

논문 99-8-5-4

CaSO<sub>4</sub>:Eu TLD의 제작과 물리적 특성

김도성\*, 박명환\*\*

Fabrication of CaSO<sub>4</sub>:Eu TLD and Its Physical Characteristics

Do-Sung Kim\* and Myeong-Hwan Park\*\*

## 요약

희토류 원소인 Eu로 활성화한 CaSO<sub>4</sub>:Eu TLD를 제작하였으며, 트랩 매개변수 등의 물리적 특성을 조사하였다. 제작한 CaSO<sub>4</sub>:Eu TLD는 활성화제 Eu의 농도를 0.5 mol%로 하고, 600 °C에서 2시간 동안 열처리하였을 때 최대의 열형광 강도를 나타내었으며, glow 곡선은 2개의 glow peak로 구성되었다. 두 glow peak를 분리하여 초기 상승법, peak 형상법, 가온율법, 최소자승법에 의한 glow 곡선의 fitting 방법 등을 사용하여 glow 곡선을 분석하였다. 두 glow peak의 활성화에너지는 각각 1.00 eV, 1.09 eV이고, 진동수인자는 각각  $7.04 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ 과  $5.12 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ 였으며, 1.11과, 1.33의 발광차수를 갖는 것으로 평가되었다.

## Abstract

In this study, the CaSO<sub>4</sub>:Eu TLDs are fabricated and their trap parameters are determined. The optimum concentration of Eu for fabrication of the CaSO<sub>4</sub>:Eu TLD is 0.5 mol% and optimum temperature is 600 °C for 2 hours sintering in air. The glow curve of CaSO<sub>4</sub>:Eu consists of two glow peaks and these peaks are isolated by thermal bleaching method. Trap parameters of two glow peaks are measured using the initial rise, the peak shape, the heating rate and the least square curve fitting methods. The activation energies of the glow peak I and II are 1.00 eV and 1.09 eV, and the frequency factors are  $7.04 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$  and  $5.12 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$  and the kinetic orders are 1.11 and 1.33, respectively.

## 1. 서론

열형광선량계(thermoluminescent dosimeter, TLD)는 방사선에 대한 감도와 안정성이 좋고, 측정 가능한 선량범위가 넓으며 재사용과 집적선량의 측정이 가능하므로 국내 방사선 작업종사자의 80% 이상이 개인피폭선량 측정에 TLD를 이용하고 있다<sup>[1]</sup>. 현재 주로 사용되고 있는 TLD용 열형광체는 유효원자번호가 생체조직과 등가인 LiF 계열과 뼈조직과 등가인 CaSO<sub>4</sub> 계

열로 나눌 수 있는 데, 유효원자번호가 생체조직과 유사한 열형광체는 열형광 감도가 비교적 낮은 반면, 유효원자번호가 큰 열형광체는 조직등가 물질에 비해 5배 내지 60배 정도 열형광 감도가 우수하나, 열형광 감도의 에너지 의존성이 크다는 단점이 있다.<sup>[2, 3]</sup>

Yamashita 등에<sup>[4]</sup> 의하여 처음으로 개발된 CaSO<sub>4</sub>:Tm과 CaSO<sub>4</sub>:Dy는 방사선에 대한 감도가 높을 뿐만 아니라 감쇠율이 매우 적어 이를 이용한 선량측정 및 개인피폭선량계 개발의 연구가 활발히 진행되어 왔으며, 열형광체의 제작과정이나 불순물의 역할, 물리적 특성 등에 대해서도 비교적 잘 알려져 있다.<sup>[5-7]</sup> 현재까지 CaSO<sub>4</sub>를 모체로 하여 개발된 열형광체는 Mn, Dy, Tm, Sm 등의 원소로 활성화한 것들이 알려져 있

\* 대구대학교 과학교육학부 (Devison of Science Education, Taegu University)

\*\* 대구보건대학 방사선과 (Department of Radiologic Technology, Taegu Health College)

&lt;접수일자 : 1999년 7월 24일&gt;

으며<sup>[2-5]</sup>, CaSO<sub>4</sub>에 희토류 원소인 Eu를 활성화제로 사용한 열형광체는 보고된바 없다.

