

CaSO₄:Dy 열발광선량계의 제작과 물리적 특성*

최태진 · 김도성 · 도시홍 · 라병욱 · 강영호

경북대학교 물리 · 화학 연구소

(1986년 7월 24일 받음)

회토류원소를 불순물로 첨가한 열발광선량계는 감마선에 대한 감도가 높으므로 방사선선량측정에 널리 사용되고 있다. CaSO₄에 Dy을 활성화하여 CaSO₄:Dy TLD를 직접 제작하여 이의 열발광특성을 조사하였다. 측정된 CaSO₄:Dy의 glow curve는 5.4 °C/sec의 가열율에서 110°C, 158°C 및 235°C에 glow peak가 있었으며 235°C에 나타난 glow peak의 감도가 가장 높았다.

Peak shape 법, different heating rate 법, initial rise 법 및 isothermal decay 법에 의해 활성화에너지와 발광과정의 차수를 구하였으며 주 Peak(235°C)의 활성화에너지(1.25 ± 0.04)eV, 차수는 2 차였다.

제작된 CaSO₄:Dy의 주 Peak의 TL 강도는 40 μGy에서 20 Gy의 ⁶⁰Co γ선에 대해 선형적인 선량의 존성을 보였으며, 30일간 약 2%의 감쇠율을 나타내었다.

I. 서 론

열발광선량계(Thermoluminescent Dosimeter, TLD)는 이온화 방사선에 대한 감도와 안정성이 높고 적절한 열처리 과정을 통하여 재사용이 가능함으로 방사선선량계측, 개인피폭선량 및 환경방사능 측정 등의 연구에 널리 이용되고 있다.^[1, 2, 3] 특히 CaSO₄는 열발광형광체 연구의 초기부터 매우 유용한 물질로 알려져 있다.^[4] CaSO₄에 Mn을 활성화한 TLD는 감마선에 대한 감도가 매우 높으므로 저선량의 방사선측정과 영상기억판넬의 연구에는 유용하나^[5, 6] 감쇠율이 크므로 환경방사능이나 개인피폭선량측정 등 집적선량계로써는 부적합함이 알려졌다.^[7] 그러나 회토류원소를 첨가하여 활성화한 TLD는 방사선에 대한 감도도 높고 감쇠율이 매우 작아 집적선량계로 많이 이용되고 있으며,^[8, 9] 특히 미량의 Dy를 첨가하여 활성화한 CaSO₄:Dy TLD를 이용한 선량계측의 연구가 활발하다. 그러나 이에 대한 열발광의 발광차수와 활성화에너지 등의 물리적 특성에 관하여서는 잘 알려져 있지 않다.

본 연구에서는 CaSO₄:Dy TLD를 직접 제작하고 열발광의 glow curve로부터 활성화에너지와 발광차수 등의 포획매개변수를 측정하고 선량의 존성을 조사하여 물리적 특성과 선량계로서의 타당성을 연구하였다.

* 이 논문은 1985년도 문교부 학술연구조성비에 의한 “광전변환 및 발광물질에 관한 연구(Ⅱ)”의 일부임.

II. 실험

1. 시료제작과 감마선조사

CaSO₄에 일정량의 Dy를 불순물로 첨가하여 혼합한 후 공기중에 열처리하여 활성화함으로써 CaSO₄:Dy TLD를 제작하였다. Dy를 활성화하기 위한 최적 열처리 조건을 구하기 위하여 400°C, 600°C 및 800°C의 온도에서 각각 2시간 동안 소성하였다. 그리고 CaSO₄에 첨가한 Dy의 농도를 0.01 mol %에서 2.0 mol %까지 변화시켜 열발광 강도의 변화를 조사하여 Dy의 최적농도를 결정하였다. 소성한 CaSO₄:Dy는 200mesh의 분말을 만들어 실험에 사용하였다. 제작한 CaSO₄:Dy TLD에는 표준선원인 ⁶⁰Co 40.7 TBq(1.100 Ci) γ선과 ²²⁶Ra 37 MBq(1mCi) γ선을 조사하여 열발광특성과 선량의 존성을 조사하였다. 조사된 γ선의 선량은 미국 NBS에서 교정된 0.14cc 전리함(Type PR-05, Capintec Co.)으로 측정되었다.

