

## CaSO<sub>4</sub>:Mn 열발광선량계의 물리적 특성\*

강영호 · 라병옥 · 최태진 · 김도성 · 도시홍

경북대학교 물리 · 화학 연구소

(1985년 7월 25일 받음)

열발광형 광체는 방사선계측 및 선량측정에 널리 사용되고 있다. CaSO<sub>4</sub>에 Mn을 활성화하여 CaSO<sub>4</sub>:Mn TL 시료를 직접 제작하여 이의 열발광특성을 조사하였다. 측정된 CaSO<sub>4</sub>:Mn의 glow-curve는 5°C/sec의 가온율에서 peak 온도가 126°C였으며, Halperin과 Braner 및 Chen의 이론에 의하여 열발광과정의 차수와 활성화에너지지를 결정하였다. 제작된 CaSO<sub>4</sub>:Mn의 TL 강도는 10<sup>-3</sup> ~ 10<sup>4</sup> Rad의 <sup>60</sup>Co  $\gamma$  선에 대해 선형적인 선량의존성을 보였으며, 100시간에 50% 정도의 fading을 나타내었다.

### I. 서 론

열발광선량계 (Thermoluminescent Dosimeter)는 이온화 방사선에 대한 감도와 안정성이 높으며 적절한 열처리 과정에 의하여 재사용이 가능함으로 방사선계측 및 개인선광계개발등의 연구에 널리 이용되고 있다<sup>[1,2]</sup>. 또한 각종 유전체에 대한 열발광현상의 연구를 통하여 시료내의 불순물의 본질과 trap 준위에 관한 정보를 얻을 수 있으며<sup>[3,4]</sup>, 최근에는 열발광현상을 이용한 연대 측정<sup>[5,6]</sup> 및 영상기억판넬 (Image Storage Panel)에<sup>[7,8]</sup> 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

현재 LiF, CaF<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, 등에 적절한 불순물을 첨가하여 활성화한 열발광형 광체에 대해서 많은 연구가 이루어지고 있으며<sup>[9,10]</sup>, 특히 CaSO<sub>4</sub>는 열발광연구의 초기부터 매우 유용한 열발광물질로 알려져 왔다. Yamashita, Nambu 등은 CaSO<sub>4</sub>에 Y, La 등과 같은 회토류 원소를 활성화하여 고감도의 TLD를 제작하였으며<sup>[11,12]</sup>, Bjarngard는 CaSO<sub>4</sub>:Mn 열발광형 광체를 제작하여 저선량의  $\gamma$  선 측정에 이용하였다<sup>[13]</sup>. 그리고 Schulman에 의하면 CaSO<sub>4</sub>:Mn에서는 CaSO<sub>4</sub> 결정격자의 Ca<sup>2+</sup> 이온 자리에 Mn<sup>2+</sup> 이온이 대치되어 정

공 trap의 역할을 함으로써 열발광현상이 나타나는 것으로 알려져 있다<sup>[14]</sup>.

본 연구에서는 CaSO<sub>4</sub>에 Mn을 활성화하여 CaSO<sub>4</sub>:Mn 열발광형 광체를 직접 제작하였으며 측정된 glow-curve로 부터 활성화에너지, 열발광 강도의 선량의존성, fading 등의 열발광특성을 조사하였다.

### II. 이 론

열발광물질에 이온화 방사선을 조사하면 가전자대의 전자가 전도대로 여기되어 전자 trap에 포획된다. 열발광 (Thermoluminescence, TL) 현상은 전자 trap에 포획된 전자가 시료에 가해지는 열에너지를 흡수하여 다시 전도대로 여기되어 정공 trap과 재결합하는 과정으로 설명된다(그림 1).

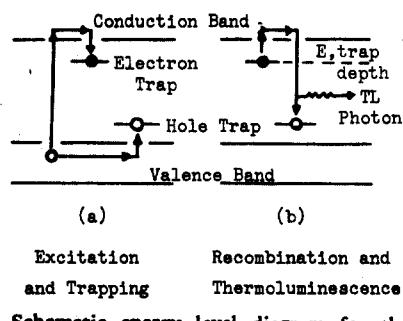


Fig. 1. Schematic energy level diagram for thermoluminescence mechanism

\* 이 논문은 1984년도 문교부 학술연구조성비에 의한 “광전변환 및 발광물질에 관한 연구”의 일부임.

