

Glow 곡선 Fitting에 의한 CaSO₄:Tm TLD의 포획매개변수 측정

대구보건대학 방사선과 · 대구대학교 물리교육과*
박명환 · 김성환 · 이준일 · 김도성*

-Abstract-

Measurement of Trap Parameters of CaSO₄:Tm TLD using Glow Curve Fitting

Myeong Hwan Park · Sung Hwan Kim · Joon Il Lee · Do Sung Kim*
Dept. of Radiologic Technology, Taegu Health College
*Dept. of Physics Education, Taegu University**

Highly sensitive CaSO₄:Tm TLD is fabricated and their trap parameters are determined. The glow curve of CaSO₄:Tm consists of three glow peaks and these peaks are isolated by the thermal bleaching method. The isolated glow peaks are fitted by a least squares method. The activation energies are 0.68, 0.82 and 1.03 eV. The frequency factors are 8.09×10^8 , 9.14×10^8 and 1.03×10^9 /s, and the kinetic orders are 1.37, 1.54 and 1.68, respectively. The optimum temperature range of the main peak for radiation dosimetry is between 220 and 290°C.

I. 서 론

방사선작업종사자의 개인피폭선량을 측정하기 위하여 pocket dosimeter, film badge 및 열형광선량계(thermo-luminescent dosimeter, TLD) 등이 보편적으로 사용되고 있다. 특히 열형광선량계는 이온화 방사선에 대한 감도와 안정성이 높고 비교적 동작원리가 간단하며, 소형화와 장기간에 걸친 집적선량의 측정이 가능할 뿐만 아니라 넓은 선량과 에너지영역에서 선형적인 응답특성을 가지므로 개인피폭선량측정 및 환경방사능 등을 평가함에 있어 경제성, 휴대성, 신뢰성을 가진 방사선 선량계로 많은 각광을 받고 있다.^{1,2)}

TLD에 사용되는 열형광체로는 유효원자번호가 생체조직과 등가인 LiF, Li₂B₄O₇, BeO, MgB₄O₇ 등과 뼈조직과 등가인 CaSO₄와 BaSO₄, CaF₂ 등이 많이 연구되고 있으며, 실효원자번호가 생체조직과 유사한 열형광체는 열형광 감도가 비교적 낮은 반면, 실효원자번호가 큰 열형광체는 조직등가 물질에 비해 5배 내지 60배 정도 열형광 감도가 우수하다.²⁻⁴⁾

Yamashita 등⁵⁾에 의해 처음으로 개발된 CaSO₄:Tm과 CaSO₄:Dy는 방사선에 대한 감도가 높을 뿐만 아니라 감쇠율이 매우 적어 이를 이용한 선량측정 및 개인선량계 개발의 연구가 활발히 진행되어 왔으며, 열형광체의 제작과정이나 불순물의 역할 등에 대해서도 잘 알려져 있다.⁶⁻⁸⁾

TLD를 사용할 때 열형광체의 여러 특성 중 선량의존성과 에너지의존성, 발광 스펙트럼 등의 선량계 특성에 대한 조사도 중요하며, 열형광 glow 곡선을 이해하고 보다 정확한 선량평가를 위해서는 활성화에너지(activation energy), 진동수인자(frequency factor), 발광차수(kinetic order of thermoluminescence) 등의 포획매개변수와 같은 물리적 특성도 조사되어야 한다. CaSO₄:Dy에 대해서는 그 선량계 특성이나^{9,10)} 에너지의존성¹¹⁾ 및 포획매개변수¹²⁻¹⁴⁾ 등에 대한 연구가 많이 진행되었으며, CaSO₄:Tm에 대해서는 선량계 특성¹⁵⁾과 에너지의존성^{16,17)}에 대해서는 알려져 있지만 포획매개변수에 대한 연구는 보고된 바 없어 이에 대한 연구가 필요하다.

본 연구에서는 직접 제작한 유리 캡슐형 CaSO₄:Tm TLD의 glow 곡선을 구성하는 개개의 glow peak를 thermal bleaching법을 사용하여 단일 glow peak로 분리·측정하여 비선형 최소승법에 의해 fitting함으로써 활성화에너지, 진동수인자, 발광차수의 포획매개변수를 결정하고, 선량평가에 필요한 glow 곡선의 온도범위를 최적화하여 TLD에 의한 정밀한 선량평가 방법을 확립하고자 한다.