2. 측정장치

본 실험에서는 백금 planchette에 담은 시료(CaSO₄:Dy)를 세라믹열판으로 가열하고 이 때 방출되는 열발광은 광증배관(Model R268, Hamamatsu Co. Japan)과 열발광분석기(Model 2001S, Top Electronics Co. Japan) 및 X-Y 기록계로써 glow curve를 측정하였으며 구체적인 측정장치는 이미 발표된 바 있다.^[7] 한편 실험실에서 제작한 온도조절장치를 열발광측정장치에 연결

하여 등온붕괴곡선(isothermal decay curve)을 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 활성화조건과 열발광 강도

그림 1은 $\text{CaSO}_4 : \text{Dy}$ TLD를 제작하기 위하여 400°C , 600°C 및 800°C 에서 각각 2시간 활성화하고 $^{60}\text{Co} \gamma$ 선 1 Gy 를 조사하여 가열율 5.4°C/sec 로 측정한 열발광의 glow curve이다. 400°C , 2시간 활성화한 시료는 150°C 와 230°C 에서 glow peak가 있었다. 저온측 peak는 고온측 peak에 비해 약 2.4배 높았다. 600°C , 2시간 활성화한 시료는 110°C (Peak1), 158°C (Peak2) 및 235°C (Peak3) 등에 3개의 glow peak가 나타났으며 Peak3의 강도가 가장 크다. 800°C , 2시간 활성화한 시료에서는 110°C (Peak1)에 glow peak가 나타났다. 그림 2는 활성화한 $\text{CaSO}_4 : \text{Dy}$ TLD 강도의 감쇠율특성이이다.

Peak 1은 감쇠율이 크며 실온에서 50시간 경과했을 때

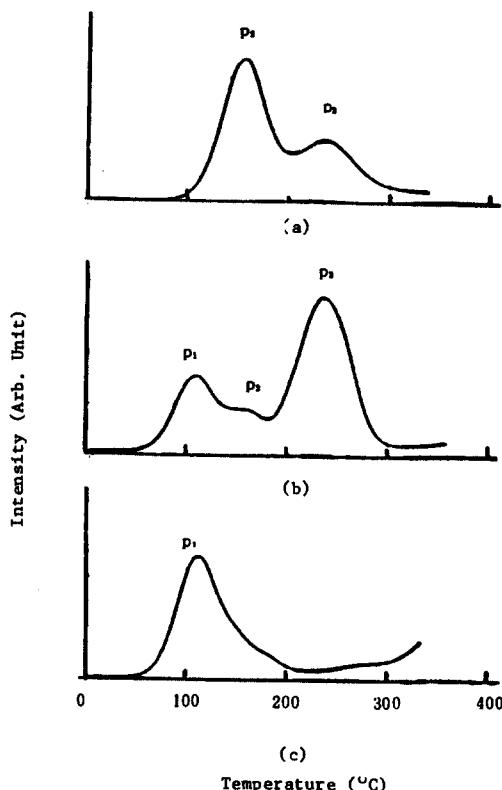


Fig. 1. The variation of TL glow curve of $\text{CaSO}_4 : \text{Dy}$ due to heat treatment at (a) 400°C (b) 600°C and (c) 800°C for 2hrs, respectively.

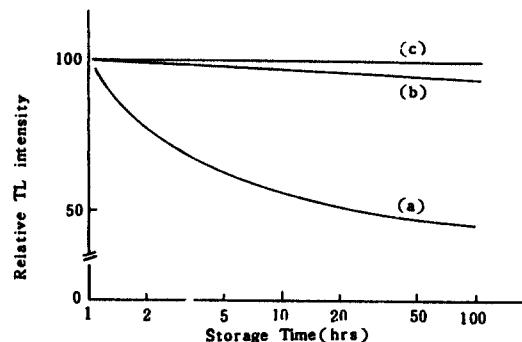


Fig. 2. Fading characteristics of $\text{CaSO}_4 : \text{Dy}$ TLD for three peaks at (a) 110°C , (b) 158°C and (c) 235°C , respectively.

약 50% 감쇠함을 알 수 있으며 Peak 2는 30일 경과했을 때 약 9% 감쇠를 보였고 Peak 3은 30일 경과할 때 약 2% 감쇠되었다. 일반적으로 집적선량을 측정하는데는 감쇠율이 작은 TLD가 요구되며 선량계의 목적으로는 $200\sim 300^\circ\text{C}$ 사이의 glow peak가 가장 유용하므로^[1] 본 실험에서는 Peak 3을 주 Peak로 정하고 $\text{CaSO}_4 : \text{Dy}$ TLD 제작을 위한 최적 열처리 조건을 600°C , 2시간으로 결정하였다.

