

MgB₄O₇ 열형광체의 제작과 X선의 선량측정에 관한 연구

마산대학 방사선과

송재홍 · 노경석 · 이덕규 · 구효근

-Abstract-

A Study on the Preparation of MgB₄O₇ Thermoluminescent Phosphors and X-ray Dosimetry

Jea Heung Song · Kyung Suk Noh · Deog Kyu Lee · Hyo Geun Koo

Dept. of Radiologic Technology, Masan College

Tissue-equivalent MgB₄O₇ TL phosphors were prepared and the effects of Lantanides series activators on TLD properties of the phosphors were studied.

The glow curve of TLD increased TL intensity and the peak temperature is low that is, the heating rate is 10°C/sec. The activation energy of the main peak estimated by the peak shape method.

By these methods, the estimated activation energies were 0.76~1.55eV respectively. The TL phosphors prepared in this work may be utilized to radiation sensor elements because of this high sensitivity to X-ray.

I. 서 론

방사선 방호에 있어서 장기조직의 실효선량당량을 평가하는 것은 대단히 중요하다.

인체의 장기조직에 흡수선량의 측정에는 인체모형 펜 톱에 측정기를 넣어 선량을 측정하는 방법이 있다. 이때 측정기가 갖추어야할 조건으로는 경량이고 소형이며 그리고 감도가 높아야 한다. 이러한 조건을 갖춘 것으로는 열형광 선량계(TLD)가 이 조건을 충족하여 많은 연구를 수행하고 있다.¹⁾

TLD에서 열형광체의 종류는 많은 종류가 개발되었고 앞으로도 성능이 우수한 형광체의 개발과 측정기술의 향상이 절실히 요구되고 있는 실정이다.

MgB₄O₇ 열형광체는 1977년 J. Paun²⁾ 등이 처음으로 불순물을 넣어 방사선에 대한 감도와 선량의존성을 연구하였고 1979년 A. R. Lakshmanan³⁾은 불순물 Dy를 넣어 방사선의 감도와 선량의존성을 연구한 결과 fading특성이 현저하다는 단점이 있었다. 그 후 1980년 M. Prokic^{4,5)}은 Dy 및 Tm을 불순물로 첨가한 결과 fading특성을 향상시켜 선량계로 사용가능성을 보였다.

많은 연구결과 MgB₄O₇ 열형광체는 glow 곡선을 분석한 결과 약 180°C에서 주 피크가 있고 220°C에 부 피크가 나타나며 Tb를 불순물로 넣을 경우 황녹색의 발광스펙트럼이 나타나 광전자 증배관의 주 피크와 잘 일치한다는 보고가 있다.⁶⁻¹⁰⁾ 측정범위는 수mR 이상에서 ±5%의 범위에서 직선을 가지며 1000R을 초과하면 superlinearity 현상이 나타나고, 저선량영역인 5mR~50mR까지 측정할 수 있

다는 결과를 발표한 바 있다. MgB₄O₇ 열형광체를 선택하여 열형광강도를 향상시키는 방법으로는 불순물을 첨가하고 열처리 방법을 개선하여 저선량에서 고선량까지 측정할 수 있으며 중성자를 측정할 수 있는 새로운 열형광물질의 개발이 절실히 요구되고 있는 실정이다.¹¹⁻¹⁸⁾

본 연구에서는 조직등가물질인 MgB₄O₇ 열형광체에 불순물을 Tb, Tm, Dy, La, Ho 그리고 Nd의 양과 소성조건을 변화시켜가며 실험을 하여 최적의 활성화조건을 구하였다. 제작된 열형광체의 열형광감도는 glow곡선을 얻어 활성화에너지, 주파수인자 및 발광차수를 구하여 각형광체의 물리적 특성을 규명하였다. 그리고 불순물을 활성화제로 사용하였을 때 X선의 선량의존성과 fading특성 등의 TLD특성을 조사하여 개인피폭선량계 및 환경방사능측정등에 이용될 수 있는 기초자료를 조사하기 위하여 물리적 특성을 분석하였다.

