

Ca₂SiO₄:La 열형광체 제작과 물리적 특성에 관한 연구

김칭미*, 서미경**

경남대학교 정보통신학과*, 마산대학 방사선과**

A Study on the Fabrication and Physical Properties of Ca₂SiO₄:La Thermoluminescent Phosphors

Choungmi Kim*, Mikyong Seo**

Kyungnam University information and communication engineering, Masan University Radiology***

요약

Ca₂SiO₄를 모체로 한 열형광체에도 활성화제로 La를 0.1 wt.%, 0.3 wt.%, 0.5 wt.%, 1.0 wt.%의 농도로 첨가하여 1000℃의 질소 분위기의 전기로에서 90분 동안 소결한 후 입자의 크기를 100 μm로 일정하게 선별한 후 측정에 사용하였다. 저에너지 X-선을 조사한 후 측정된 경우 0.1 wt.%에서 상대적으로 열형광 강도가 크게 나타났다. peak shape 법으로 구한 활성화 에너지는 0.434 ~ 0.516 eV이며, 주파수 인자는 0.5 ~ 0.56으로 2차 발광이었다. 자외선을 조사한 후 측정된 경우 0.3 wt.%에서 상대적인 열형광 강도가 크게 나타났고, 활성화 에너지는 0.415 ~ 0.477 eV이며, 주파수 인자는 0.5 ~ 0.53 으로 2차 발광이었다. 저에너지 방사선에 대한 방사선량과 열형광 강도는 선형적임을 나타내어 열형광선량계로서 좋은 특성을 나타내고 있다.

본 연구에서 제작한 CaB₄O₇, Ca₂SiO₄ 열형광체는 저에너지 영역의 방사선에 대하여 우수한 열형광 특성을 가짐을 알 수 있었고, 향후 선량계의 제작에 좋은 물질이 될 것으로 생각한다.

ABSTRACT

The Ca₂SiO₄ phosphors doped by La with 0.1 wt%, 0.3 wt%, 0.5 wt%, and 1.0 wt% concentration were prepared by sintering at 1000℃ for 90 minutes in N₂ atmosphere. The phosphors were ground in powdered form and were grouped in 100 μm size, then the samples had been exposed to low energy X-ray and UV light. The TL glow curves were measured by heating the phosphors at 10℃/s rate. There was no significantly meaningful correlation between the TL intensity and the doping level. The intensities of the TL peak measured from X-ray irradiated samples doped with 0.1 wt% were relatively strong. The activation energy and the frequency factor were 0.434 ~ 0.516 eV and 0.5 ~ 0.56, respectively. The intensities of the TL peak measured from UV irradiated samples doped with 0.3 wt% were relatively strong. The activation energy and frequency factor were 0.415 ~ 0.477 eV and 0.5 ~ 0.53, respectively. The TL process were found to be the 2nd order for both X-ray and UV irradiation. The TL intensity was increased linearly with the increase of the radiation dose.

In summary, the Ca₂SiO₄ phosphors developed in this study showed good TL characteristics at low energy

Corresponding Author: 서미경

주소: 경남 창원시 마산회원구 내서리 용담리 100번지 마산대학 방사선과, E-mail: rad43@masan.ac.kr, Tel: +82-55-230-1273

투고 일자: 2010년 09월 02일, 심사일자: 2010년 9월 03일, 수정 일자: 2010년 11월 5일, 게재 확정일자: 2010년 12월 13일

X-ray and UV light. We believe they will be used as TLDs in near future for personal and environmental radiation detection dosimetry

중심단어 : Ca_2SiO_4 , 열형광체, 방사선, 자외선, 방사선검출기

제 I 장 서론

최근 원자력 발전설비와 방사선의 의학, 이학, 공업, 농업 분야에서 그 이용의 증가로 방사선 발생 장치와 방사선 동위원소의 사용이 증가하고 있다¹⁾. 따라서 급격히 증가하는 방사선 직업종사자에 대한 피폭 관리와 생태계 방사능 준위를 지속적으로 측정 감시하기 위한 환경 방사능 측정의 필요성이 강조되고 이에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다²⁾.