본 연구에서는 희토류 원소인 Eu를 활성화한 CaSO<sub>4</sub>:Eu TLD를 개발하고자 TLD 제작에 필요한 활성화제 Eu의 최적농도와 최적 소성조건을 구하였다. 또한 thermal bleaching법으로 glow 곡선을 구성하는 glow peak들을 분리하여 활성화에너지(activation energy), 진동수인자(frequency factor), 발광차수(kinetic order of thermoluminescence) 등의 트랩 매개변수를 분석하였으며, glow peak의 감쇠율을 측정하여 CaSO<sub>4</sub>:Eu TLD의 물리적 특성을 조사하였다.

## II. 실험 재료 및 방법

CaSO<sub>4</sub>:Eu TLD를 제작하기 위하여 그림 1과 같이 모체인 CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O에 활성화제인 Eu를 첨가하기 위하여 EuCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O를 정량하고 고르게 혼합하여, 묽은 황산용액에 용해하였다. 그리고 황산증류장치를 사용하여 380 °C에서 4시간 동안 증류하여 황산을 98% 이상 수거하였다. 이때 첨가하는 Eu의 농도를 0.1~2.0 mol%로 변화시키면서 TLD를 제작하고 열형광강도를 비교하여 최적농도를 구하였다. 혼합된 시료는 백금도가나에 담아 공기중에서 400 °C 내지 900 °C의 여러 온도에서 2시간 동안 열처리하여 TLD를 제작하고 열형광 강도를 측정하여 최적 소성온도를 결정하였다. 제작한 열형광체를 분쇄하여 200mesh(<75 μm)의 분말로 만든 후, 내경 1 mm, 외경 1.2 mm, 길이 8 mm 크기의 유리 세관에 넣은 유리캡슐형 CaSO<sub>4</sub>:Eu TLD로 제작하여 사용하였다.

제작한 유리 캡슐형 CaSO<sub>4</sub>:Eu TLD에 6MV X-선 발생용 선형가속기[Mevatron MD 67, Siemens Co.]를 이용하여 X-선을 조사하였으며, 가온율을 선형적으로 변화시킬 수 있는 TLD 판독장치(Harshaw, Model 4000)로 glow 곡선을 측정하였고, 측정된 glow 곡선 data는 ASCII 형태로 TLD 판독장치로부터 PC로 전송하여 분석에 사용하였다.

Glow 곡선이 단일 glow peak로 구성되거나 두 개 이상의 glow peak로 구성되더라도 서로 중첩되지 않는 경우에는 전체 glow 곡선으로부터 각각의 glow peak의 트랩 매개변수를 직접 구할 수 있지만, 2개 이상의 glow peak가 중첩된 경우에는 각각의 glow peak를 분리하여 측정하여야만 각 glow peak의 트랩 매개변수를

정확히 구할 수 있다. 본 연구에서는 부 peak의 온도근처에서 주 peak에 영향을 주지 않을 정도의 일정 시간 동안 TLD를 가열하여 부 peak를 제거한 후 주 peak만을 측정하는 thermal bleaching법으로 glow peak를 분리하였다.

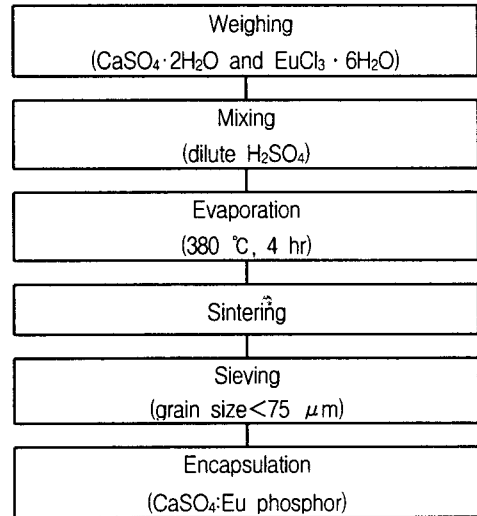


그림 1. CaSO<sub>4</sub>:Eu TLD의 제작과정

Fig. 1. Fabrication procedure for CaSO<sub>4</sub>:Eu TLD.

