에 부 peak가 있다. 저온부에서의 부 peak는

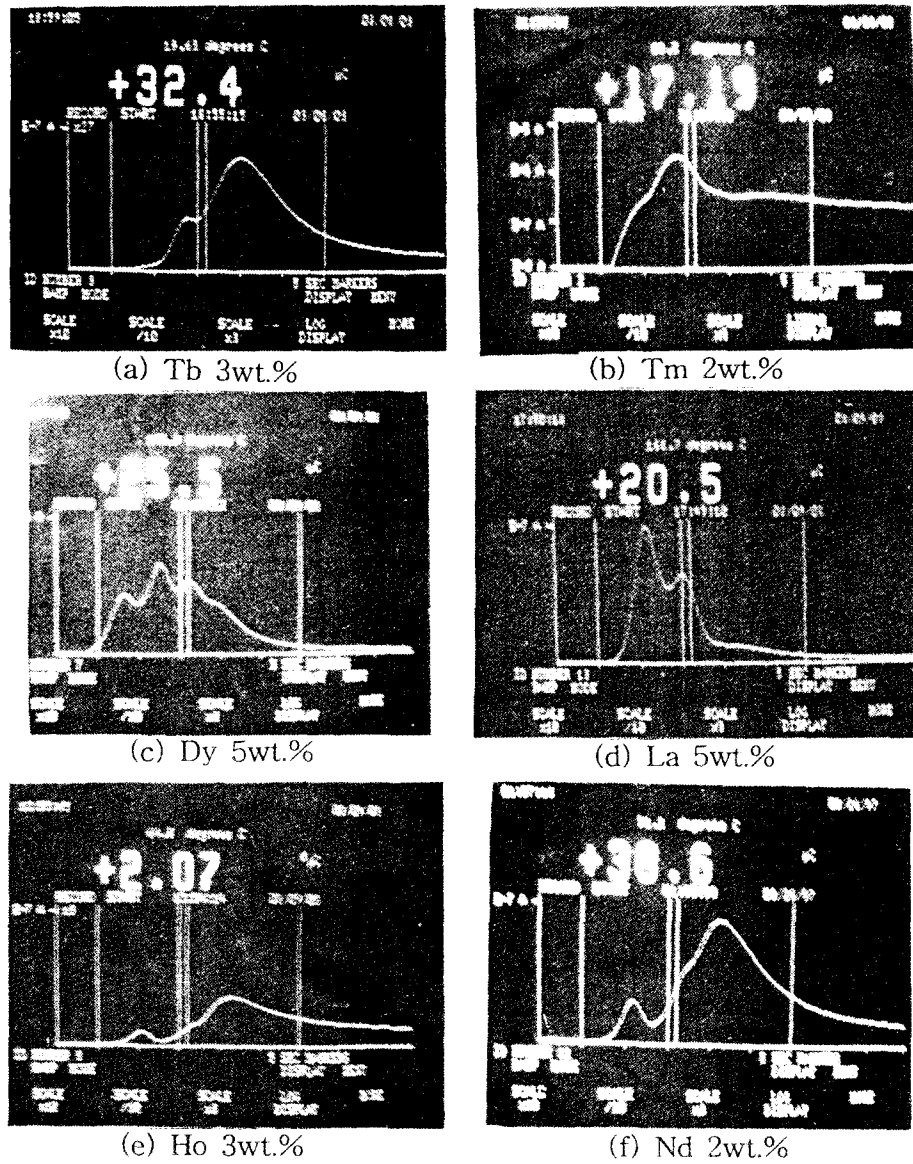


Fig. 4. The photographs of the thermoluminescence glow curve of  $Mg_2SiO_4$ , according to phosphor concentration.