II. 실험장치 및 방법

본 실험에 사용한 CaSO₄:Tm TLD는 다음과 같이 제

작하였다^{5,6,15)}. 먼저 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 와 Tm_2O_3 를 묶은 황산에 용해시키고 황산증류장치를 사용하여 황산을 수거한 후, 공기 중에서 600°C 로 2시간 동안 소성하고, 200 mesh ($<75 \mu\text{m}$)의 분말로 만들어 열형광체로 사용하였다. 열형광체는 분말상태로도 사용할 수 있으나, 항상 일정량의 열형광체 분말을 사용함과 아울러 측정을 편리하게 하기 위하여 단결정으로 만들거나 압축하여 성형하거나 유리 캡슐형으로 만들어 사용하는 것이 편리하다. 본 실험에서는 제작한 열형광체 분말을 유리세관에 넣어 내경 1 mm, 외경 1.2 mm, 길이 8 mm 크기의 유리캡슐형 $\text{CaSO}_4:\text{Tm}$ TLD를 제작하여 실험에 사용하였다.

제작된 TLD에 ^{60}Co 원격조사장치(Buchluer)를 이용하여 γ -선을 조사하였으며, 가온율을 변화시킬 수 있는 TLD 판독장치(Harshaw, Model 4000)로 glow 곡선을 측정하고, ASCII 형태의 glow 곡선 data를 TLD 판독장치로부터 PC로 전송하여 분석하였다.

Glow 곡선이 단일 glow peak로 구성되거나 두 개 이상의 glow peak로 구성되더라도 서로 중첩되지 않는 경우에는 전체 glow 곡선으로부터 포획대개변수를 구할 수 있지만, $\text{CaSO}_4:\text{Tm}$ 과 같이 2개 이상의 glow peak가 중첩된 경우에는 각각의 glow peak를 분리·측정하여야만 각 glow peak의 포획대개변수를 정확히 구할 수 있다. 본 연구에서는 부 peak의 온도 근처에서 주 peak에 영향을 주지 않을 정도의 일정 시간동안 TLD를 가열하여 주 peak만을 측정하는 thermal bleaching법으로 glow peak를 분리하였다.

분리·측정된 각각의 glow peak는 최소자승법으로 fitting하여 활성화에너지, 진동수인자, 발광차수의 포획대개변수를 결정하였다. TLD를 사용하여 방사선 선량을 평가할 때에는 glow 곡선의 주 peak 강도를 사용하기도 하지만 계측오차를 줄이기 위해서는 주 peak 근처 일정 온도범위의 glow peak의 면적을 주로 사용한다. $\text{CaSO}_4:\text{Tm}$ 의 경우 주 peak가 부 peak와 중첩되어 있고 부 peak와 감쇠율도 서로 다르므로 선량평가에 사용할 glow peak의 온도범위는 부 peak와 TLD 판독장치 heater의 흑체복사에 의한 영향을 가능한 한 줄일 수 있도록 정하여야 한다. 따라서 본 연구에서는 glow 곡선의 fitting 결과를 이용하여 방사선 선량 평가에 사용할 glow 곡선의 온도범위를 최적화 하였다.

III. 결과 및 고찰

1. Glow Peak의 분리 측정

Fig. 1은 제작한 유리 캡슐형 $\text{CaSO}_4:\text{Tm}$ TLD를 $4^\circ\text{C}/\text{sec}$ 의 가온율로 측정된 전형적인 glow 곡선으로서 85°C (peak I), 157°C (peak II), 256°C (peak III) 근처에 형성된 3개의 중첩된 glow peak로 구성되어 있으며, thermal bleaching법에 의해 다음과 같이 개개의 glow peak를 분리하여 측정하였다.