2. Dy 농도 변화와 열발광 강도

CaSO_4 에 첨가하는 Dy 농도를 0.01 mol %에서 2.0 mol %까지 변화시켜 600°C , 2시간 활성화하여 TL 강도의 특성을 조사했다. 그림 3은 Dy 농도(mol %) 변화에 따른 각 glow peak의 강도 변화이다. Peak 1은 0.02 mol %에서 강도가 가장 높았으며 Peak 2는 2.0 mol %까지 서서히 증가했다. 한편 Peak 3은 0.02 mol %에서 0.4 mol %까지 뚜렷한 직선성을 보였으며 0.5

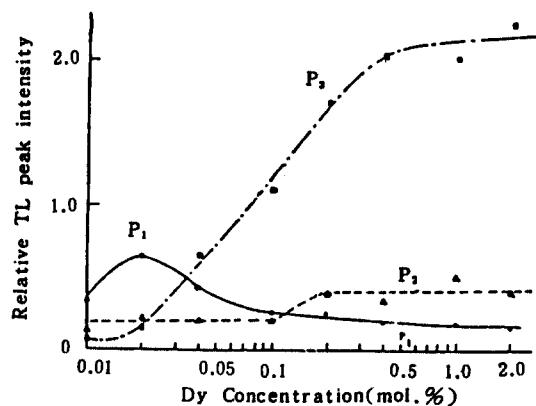


Fig. 3. The variation of TL peak intensities due to the Dy concentrations in $\text{CaSO}_4 : \text{Dy}$.

mol % 이상에서는 TL 강도가 포화상태를 나타냈다. 본 실험에서는 Peak 3을 선량계에 적합한 주 Peak로 정하였으므로 TL 강도의 비례성이 높은 직선부의 중간인 0.1 mol %를 Dy 최적농도로 결정했다.

3. 발광과정의 차수와 활성화에너지

그림 4는 제작된 $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ TLD의 주 Peak에 대한 물리적 특성을 조사하기 위해 1 Gy의 감마선을 조사한 후 150°C 로 예비가열하고, 가열율을 $5.4^\circ\text{C}/\text{sec}$ 에서 $26.5^\circ\text{C}/\text{sec}$ 까지 변화시켜 측정된 glow curve이다. 가열율의 증가에 따라 TL 강도가 증가하며 Peak온도는 고온쪽으로 이동하였다. 그리고 각 glow curve는 Peak 온도를 중심으로 거의 대칭적이었다.

Peak shape 법^[10]에 의해 $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ 의 활성화에너지와 발광과정의 차수를 구하기 위한 매개변수들은 표 1과 같다. T_m 은 Peak 온도, ω 는 Peak의 반가폭 (FWHM), δ 는 T_m 에서 반가폭의 고온측 온도까지의 폭이며, τ 는 $\omega - \delta$, μ_g 는 δ/ω 이다. $\mu_g < e^{-1}(1 + \Delta)$ 일 때는 1차에 의한 발광과정이며 $\mu_g > e^{-1}(1 + \Delta)$ 일 때는 2차에 의한 발광과정이다. 이 때 $\Delta = 2kT_m/E$ ($\ll 1$)로 써 보정항이다. 열발광과정의 차수를 결정하는 μ_g 의 값은 0.502 ± 0.012 로써 가열율과 무관하게 거의 일정하였다. 따라서 제작된 $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ TL의 발광과정은 2차에 의한 것으로 생략된다.

Halperin-Braner^[11]에 의하여 2차 발광과정에 의한 활성화에너지 E 는

$$E = \frac{2}{\tau} kT_m^2 (1 - 3\Delta) \quad (1)$$

로써 본 실험에서 구한 $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ 의 활성화에너지는

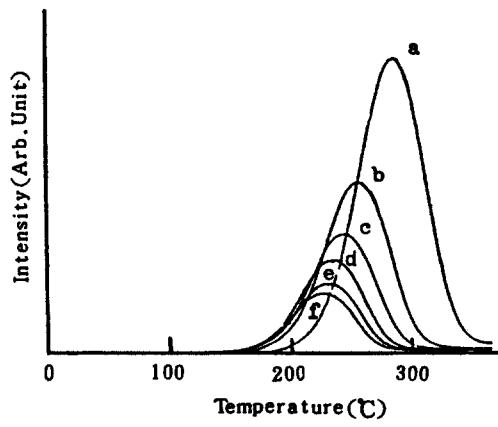


Fig. 4. Heating rate dependence of TL glow curves of $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ preheated at 150°C