재결합과정에서는 재포획과정이 동시에 일어나며 재결합이 우세한 경우를 1차과정 (first order process)에 의한 열발광, 재포획이 우세한 경우를 2차과정 (second order process)에 의한 열발광이라 한다. 열발광현상의 연구에서는 열발광과정의 차수와 전자 trap의 활성화에너지 (activation energy)를 결정하는 것이 중요하다.

Randall과 Wilkins는 그림 1의 TL기구를 사용하여 처음으로 TL현상을 설명하였다<sup>[15]</sup>. Randall과 Wilkins에 의하면 온도 T(°K)에 대한 TL강도 I(T)는

$$I(T) = C \cdot n_0 \cdot S \cdot \exp(-E/kT).$$

$$\exp\left(-\frac{S}{\beta} \int_{T_0}^T \exp(-E/kT') dT'\right) \quad (1)$$

과 같다. 단 C는 상수,  $n_0$ 는 포획전자의 초기농도, S는 진동수인자 (frequency factor), E는 전자 trap의 활성화에너지,  $\beta$ 는 가온율 ( $dT/dt$ )이며 k는 Boltzmann상수,  $T_0$ 는 방사선 조사시의 온도이다. Randall과 Wilkins의 이론은 재포획과정을 고려하지 않음으로써 1차과정에 의한 TL현상에는 잘 맞으나 2차과정 또는 다중재포획 (multiple retrapping)에 의한 복합과정에 의한 TL현상에는 잘 맞지 않는 것으로 알려졌다<sup>[16]</sup>.

Halperin과 Braner는 1차과정과 2차과정에 의한 TL을 동시에 고려하고 측정된 glow peak의 대칭성을 이용하여 활성화에너지를 결정하였다<sup>[17, 18]</sup>.

그림 2의 단일 glow peak에서 peak 온도를  $T_g$ , FWHM을  $\omega$ ,  $\delta = T_2 - T_g$ ,  $\mu_g = \delta/\omega$ 라 할 때 열발광과정의 차수는  $\mu_g$ 에 의해 결정된다. 즉  $\mu_g \leq e^{-1}$  ( $1 + A$ ) 일 때는 1차과정이며  $\mu_g > e^{-1}$  ( $1 + A$ ) 일 때는 2차과정이다. 이때  $A = 2kT_g/E$  ( $\ll 1$ )로써 보정항이다.

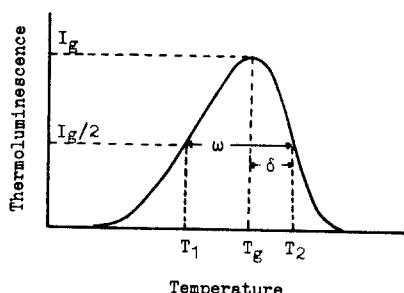


Fig. 2. An isolated glow peak showing the parameters:  $\delta = T_2 - T_g$ ,  $\omega = T_2 - T_1$ , and  $\mu_g = \delta/\omega$ .

그리고  $\tau = \omega - \delta$  라 할 때 각각의 경우에 대한 활성화에너지는

$$E_1 = \frac{1.72}{\tau} kT_g^2 (1 - 2.58A) \quad (2)$$

$$E_2 = \frac{2}{\tau} kT_g^2 (1 - 3A) \quad (3)$$

으로 결정된다.