분리·측정된 각 glow peak는 초기상승법, peak형상법, 가온율법 및 최소자승법에 의한 glow 곡선의 fitting 법 등의 방법에 의하여 활성화에너지, 진동수인자, 발광차수와 같은 트랩 매개변수를 분석하였다. 그리고 glow 곡선의 fitting 결과를 이용하여 방사선 선량 평가에 사용할 수 있는 glow 곡선의 온도범위를 최적화하였다. 또한 CaSO<sub>4</sub>:Eu TLD의 glow 곡선을 구성하는 glow peak의 감쇠율을 측정하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 열형광 Glow 곡선과 활성화 조건

그림 2는 활성화제인 Eu를 0.5 mol% 첨가하고 공기중에서 600 °C로 2시간 동안 소성하여 제작한 유리 캡슐형 CaSO<sub>4</sub>:Eu TLD에 X-선을 조사한 후 4 °C/sec의 가온율로 열형광 강도를 측정하여 얻은 glow 곡선이다. 130.0 °C(peak I)와, 171.4 °C(peak II)에서 peak를 갖는 2개의 glow 곡선이 중첩된 형태로 얻어졌다. 그리고 CaSO<sub>4</sub>:Eu TLD 주 peak의 열형광 강도는 동일질

량의 동일형태로 만든 CaSO<sub>4</sub>:Tm TLD<sup>[6]</sup>의 열형광 강도와 거의 동일하여 X-선에 대한 감도 특성이 우수하였다. 또한 주 peak의 온도가 비교적 낮기 때문에 TLD 판독장치의 가열판에서 방출되는 복사선의 영향을 최소화할 수 있기 때문에 방사선 선량평가시 측정 오차를 줄일 수 있다.

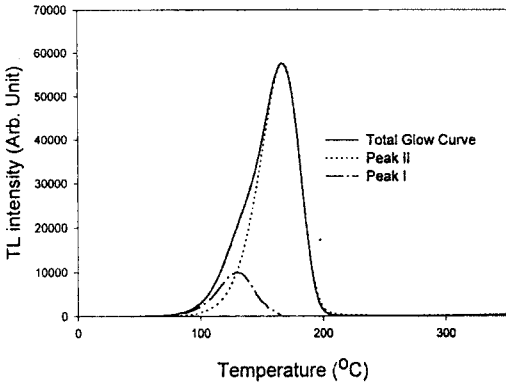


그림 2. 전형적인 CaSO<sub>4</sub>:Eu TLD의 glow 곡선  
Fig. 2. The typical glow curves of CaSO<sub>4</sub>:Eu TLD.

그림 3과 그림 4는 CaSO<sub>4</sub>:Eu TLD를 제작할 때 활성제인 Eu의 농도와 소성 온도 변화에 따른 주 peak의 열형광 강도의 변화이다. 그림 3은 활성제인 Eu 농도를 0.1~2.0 mol%로 변화시킨 결과이며, 열형광 강도가 최대인 Eu의 최적농도는 0.5 mol%임을 알 수 있다. 또한 그림 4는 공기중에서 2시간 동안 소성 온도를 40~900 °C까지 변화시킨 결과이며, 열형광 강도가 최대인 최적 소성온도는 600 °C임을 알 수 있다.

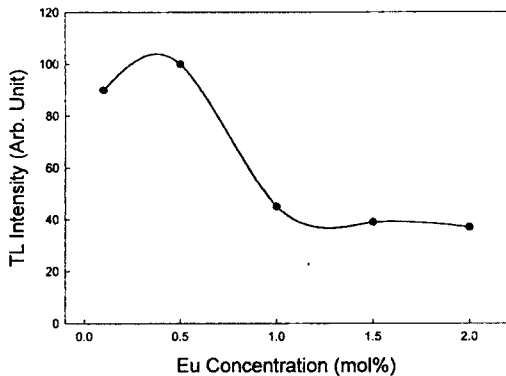


그림 3. Eu 농도변화에 따른 열형광 강도의 변화  
Fig. 3. The variation of TL intensity with different Eu concentrations.

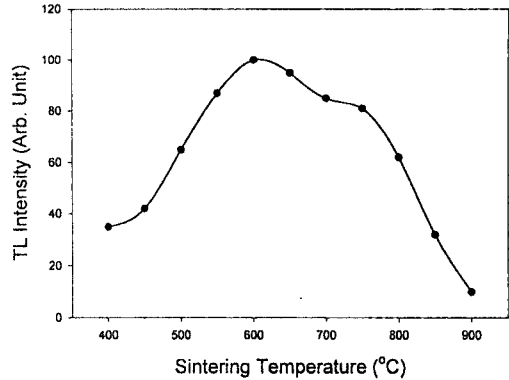


그림 4. 소성온도의 변화에 따른 열형광 강도의 변화  
Fig. 4. The variation of TL intensity with different sintering temperatures.