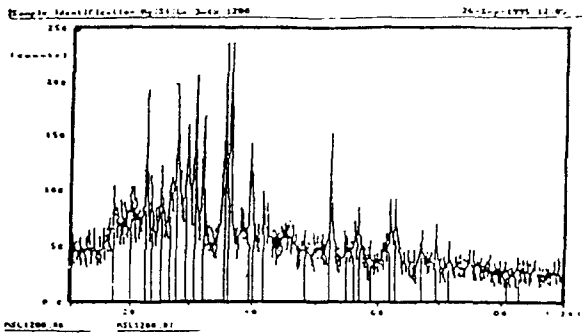


Fig. 5. The X-ray diffraction pattern of  $Mg_2SiO_4 : La(1220^\circ C)$ .

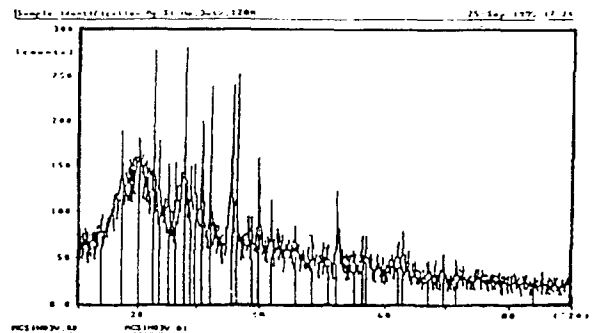


Fig. 6. The X-ray diffraction pattern of  $Mg_2SiO_4 : Ho(1220^\circ C)$ .

작고 고온부에서 주 peak가 있다는 것은 초기퇴화가 적게 나타날 것으로 판명되어 TLD소자로써 가장 적합하다고 할 수 있다.

2. 열형광체의 결정구조

그림 5는  $Mg_2SiO_4 : La$  열형광체이고 그림 6은  $Mg_2SiO_4$

: Ho 열형광체를 X선 회절기로 나타낸 결과로써 다결정으로 이루어져 있음을 알 수 있으며, 활성체에 의한 영향은 없는 것으로 생각된다.

3. 활성체 첨가의 특성

그림 7은 활성체 Tb의 농도를 1~4wt.%까지 첨가하여

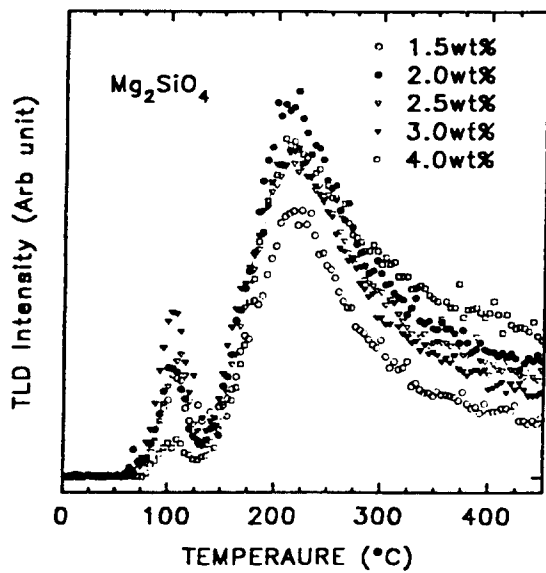


Fig. 7. The thermoluminescence glow curve of the Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> : Tb according to Tb concentration.

측정한 glow곡선의 peak크기로써 2wt.%일 때 최대의 peak를 나타내었고, 4wt.%부터는 peak가 낮아졌다. 이는 활성체가 물질내에 들어가지 않고 석출되거나 고온에서 열형광체를 제작할 때, 세라믹 보우트의 일부가 녹아 물질내에 첨가됨에 따라 많은 수의 포획이 생성되어 비방사선 전이(non-radiation transition)를 일으키기 때문으로 생각된다.