한편 Chen은 Randall과 Wilkins의 이론을 확장하고 Halperin과 Braner의 glow peak의 대칭성을 이용함으로써 1차과정과 2차과정뿐만 아니라 다중재포획에 의한 복합과정에 의한 TL을 설명하는 일반식을 유도하였다<sup>[19]</sup>. Chen에 의하면 TL강도 I(T)는

$$I(T) = CSn_0 \exp(-E/kT) \left\{ [(m-1) \frac{S}{\beta}] \right.$$

$$\left. \int_{T_0}^T \exp(-E/kT') dT' + 1 \right\}^{-m/(m-1)} \quad (4)$$

와 같다. 이때  $m (> 1)$ 은 실험적으로 측정되는 매개변수로서 열발광과정의 차수를 의미한다. (4)식으로 부터 진동수인자 S는

$$\left[ (m-1) \frac{S}{\beta} \right] \int_{T_0}^{T_g} \exp(-E/kT) dT + 1 = (SmkT_g^2/\beta E) \exp(-E/kT_g) \quad (5)$$

로 부터 결정되며, glow peak로부터 측정된  $\mu_g$ 와  $T_g$ 로부터 활성화에너지 E는

$$E = [2.52 + 10.2(\mu_g - 0.42)](kT_g^2/\omega) - 2kT_g \quad (6)$$

로 결정된다. 그리고  $m=1$ 인 1차과정에 대해서는 Chen의 공식은 Randall과 Wilkins의 공식과 일치한다.

그림 3은  $m=1$ 인 경우에는 Randall과 Wilkins에 의한 (1)식으로부터,  $m=1.5, 2, 2.5, 3$ 인 경우에는 Chen에 의한 (4)식으로부터 각각 컴퓨터로 계산한 glow-curve이다 (단  $E = 0.8$  eV,  $S = 5 \times 10^8$  / sec,  $\beta = 12.5^\circ\text{C/sec}$ 를 대입하였다). 1차과정인  $m=1$ 인 경우  $\mu_g = 0.42$ , 2차과정인  $m=2$ 인 경우는  $\mu_g = 0.53$ 이며 m의 값이 증가함에 따라  $\mu_g$ 의 값이 점차적으로 증가함을 알 수 있다.

본 연구에서는 Halperin과 Braner의 이론 및 Chen의 이론에 의하여 측정된 glow-curve로부터 직접 활성화에너지를 결정하여 비교하였다.

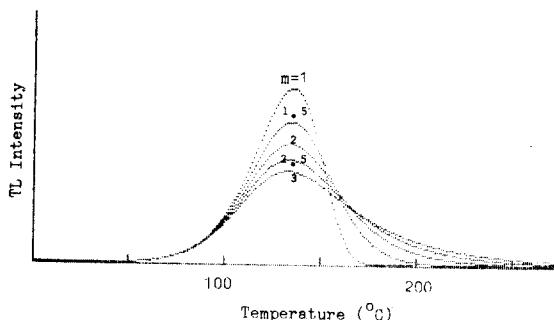


Fig. 3. The calculated glow-curves by Randall-Wilkins ( $m=1$ ) and Chen ( $m=1.5-3$ ) theory ( $E=0.8$  eV,  $S=5 \times 10^{-5}$  sec,  $\beta=12.5^{\circ}\text{C/sec}$ )

### III. 실험

#### 1. 시료제작

$\text{CaSO}_4$ 에 일정량의 Mn을 불순물로 첨가하여 혼합한 후 열처리하여 활성화함으로써  $\text{CaSO}_4 : \text{Mn}$  열발광형 광체를 제작하였다. 그리고  $\text{CaSO}_4$ 에 첨가한 Mn의 농도를 0.1 wt %에서 3 wt %까지 변화시켜 TL 강도의 변화를 조사하여 Mn의 최적농도를 결정하였다. 그림 4의 삽입도는  $\text{CaSO}_4 : \text{Mn}$ 의 열처리과정이며 열처리는 공기중에서 행하였다. 제작한  $\text{CaSO}_4 : \text{Mn}$  TL시료는 200

mesh의 분말로써 실험에 사용되었다.

그림 4는 열처리후의  $\text{CaSO}_4 : \text{Mn}$  (1wt%)의 X-선 회절실험 결과이며,  $\text{CaSO}_4$ 는 (110)면이 잘 발달된 육방정계의 결정구조를 나타내었다.