$E = (1.29 \pm 0.03)$ eV였다. 한편 Chen^[12]에 의하면 활성화에너지 E 는

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

이며 이 때 전자 trap에서 이탈하는 포획전자의 진동수 인자 S 는

$$\frac{\beta E}{kT_m^2} = S \cdot \exp(-E/kT_m) [1 + (m-1) \cdot \frac{2kT_m}{E}] \quad (3)$$

이다. 여기서 β 는 가열율(dT/dt), m 은 발광과정의 차수, k 는 Boltzmann 상수이다. 이에 따라 실험에서 구

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

$\beta (\text{°C/s})$	$T_m (\text{°K})$	ω	τ	δ	μ_g	Δ	E_2^*	E^{**}	S
5.4	508	59	29	30	0.508	0.057	1.27	1.20	2.01×10^{11}
6.4	511	59	29	30	0.508	0.057	1.29	1.22	3.48×10^{11}
7.9	514	58	29	29	0.500	0.056	1.25	1.22	3.61×10^{11}
10.4	524	61	30	31	0.508	0.057	1.30	1.21	2.15×10^{11}
15.0	535	63	31	32	0.508	0.058	1.31	1.25	4.21×10^{11}
26.5	563	65	34	31	0.477	0.060	1.32	1.27	2.67×10^{11}
average					0.502	0.058	1.29	1.23	3.02×10^{11}
					$\pm 0.012 \pm 0.001$	$\pm 0.03 \pm 0.03$			

* ; from Halperin-Braner's formalism^[11]

** ; from Chen's formalism^[12]

한 활성화에너지 $E = (1.23 \pm 0.03)$ eV, 진동수인자는 $S = 3.02 \times 10^{11}/\text{sec}$ 였다.

그림 5(a)는 TL 분석기에 연결한 온도조절장치로써 세라믹열판을 218°C 로 유지하여 측정한 CaSO_4 : Dy TL의 등온붕괴곡선이다. 일반적으로 isothermal decay 법에 의한 발광과정의 차수 m 는

$$\left[\frac{A(o)}{A(t)} \right]^{m-1} = (m-1)S \cdot \exp(-E/kT)t + 1 \quad (4)$$

로 주어진다.^[13] 여기서 $A(o)$ 는 등온붕괴곡선의 전체면적이며 $A(t)$ 는 시간 t 이후의 면적이다. 발광과정의 차수는 붕괴시간(decay time) t 에 대한 $\left[A(o)/A(t) \right]^{m-1}$ 의 기울기 [그림 5(b)]로부터 구해지며 제작한 CaSO_4 : Dy의 발광과정의 차수 m 는 2였다. 이 때 활성화에너지 $E = 1.23$ eV, 진동수인자는 $S = 3.02 \times 10^{11}/\text{sec}$ 의 값을 사용하였다.

가열율의 증가에 따른 glow peak 온도 T_m 의 변화로 부터 활성화에너지 E 는 $E \gg kT$ 이므로 근사적으로

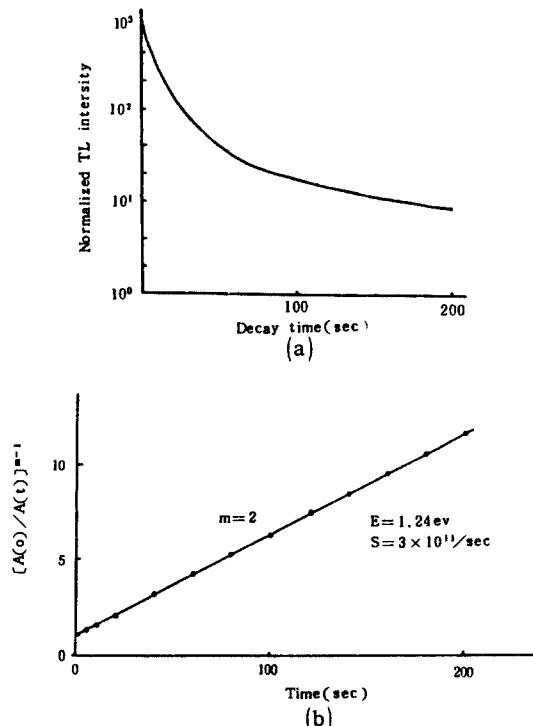


Fig. 5. (a) Isothermal decay of 235°C glow peak of CaSO_4 : Dy at temperature 218°C after an exposure 10 Gy and (b) a plot of $[A(o)/A(t)]^{m-1}$ versus t .