II. 실험

1. MgB₄O₇ 열형광체의 제작

MgB₄O₇ 열형광체를 제작하기 위하여 MgCl₂·6H₂O와 B₂O₃를 모체로 하고 활성화제로 란탄계 화합물인 TbCl₂·6H₂O, LaCl₃·7H₂O, DyCl₃, LaCl₃·7H₂O, HOCl₃ 그리고 NdCl₃·6H₂O를 mole%비로 변화시키면서 조제하였다.

혼합용액은 10% 묽은 황산용액에 용해하여 180°C 건조기에 혼합한 후 15시간 이상 건조시킨 후 세라믹보우트에 담아 전기로에서 시료의 산화를 방지하기 위하여

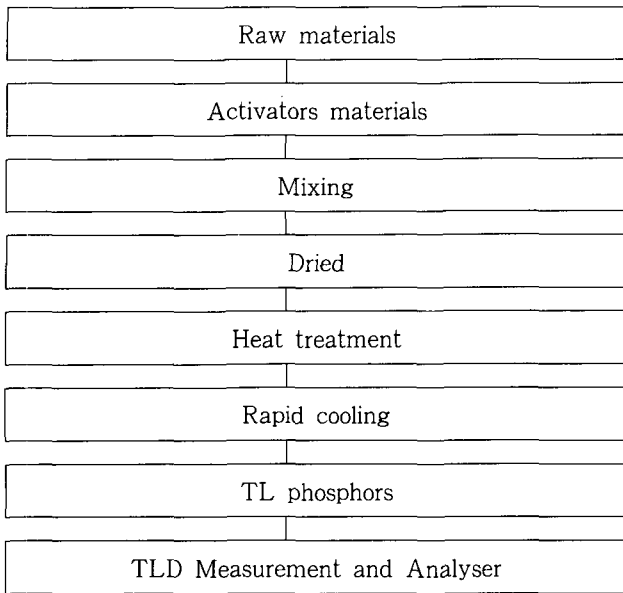


Fig 1. The block diagram of MgB_4O_7 phosphors preparation.

Ar가스분위기에서 $580^\circ C$ 에서 2시간동안 소결하였다. 열처리한 열형광체는 도가니에서 200 mesh의 분말로 만들어 측정을 하였다. MgB_4O_7 열형광체 제조과정은 그림 1과 같다.

최적의 활성화조건을 구하기 위하여 불순물의 농도는 1 ~ 5 mole%까지 각각 변화시켜 열형광강도를 측정한 결과 활성체의 최적농도를 결정하였으며 최적 소성조건으로 결정하였다.

2. 열형광체에 X선 조사방법

본 실험에서 제작한 열형광체에 X선 조사조건은 X-선의 관전압을 60~120 kVp와 관전류는 20 mA를 유지하면서 진단용 X선 장치를 사용하였다. X선의 선량은 관전압의 미약한 변동에 의해서도 변화가 심하므로 충분히 예열된 상태에서 전리조로 재현성이 있는지를 실험하여 확인하였다. 이때 될 수 있는 한 전리조건량계와 열형광체간의 위치를 동일한 위치에서 실험하여 X선 장치의 재현성에 의한 오차를 제거하였다.

3. 열형광체의 측정장치

본 실험에서 제작한 여러 가지 열형광체의 글로우곡선을 측정하기 위한 판독장치는 컴퓨터로 제어되는 상품화되어 있는 열형광판독기(Victoreen사의 Model 2800M)를 이용하였다. 열형광판독장치는 일반적으로 열형광체를 가열하고 온도를 조절하는 부분과 시료가 방출되는 빛을 검출하는 열형광 검출부로 구성된다. 그리고 판독장치로부터의 데이터 수집 및 처리, 결과의 표시, 출력 그리고 데이터의 저장 등 회로제어기능은 내장된 컴퓨터에서 저

장되며 열형광강도는 프린트로 출력되어진다.