제작한  $\text{CaSO}_4 : \text{Mn}$  TL시료에는 표준선원인  $^{100}\text{Co}$  ( $1300\text{Ci}$ )  $\gamma$ 선을 실온에서 조사하였으며 TL강도의 선량의 존성을 측정하기 위하여 수십 mRad에서 수천 Rad까지 조사하였다. 조사된  $\gamma$ 선의 방사선량은 미국 NBS에서 교정된 0.14cc ionization chamber (Type PR-05, Capintec Co.)로써 측정하였다.

#### 2. 측정장치

그림 5는 본 실험에서 사용한 열발광 측정장치의 개요이다. 백금 planchet에 담은 시료( $\text{CaSO}_4 : \text{Mn}$ )를 세라믹열판으로 가열하고 이때 방출되는 TL을 광증배관 (Model R268, Hamamatsu Co.)으로 검출하였다. 광증배관과 시료사이에는 quartz filter를 두어 세라믹열판으로부터 나오는 열선이 광증배관에 영향을 주지 않도록 하였다.

TL분석기 (Model 2001 S, Top Electronics)는 광증배관에 전원을 공급하여 광증배관으로부터의 TL 신호를 증폭·측정한다. 또한 ramp generator를 통해서 단위 시간당의 전압증가가 일정한 기울기를 갖는 직류전원을

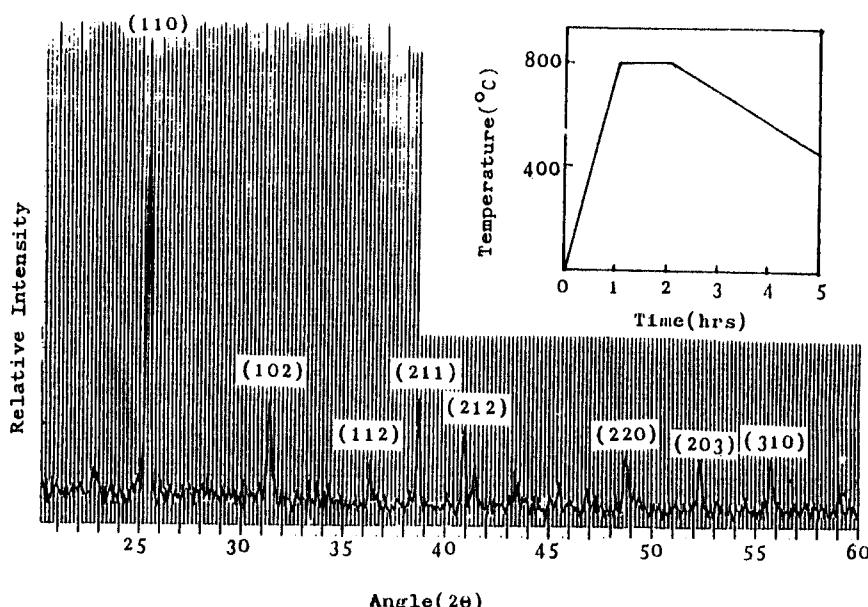


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of  $\text{CaSO}_4 : \text{Mn}$  (Inset:heat treatment for preparation of  $\text{CaSO}_4 : \text{Mn}$  TL phosphor)

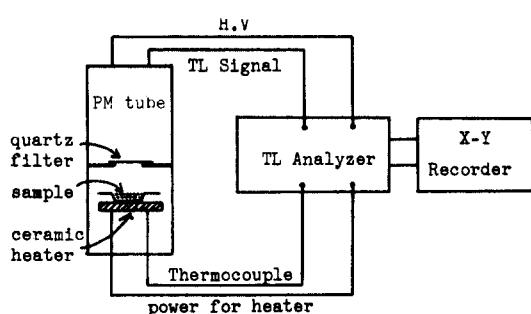


Fig. 5. Schematic diagram of TL readout system.

세 라믹열판에 공급하고, 열전대(Copper-Constantan, 4.28 mV/100°C)로 부터의 온도신호를 2V/100°C가 되도록 증폭하여 온도측정을 정확히 하였다.