$$\ln \frac{\beta}{T_m^2} = -\frac{E}{kT_m} + C \quad (5)$$

이다.^[14] 표 1에서 각 가열율에 따른 glow Peak 온도의 변화를 최소자승법에 의해 (5)식으로 fitting 하여 그 기울기로부터 구한 활성화에너지 $E = 1.23$ eV였다.

한편 열발광 glow curve의 initial rise에서의 TL 강도 $I(T)$ 는 발광과정의 차수에 의존하지 않으므로 근사적으로 다음과 같이 표현된다.^[15]

$$I(T) = F \cdot \exp(-E/kT) \quad (6)$$

그림 6의 (a)는 CaSO_4 : Dy TL의 glow curve의

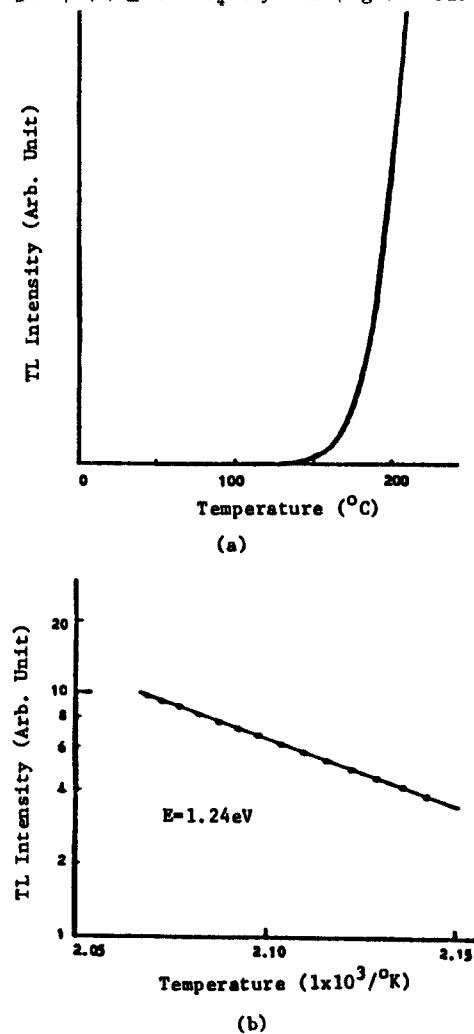


Fig. 6. Determination of activation energy by initial rise method. (a) initial part of the TL glow curve of CaSO_4 : Dy and (b) the corresponding plot of $\ln(I)$ vs. $1/T$.

Table 2. The determined activation energy and order of luminescence process of $\text{CaSO}_4 : \text{Dy}$ by several methods.

method	activation energy(eV)	Order of TL Process	$S(\text{sec}^{-1})$
Peak shape	$*1.29 \pm 0.03$	2	-
	$**1.23 \pm 0.03$	2	3×10^{11}
Initial rise	1.24 ± 0.03	-	-
Different heating rate	1.23 ± 0.03	-	-
Isothermal decay	-	2	-
Average	1.25 ± 0.04	2	3×10^{11}

* ; from Halperin-Braner's formalism^[11]

** ; from Chen's formalism^[12]

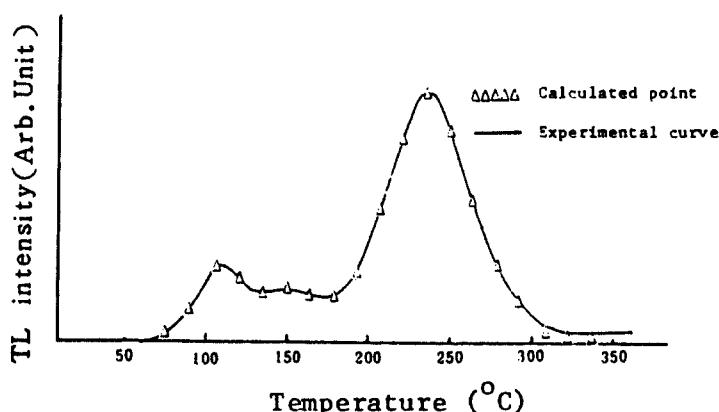


Fig. 7. Best computerized fits to $\text{CaSO}_4 : \text{Dy}$ TL glow curve data at 1 Gy exposure.

initial rise 부분을 증폭한 것이며, (b)는 glow curve의 initial rise에서 $\frac{1}{T}$ 에 대한 $\ln I(T)$ 의 함수를 나타낸 것이다. 기울기로부터 구한 활성화에너지 $E = 1.24 \text{ eV}$ 였다.