III. 결과 및 고찰

1. 열형광체의 제작조건에 따른 열형광강도

그림 2에서는 열형광체 제작시 소성온도의 변화에 대한 열형광강도의 주 peak세기를 나타내었다. 열처리 과정

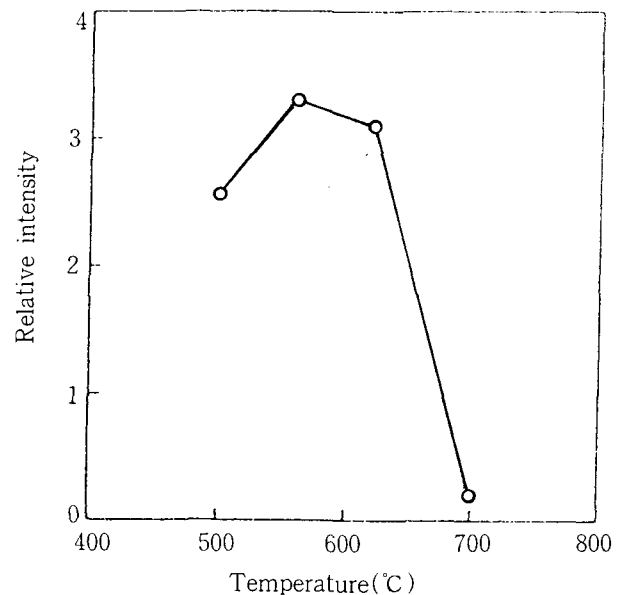


Fig 2. Relative TL intensity of main peak as a function of annealing temperature for MgB_4O_7 .

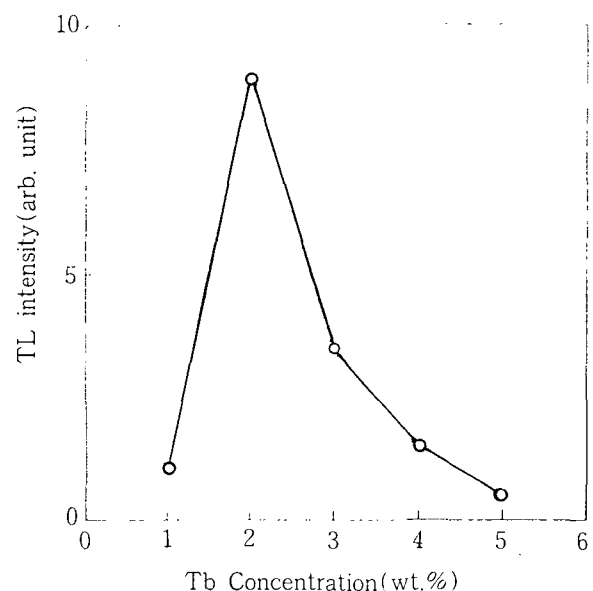


Fig 3. The TL intensity vs the Tb concentrations in $MgB_4O_7 : Tb$.

은 580°C 부근에서 최대강도를 나타내었고 600°C 부근에서 시료가 녹아 유리질로 되어 포획중심이 적게 생기는 것으로 사료된다.

그림 3은 MgB₄O₇ 열형광체에 활성체로 란타게 금속 Tb, Tm, Dy, La, Ho 그리고 Nd를 첨가하였을 때 glow 곡선의 사진으로써 Tb가 2 wt.%일 때 가장 높은 열형광 강도를 나타내었다.

2. 불순물의 농도변화에 따른 열형광강도

그림 4는 MgB₄O₇ 열형광체에 활성체로 Tb를 첨가하였을 때의 glow곡선의 사진으로 Tb가 2wt.%일 때 가장

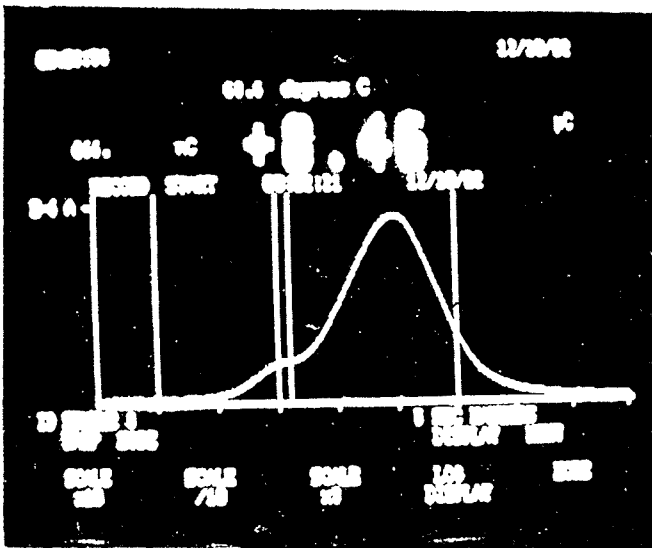


Fig 4. The photographs of the thermoluminescence glow curve of MgB₄O₇ : Tb according to the Tb concentrations.