그리고 ramp generator를 조절하여 세 라믹열판의 가온율을 4.2°C/sec로 부터 25°C/sec로 조정할 수 있다.

TL분석기로 부터의 온도신호를 X축, TL강도신호를 Y축으로 하여 X-Y 기록계로써 glow-curve를 얻었다.

#### IV. 결과 및 고찰

##### 1. Mn 농도변화에 대한 TL 강도 특성

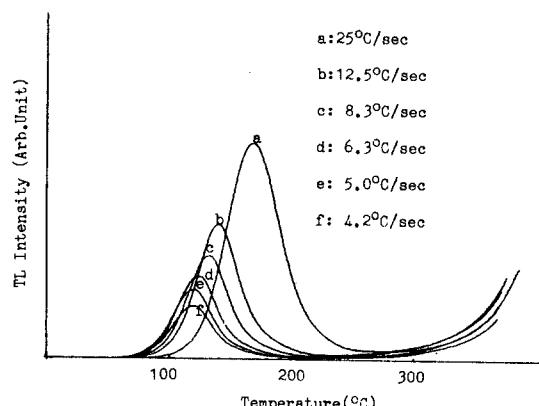
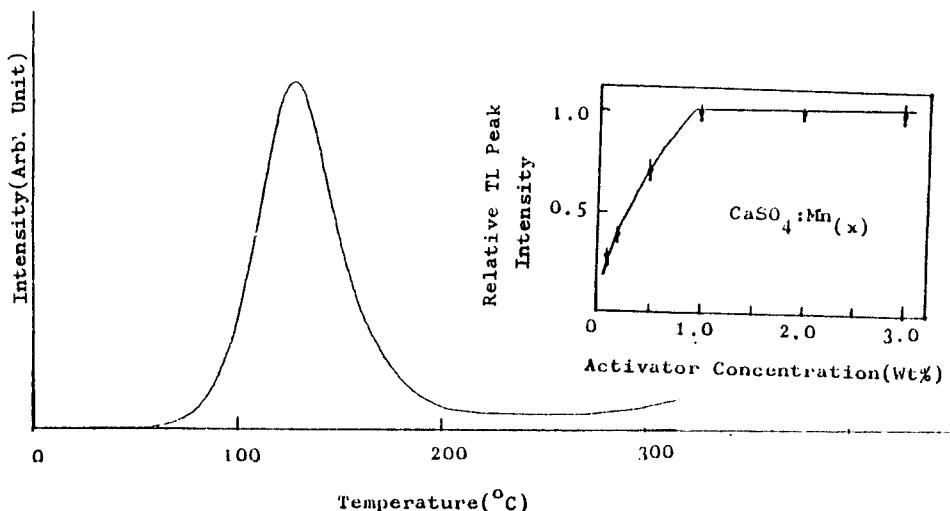
그림 6은 제작한  $\text{CaSO}_4 : \text{Mn}$ 에 0.5 Rad의  $^{60}\text{Co}$  7선을 조사하고 5°C/sec의 가온율로 가열하여 측정한 전형적인 glow-curve이다. 이때 glow-curve의 peak은 도는 약 126°C였으며 glow-curve는 peak온도를 중심

으로 거의 대칭적이었다.

그림 6의 삽입도는  $\text{CaSO}_4$ 에 첨가한 Mn의 농도변화에 따른 TL peak 강도의 상대적 변화이다. TL peak 강도는 Mn의 농도가 0.1wt%일 때 보다 1.0wt%일 때 약 6배정도 높았으며 1.0wt% 이상에서는 거의 일정하였다. 따라서 본 실험에서는  $\text{CaSO}_4$ 에 첨가되는 Mn의 최적농도를 1.0wt%로 정하였다.