현재 개발되고 있는 여러 측정기 중에서 열형광선량계(thermoluminescence dosimeter: TLD)는 이온화 방사선에 대한 감도가 뛰어나고, 열화작용이 적어 장기간 직접 선량 측정이 가능하며, 열처리 등 일련의 과정을 자동화하기 쉽고, 재현성 및 적절한 열처리를 통하여 재사용이 가능한 장점이 있어 많은 연구가 진행되고 있다³⁻⁸⁾.

현재 TLD는 종래의 의료기관과 산업체 등에서 개인 피폭선량계로 가장 많이 사용되어 온 film badge와 pocket dosimeter를 대체하고 있으며 국내 방사선 작업종사자의 80% 이상이 개인피폭선량 측정에 사용하고 있다.

TLD용의 열형광체로는 실효원자번호가 인체조직($Z_{\text{eff}}=7.42$)과 유사한 LiF , $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, BeO 및 MgB_4O_7 등과 뼈조직($Z_{\text{eff}}=13.8$)과 유사한 CaSO_4 , Al_2O_3 , CaF_2 , Mg_2SiO_4 등이 주로 사용되고 있다⁹⁻¹²⁾.

그리고 TLD는 다양한 크기와 형태로 제작할 수 있으므로 필름이나 전리함 등에 비해 선량 변화가 극심한 영역에서의 선량 측정이 가능하다는 장점을 가지고 있다.

방사선에 대한 열형광 감도는 열형광체의 제작조건에 따라 그 차이가 있으며, 모체가 같더라도 활성제의 종류와 농도, 첨가하는 방법에 따라 크게 차이가 나므로 열형광체에 첨가하는 활성제에 대한 연구가 요구

된다. 그리고 열형광체의 선량의존성, 발광 스펙트럼 등의 선량계 특성에 대한 연구도 중요하며, 열형광 글로곡선을 이해하고 보다 정확한 선량평가를 위해서는 활성화 에너지, 진동수인자, 발광차수 등의 트랩매개변수와 같은 물리적 특성도 함께 조사되어야 한다.

본 연구에서는 열형광체로 Ca_2SiO_4 물질에 란탄계 이원소를 첨가한 Ca_2SiO_4 : La 분말을 각각 소성 후 냉각조건을 달리하여 제작하였으며, 제작한 열형광체의 물리적 특성을 결정하기 위하여 글로곡선을 peak shape법으로 분석하여 활성화에너지, 진동수 인자, 발광차수 등의 트랩 매개변수를 측정하였다. 또한 Ca_2SiO_4 계 열형광체의 활성제 농도의존성의 선량계로서의 특성을 조사하였다.

제 II 장 실험장치 및 방법

1. 열형광체의 제작

열형광체 제작시 첨가하는 활성제의 농도 및 소성 후 냉각 조건에 따른 선량계의 물리적 특성 및 열형광 강도를 크게 변화시키므로 열형광체 최적의 활성화조건을 찾는 것은 매우 중요하다.

본 실험에서는 Ca_2SiO_4 열형광체를 제작하기 위하여, 주 물질로는 CaCO_3 (99%, Aldrich chemical Co., U.S.A)와 SiO_2 를 mole%로 무게를 단 후 활성제로 란탄계 금속화합물인 LaCl_3 를 중량비로 0.1 wt.%, 0.3 wt.%, 0.5 wt.%, 1.0 wt.%로 첨가하여 0.1% 황산에 용해시켜 고르게 혼합하여 80℃ 열판에서 1시간 동안 건조하였다. 그리고 질소 분위기의 전기로에서 1000℃로 90분 동안 소성한 후 막자사발에 갈아 100 μm의 입자분말 형태의 열형광체를 제작하였다.

Table 1.은 Ca_2SiO_4 열형광체 제작시 사용한 물질들의 물성을 나타낸 것이다.

Table 1. The physical properties of Ca₂SiO₄: La.