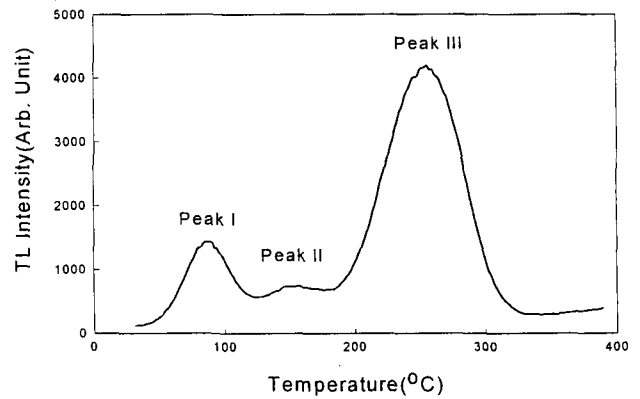


Fig. 1. The typical glow curve of $\text{CaSO}_4:\text{Tm}$ TLD.

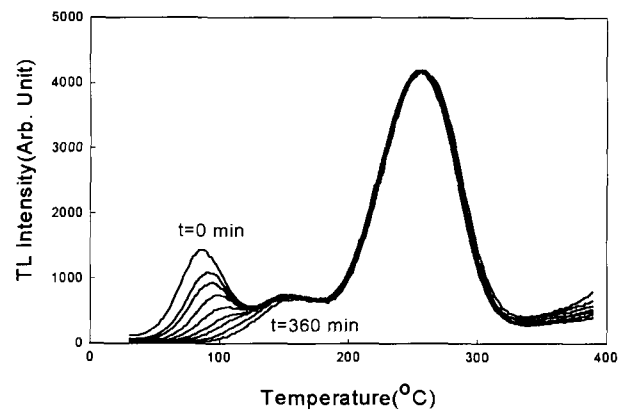


Fig. 2. Fading of glow peak I of $\text{CaSO}_4:\text{Tm}$ TLD at room temperature(elapsed time : 0~360 min).

Fig. 2는 γ -선을 조사한 TLD를 실온에서 일정시간동안 방치한 후 측정된 glow 곡선으로서 glow peak I이 감쇠되는 과정을 보여준다. Fig. 2에서 알 수 있듯이 glow peak I은 감쇠율이 매우 커서 실온에서 약 6시간 경과한 후 완전히 사라지게 된다. 따라서 [γ -선 조사 직후에 측정된 glow 곡선(peak I이 감쇠하지 않은 전체 glow 곡선)]으로부터 [γ -선 조사 후 6시간이 경과한 후에 측정된 glow 곡선(peak I이 제거된 glow 곡선)]을 감산함으로써 glow peak I만을 분리하여 측정할 수 있었다(Fig. 4 참조).

Fig. 3은 γ -선을 조사한 TLD를 120°C 에서 일정시간 동안 thermal bleaching하여 측정된 glow 곡선으로서 bleaching 시간을 증가시키면 따라 glow peak II가 점차적으로 제거되어 감을 나타내고 있다. 여러 온도에서 시간을 변화시키면서 thermal bleaching을 한 결과, 120°C 에서 10분간 열처리함으로써 glow peak III에 거의 영향을 주지 않으면서 glow peak II를 제거하여 glow peak III를 분리·측정할 수 있었다. 또한 [γ -선 조사 후 6시간이 경과한 후에 측정된 glow 곡선]으로부터 [120°C 에서 10분간 thermal bleaching하여 peak II를 제거한 glow 곡선]을 감산함으로써 glow peak II를 분리하여 측정할 수 있었다. Fig. 4는 이상과 같은 방법으로 각각 분리하여 측정된 glow peak들을 나타내며, 3개의 glow peak를 합하면 실험적으로 측정된 전체 glow 곡선이 된다.

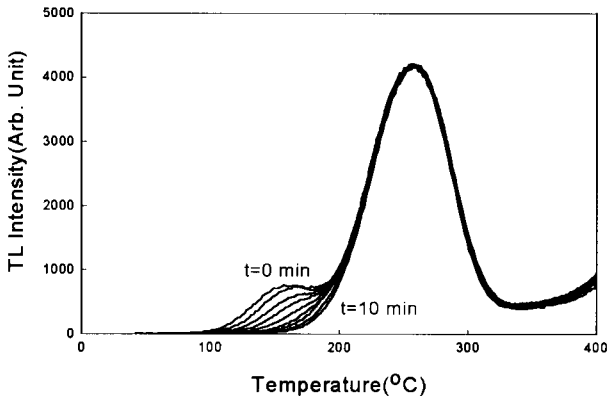


Fig. 3. Thermally bleached glow curve at 120°C (bleaching time : 0~10 min).