표 2는 본 연구에서 사용한 여러 방법에 의하여 결정된 $\text{CaSO}_4 : \text{Dy}$ TLD의 활성화에너지와 발광과정의 차수 및 진동수인자 등을 비교한 것이다. Halperin-Braner에 의해 구한 활성화에너지의 값이 약간 높았으나 오차 범위에서 일치하는 것으로 생각되며 제작한 $\text{CaSO}_4 : \text{Dy}$ TLD의 주 Peak의 활성화에너지는 평균 $E = (1.25 \pm 0.04) \text{ eV}$ 였다. 한편 열발광과정의 차수는 Peak shape 법과 isothermal decay 법에서 모두 2차로 결정되었다. $\text{CaSO}_4 : \text{Dy}$ 의 활성화에너지와 포획매개변수에 대해 현재까지 발표된 바 없어 본 연구에서 직접 제작된 $\text{CaSO}_4 : \text{Dy}$ TLD의 물리적 특성을 비교할 수는 없으

나 여러 방법에 의해 얻은 값이 잘 일치하는 것으로 보아 측정한 값들이 타당한 것으로 생각된다.

그림 7은 본 실험에서 구한 $\text{CaSO}_4 : \text{Dy}$ 의 활성화에너지 ($E = 1.24 \text{ eV}$), 발광과정의 차수 ($m = 2$), 진동수인자 ($S = 3 \times 10^{11} / \text{sec}$)를 사용하여 계산한 TL glow curve와 실험에서 측정된 glow curve를 비교한 것으로 실험과 이론이 잘 일치함을 알 수 있다.

4. TL 강도의 선량의존성

그림 8은 $\text{CaSO}_4 : \text{Dy}$ TLD에 8.8 mGy에서 40 Gy의 ^{60}Co γ 선과 40 μGy 에서 8.8 mGy의 ^{226}Ra γ 선을 조사하여 $5.4 \text{ }^{\circ}\text{C/sec}$ 의 가열율로 측정한 TL 강도의 선량의존성이다. 조사된 감마선의 선량증가에 대해 glow curve의 Peak 온도는 이동하지 않았으며 TL 강도는 40 μGy 에서 20 Gy까지는 거의 선형적으로 증가하였으나

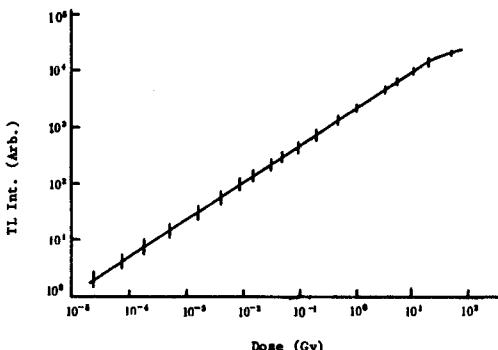


Fig. 8. Response of thermoluminescence peak intensity to gamma-ray dose of 10^2 - 10^5 Gy.

20 Gy 이상에서는 직선의 존성으로부터 벗어났다. 따라서 20 Gy 이하의 γ 선에 대해서는 방사선선량계로 사용이 가능할 것으로 생각된다.

IV. 결 론

CaSO_4 에 Dy을 첨가하여 $\text{CaSO}_4 : \text{Dy}$ TLD를 제작하기 위한 활성화조건과 불순물농도는 600°C , 2시간 소성, Dy농도 $0.1\text{ mol }%$ 로 결정하였다. 이 때 $\text{CaSO}_4 : \text{Dy}$ TLD의 주 Peak 온도는 가열율 5.4°C/sec 에서 235°C 이고 실온에서 감쇠율은 30일간 약 2 %였다.