Par. Mat.	Name	Synonyms and Formula	Mole wt. %	Melting Point, °C	Boiling Point, °C
Host.	Calcium carbonate	CaCO ₃	100.09	520	825
	Silicon dioxide	SiO ₂	60.08	1723±5	2230
Act.	Lanthanum(La)	LaCl ₃	245.26	860	1000

Fig. 1은 열형광체의 제작 과정을 도식적으로 나타낸 것이다.

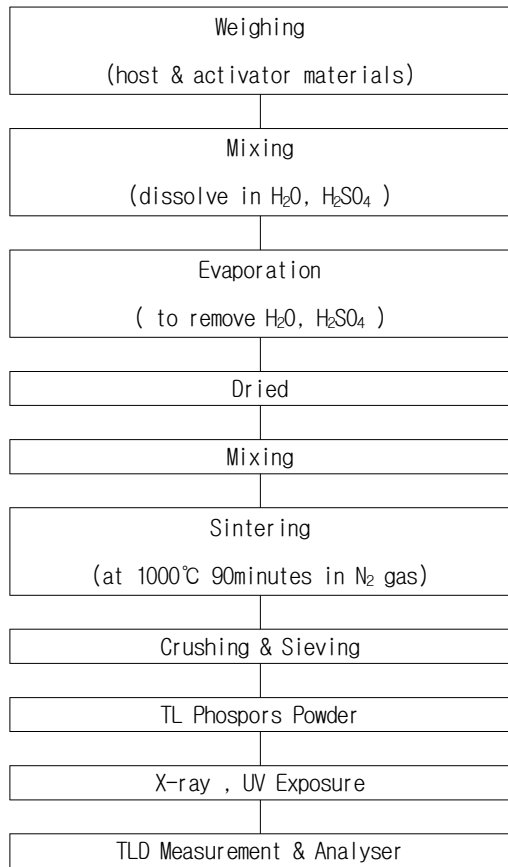


Fig. 1. Flow chart diagram of TL phosphor preparation.

2. 열형광체의 구조

제작한 열형광체의 격자상수와 결정구조를 확인하기 위하여 X-선 회절장치(A-III, Rigakn, Japan)를 사용하였다. Cu-target에서 발생하여 Ni-filter를 통과한 파장 λ=0.15405 nm인 X-선을 각 열형광체에 조사시켜 2θ 각을 10°에서 80°까지 측정하였다. 측정된 회절 무늬는 Fig. 2와 같이 (101), (121), (200)면 등에서 피크가 나타났다. 이 Miller 지수를 JCPDS 카드의 값과 비교해 보았을 때 Ca₂SiO₄ 상이 보였으며, 상의 상대적인 크기는 Ca₂SiO₄ 결정에 CaO상과 SiO상이 존재해 있음을 알 수 있다.

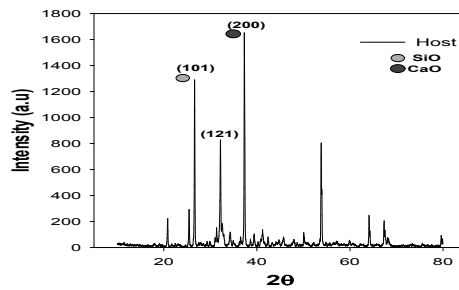


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Ca₂SiO₄ phosphor.

3. Ca₂SiO₄: La 열형광체 열형광특성

1) 저에너지 X-선 조사시의 열형과 특성

Fig. 3은 Ca₂SiO₄:La 열형광체의 활성화제 La의 농도변화에 따른 glow 곡선의 사진이다. 활성화제 La의 농도를 0.1 wt.%, 0.3 wt.%, 0.5 wt.%, 1.0 wt.%로 변화시킨 열형광체에 X-선(110 V, 20 mA, 30 sec)을 시료 위 15cm 정도에서 조사한 후 열형광 측정 장치를 이용하여 10°C/sec의 선형 가온율로 가열하면서 열형광 글로 곡선을 측정하였다. 열형광 글로 곡선의 피크는 실온과 450°C 사이에서 130°C 부근에서 피크를 나타내었다. 온도에 대응하는 트랩에 전자들이 가장 많이 갇혀 있다가 결국 탈출함으로써 최대의 열형광 양을 방출하게 되므로 주 피크가 형성되는 것이다.