##### 2. 활성화에너지

그림 7은 가온율을 4.2°C/sec로부터 25°C/sec로 변화하면서 측정한  $\text{CaSO}_4 : \text{Mn}$ 의 glow-curve이다. 가온율의 증가에 따라 TL peak 강도가 증가하였으며 pe-

Fig. 7. Heating rate dependence of TL glow-curve of  $\text{CaSO}_4 : \text{Mn}$ Fig. 6. Typical TL glow-curve of  $\text{CaSO}_4 : \text{Mn}$  TL phosphor (Inset: relative TL peak intensity vs. activator concentration)

ak 온도는 고온쪽으로 이동하였다. 그리고 각 glow-curve는 peak 온도를 중심으로 거의 대칭적이었다.

각각의 가온율에서 열발광과정의 차수와 전자 trap의 활성화에너지를 구하기 위하여 Halperin과 Barner 및 Chen의 공식을 이용하였다. 각각의 가온율에서 glow-curve로 부터 측정한 peak 온도  $T_g$  와  $\omega$ ,  $\tau$ ,  $\delta$ ,  $\mu_g$  (그림 2) 및 활성화에너지는 표 1과 같다.

열발광과정의 차수를 결정하는  $\mu_g$ 의 값은  $0.50 \pm 0.02$ 로써 가온율에 무관하게 거의 일정하였다. 따라서 제작된  $\text{CaSO}_4 : \text{Mn}$ 에서의 열발광은 2차과정에 의한 것으로 생각된다.

한편 (3)식의 Halperin과 Braner의 공식과 (6)식

의 Chen의 공식으로부터 구한 활성화에너지는 각각  $(1.08 \pm 0.04)$  eV,  $(1.08 \pm 0.06)$  eV로서 일치하였으므로 제작된  $\text{CaSO}_4 : \text{Mn}$ 의 활성화에너지를 1.08 eV로 결정하였다.

### 3. TL 강도의 선량의존성과 Fading 특성

그림 8은  $\text{CaSO}_4 : \text{Mn}$  TL 시료에 44 mRad에서 2000 Rad의  $^{60}\text{Co} \gamma$  선을 조사하여  $5^\circ\text{C/sec}$ 의 가온율에서 측정한 TL peak 강도의 선량의존성이다. 조사된  $\gamma$  선의 선량증가에 대해 glow-curve의 peak 온도는 이동하지 않았으며 TL peak 강도는 삼입도에서와 같이 거의 선형적으로 증가하고 측정범위 (44 mRad~2000 Rad) 내

Table 1. The determined parameters and activation energy of  $\text{CaSO}_4 : \text{Mn}$

$\beta$ ( $^\circ\text{C/sec}$ )	$T_g$ ( $^\circ\text{K}$ )	$\omega$ ( $^\circ\text{K}$ )	$\tau$ ( $^\circ\text{K}$ )	$\delta$ ( $^\circ\text{K}$ )	$\mu_g$	$\Delta$	$E_a$ (eV)*	$E$ (eV)**
25.0	441	52.2	25.0	27.2	0.52	0.07	1.04	1.06
12.5	413	40.5	20.0	20.5	0.51	0.07	1.14	1.17
8.3	406	41.3	21.3	20.0	0.48	0.07	1.04	1.02
6.3	399	40.0	20.0	20.0	0.50	0.07	1.07	1.07
5.0	393	38.8	18.8	20.0	0.51	0.07	1.12	1.12
4.2	393	39.8	20.0	19.8	0.50	0.07	1.05	1.04
Average					0.50	0.07	1.08	1.08
					$\pm 0.02$	$\pm 0.002$	$\pm 0.04$	$\pm 0.06$

