

CaSO₄ 열형광체의 조성과 선량측정에 관한 연구

마산대학 방사선과
이 덕 규

- Abstract -

A Study on Composition and Dosimetry of the CaSO₄ Phosphors

Duck-Kyu Lee
Dept. of Radiology, Masan College

CaSO₄ thermoluminescent phosphors was made by sintring the CaSO₄ after doping the transition elements Tm, Pd, Dy, V, Mo, Zr.

The maximum peaks are found in the measured CaSO₄(Tm, Pd, Dy, V, Mo, Zr) TL glow curve at 130°C, 110°C, 140°C, 100°C, and 120°C when the heating rate is 5°C/sec. The activation energy of the main peak has been estimated by the peak shape method. The estimated activation energies are 1.02eV, 1.32eV, 1.12eV, 0.80eV, and 1.17eV, respectively.

The thermoluminescence process in CaSO₄(Tm, Pd, Dy, V, Mo, Zr) are found to the 2nd order when the main peak of the glow curve is analyzed by peak shape method. The dose responses of CaSO₄(Tm, Pd, Dy, V, Mo, Zr) phosphors are linear within $4 \times 10^{-4} \sim 1$ Gy of X-rays.

I. 서 론

열형광을 처음 측정한 사람은 1663년 Robert Boyle이다. 그러나 실질적으로 열형광 물질에 대한 과학적인 연구는 1895년 Wiedeman과 Schmidt에 의해 시작되었다. 이 현상에 관한 이론적 모형은 1940년대에 Randall과 Wilkins이 1차 발광차수에 대한 모형을 제안하였으며, Garlick과 Gibson은 2차 발광차수에 대한 모형을 발전시켰다.¹⁾²⁾

열형광선량계는 이온화방사선에 대한 감도와 안정성이 높고 비교적 동작원리가 간단하며, 소형화와 장기간에 걸친 집적선량의 측정이 간단하다. 특히 넓은 선량과 에너지영역에서 선형적인 응답특성을 가지므로 개인피폭선량 측정 및 환경방사능 평가에 있어 경제성, 휴대성, 신뢰성을 가진 방사선 선량계로 많은 각광을 받고 있다.³⁾⁴⁾

열형광체의 열형광감도를 향상시키기 위하여서는 불순물을 첨가하는 방법, 열처리하는 방법, 고선량을 조사하는 방법 및 열형광 판독장치를 개량하는 방법 등이 있다. 그 중 불순물을 첨가하는 방법은 불순물의 종류에 따라 glow curve의 모양, peak온도 및 감도가 변화되므로 TLD의 특성이 향상된 새로운 TLD를 개발하기 위해서 가장 효과적인 방법이다.⁵⁾

현재 LiF⁶⁾, Mg₂SiO₄⁷⁾, CaF₂⁸⁾, CaSO₄⁹⁾, KCl¹⁰⁾, Li₂B₄O₇¹¹⁾,

NaCl¹²⁾ 등에 적절한 불순물을 첨가하여 활성화한 열형광체에 대하여 많은 연구가 이루어지고 있으며, 특히 CaSO₄는 초기부터 열형광 연구의 매우 유용한 물질로 알려져 왔다. 그래서 희토류원소를 첨가하여 활성화한 TLD는 방사선에 대한 감도도 높고 감쇠율이 매우 작아 집적선량계로 많이 이용되고 있으며, 특히 미량의 Dy를 첨가하여 활성화한 CaSO₄:Dy TLD를 이용한 선량계측의 연구가 활발하였다.¹³⁾ 그러나 이에 대한 열 발광의 발광차수와 활성화에너지 등의 물리적 특성에 관하여서는 잘 알려져 있지 않다.

본 연구에서는 CaSO₄에 희토류금속을 활성화하여 CaSO₄(Tm, Pd, Dy, V, Mo, Zr) 열발광형광체를 직접 제작하였으며, 측정된 glow-curve로부터 활성화에너지, 열발광 강도의 선량의존성 등 CaSO₄ 열형광체의 물리적 특성을 조사하여 방사선의 선량, 개인피폭선량계 및 환경방사능 측정 등에 이용될 수 있는 기초자료로서 본 연구를 하였다.