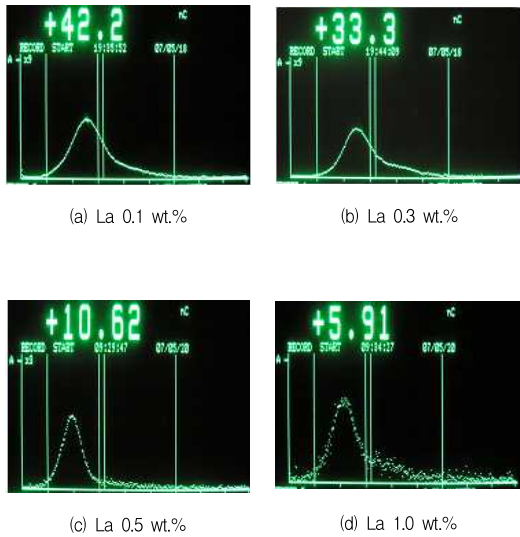


Fig. 3. Photographs of the thermoluminescence glow curves of the $\text{Ca}_2\text{SiO}_4:\text{La}$ phosphors.

Fig. 4는 활성제 La의 농도를 0.1 wt.%, 0.3 wt.%, 0.5 wt.%, 1.0 wt.%로 첨가하여 열형광체의 활성제 농도에 따른 상대적인 열형광 강도를 나타낸 것이다. 활성제를 첨가하면 열형광 강도가 증가하게 되는데, 이는 불순물에 의한 격자 결함이 트랩의 생성에 기본적인 역할을 하기 때문이다. 농도에 따른 상대적인 크기는 0.1 wt.%일 때 최대 열형광 강도를 나타내었다.

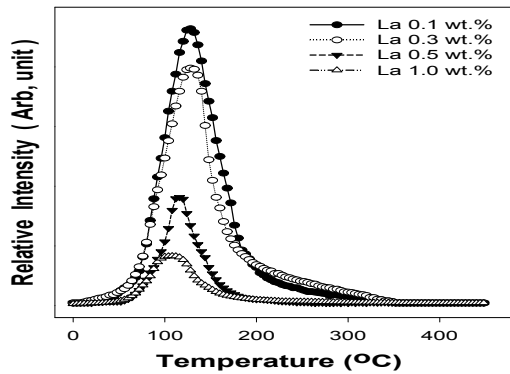


Fig. 4. Thermoluminescence glow curves of the $\text{Ca}_2\text{SiO}_4:\text{La}$ for different La concentrations.

2) 자외선 조사시의 열형광 특성

제작된 열형광체의 열형광 피크의 glow 곡선을 조사하기 위하여 자외선을 시료 위 5 cm 정도에서 조사한 후 열형광 측정 장치를 이용하여 10 °C/sec의 선형 가온율로 가열하면서 열형광 피크의 glow 곡선을 측정하였다. Fig. 5는 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4:\text{La}$ 열형광체에서 활성제 La를 0.1 wt.%, 0.3 wt.%, 0.5 wt.%, 1.0 wt.%로 변화시키면서 측정한 glow 곡선의 사진이다. 실온과 450 °C 사이에서 glow 곡선을 볼 수 있으며 120 °C 부근 영역에서 최대 열형광 강도를 갖는 피크를 나타내었다. 활성제의 농도에 따른 열형광 강도는 규칙성을 보이지 않았다.

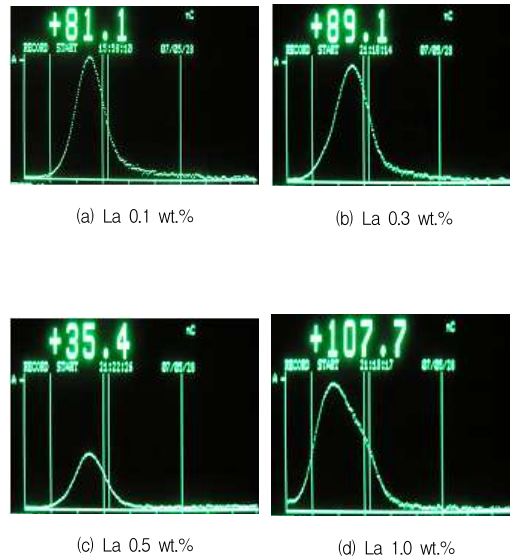


Fig. 5. Photographs of the thermoluminescence glow curves of the $\text{Ca}_2\text{SiO}_4:\text{La}$ phosphors.