\* Halperin and Braner formula

\*\* Chen formula

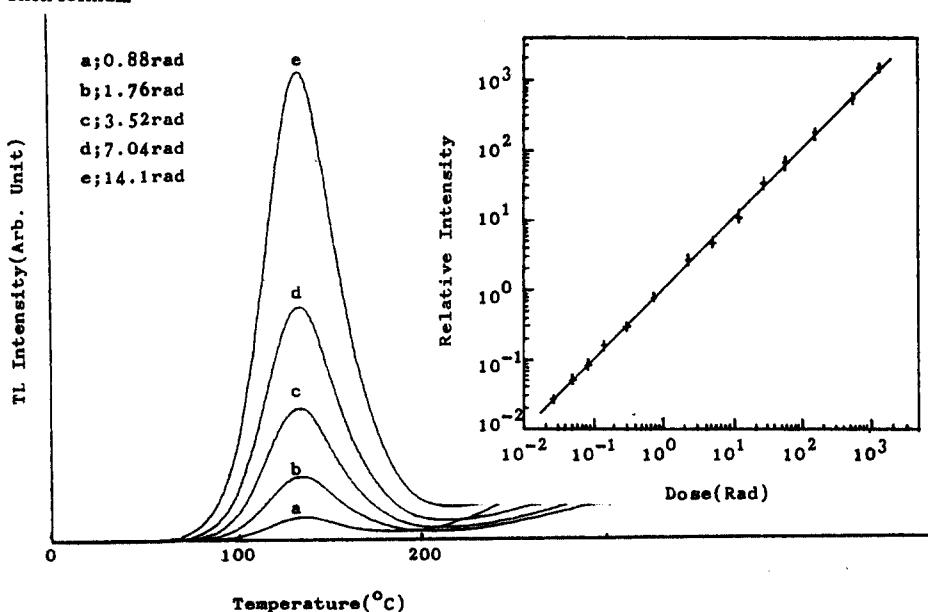


Fig. 8 Dose dependence of TL glow-curve peak intensity

에서는 supralinearity나 sublinearity가 나타나지 않았다.

그림 9는 제작한  $\text{CaSO}_4 : \text{Mn}$  TL 시료에 10 Rad의  $^{60}\text{Co} \gamma$  선을 조사하여 실온( $18\sim22^\circ\text{C}$ ), 암실에서 일정 시간이 경과한 후에 TL peak 강도의 변화를 측정한 fading 특성이다.

TL peak 강도는 시간이 경과함에 따라서  $I/I_0 = \exp(-at)$ (단,  $a = 7.03 \times 10^{-3}/\text{hr}$ )에 따라서 지수적으로 감소하여 100시간 경과에 대해 50%정도의 강도변화를 나타내었다.  $\text{CaSO}_4 : \text{Mn}$ 은 방사선에 대한 감도는 높으나 상대적으로 fading이 크게 나타나 개인용이나 환경방사능측정용의 선량계로서는 부적합하다. 그러나 감도가 매우 높으므로 측정용 시료의 양을 증가하여 저선량의 방사선측정이나 영상기억관별 연구에 매우 유용할 것으로 생각된다.

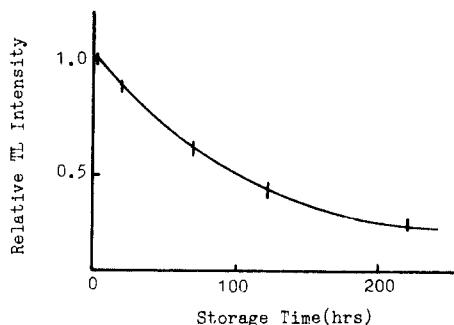


Fig. 9. Fading characteristics of  $\text{CaSO}_4 : \text{Mn}$

## V. 결 론

$\text{CaSO}_4$ 에 Mn을 활성화하여  $\text{CaSO}_4 : \text{Mn}$  열발광형 광체 분말을 직접 제작하고 이에 대한 열발광 특성을 조사하였다.

측정된  $\text{CaSO}_4 : \text{Mn}$ 의 glow-curve는 가온율의 증가에 따라 TL peak 강도가 증가하고 peak온도는 고온쪽으로 이동하였다. 그러나  $\mu_g = 0.50 \pm 0.02$ 로써 거의 일정하여  $\text{CaSO}_4 : \text{Mn}$ 에서의 열발광은 2차과정에 의한 것으로 생각된다. 그리고 Halperin과 Braner 및 Chen의 공식에 의한 전자 trap의 활성화에너지는 모두 1.08 eV로 결정되었다.