그림 5는 CaSO<sub>4</sub>:Eu TLD의 glow 곡선을 구성하는 두 개의 glow peak를 thermal bleaching 방법으로 분리한 결과이다. X-선을 조사한 CaSO<sub>4</sub>:Eu TLD를 100 °C에서 80 초 동안 열처리하였을 때 peak I이 소거된 peak II만의 glow 곡선을 분리할 수 있었다. 분리된 2개의 glow peak를 합하면 실험적으로 측정된 전체 glow 곡선과 일치한다.

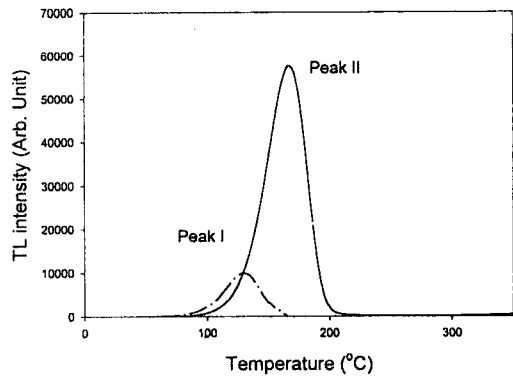


그림 5. Thermal bleaching에 의해 분리된 CaSO<sub>4</sub>:Eu TLD의 glow peak  
Fig. 5. Isolated glow peaks of CaSO<sub>4</sub>:Eu TLD by the thermal bleaching method.

## 2. 트랩 매개변수

열형광 glow 곡선의 독립된 glow peak에 대한 트랩 매개변수는 초기상승법, peak 형상법, 가운올법, glow 곡선의 fitting법 등의 여러 가지 방법으로 구할 수 있다<sup>[7, 8]</sup>.

초기상승부는 분리된 glow 곡선의 약 5% 이내의 초기상승부분의 절대온도(T)와 열형광 강도(I)를 1/T에 대한  $\ln[I(T)]$ 의 그래프로 나타내고(Arrhenius plot) 그 직선의 기울기로부터 활성화에너지를 측정하는 것이다. 그림 6은 분리·측정된 glow peak I과 glow peak II의 초기상승부분에 대하여  $\ln[I(T)]$ 를  $1000/T$ 의 함수로 나타낸 것이며, 이 직선의 기울기로부터 glow peak I과 II의 활성화에너지를 구한 결과 각각 0.99 eV와 1.10 eV였으며, 다른 여러 가지 방법으로 얻어진 매개변수들의 값을 표 1에 요약하였다.

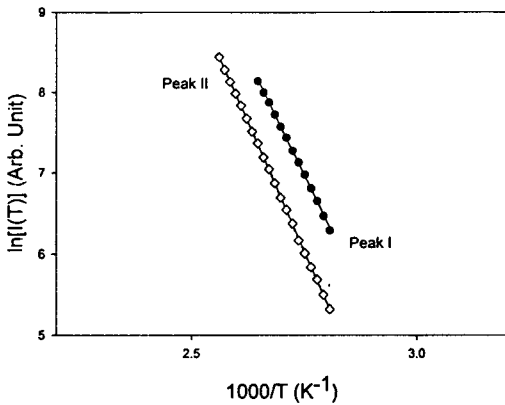


그림 6. 분리된 glow 곡선의 초기상승부에서 구한  $1000/T$ 에 대한  $\ln(I)$ .

Fig. 6. The plot of  $\ln(I)$  versus  $1000/T$  for initial rise parts of the isolated glow curves.

Peak 형상법은 분리한 glow 곡선에서 peak 온도를  $T_g$ , 반치폭(full width at half maximum, FWHM)에 해당하는 저온측 온도를  $T_1$ , 고온측의 온도를  $T_2$ 라 하고, glow peak의 대칭성을 나타내는 기하학적 인자  $\mu_g = (T_2 - T_g) / (T_2 - T_1)$ 를 정의하고 이 값을 이용하여 발광 트랩의 활성화에너지와 열형광과정의 발광차수를 구하는 방법이다. 기하학적 인자  $\mu_g$ 는 활성화에너지가 0.1~1.6 eV이고 진동수인자가  $10^5 \sim 10^{13} s^{-1}$ 인 범위에서 발광차수에 따라서만 변화하는데 1차 발광의 경우  $\mu_g = 0.42$ , 2차 발광의 경우  $\mu_g = 0.52$ 의 값을 갖게 된다. 여기에서 1차 발광은 발광트랩에서 전도대로 여기된 전자가 모두 정공트랩과 재결합하여 열형광을 방출하는 경우이고, 2차 발광은 발광트랩에서 전도대로 여기된 전자가 정공트랩과 재결합하는 것과 발광트랩으로 재포획되는 비율과 동일한 경우를 의미하며, 그 이외의 경우가 일반차수의 발광과정이다.