높은 열형광강도를 가졌다.

그림 5는 MgB₄O₇ 열형광체에 Lantan계 원소인 Tb, Tm, Dy, La, Ho 그리고 Nd를 첨가하였을 때 최적농도에서 동일 방사선 조사에 의한 TL특성을 나타내어 glow 곡선으로 비교한 결과 열형광강도는 Tb를 불순물로 사용하였을 때 가장 높게 나타나 X선의 선량측정에 적합한 것으로 분석되었다. 그리고 Nd와 Ho를 불순물로 사용한 경우 상대강도가 낮게 나타나고 최강 피크의 온도가 높게 나타나 고에너지의 X선 측정에 적합한 것으로 분석되어 불순물의 종류를 변화시키므로 에너지의존성에 따른 열형광체를 제작할 수 있었다.

3. 포획매개변수의 결정과 활성화에너지 계산

그림 6은 가온율을 10°C/sec로부터 25°C/sec로 변화하면서 측정된 MgB₄O₇ : Dy의 glow-curve이다.

가온율의 증가에 따라 TL peak 이동이 저온쪽으로 이동하였다. 그리고 각 glow-curve는 peak온도를 중심으로 거의 대칭적이었고 20°C/sec일 때 발광강도가 가장 높았다.

각각의 가온율에서 열발광과정의 차수와 전자trap의 활성화에너지 E를 구하기 위하여 Halperin과 Barner⁶⁾ 및 Chen⁷⁾의 공식을 이용하였다. 각각의 가온율에서 glowcurve로부터 측정된 peak온도 T_g 와 ω , τ , δ , μ_g (그림 2) 및 활성화에너지는 표 1과 같다.

Peak shape법에 의하여 활성화에너지를 구하기 위해 측정된 주 peak의 매개변수는 표 1과 같으며 T_g 는 peak 온도, ω 는 peak의 반치폭, δ 는 T_g 에서 반치폭의 고온측 온도까지의 폭이며, $\tau = \omega - \delta$ 의 $\mu_g = \delta/\omega$ 이다. 일반적인 열발광차수에 대한 활성화에너지 E는 다음과 같은 식에서 계산하였다.

$$E = [2.52 + 10.2(\mu_g - 0.42)] \frac{kT_g^2}{\omega} - 2kT_g \quad (1)$$

단 k 는 볼츠만상수이다. 표 1의 매개변수를 (1)식에 대입하여 얻은 활성화에너지를 구하였다.

한편 peak shape법에서 기하학적 인자 μ_g 는 발광과정의 차수 m 과 직접적으로 관련되어 있으며 $\mu_g = 0.42$ 일 때는 1차, $\mu_g = 0.52$ 일 때는 2차에 의한 발광과정으로 알려져 있다. 그림 6은 peak shape법으로 구한 활성화에너지를 일반차수의 발광과정을 설명하는 glow curve의 이론식에 대입하여 계산한 발광과정의 차수 m 과 기하학적 인자 μ_g 사이의 관계이며

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

로 fitting되었다. 표 1의 μ_g 값을 (2)식에 대입한 결과 peak shape법에 의한 발광과정의 차수는 0.56~1.33이었다.

열발광과정의 차수를 결정하는 μ_g 의 값은 0.48~0.77로써 가온율에 무관하게 거의 일정하였다. 따라서 제작된 MgB₄O₇에서의 열발광은 2차 과정에 의한 것으로 생각된다.