제작된  $\text{CaSO}_4 : \text{Mn}$  TL 시료는 44mRad에서 2000 Rad의  $^{60}\text{Co} \gamma$  선에 대해 선형적인 선량의존성을 보였으며, 100시간에 약 50%의 fading을 나타내었다.

## 참 고 문 헌

- [1] J.R. Cameron, N. Suntharalingam and G.N Kenney: *Thermoluminescent Dosimetry*, Univ. of Wisconsin Press (1968).
- [2] I.A. Berstein, B. Bjarnegard and D. Jones, *Health Phys.* 14, 33 (1968)
- [3] R.H. Partridge, *J. Polymer Sci. (Part A-2)* 3, 2817 (1965).
- [4] C.S. Shalgaonkar and A.V. Narlikar, *J. Mater. Sci.* 7, 1465 (1972).
- [5] K. Ninagawa, S. Miono, M. Yoshida and N. Takoaka, *Lettore Al. Nuovo Cimento* 38, 33 (1983).
- [6] A.J. Mortlock, *Australian Phys.* 16, 149 (1979).
- [7] P. Broadhead and G.A. Newman, *J. Phys. E. Sci. Instru.* 5, 69 (1972).
- [8] Y. Yasuno, H. Tsutsui, O. Yamamoto and T. Yamashita, *Jpn. J. Appl. Phys.* 21, 967 (1982).
- [9] K.S.V. Nambi, *Nucl. Instru. and Meth.* 197, 453 (1982).
- [10] S.K. Mehta, S. Sengupta and I.K. Oommen, *Nucl. Instru. Meth.* 197, 459 (1982).
- [11] T. Yamashita, N. Nada, H. Onishi and S. Kitamura, *Proc. second Int. Conf. Lum. Dosimetry*, US AEC Div. Technical Inf. Report No. CONF-680920, (1968).
- [12] K.S. V. Nambi, V.N. Bapat, A.K. Ganguly, *J. Phys. C. : Solid State Phys.* 7, 4403 (1974).
- [13] B. Bjarnegard, *Atomenergi Stockholm Report No. AE-118* (1963).
- [14] J.H. Schulman, *Proc. Symp. Solid State and Chemical Radiation Dosimetry in Medicine and Biology*. IAEA, Vienna, 3 (1967).
- [15] J.T. Randall and M.H.F. Wilkins, *Proc. Soc (London)* A184, 366 (1945).
- [16] D.W. Cooke, *Radiation Protection Dosimetry*, 8, 117 (1984).
- [17] A. Halperin and A.A. Braner, *Phys. Rev.* 117, 408 (1960).
- [18] A. Halperin, A.A. Braner, A. Ben-Zvi and N.Kristianpoller, *Phys. Rev.* 117, 416 (1960).
- [19] R. Chen. *J. Electrostatics* 3, 15 (1977).

## The Physical Characteristics of $\text{CaSO}_4 : \text{Mn}$ Thermoluminescent Dosimeter

Yung-Ho Kang, Byoung-Wook Rah, Tae-Jin Choi, Do-Sung Kim and Shi-Hong Do

*The Research Institute of Physics and Chemistry  
Kyungpook National University*

(Received : July 25, 1985)

The thermoluminescent phosphors have been widely used in radiation detection and dosimetry. By adding Mn activator to  $\text{CaSO}_4$ , the  $\text{CaSO}_4 : \text{Mn}$  thermoluminescent phosphor was prepared and its characteristics was investigated. The measured glow-curve of  $\text{CaSO}_4 : \text{Mn}$  phosphor consisted of a single peak around  $126^\circ\text{C}$  at the heating rate of  $5^\circ\text{C/sec}$ . The kinetics order of thermoluminescence process and the activation energy of electron trap was determined by analyzing the glow-curves based upon Halperin and Braner, and Chen's theories. The prepared  $\text{CaSO}_4 : \text{Mn}$  phosphor showed the linear dose response within the range of  $10^2$  to  $10^4$  rad of gamma-ray and fading of 50% in 100 hours after irradiation at room temperature.