제작한  $CaSO_4:Eu$  TLD에서 얻어진 각각의 단일 glow peak에 대하여 peak 형상법으로 측정된 활성화에너지와 진동수인자 및 각 glow peak의 대칭성 인자  $\mu_g$ 의 값으로부터 구한 발광차수를 표 1에 나타내었다.  $CaSO_4:Eu$ 의 glow 곡선 I과 II의 발광차수는 1.15와 1.33으로 얻어졌으며, 모두 일반차수(general order)로 판정되었다.

표 1.  $CaSO_4:Eu$  TLD의 트랩 매개변수.

Table 1. Trap parameters of  $CaSO_4:Eu$  TLD.

Trap Parameter	Peak I	Peak II	Remark
활성화 에너지 (eV)	0.99	1.10	초기상승법
	1.06	1.20	peak 형상법
	0.95	0.98	가온율법
	0.98	1.07	glow 곡선 fitting법
발광 차수	1.00	1.09	평균
	1.15	1.33	peak 형상법
	1.07	1.33	glow 곡선 fitting법
진동수 인자 ( $s^{-1}$ )	1.11	1.33	평균
	$8.87 \times 10^{11}$	$5.64 \times 10^{11}$	peak 형상법
	$5.38 \times 10^{11}$	$4.59 \times 10^{11}$	glow 곡선 fitting법
	$7.04 \times 10^{11}$	$5.12 \times 10^{11}$	평균

한편, 열형광 glow 곡선을 측정할 때 모든 실험조건을 동일하게 유지하고 시료에 가하는 가온율을 높이면 peak 온도와 열형광 강도가 증가하게 되는데, 가온율법은 이 방법을 이용하여 활성화에너지를 구하는 방법이다. 그림 7은 1, 2 및 4  $^{\circ}C/sec$ 의 가온율로 측정된 glow 곡선으로서 가온율이 증가할수록 peak 온도가 고온쪽으로 이동하고 열형광강도가 증가하는 것을 알 수 있으며, 이 방법으로 구한 glow 곡선 I과 II의 활성화에너지는 각각 0.95 eV, 0.98 eV로 얻어졌다.

한편, glow 곡선을 표현하는 함수를 Chen 등이 제시한 일반차수의 glow 곡선식으로 나타내고<sup>8, 9, 10</sup> 측정된 glow 곡선을 최소자승법으로 fitting하여 트랩매개변수를 구할 수 있다<sup>17, 9, 10</sup>. “본 연구에서는 계산의 편의를 위하여 분리·측정한 각 glow 곡선에 대하여 fitting하고 트랩 매개변수를 구하였다.

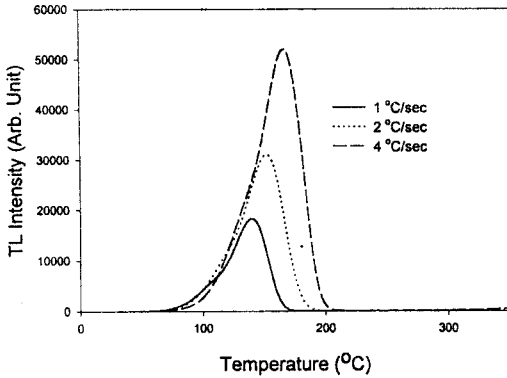


그림 7. 가온율 변화에 따른 CaSO<sub>4</sub>:Eu TLD의 glow 곡선

Fig. 7. The glow curves of CaSO<sub>4</sub>:Eu TLD with various heating rates.