$\text{CaSO}_4 : \text{Dy}$ 주 Peak의 발광과정차수는 Peak shape 법과 isothermal decay 법에 의해서 모두 2차로 결정되었다.

Halperin-Braner 와 Chen의 이론에 의한 $\text{CaSO}_4 : \text{Dy}$ TL의 활성화에너지 E 는 각각 1.29 ± 0.03 eV, 1.23 ± 0.03 eV였다. 또한 different heating rate 법과 initial rise 법에 의한 활성화에너지 E 는 각각 1.23 ± 0.03 eV, 1.24 ± 0.03 eV로써 모두 실험오차범위내에서 일치하였다. 따라서 제작한 $\text{CaSO}_4 : \text{Dy}$ TL의 활성화에너지 E 는 평균 1.25 ± 0.04 eV로 결정되었다. 이 때 진동수 인자는 $S = 3 \times 10^{11}/\text{sec}$ 였다.

본 실험에서 제작한 $\text{CaSO}_4 : \text{Dy}$ TLD는 상품화된 기존 TLD와 비교할 때 선량계로서 손색이 없으며, 환경방사능측정 및 개인피폭선량계로 사용될 수 있으며 TLD

의 국산화가 가능할 것으로 생각한다.

본 연구는 1985년도 문교부 학술연구조성비로 이루어졌으며 연구비를 지원해준 문교부 당국에 심심한 사의를 표합니다.

참 고 문 헌

- [1] J.R. Cameron, N. Suntharalingam, and G.N. Kennedy : Thermoluminescent Dosimetry, Univ. of Wisconsin Press, 30 (1968).
- [2] I.A. Bernstein, B.Jarngard and D. Jones, Health Phys. 14, 33 (1968).
- [3] R.M. Hall and C.N. Wright, Health Phys., 14, 37 (1968).
- [4] K.S.V. Nambi and V.N. Bapat, J. Phys. C. Solid St. Phys. 13, 1555 (1980).
- [5] K. Ninagawa, S. Miono, M. Yoshida and N. Takoaka, Lettere Al. Nuovo. Cimento 38(2), 33 (1983).
- [6] V. Mejdaal, Nucl. Tracks, 10(1/2), 133 (1985).
- [7] 강영호외, 새물리 25, 479 (1985).
- [8] N. Riehl and H. Keppel, Naturwissenschaften, 42, 624 (1955).
- [9] T. Yamashita, N. Nada, H. Onishi and S. Kitamura, Proc. Second Int. Conf. Lum. Dosimetry, U.S. AEC Div. Technical Inf. Report No. CONF-680920, 4 (1968).
- [10] A. Halperin and A. A. Braner, Phys. Rev. 117, 408 (1960).
- [11] A. Halperin, A. A. Braner, A. Ben-Zvi and N. Kristianpoller, Phys. Rev. 117, 2, 416 (1960).
- [12] R. Chen, J. Appl. Phys. 40, 2, 570 (1969).
- [13] S. V. Moharil, J. Phys. D. Appl. Phys. 14, 1677 (1981).
- [14] O. H. Mahajan, T. R. Joshi and R. V. Joshi, Nucl. Tracks, 10 (1/2), 89 (1985).
- [15] G. Drazic and M. Trontelj, Radiation Protection Dosimetry, 6 (1/4), 344 (1983).

The Physical Characteristics and Preparation of $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ Thermoluminescent Dosimeter

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

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

(Received: July 24, 1986)

$\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ thermoluminescent phosphor has been prepared by sintering the CaSO_4 after doping the rare earth element Dy. Three peaks are found in the measured $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ TL glow curve at 110°C , 158°C , and 235°C when the heating rate is 5.4°C/sec . The peak at 235°C is the most sensitive to gamma rays among the glow peaks.

The activation energy of the main peak (235°C) has been estimated by the peak shape method, the initial rise method and the different heating rate method. The estimated activation energies by these three methods are $1.23 \pm 0.03 \text{ eV}$, $1.24 \pm 0.03 \text{ eV}$ and $1.23 \pm 0.03 \text{ eV}$, respectively.

The thermoluminescence process in $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ is found to be 2nd order when the main peak of the glow curve is analyzed by the peak shape method and the isothermal decay method. The calculated frequency factor of the main peak is $3 \times 10^{11}/\text{sec}$.

The dose response of $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ TLD is linear up to 20 Gy of gamma rays. The reduction rate of TL intensity is only 2% per 30 days at room temperature.