4. 가온율 특성

가온율법으로 포획매개 변수를 구할 경우 가온율이 작으면 각 peak의 온도를 정확하게 측정하기 어렵고 가온율이 크면 시료내의 온도의 기울기에 의한 오차가 발생한다. 가온율을 8°C/sec로부터 25°C/sec로 변화시켜 측정한 그림8은 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> : Tb열형광체의 가온율 변화에 따른 상대적인

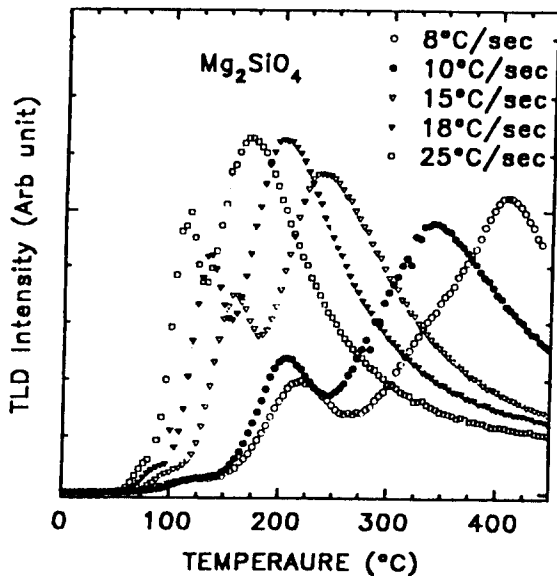


Fig. 8. The heating rate dependence of Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> : Tb glow curve peak intensity.

열형광강도를 나타낸다.

가온율이 증가함에 따라 열형광peak의 강도가 증가하였으며 peak의 온도는 저온쪽으로 이동하였다. 그리고, 가온율이 낮은 (a)와 (b)는 주 peak외에 고온 쪽으로 peak가 나타난다.

그림 9는 활성체인 Tb를 1.5wt.%로부터 4wt.%로 변화시켜 측정한 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> : Tb열형광체의 glow곡선의 초기의 형광강도를 나타낸다. peak로 trap에 포획된 전자밀도 n과 재결합 중심밀도 m의 변화가 거의 없는 glow peak의 초기상승 부분에서 열형광강도 I(T)는 발광과정의 차수에 의존하지 않고 근사적인 식은 가온율 β와 peak온도 T<sub>k</sub>는

$$\ln \frac{\beta}{kT_k^2} = -\frac{E}{kT_k} + C$$

의 관계를 가지며 C는 상수이다. 따라서 최소자승법에 의해 위의 식으로 fitting하여 그 기울기로부터 활성화에너지를 구한 결과 0.63~1.40eV와 같다<sup>12~14</sup>.

열발광 glow curve의 initial rise에서의 열발광강도 I(T)는 발광과정의 차수에 의존하지 않고 근사적으로 다음 식의 관계를 갖는다.

$$I(T) = C \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$$

단 C는 상수이다. Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>(Dy)를 100°C까지 예비 가열한 후 glow curve의 initial rise부분을 증폭하여 측정한 것이다<sup>5,6</sup>). 이것을 1/T에 대한 ln(I)의 함수로 표현한 것으로써 이것을 최소자승법으로 fitting하고 그 기울기로부터 구한 활성화에너지는 2.67~2.74eV와 같다.

5. 상대적인 열형광강도

그림 10은 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>에 활성체로 Tb, Tm, Dy, La, Ho

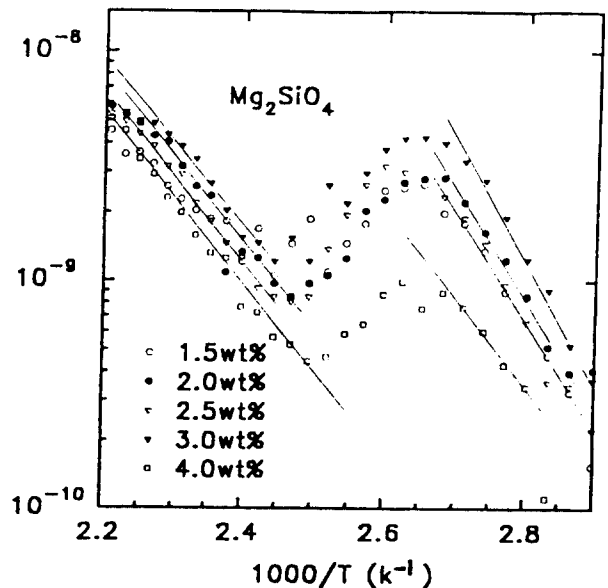


Fig. 9. The heating rate dependence of Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> : Dy glow curve peak intensity.