Fig. 6은 활성제 La의 농도를 0.1 wt.%, 0.3 wt.%, 0.5 wt.%, 1.0 wt.%로 첨가하여 열형광체의 활성제 농도에 따른 상대적인 열형광 강도를 나타낸 것이다. 활성제를 첨가하면 열형광 강도가 증가하게 되는데, 이는 불순물에 의한 격자 결함이 트랩의 생성에 기본적인 역할을 하기 때문이다. 농도에 따른 상대적인 크기는 0.3 wt.%일 때 최대 열형광 강도를 나타내었다.

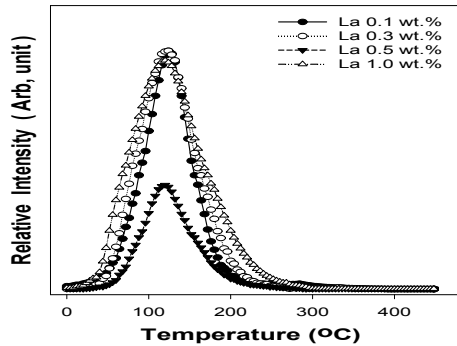


Fig. 6. Thermoluminescence glow curves of the Ca₂SiO₄:La for different La concentrations.

제 III 장 결 론

열형광 물질 Ca₂SiO₄ 제작 방법을 CaCO₃, SiO₂와 0.1% H₂SO₄용액에 활성제로 La를 0.1 wt.%, 0.3 wt.%, 0.5 wt.%, 1 wt.%로 변화시키면서 첨가 후 침전반응으로 제작하여 제작시 시료의 소성온도 1000 °C로 일정하게 설정하였다. 산화방지를 위하여 질소 가스 분위기에서 90분 동안 소성하였다. 제작한 시료에 저 에너지의 X-선과 자외선을 조사한 후 10 °C의 가온율로 실온에서 450 °C까지 온도를 변화시키면서 열형광 glow 곡선을 측정하고 이를 분석하여 활성화 에너지와 발광 차수를 결정하여 얻은 결론은 다음과 같다.

첫 째, 시료 제작시 산화방지를 위하여 질소 가스 분위기에서 90분 동안 소성하였으며, 이때 소성 온도는 1000 °C 부근이었다.

둘 째, 제작한 열형광체를 XRD 분석 결과 orthorhombic 구조를 가지고 있었다. Ca₂SiO₄ 열형광체는 약 100 μm일 때 열형광 피크의 세기가 가장 강하였다.

셋 째, Peak shape 법을 이용하여 구한 열형광체의 활성화 에너지는 저에너지 X선의 경우 0.434 ~ 0.516 eV, Chen의 계산결과에 의하여 기하학적 인자는 0.5 ~ 0.56로 발광과정의 차수는 2차였다. 자외선의 경우 0.415 ~ 0.477 eV, Chen의 계산결과에 의하여 기하학적 인자는 0.5 ~ 0.53로 발광과정의 차수는 2차였다.

이상의 결론으로부터 본 연구에서 제작한 Ca₂SiO₄

열형광체는 저에너지 방사선에 대하여 우수한 선량계 특성을 가짐을 알 수 있었으며, 저에너지 방사선 검출계의 개발에 좋은 열형광체로 활용될 수 있을 것으로 본다.