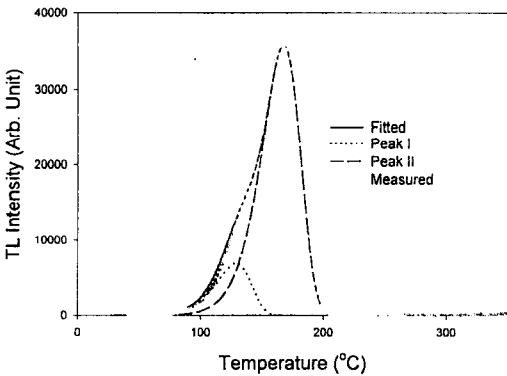


그림 8. CaSO<sub>4</sub>:Eu TLD의 측정된 glow 곡선과 fitting 된 glow 곡선

Fig. 8. The fitted and measured glow curves of CaSO<sub>4</sub>:Eu TLD.

그림 8은 최소자승법으로 fitting하여 구한 단일 glow 곡선과 실험적으로 측정된 glow 곡선을 나타낸 것이다. Fitting에 의해 계산된 glow 곡선과 실험적으로 측정된 glow 곡선이 잘 일치하고 있으며 thermal bleaching에 의해 실험적으로 분리된 glow 곡선과도 (그림 5) 잘 일치한다. Fitting 법으로 구한 CaSO<sub>4</sub>:Eu TLD의 트랩 매개변수의 값을 표 1에 나타내었다. Glow 곡선의 fitting에 의한 방법과 앞의 3가지 방법으로 구한 활성화에너지 값이 비교적 잘 일치하였다.

방사선 흡수선량 평가시에 4 °C/s의 가온율을 사용할 경우 160~195 °C 범위의 glow 곡선의 면적을 사용하면 glow 곡선 I의 영향이나 TLD 판독장치의 가열판

에 의한 복사선의 영향을 최소화하는 범위에서 선량판독을 할 수 있을 것으로 판단된다. 제작한 CaSO<sub>4</sub>:Eu TLD의 열형광 강도를 160~195 °C 범위의 glow 곡선의 면적으로 나타낼 경우, 250 μGy에서 5 Gy의 X-선 선량범위에서 열형광 강도와 X-선 선량이 선형적인 관계를 나타내어 선량계 특성이 우수하였다.

### 3. 감쇠율 특성

그림 9는 CaSO<sub>4</sub>:Eu TLD의 glow peak의 열형광 강도의 감쇠율을 측정된 결과이다. 실온에서 glow peak I은 방사선 조사 5.22일 후에 28%, peak II는 약 10% 정도 감소하였으며, CaSO<sub>4</sub>:Tm<sup>[6]</sup>의 감쇠율에 비하여 다소 크게 나타났다. 따라서 제작한 CaSO<sub>4</sub>:Eu TLD는 개인피폭선량측정이나 환경방사선 측정과 같은 장기간에 걸친 집적선량을 측정하는데 사용하는 것보다는 방사선치료나 진단시와 같이 방사선 조사후 즉각적인 선량평가가 요구되는 경우에 유용하게 사용될 수 있을 것으로 판단된다.

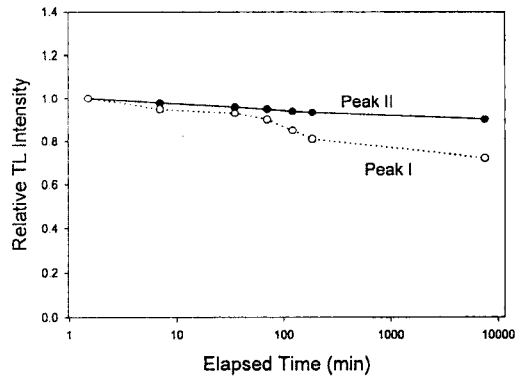


그림 9. CaSO<sub>4</sub>:Eu TLD의 감쇠율 특성

Fig. 9. Fading characteristics of CaSO<sub>4</sub>:Eu TLD.

## IV. 결 론

희토류 원소인 Eu를 활성제로 사용한 CaSO<sub>4</sub>:Eu TLD를 개발하였다. 제작한 TLD의 활성제 Eu에 대한 최적조건은 0.5 mol%의 농도에서, 소성조건을 공기 중에서 600 °C, 2시간으로 결정할 수 있었다. 최적 조건으로 제작한 CaSO<sub>4</sub>:Eu TLD는 X선을 조사한 후 4 °C/sec의 가온율로 glow 곡선을 측정하였을 때 130.0 °C (peak I)와 171.4 °C (peak II)에서 peak를 갖는 glow 곡선을 나타내었다. 제작한 TLD는 CaSO<sub>4</sub>:Tm이나

CaSO<sub>4</sub>:Dy TLD에 비하여 단순한 glow 곡선을 나타내었다. CaSO<sub>4</sub>:Eu TLD의 열형광 강도는 동일질량의 동일형태로 만든 CaSO<sub>4</sub>:Tm TLD의 열형광 강도와 비교될 만큼 X-선에 대한 감도 특성이 우수하였다.