한편 (1)식의 Halperin과 Braner⁶⁾의 공식과 (2)식의

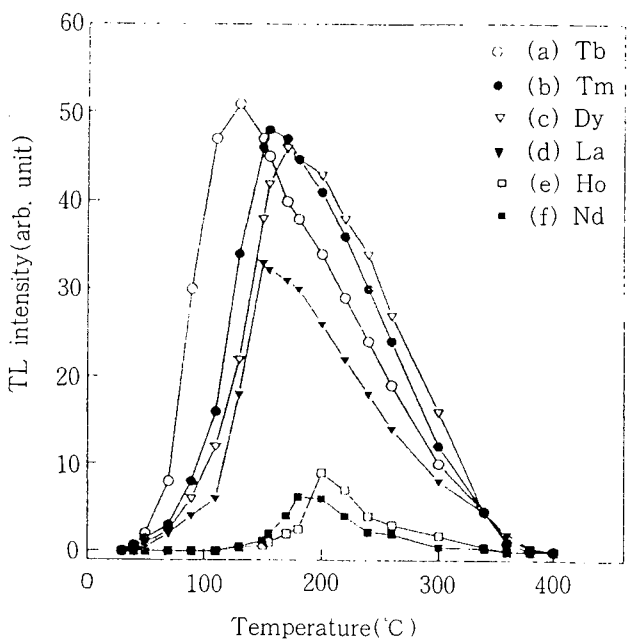


Fig 5. The glow curve of MgB₄O₇ : Tb, Tm, Dy, La, Ho and Nd according to the temperature.

Table 1. The peak shape parameters of the $MgB_4O_7 : Tb, Tm, Dy, La, Ho$ and Nd

TL	$T_1(K)$	$T_m(K)$	$T_2(K)$	$\omega(K)$	$\delta(K)$	$\tau(K)$	E_{eV}	$\mu_g = \frac{\delta}{\omega}$
$MgB_4O_7 : Tb$	413	446	477	64	31	33	0.76	0.48
Tm	400	423	454	54	31	23	0.94	0.57
Dy	421	458	540	119	82	37	0.72	0.69
La	382	397	447	65	50	15	1.20	0.77
Ho	454	470	525	71	55	16	1.55	0.77
Nd	440	470	522	82	52	30	1.00	0.63

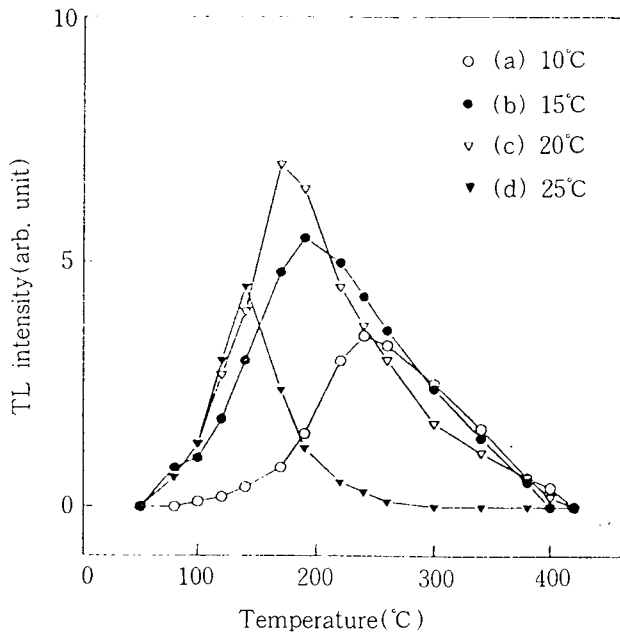


Fig. 6. The heating rate dependence of $MgB_4O_7 : Dy$ glow curve peak intensity.

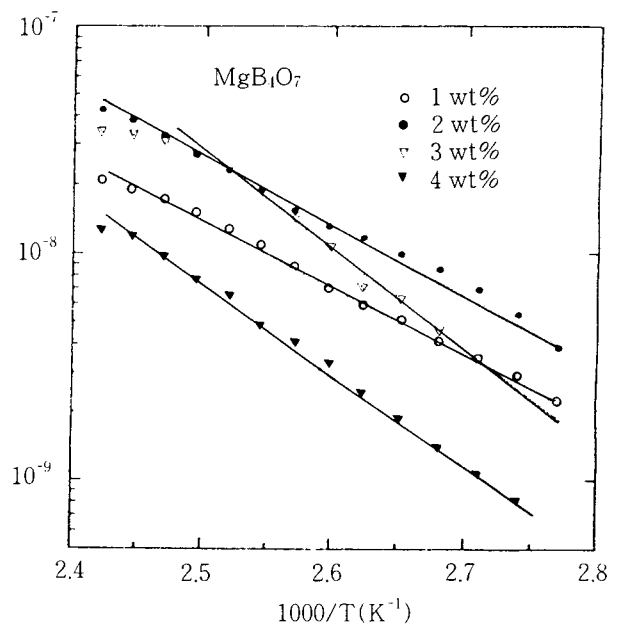


Fig. 8. Initial rising part of the TL glow curve of $MgB_4O_7 : Tb$ according to Tb concentration.