참 고 문 헌

- [1] 한국 방사성 동위원소 협회, 방사선 이용통계, 6(1998).
- [2] 남영미, LiF : Mg,Cu,Na,Si Teflon TLD의 특성 및 응용에 관한 연구, 부산대학교 박사학위논문(1997).
- [3] Glennf. Knoll, Radiation Detection and Measurement, John Wiley and Sons, p.755(1979).
- [4] Kenneth S. Krane, Introductory Nuclear Physics, John Wiley and Sons, p.192 (1988).
- [5] 노경석, 열형광체의 제작과 저에너지의 선량측정에 관한 연구, 경남대학교 이학박사학위논문(1997).
- [6] 김일홍, 黄酸基 熱螢光體의 製作과 物理的 特性에 관한 研究, 경남대학교 박사학위 논문(2001).
- [7] 이은숙, 희토류 금속 이온을 첨가한 알칼리계 열형광체의 물리적 특성에 관한 연구, 경남대학교 박사학위 논문(2006).
- [8] A. S. Pradhan, Red. Protec Dosim., 13, 153(1981).
- [9] Nakajima T. Murayama and Y. Matsuzawa, Health Phys., 36, 79(1979).
- [10] S. S. Glickstein, Health Phys., 44, 103(1983).
- [11] 도시홍, 손용기, 새 물리, Vol. 29(2), 177(1989).
- [12] J. R. Cameron, D. Zimmerman and R. Blind, Proc. 1st Int. Conf. on Luminescence Dosimetry, Stanford University, June 1965, USAE C Div. Tech. Inf. AEC 8(1967).
- [13] 도시홍, 김도성, 강영호, 응용물리, 2, 18(1989).
- [14] H. J. Kim, W. H. Chung, S. H. Doh, M. C. Chu, D. S. Kim and Y. H. Kang, J. Korean Phys. Soc., 22, 415(1990).
- [15] M. Takenaga, O. Yamamoto and T. Yamashita, Nucl. Instrum. Meth, 175, 77(1980).
- [16] C. M. H. Drisool, E. S. Fisher and C. Furetta Rad. Protec. Dosim., 6(1/4), 305(1983).
- [17] 이동환, 우홍, 강희동, 김도성, 센서기술학술대회 논문집, Vol. 1(1), 112 (1990).
- [18] A. R. Lakshmanan and R. C. Bhatt Radiation Protec. Dosim Vol. 1, 125 (1981).
- [19] A. S. Pradhan Bhuwan Chandra and R. C. Bhatt, Rad. Proc.

- Dosim., 5(3), 159(1983).
- [20] A. S. Pradhan and R. C. Bhatt J. Phys. D. Appl. Phys., 18, 317(1985).
- [21] Tien-Ko Wang, Pin-Chieh Iisu and Pao-Sham Wengs. Radi. Protec. Dosim. 18(3), 157(1987).
- [22] L.V.E. Da Rose and P.G. Cunha, Radiat. Prot. Dosim., 14, 329-331(1986).
- [23] L. L. Campos and M. F. Lima, Rad. Protec. Dosim., 18, 95(1987).
- [24] P. Sahre, Rad. Protec. Dosim., 18, 95(1987).
- [25] G. Drazic and M. Tront et al, Appl. Radiat. Isot., Vol. 37(4), 337 (1986).
- [26] 강희동, 열형광 방사선센서 및 판독 장치의 개발, 경북대학교 센서기술연구센터, STRC/RR-03/90(1991).
- [27] 강희동, TLD 방사선센서 및 판독장치의 개발, 경북대학교 센서기술연구센터, STRC/RR-04/91(1992).
- [28] N. Yamashita, I. Yamamoto, K. Ninagawa, T. Wada, Y. Yamashita and Y. Nakao, Jpn. J. Appl. Phys., 24(9), 1174(1985).
- [29] Y. Yasuno, H. Tsutsui, O. Yamamoto, and T. Yamashita, Jpn. J. Appl. Phys., 21(6), 967(1982).
- [30] 김성환, 이상윤, 강희동, 김도성, 센서기술학술대회논문집, Vol. 1(1), (1990).
- [31] 이동명, 강영호, 라병욱, 김도성, 도시홍, 응용물리, 2(4), 419(1989).
- [32] P. Bassi, G. Busuoli and O. Rimondi, Nucl. Instru. Meth., 143, 195 (1977).
- [33] C. M. Sunta, Radiation Protection Dosimetry, Vol. 8(1/2), 25(1984).
- [34] F. A. Hasan, Nucler Instrument Meth., B12, 175-180(1985).