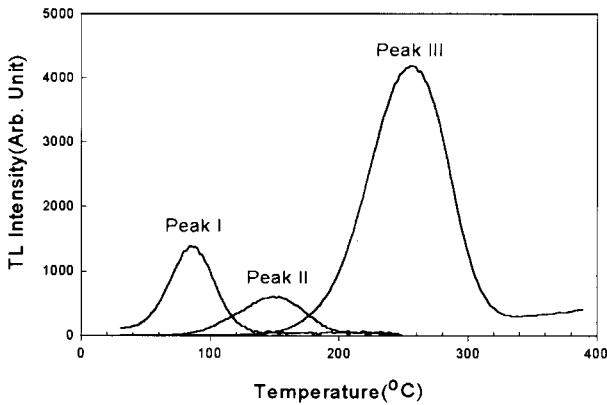


Fig. 4. Isolated glow peaks of CaSO₄ : Tm TLD.

2. Glow 곡선 Fitting

열형광 glow 곡선에 대한 수학적 형태를 가정하여 측정된 glow 곡선을 최소자승법으로 fitting하여 포획매개변수를 구할 수 있다^{14,18)}. 본 연구에서는 계산의 편의를 위하여 분리·측정된 개개의 glow peak를 각각 fitting하고 포획매개변수를 구하였다.

Glow 곡선으로부터 최종적으로 분리된 각 glow peak에 대해

$$\epsilon^2 = \sum_{i=1}^n [I_{th}(T_i) - I_{ex}(T_i)]^2 \quad (1)$$

이 최소가 되도록 최소자승법(least square)으로 fitting하여 포획매개변수를 결정할 수 있다. 여기서 $I_{th}(T_i)$ 는 온도 T_i 에서 이론적으로 계산된 glow peak이고 $I_{ex}(T_i)$ 는 측정된 glow peak의 강도이다. Glow 곡선의 수학적 형태를 Gauss함수로 가정할 수도 있으나¹⁴⁾, 본 연구에서는 Chen⁴⁾에 의해 제시된 일반차수의 발광과정에 대한 열형광 강도를 그대로 사용하였는데, 일반차수의 열형광 glow peak는 다음 식으로 나타낼 수 있다⁴⁾.

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

$$\cdot \left[(m-1) \frac{S}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' + 1 \right]^{-\frac{m}{m-1}} \quad (2)$$

여기서 C는 상수이다. 따라서 단일 glow peak의 수학적 형태를 식 (2)로 두고 식 (1)의 관계가 만족하도록 활성화에너지, 진동수인자, 발광차수를 변화시켜 최소자승법으로 fitting하는 BASIC program을 개발하고 이를 측정된 glow곡선의 fitting에 사용하였으며, 이때 식 (2)의 적분은 Simpson법에 의한 수치적분으로 구하였다.

Fig. 5은 최소자승법으로 fitting하여 구한 단일 glow peak와 전체 glow 곡선 및 실험적으로 측정된 glow 곡선을 함께 나타낸 것이다. Fitting에 의해 계산된 glow 곡선과 실험적으로 측정된 glow 곡선이 비교적 잘 일치하고 있으며, 이때 CaSO₄:Tm TLD의 포획매개변수는 Table 1과 같다. 그리고 glow peak III만을 선량측정에 사용하는 경우 220~290°C 범위의 glow peak 면적을 사용함으로써 glow peak II의 영향이나 TLD 판독장치의 heater에 의한 흑체복사의 영향을 거의 받지 않고 선량판독을 할 수 있을 것이며(이때 가온율은 4°C/s이다), 이는 thermal bleaching에 의해 실험적으로 분리된 glow peak의 결과(Fig. 4)와도 잘 일치하였다.