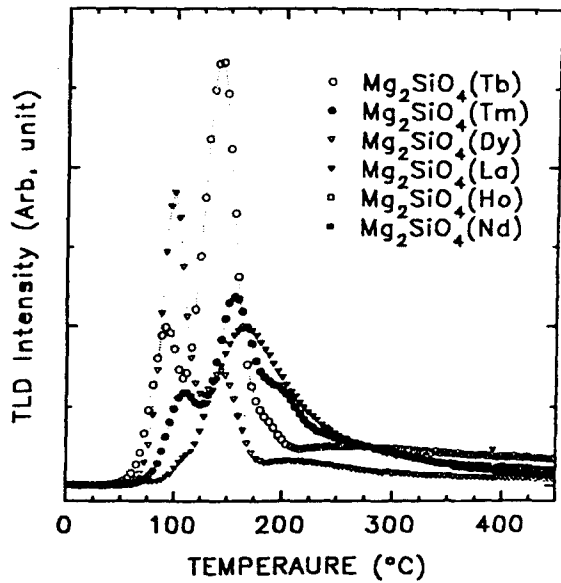


Fig. 10. The glow curve of Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> : Tb, Tm, Dy, La, Ho and Nd according to temperature.

그리고 Nd를 첨가하였을 때 가열온도에 대한 최대 열형광 강도의 세기를 상대적으로 비교한 그림으로 Tb를 첨가했을 때의 열형광강도가 가장 높았고 Nd를 첨가하였을 때 열형광 강도가 가장 낮았다.

7. 포획매개 변수

Glow곡선의 각 peak들은 금지대 내에 있는 trap들에 대한 정보를 가지고 있으며, 각 trap에 대한 포획 매개변수를 결정하기 위하여 peak shape법을 사용하였다. Peak shape법을 이용하여 열발광과정의 차수와 전자 trap의 활성화에너지를 구하기 위하여 Chen의 공식을 사용하였으며, peak의 온도  $T_g$ , 반치폭에 해당하는 저온측 온도  $T_1$ , 고온측 온도  $T_2$ ,  $\omega = T_2 - T_1$ ,  $\tau = T_g - T_1$ ,  $\delta = T_2 - T_g$  및 기하학적 인자  $\mu_k = \delta / \omega$  등은 표 2와 같다<sup>12-16)</sup>.

그리고 1차 발광과정과 2차 발광과정에 의한 열형광을 동시에 고려하여 glow곡선 peak의 열형광과정의 차수를 결정하는 것은 Halperin과 Braner의 이론이다<sup>17)</sup>. 이 이론에 의해 열형광체에 대한 peak의 대칭성을 이용하여 구한 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>계 열형광체의 대칭인자  $\mu_k$ 를 보면 발광차수는 모두 2차임을 알 수 있다. 그러나 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> : Nd의 발광차수는 1차였다.

Table 2. The peak shape parameters of the glow peak in Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> TLDs.

TLD	Temperature(k)	$T_1$	$T_g$	$T_2$	$\omega$	$\tau$	$\delta$	$\mu_k$	E(eV)
Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> : Tb		525	562	594	69	34	35	0.51	1.26
Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> : La		484	502	548	64	18	46	0.71	1.77
Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> : Ho		583	618	673	90	35	55	0.61	1.52
Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> : Nd		493	525	574	81	32	49	0.41	0.53
Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> : Dy		453	493	573	120	40	80	0.67	0.80
Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> : Tm		396	415	432	36	19	17	0.62	0.63

4. 결 론

본 연구에서 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>에 활성화 물질로 Tb, Tm, Dy, La, Ho 및 Nd를 첨가한 후 가열하여 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 열형광체를 제작하고 그 특성을 조사하였다.

1) MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O와 SiO<sub>2</sub>에 각종 활성체를 2~3wt.% 첨가하여 1250°C Ar분위기에서 4시간동안 열처리하여 활성화함으로써 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>(Tb, Tm, Dy, La, Ho, Nd) 열형광체를 각각 제작하였다.

2) Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>(Tb, Tm, Dy, Ho, La, Nd) 열형광체의 발광 glow curve로부터 측정된 매개변수들은 peak shape법에 의하여 구한 결과 주 peak는 활성체 Tb 3wt.%를 첨가하였을 때 가장 높았다.

3) Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 열형광체의 구조는 다결정을 이루고 있었으며 불순물에 의한 결정성장과, 시약의 순도에는 영향이 적었다.

4) 가온율 10°C/sec로부터 25°C/sec로 변화시켜 측정

한 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 열형광체의 glow curve의 peak는 가온율의 증가에 따라 열발광강도가 증가하였으며, peak온도는 고온부로 이동하고 있음을 알 수 있었다.

5) 재열 처리 온도에 의한 열형광 강도의 크기를 무시할 수 있는 수준은 재열처리온도 350°C, 10분 이상임을 알았다.

이상의 연구 결과로 볼 때 본 실험에서 제작한 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>(Tb, Tm, Dy, La, Ho 그리고 Nd) 열형광체는 환경방사선 선량과 개인 피폭선량측정에 응용할 수 있으며 자외선 흡수 선량과 마찰에너지를 측정할 수 있는 소자로 개발될 수 있을 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 1995년도 경남 대학교 학술연구 조성비 및 BSRI-97-2404, 1997년도 교육부 기초과학 육성연구비 지원에 의한 것 이며, 특히 연구비를 지원해 주신 경남 대학교에 심심한 사의를 표합니다.

참 고 문 헌

1. Oberhofer M. and Scharmann A. "Applied Thermoluminescence Dosimetry", Pergamon Press, Oxford (1981).
2. 하정우, 대한 핵의학 기술학회지 제1권 제1호 (1996).
3. 강영호 외 4인 : New Physics. Vol. 25 (No.4) 479 ~ 485 (1985).
4. 도시홍 · 손용기, New Physics, Vol. 29, No.2, April, pp. 177 ~ 185 (1989).
5. 이동한, 우홍, 강희동, 김도성, 센서 기술학술대회 논문집 Vol.1, No.1 (1990).
6. 김태규, 황정남, 김현경, Sae Mulli Vol.35, No.1, pp.79 ~ 83 (1995).
7. A.R. LAKSHMANAN, K.G VOHRA, Nuclear instruments and Methods, 159, pp.585 ~ 592 (1979).
8. T. Nakajima, Proc. 3rd Int. Conf. on Luminescence dosimetry, Riso, Denmark, part 2, pp.466 (1971).
9. T. Hashizume, Y. Kato, T. Nadajima, T. Toryu, H. Sakamoto, N. Kotera and S. Eguchi, Proc. Symp. on Advances in radiation detectors, IAEA-SM-143/11, Vienna, pp.91 (1971).
10. L.V.E. Caldas and M.R. Mayhugh, Health Phys, 31, pp.451 (1976).
11. K. Ayyangar, A.R. Lakshmanan, Bhuvanchandra and K. Ramadas, Phys. Med. Biol. **19**, pp.665 (1974).
12. R. Chen, J. Electrochem. Soc., **116**, 1254 (1969).
13. R. Chen, J. Appl. Phys. **40**, 570 (1969).
14. C.M. Chen, R. Aris and W.H. Weinberg, Appl. Surf. Sci. **1**, 360 (1978).
15. K. Ssada, J. Phys. Soc. Japan **15**, 145 (1960).
16. R. Chen, and S.A.A. Winer, J. Appl. Phys, **41**, 5227 (1970).
17. A. Halperim, and Braner A.A., Phys. Rev., **117**, 408 (1960).