II. 실험

1. 시료제작

CaSO₄에 일정량의 희토류금속을 불순물로 첨가하여 혼합한 후 열처리하여 활성화함으로써 CaSO₄:Tm, Pd,

Dy, V, Mo 그리고 Zr 열발광형광체를 제작하였다. 그리고 CaSO_4 에 첨가한 불순물의 농도를 0.1wt%에서 3wt% 까지 변화시켜 TL강도의 변화를 조사하여 dopant의 최적활성화 농도를 결정하였다. 그림 1은 CaSO_4 형광체의 열처리과정이며 열처리는 공기 중에서 실행하였다. 제작

한 CaSO_4 TL시료는 약 200mesh의 분말로 만들어 실험에 사용되었다. 이때 열형광체의 열처리 온도와 시간을 변화시키면서 시료를 제작하여 최적 제작조건을 결정하였다.

2. X선 조사

제작한 CaSO_4 열형광체 시료에 방사선조사는 표준조사로 진단용 500mA X선 발생장치를 이용하였고, X선은 실온에서 조사하였으며 TL강도의 선량의존성을 측정하기 위하여 4×10^{-4} Gy에서 수Gy까지 조사하였다. 조사된 X선의 방사선량은 전리조 RAM DAIC-10X X-선 측정기를 사용하여 측정하였다.

3. 측정장치

열형광체의 glow curve를 측정하기 위해 본 실험에서 사용한 열형광측정장치는 열형광관독기 Victoreen사 Model 2800M을 이용하였다. 시료를 전열기 위에 놓고 가열하였을 때 방출되는 열형광은 광증배관으로 검출하였고, 광증배관으로부터 열형광신호는 증폭기에서 증폭되어 컴퓨터에 저장한 후, 저장된 열형광 강도의 자료가 컴퓨터와 연결되어진 프린터로 출력하게 하는 장치이다.

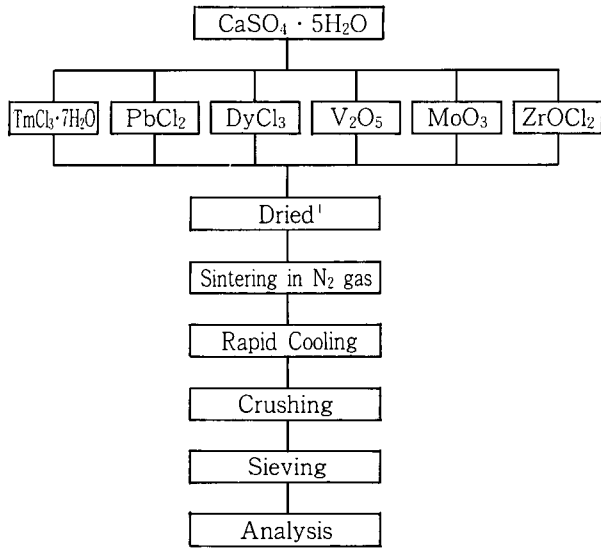


Fig. 1. Flow diagram of fabricating process of $\text{CaSO}_4(\text{Tm}, \text{Pd}, \text{Dy}, \text{V}, \text{Mo}, \text{Zr})$.