X-선을 조사한 TLD를 100 °C에서 80 초 동안 thermal bleaching 방법으로 peak를 분리하여, glow 곡선 I 이 소거된 glow 곡선 II를 얻을 수 있었다. 얻어진 glow 곡선에 대하여 초기상승법, peak 형상법, 가온율법 및 glow 곡선의 fitting법 등으로 분석하여 활성화에너지, 진동수인자 및 발광차수를 구하였다. Glow 곡선 I과 II의 활성화에너지 값은 각각 1.00 eV와 1.09 eV이었고, 진동수인자는  $7.04 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ ,  $5.12 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ , 발광차수는 각각 1.11, 1.33이었다. 또한 CaSO<sub>4</sub>:Eu TLD 소자를 X선 흡수선량계로 활용할 때 glow 곡선 I 과 TLD 판독장치 가열판에 의한 복사선의 오차를 최소화하기 위하여 가온율이 4 °C/s인 경우에 열형광 측정 온도범위를 160~195 °C로 정하는 것이 바람직한 것으로 나타났다. Glow 곡선 II의 열형광 강도는 실온에서 X선이 조사된 후 약 5 일 동안에 10% 정도 감소하였다. 따라서 본 소자는 방사선치료나 진단시와 같이 방사선 조사후 즉각적인 선량평가가 요구되는 경우에 방사선 흡수선량 측정소자로 사용할 수 있을 것이다.

### 감사의 글

이 논문은 1998년 한국학술진흥재단의 학술연구비에 의하여 지원되었음.

### 참고 문헌

- [1] 장시영, 동위원소회보, "개인방사선량 측정용 TL 선량계", 제13권, 제4호, pp. 56~61, 1998.

- [2] M. Oberhofer and A. Scharmann, *Applied Thermoluminescence Dosimetry* Pergamon Press, Oxford, pp. 97~122, 1981.
- [3] A. S. Pradhan, "Thermoluminescence Dosimetry and Its Applications", *Radiat. Prot. Dosim.*, Vol. 1, No. 3, pp. 153~167, 1981.
- [4] T. Yamashita, N. Nada, H. Onishi and S. Kitamura, "Calcium Sulfate Activated by Thulium or Dysprosium for Thermoluminescence Dosimetry", *Health Phys.*, Vol. 21, pp. 295~300, 1971.
- [5] C. M. Sunta, "Thermoluminescence of Calcium-Based Phosphors", *Nucl. Tracks*, Vol. 10, No. 1/2, pp. 47~53, 1985
- [6] 김도성, 박강수, 강희동, "CaSO<sub>4</sub>:Tm-PTFE TLD의 제작과 선량계 특성", *새물리*, 제33권, 제5호, pp. 517~522, 1993
- [7] 김도성, 박명환, "CaSO<sub>4</sub>:Tm TLD의 트랩 매개변수 측정과 Glow 곡선 Fitting", *새물리*, 제38권, 제3호, pp. 38, 139~1998
- [8] R. Chen and Y. Kirsh, *Analysis of Thermally Stimulated Processes*, Pergamon Press, Oxford, pp. 144~182, 1981.
- [9] G. Drazic and M. Trontelj, "Glow Curve kinetics of Sintered CaSO<sub>4</sub>-Dy TL Dosimeters", *Appl. Radiat. Isot.*, Vol. 37, No. 4, pp. 337~340, 1986.
- [10] P. Sahre, "Computerised Glow Curve Analysis of CaSO<sub>4</sub>:Dy Teflon Dosimeters for Routine Environmental Monitoring", *Radiat. Prot. Dosim.*, Vol. 18, No. 1, pp. 19~23, 1987.

### 著 者 紹 介

#### 김도성(金道聖)

「센서학회지 제1권 제1호」 논문 92-07, p. 59 참조  
현재 대구대학교 사범대학 과학교육학부 교수



#### 박명환(朴明煥)

1966년 6월 26일생  
1991년 2월 경일대학교 전기공학과 졸업(공학사), 1993년 2월 대구대학교 대학원 물리학과 졸업(이학석사), 현재 대구보건대학 방사선과 조교수