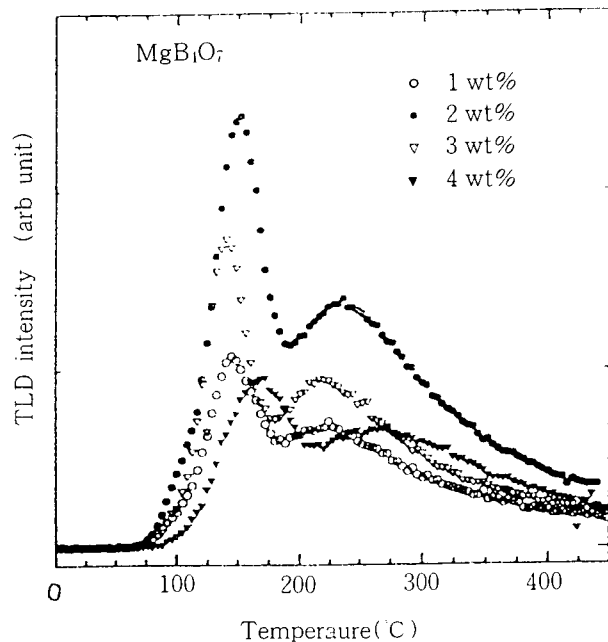


Fig. 7. The thermoluminescence glow curve of the MgB_4O_7 according to Tb concentrations.

Chen⁷⁾의 공식으로부터 구한 활성화에너지는 각각 0.72~1.55 eV로 불순물에 따라 활성화에너지가 큰 차이를 보여 Ho를 불순물로 하였을 때 1.55 eV로 가장 높게 나타나고 Dy를 불순물로 하였을 때 0.72 eV로 가장 낮게 나타났다.

그림 7은 활성화제인 Tb의 농도를 1~4 wt.%까지 첨가하여 측정된 glow곡선 peak의 크기로서 2 wt.%일 때 최대의 peak를 나타내고 있다. 4 wt.%부터는 유리질화되어 비방사선 전이를 일으키는 것으로 사료된다.

그림 8은 MgB_4O_7 계 열형광체에 활성화제 Tb의 농도에 따른 열형광체의 glow 곡선의 초기 상승 부분에서 열발광 강도 $\ln I(T)$ 에 대한 $10^3/T$ 의 비를 나타낸 그래프로 이것은 최소자승법으로 fitting할 경우 그 기울기가 활성화에너지가 된다. 활성화제로 Tb가 1 wt.%, 2 wt.%, 3 wt.%, 4 wt.%일 때 3.02 eV, 3.51 eV, 2.91 eV, 2.78 eV였다.

4. 열형광체의 선량의존성 fading특성

그림 9는 MgB_4O_7 열형광체의 선량의존성을 가운을 10 °C/sec로 측정된 TL glow peak값을 조사한 결과로 50~

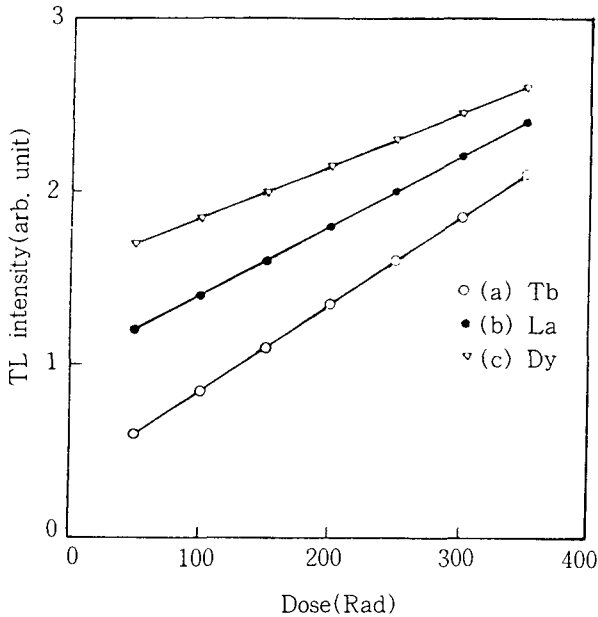


Fig. 9. The dose dependence of MgB₄O₇ : Tb, Tm and Dy.