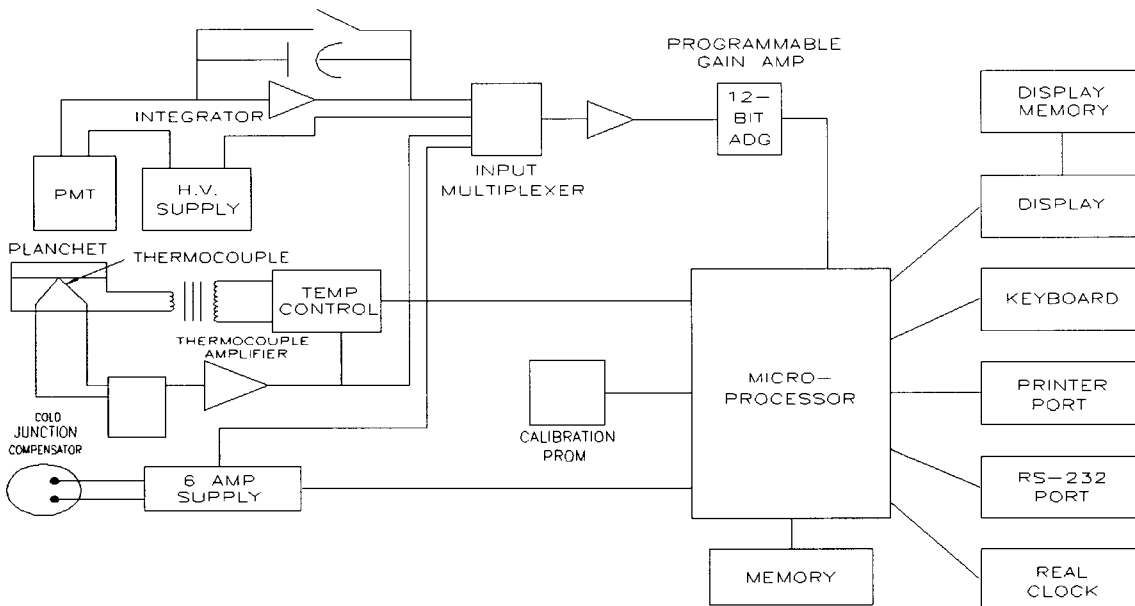


Fig. 2. A setup used to read a TL.

III. 결과 및 고찰

1. CaSO₄ 열형광체의 제작조건

그림 3은 CaSO₄의 활성체인 Tm, Dy의 농도변화에 따른 열형광강도의 변화로서 Tm은 0.5mol%를 첨가하여 활성화한 경우에 열형광강도가 최대를 나타내었다.

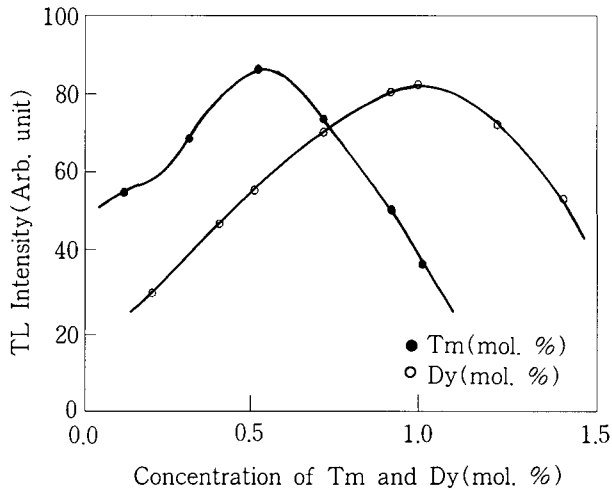


Fig. 3. The TL intensity vs. Tm and Dy concentration in CaSO₄.

그림 4는 활성체의 최적농도에서 열형광체를 ceramic crucible에 담아 가열하였을 때 활성체가 V, Mo인 경우 소성온도의 변화에 대한 열형광강도의 변화이다. CaSO₄:Mo는 700°C부터 800°C까지는 열형광강도가 급격히 증가하고 810°C 부근에서 최대를 이룬 후 서서히 감소하였다. 이에 비해서 CaSO₄:V는 열형광 강도가 서서히 증가하다가 800°C 부근에서 최대를 이룬 후 서서히 감소하였다.

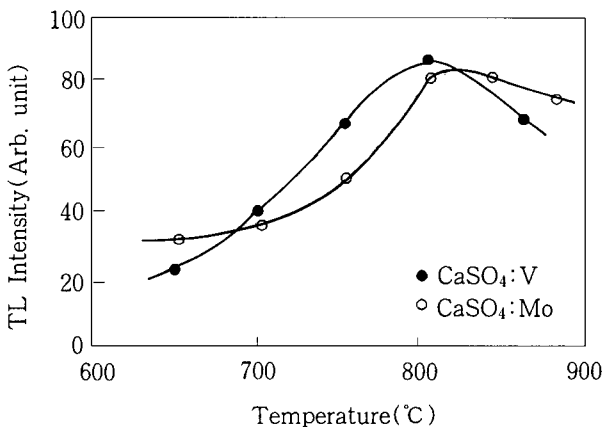


Fig. 4. The glow curve of CaSO₄:V, CaSO₄:Mo at sintering temperature.

그림 5는 CaSO₄Pd 열형광체에 수Gy의 X-선을 조사한 후 5°C/sec의 가온율로 가열하여 측정된 glow curve이다. Pd를 0.1~0.9mol%까지 변화시켰을 때 불순물의 농도를 증가시키면 대체로 열형광강도는 증가하며, 0.7mol%에서 최대의 강도를 보였다.