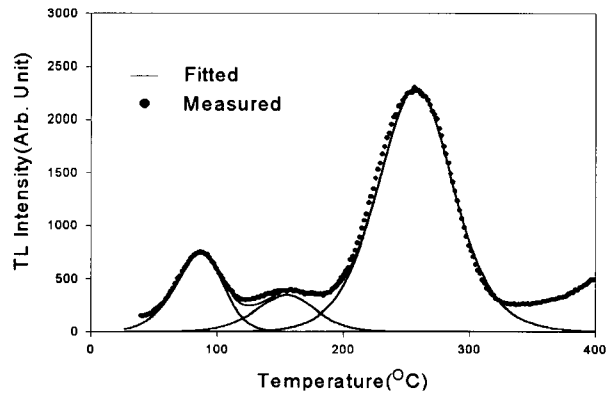


Fig. 5. The fitted and measured glow curve of CaSO₄ : Tm TLD.

Table 1. Trap parameters of fitted glow curve of CaSO₄:Tm TLD.

Trap Parameter	Peak I	Peak II	Peak III
Activation Energy(eV)	0.68	0.82	1.03
Kinetic Order	1.37	1.54	1.68
Frequency Factor(s ⁻¹)	8.09×10 ⁸	9.14×10 ⁸	1.03×10 ⁹

IV. 결 론

본 연구에서는 열형광 glow 곡선을 이해하고 보다 정확한 선량평가를 위하여 유리 캡슐형 CaSO₄:Tm TLD 소자를 제작하고 glow 곡선을 구성하는 각 glow peak의 포획매개변수를 구하였다. 4°C/sec의 가온율로 측정된 CaSO₄:Tm TLD의 glow 곡선은 85, 157 및 256°C 근처에 형성된 3개의 glow peak로 구성되어 있었으며, ther-

mal bleaching법에 의한 실험적인 방법으로 각 glow peak를 분리하여 측정할 수 있었다.

분리·측정된 각각의 glow peak를 최소자승법으로 fitting한 결과, peak I, II 및 III의 활성화에너지는 0.68, 0.82, 1.03 eV이고, 진동수인자는 8.09×10^8 , 9.14×10^8 , 1.03×10^9 /s, 발광차수는 1.37, 1.54, 1.68으로 나타났으며, glow peak II의 영향이나 TLD 관독장치의 heater에 의한 흑체복사의 영향을 거의 받지 않고 선량관독을 할 수 있는 peak III의 온도범위를 가온율이 $4^\circ\text{C}/\text{s}$ 인 경우 $220 \sim 290^\circ\text{C}$ 로 최적화 할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. Mahesh K., Weng P. S. and Furetta C. : "Thermoluminescence in Solids and Its Applications", Nucl. Tech. Pub., Ashford, Chap. 8, 1989.
2. Pradhan A. S. : Rad. Protec. Dosim., 1(3), 153, 1981.
3. Oberhofer M. and Scharmann A. : "Applied Thermoluminescence Dosimetry", Pergamon Press, Oxford, 1981.
4. Chen R. and Kirsh Y. : "Analysis of Thermally Stimulated Processes", Pergamon Press, Oxford, 1981.
5. Yamashita T., Nada N., Onishi H. and Kitamura S. : Health Phys., 21, 295, 1971.
6. Sunta C. M. : Nucl. Tracks, 10(1/2), 47, 1985.
7. Prokic M. : Nucl. Instru. Meth., 151, 603, 1978.
8. Kasa I. : Rad. Protec. Dosim., 33(1/4), 299, 1990.
9. Campos L. L. and Lima M. F. : Rad. Protec. Dosim., 18(2), 95, 1987.
10. 최태진, 김도성, 도시홍, 라병욱, 강영호 : 새물리, 26(6), 506, 1986.
11. Pradhan A. S. and Bhatt R. C. : Nucl. Instru. Meth., 166, 497, 1979.
12. Bacci C., Bernabei R., d'Angelo S. and Furetta C. : Rad. Effects, 69, 127, 1983.
13. Drazic G. and Trontelj M. : Appl. Radiat. Isot., 37(4), 337, 1986.
14. Sahre P. : Rad. Protec. Dosim., 18(1), 19, 1987.
15. 김도성, 박강수, 강희동 : 새물리, 33(5), 517, 1993.
16. Stammers K. and Kingston S. A. : Rad. Protec. Dosim., 36(1), 23, 1991.
17. 김도성, 박명환, 강희동, 이상윤, 우홍, 도시홍 : 새물리, 33(5), 530, 1993.
18. 우 홍, 강희동, 김도성 : 센서기술학술대회논문집, 1(1), 122, 1990.