350 rad까지 거의 직선적으로 증가하였다.

Fading의 특성은 glow곡선에 나타난 물질로 MgB₄O₇ 형광체에 따른 감쇠율을 조사하였다. X선을 조사한 후 실온, 암실에서 방치하였을 때 경과시간에 따른 glow peak의 열형광강도의 감쇠율특성으로서 열발광강도는 경과시간에 따라 거의 직선적으로 감쇠하여 200시간경과후의 계산 결과 약 13%의 감쇠율을 보였다.

5. 열형광체에 의한 x선의 선량측정

열형광측정기로 직접 측정하는 것은 물리량으로 열형광체의 형광량이기 때문에 흡수선량을 직접 측정하기 위해서는 흡수선량과 열형광량의 대응관계를 측정해야 된다.

따라서, 조직의 흡수선량과 열형광량의 관계는 조직 중에서 에너지 E의 감도에 의해서 초래되는 흡수선량 $D_i(E_o)$ 와 같다.

$$D_i(E_o) = C \cdot E_o \Phi(E_o) m\mu_{en}(E_o)_t \quad (3)$$

여기서 $\Phi(E_o)$ 는 에너지 E_o 의 광자 fluence(photon/cm²)이고 $m\mu_{en}(E_o)_t$ 는 조직의 질량에너지 흡수계수(cm²/g)이다.

만약 열형광체가 광자스펙트럼의 영향을 받지 않는다고 하면 조직내에 둔 열형광체에서 흡수되는 물질의 흡수선량 $D_{TLD}(E_o)_t$ 는 다음 식과 같다.

$$D_{TLD}(E_o)_t = C \cdot E_o \Phi(E_o) m\mu_{en}(E_o)_{TLD} K(E_o)_{TLD-T} \quad (4)$$

여기서 $K(E_o)_{TLD-T}$ 는 열형광체의 Kerma에서 조직에 두었을 때의 흡수선량이고 $D_{TLD}(E_o)_t$ 를 얻기 위한 보정계수(흡수선량 보정계수)이다. 실제로 열형광체의 측정시

에 관측되는 물리량은 열형광량이므로 열형광체의 흡수선량 $D_{TLD}(E_o)_t$ 과 열형광량 $G_{TLD}(E_o)_t$ 의 관계는 다음식과 같다.

$$G_{TLD}(E_o)_t = \eta(E_o)_{TLD} \cdot D_{TLD}(E_o)_t \quad (5)$$

이상의 식을 정리하면 조직에 있어서 흡수선량과 열형광량의 관계는 다음과 같이 된다.

$$D_i(E_o) = \frac{1}{K(E_o)_{TLD-T}} \cdot \frac{1}{\eta(E_o)_{TLD}} \cdot \frac{m\mu_{en}(E_o)_t}{m\mu_{en}(E_o)_{TLD}} \cdot G_{TLD}(E_o)_t = f(E_o)_{TLD-T} \cdot G_{TLD}(E_o)_t \quad (6)$$

여기서는

$$f(E_o)_{TLD-T} = \frac{1}{K(E_o)_{TLD-T}} \cdot \frac{1}{\eta(E_o)_{TLD}} \cdot \frac{m\mu_{en}(E_o)_t}{m\mu_{en}(E_o)_{TLD}} \quad (7)$$

와 같다. 따라서 조직의 흡수선량과 열형광량의 관계에 영향을 미치는 요소는 다음과 같다. 흡수선량 보정계수(열형광체 Kerma와 열형광체 흡수선량 관계)이고 열형광체 흡수선량과 열형광량의 관계, 열형광체의 질량에너지 흡수관계가 있다. 그리고 열형광체의 형상에 따라 열형광량에 영향을 미치고 있는 것으로 사료된다.

IV. 결 론

본 연구에서는 MgB₄O₇ 열형광체에 활성화물질로 Tb, Tm, Dy, La, Ho 그리고 Nd를 농도변화에 따른 형광체를 제작하여 그 물리적 특성을 분석하였다. 그 실험결과는 다음과 같다.