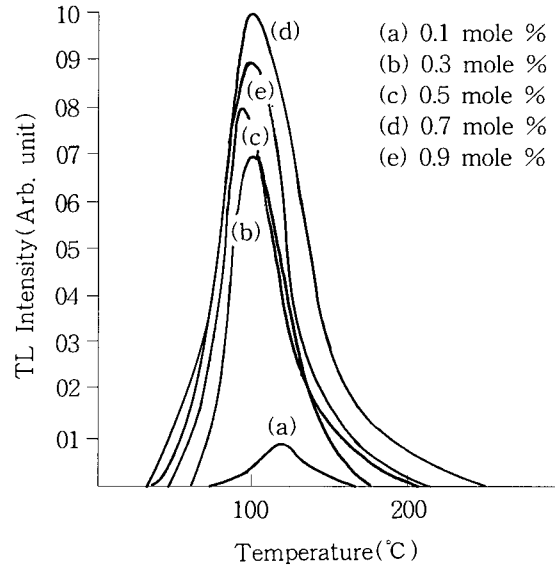


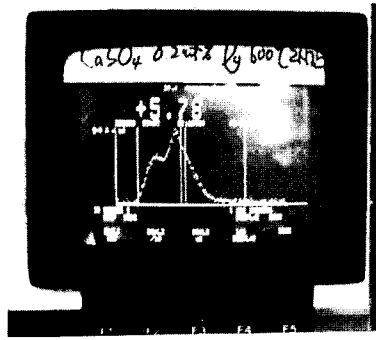
Fig. 5. Thermoluminescence glow curve of CaSO₄:Pd according to Pd concentration.

2. Glow곡선과 활성화 조건

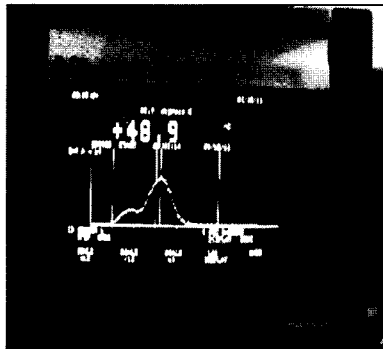
Fig. 6은 CaSO₄:Dy 열형광체의 glow곡선을 나타낸 것이다.

열형광체의 열형광강도를 향상시키기 위해서는 glow curve의 주 peak에 기여하는 trap의 수를 증가시켜야 한다. CaSO₄에 희토류원소를 doping하면 열형광강도가 증가한다. 이것은 불순물이 trap의 생성에 기본적인 역할을 하기 때문이다. CaSO₄에 불순물인 희토류원소를 첨가하면 불순물의 이온반경이 Ca의 이온반경(0.99Å)과 비슷하므로 불순물의 이온은 Ca²⁺이온의 격자자리에 쉽게 들어가며, 전기적 중성조건을 유지하기 위하여 Ca²⁺이온 공격자가 생긴다. 이러한 과정에서 발생한 공격자와 격자간 원자 그리고 불순물에 의한 격자결함들이 trap으로 작용하므로 이 trap의 깊이에 대응되는 peak가 생성된다.¹⁴⁾

CaSO₄ 열형광체의 최적 활성화 조건을 구하기 위하여 희토류원소의 불순물을 0.1~2.5mol%까지 변화시켰을 때, glow curve의 peak 높이는 저농도인 0.1~1.0mol%에서는 불순물의 증가에 따라 열형광량이 증가한다고 알려져 있다.⁹⁾¹³⁾



CaSO₄:Dy 0.2wt.%



CaSO₄:Dy 2wt.%

Fig. 6. The photography of the TL glow curve of CaSO₄:Dy phosphor.

3. 발광과정의 차수와 활성화 에너지

제작된 CaSO₄ 열형광체의 주 peak에 대한 물리적 특성을 조사하기 위하여 X-선을 조사한 후 150°C로 예비가열하고, 가온율을 10°C/sec 가온율의 증가에 따라 열형광 강도가 증가하며 peak 온도는 고온 쪽으로 이동하였다. 그리고 각 glow curve는 peak 온도를 중심으로 거의 대칭적이었다.

Peak shape법에 의한 발광차수를 구하기 위하여 시료 I의 peak와 시료 II의 peak 1 및 peak 2에 대하여 매개변수를 측정된 결과는 표 1과 같으며, 이 때 그림 7에서와 같이 T_m은 최고peak의 온도이고, T₁과 T₂는 peak의 TL세기의 1/2되는 저온측 및 고온측의 온도이고, ω는 peak의 반치폭이며 τ = T_m - T₁, δ = T₂ - T_m 및 μ_g = δ / ω이다.⁹⁾ TL과정에서 glow curve상의 peak모양의 특성을 나타내는 symmetry factor μ_g는 1차발광과정에서는 μ_g ≅ 0.52이므로 표 1에서와 같이 시료 I과 시료 II의 μ_g의 값이 0.62과 0.54 및 0.51, 0.50, 그리고 0.53이므로 2차의 발광과정임을 확인할 수 있다.⁵⁾

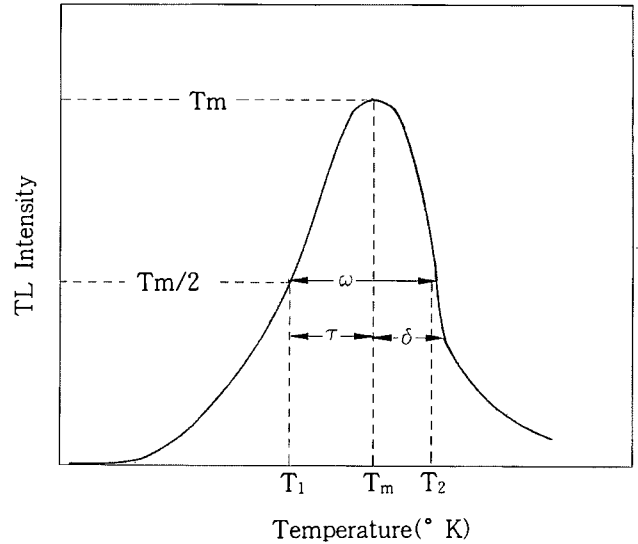


Fig. 7. An isolated glow peak showing the parameter.

그리고 μ_g < e⁻¹(1+Δ)일 때는 1차에 의한 발광과정이며 μ_g > e⁻¹(1+Δ)일 때는 2차에 의한 발광과정이다. 이때 Δ = 2kT_m/E는 극히 1보다 작으므로 보정항이 된다. 열발광과정의 차수를 결정하는 μ_g의 값은 0.50~0.69로서 가열율과 무관하고 불순물의 종류에 관계됨을 알 수 있었다.

Halperin-Braner¹⁵⁾에 의하여 2차 발광과정에 의한 활성화에너지 E는

$$E = \frac{2}{\tau} kT_m^2(1-3\Delta) \quad \text{----- (1)}$$

식으로 주어진다. 한편 Chen에 의하면 ω, τ, δ 및 μ_g를 이용하여 다음 식에 의해 활성화에너지를 계산한 식은 다음과 같다.

$$E_\omega = [2.52 + 10.2(\mu_g - 0.42)] \frac{kT_m^2}{\omega} - 2kT_m \quad \text{----- (2)}$$

$$E_\tau = [1.51 + 3(\mu_g - 0.42)] \frac{kT_m^2}{\tau} - [1.58 + 4.2(\mu_g - 0.42)] (2kT_m) \quad \text{----- (3)}$$

$$E_\delta = [0.976 + 7.3(\mu_g - 0.42)] \frac{kT_m^2}{\delta} \quad \text{----- (4)}$$

이며 이때 전자 trap에서 이탈하는 포획전자의 진동수인 ν에 관한 식은

$$\frac{\beta E}{kT_m^2} = S \cdot \exp(-E/kT_m) [1 + (m-1) \cdot \frac{2kT_m}{E}] \quad \text{----- (5)}$$

Table 1. The determined parameters and activation energy of CaSO₄:Zr, Pd, Dy, V, Mo.

Temp., TLD	(T ₁)K	T _m (K)	T ₂ (K)	ω (K)	τ (K)	δ (K)	E(eV)	μ _g = δ / ω
CaSO ₄ (Zr)	363.0	383.0	415.5	52.5	20.0	32.5	1.02	0.62
CaSO ₄ (Pd)	358.0	373.0	390.5	32.5	15.0	17.5	1.32	0.54
CaSO ₄ (Dy)	372.0	393.0	448.1	40.0	18.8	20.0	1.12	0.51
CaSO ₄ (V)	348.0	370.0	393.0	45.0	22.5	22.5	0.80	0.50
CaSO ₄ (Mo)	365.5	383.0	403.0	37.5	17.5	20.0	1.17	0.53

이다. 여기서 β는 가열율(dT/dt), m은 발광과정의 차수, k는 Boltzmann상수이다. 이때 실험에서 구한 활성화에너지는 불순물의 종류와 농도에 따라 E=1.32~0.80eV이다.