- 1) MgB₄O₇ 열형광체에 불순물을 란타네원소인 Tb, T, Dy, La, Ho 그리고 Nd를 첨가하여 최대형광강도를 나타낸 중량비는 2~3 wt.%이었고, 그 최적소성온도는 580°C Ar분위기에서 2시간이었다.
- 2) MgB₄O₇ 열형광체의 주peak는 190°C에서 나타났다.
- 3) MgB₄O₇ 열형광체에 Tb를 첨가한 것이 감도가 가장 높아 저선량영역의 집적선량측정에 적합한 것으로 사료된다.
- 4) MgB₄O₇ 열형광체에 불순물의 종류에 따라 형광감도가 많은 변화를 보였고 Nd를 첨가한 형광체는 감도가 낮아 고선량측정에 적합한 것으로 사료된다.
- 5) MgB₄O₇ 열형광체를 peak shape법을 이용하여 활성화에너지 발광과정의 차수를 결정하였다.
- 6) MgB₄O₇ 열형광체는 진단X선 영역에서는 선형적인 선량의존성을 보였으며 fading으로 인한 효율감소는 약 13%였다.
- 7) 열형광체에 의한 선량측정법에서 조직의 흡수선량과 열형광량의 관계에 영향을 미치는 요소의 보정이 필요한 것으로 사료된다.

이상의 연구결과에서 MgB₄O₇ 열형광체는 개인피폭선량 측정, 방사선치료용 집적선량측정 및 환경선량측정 등에 응용할 수 있을 것으로 생각된다.

감사의 글

이 연구는 1997년 마산대학 학술연구비의 지원에 의해 이루어졌습니다. 연구비를 지원해주신 마산대학 관계당국에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. 노경석 : 열형광체의 제작과 저에너지 X선의 선량측정에 관한 연구. 경남대학교, 이학박사학위 논문, pp. 92 ~109, 1997.
2. J. Paun, A. Iozsa and S. Jipa: Radiochem. Radioanal. Letter, 28, 411, 1977.
3. A. R. Lakshamanan, B. Chandra, A. S. Pradhan and R. C. Bhatt : Radiochem. Radioanal. Letters, 37, 377, 1979.
4. M. Prokic : Nucl. Instrum. Meth. 175, 83, 1980.
5. O. M. Prokic : Health Phys. 42, 849, 1982.
6. C. Yamamoto and S. Koga : Properties of thermoluminescent dosimeters($Mg_2SiO_4 : Tb$, $MgB_4O_7 : Tb$) and the clinical applications, Clin Radiol, 21, 819-824, 1976.
7. L. B. Li, M. Kai and T. Kusama : Some characteristics of $Mg_2SiO_4(Tb)$ phosphor for measuring doses from diagnostic X-rays, Rad. Protec. Dosim, 59(2), 149-152, 1995.
8. K. Kato, et al. : Calibration of $Mg_2SiO_4 : Tb$ thermoluminescent dosimeters for use in determining diagnostic X-doses to adult health study participants, Med. Phys., 18(5), 928-933, 1991.
9. 中島敏行 : 熱ルミネッセンス線量計 Radioisotopes Vol. 19, No. 4, 1970.
10. 山本千秋 : 熱型光線量計($Mg_2SiO_4 : Tb$, $MgB_4O_7 : Tb$)의 특성과 臨牀的 應用, 臨牀 放射線, Vol. 21, 819-824, 1976.
11. 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.
12. R. Dhen and Y. Kirsh. : Analysis of Thermally Stimulated Processes, Pergamon Press, Oxford 1981.
13. 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.
14. A. S. Pradhan : Thermoluminescence Dosimetry and its' Application, Radiation Protection Dosimetry, Vol. 1, 153, 1982.
15. 허준, 김정민 : 열형광선량계의 기본적특성에 관한 실험, Image Research, Vol. 1, No. 2, 22-29, 1993.
16. A. Halperin, A. A. Braner, A. Benzvi and N. Kristianpoller : Phys. Rev. 177, 416, 1960.
17. R. Chen and X. A. A. Winer : J. Appl. Phys., 41, 5227, 1970.
18. 노경석, 송재홍, 구효근, 이덕규 : $Mg_2SiO_4(La \cdot Ho)$ 열형광체의 제작과 물리적 특성. 한방기학지, Vol. 20, No. 1, 65-69, 1997.