Glow곡선의 각 peak들은 금지대 내에 있는 trap들에 대한 정보를 가지고 있으므로, 각 trap에 대한 포획매개변수를 결정하기 위하여 peak shape법을 사용하였다. peak shape에 의해 CaSO₄:Zr, Pd, Dy, V, Mo의 활성화에너지와 발광과정의 차수를 구하기 위한 실험에서 구한 매개변수들은 표 1과 같다.

Halperin과 Braner는 1차발광과정과 2차발광과정에 의한 TL을 동시에 고려하고 측정된 glow곡선의 peak의 대칭성을 이용하여 구한 대칭인자 μ_g는 CaSO₄(Zr), CaSO₄(Pd), CaSO₄(Dy), CaSO₄(V), CaSO₄(Mo)에 대하여 각각 0.62, 0.54, 0.51, 0.50 및 0.53이므로 제작된 CaSO₄:Zr, Pd, Dy, V, Mo 열형광체의 발광과정의 차수는 모두 2차임을 알 수 있다.

4. 상대적 열형광감도

그림 8은 CaSO₄에 전이원소인 Zr, Pd, Dy, V, 및 Mo를 각각 활성체로 첨가하였을 때, 가열온도에 대한 최대 열형광감도의 세기를 상대적으로 비교한 그림이다. 각각을 같은 조건에서 임의의 X-선을 조사하였을 때 최대 열형광감도의 크기를 비교하면 Zr이 열형광감도가 가장 좋을 수 있었다.

5. 선량 의존성

그림 9은 CaSO₄ 열형광체에 저에너지 X-선 4×10⁻⁴~1Gy까지의 선량을 조사한 후 가운을 5°C/sec로 측정된 열형광 감도선량의 직선성을 나타낸 그림이다. 조사한 X-선의 선량 증가에 대하여 peak의 열형광감도는 개인피폭선량 영역에 대해 선형적으로 증가하여 정밀도가 좋은 특성을 알 수 있다는 것이 확인되었다.¹⁶⁾

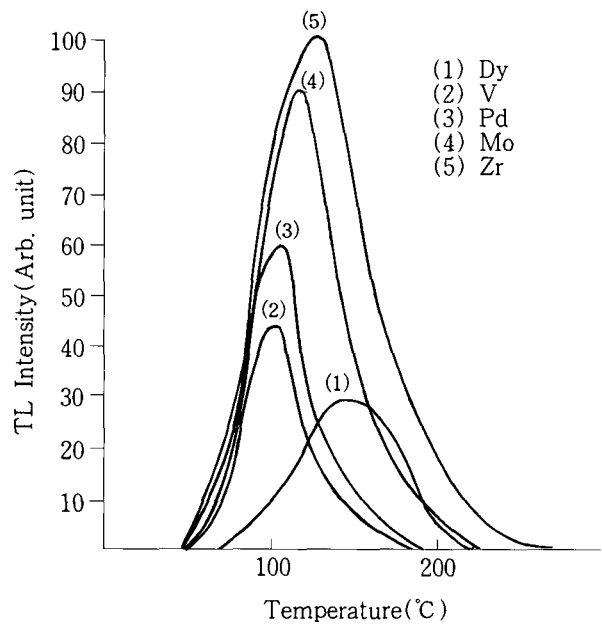


Fig. 8. Glow curve of the CaSO₄:Zr, Pd, Cd, V, and Mo vs. temperature.

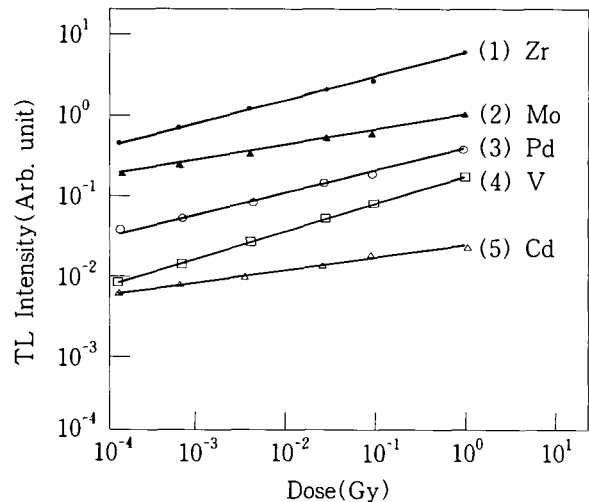


Fig. 9. Dose response of the CaSO₄:Zr, Mo, Pd, V, Cd.

V. 결 론

CaSO₄ 회토류금속을 불순물로 활성화하여 각종 CaSO₄ 열형광체를 질소분위기 800°C 2시간동안 가열하여 최적의 제작조건을 구하고 불순물의 농도 1wt.%~5wt.%까지 변화시키면서 열형광강도의 glow curve를 측정하였다. 또한 열형광체의 glow curve를 peak shape법으로 분석해서 TL특성에 대한 포획 매개변수와 활성화에너지 발광차수 등의 물리적 특성을 조사하여 선량계로서 타당성과 실용성이 있음을 알 수 있었다.

측정된 CaSO₄ 열형광체의 glow curve는 가온율의 증가에 따라 TL peak강도가 증가하고 peak온도는 고온쪽으로 이동하였다. 그리고 매개변수를 이용하여 계산한 활성화에너지가 CaSO₄(Zr), CaSO₄(Pd), CaSO₄(Dy), CaSO₄(V), CaSO₄(Mo)는 각각 1.02eV, 1.32eV, 1.12eV, 0.80eV 그리고 1.17eV였으며 발광차수는 2차였다.

CaSO₄ 열형광체에 X선을 조사한 후 열형광강도가 저선량영역에서 X선의 선량증가에 따라 peak의 열형광강도가 선형적으로 증가하여 선량계로 이용될 수 있을 것으로 사료되며 환경방사선측정의 응용분야에 이용될 수 있는 기초자료가 될 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. J. T. Randall and M. H. F. Wilkins, Proc. Soc(London) A184, 366(1945).
2. G. F. J. Garlick and A. F. Gibson, Proc. Phys. Soc., 60, 574(1948)
3. A. Halperin and A. A. Braner, Phys. Rev. 117, 408(1960).
4. K. S. V. Nambi, V. N. Bapat, A. K. Ganguly, J.Phys. C.:Solid state Phys. 7,4403(1974).
5. R. Chen, J. Electrostatics 3, 15(1977).
6. 도시홍, 손용기:LiF(Mg, Cu, P) 단결정의 성장 및 열형광특성, New Physics, Vol. 29, No. 2, April, 177~185, 1989.
7. 노경석, 송재홍, 구효근, 이덕규:Mg₂SiO₄(La·Ho) 열형광체의 제작과 물리적 특성, 한방기학지, Vol. 20, No. 1, 1997.
8. C. M. Sunta, Nucl. Tracks, Vol. 10, Nos. 1/2, pp47-53,(1985)
9. 강영호 외 4인:CaSO₄:Mn 열발광선량계의 물리적 특성, New Physics, Vol.25,(No.4) 479~485, 1985
10. B. S. Acharya, Nucl. Tracks, Vol 10, Nos. 1/2, pp83-87(1985)
11. Y. Kutomi, A. Tomita and N. Takeuchi "TL and T.SEE in crystallised Li₂B₄O₇:Cu glass" Rad. Protec.Dosim. 17, 499(1986)
12. 강영호, 라병욱:NaCl·Ba 형광체의 열발광특성 New Physics, Vol. 28, No. 2, April 265~271, 1988.
13. 최태진 외 4인:CaSO₄:Dy 열발광선량계의 제작과 물리적 특성, New Physics Vol. 26,(No. 6) 506~512, 1986.
14. J. H. Schulman, Proc. Symp. Solid State and Chemical Radiation Dosimetry in Medicine and Biology. IAEA, Vienna, 3(1967)
15. A. Halperin, A. A. Braner, A. Ben-Zvi and N.Kristianpoller, Phys. Rev. 117, 416(1960)
16. 허준, 김정민:열형광선량계의 기본특성에 관한 실험, Image Research Vol. 1, No. 2, 22~29, 1993.