

《기술보고》 不純物 $MgCl_2$ 를 添加한 LiF 粉末의 熱螢光

李 桂 喆 · 李 相 洙

原子力研究所 物理學研究室
(1970년 10월 23일 접수)

Thermoluminescence of $MgCl_2$ -Activated LiF Powder

Ge Chul Lee and Sang Soo Lee

Physics Division, Atomic Energy Research Institute, Seoul, Korea

Abstract

Thermoluminescence(TL) from LiF powder of purity 99.98% was accomplished and this TL intensity showed glow peaks at 120°C, 220°C and 300°C. Sintered LiF powder which has an activation of 2% proportion by weight of $MgCl_2$ shows strong increased TL and this characteristic of the glow curve was investigated precisely.

LiF which is used in TL dosimetry has been known to have electrons caused by impurities such as Mg, Mn, etc.

This experiment shows that Mg, one of the impurities, is definitely diffused through LiF crystals. The effects of sintering time were detected in this glow curve and it was confirmed that $MgCl_2$ also has a TL effect.

要 約

純度 99.98%의 LiF 粉末에서 熱螢光을 檢出하였으며 이 때 glow curve의 peak는 120°C, 220°C 및 300°C에 있다. 이 LiF 粉末에 重量比로 2% (mol 比로 4%)의 $MgCl_2$ 를 添加하여 燒結시킨 LiF 粉末은 飛躍的으로 강한 熱螢光을 發輝하였으며 그 glow curve의 特性이 詳細하게 調査되었다. 熱螢光線量計로서 利用되고 있는 LiF는 Mg, Mn 등의 不純物에 依한 電子 trap을 가지고 있는 것이 알려져 있으며 이 實驗結果는 이들 不純物中の 하나인 Mg가 確實히 LiF의 結晶內에 擴散된 것을 示唆한다. 燒結時間의 效果를 glow curve에서 明確하게 檢出하였고 또한 原料인 $MgCl_2$ 도 熱螢光을 發輝한다는 것이 이 glow curve를 얻음으로써 確認되었다.

序 論

粉末狀態의 LiF는 單結晶 LiF와 마찬가지로 優秀한 熱螢光材料로서 이것에 適當한 不純物이 添加되었을 때 그 熱螢光의 強度는 飛躍的으로 向上된다. LiF에 添加된 不純物元素로서는 散發的으로 報告되고 있는 바 Mg, Mn 등이 주로 指摘되고 있으며 現在 美國에 있는 The Harchaw Chemical Co.가 市販하고 있는 熱螢光 粉末인 TLD-100은 不純物의 種類라든가 이를 添加시키는 方法에 對해서는 전혀 報告가

없다.

熱螢光을 發輝하는 性能을 向上시키는데는 不純物을 結晶格子에 注入시킴으로서 帶構造에 있어서 donor level이라든가 electron trap을 이룩하여야 한다. 따라서 粉末 LiF에서 不純物의 添加方法이 이 研究에서 第一次의인 關心事가 되었다. 이 研究에 있어서 不純物은 分子狀態로서 $MgCl_2$ 를 擇하였다. $MgCl_2$ 는 收容液으로서 LiF와 混合한 다음 그 混合物을 燒結過程으로 Mg의 格子進入을 圖謀하였다. 이 方法은 意外로 效果의이었다. 한편 不純物로서

Mg 元素에 關하여 着眼한 理由는 熱螢光을 研究하는 이들이 가장 頻繁하게 指摘하고 있듯이 不純物로써 가장 熱螢光의 發揮能力이 좋다는 點이다.⁽⁴⁾

LiF 單結晶은 優秀한 spectral transmission⁽⁵⁾을 가지고 있으나 粉末狀態인 경우 이 透過率은 대단히 低下되므로 粉末型의 LiF 熱螢光檢出器는 比較的 感度가 좋고 또한 檢出面積⁽⁶⁾ 넓은 것일수록 有用하다.⁽³⁾ 한편 이들의 用途로는 各種 radiography 에서 放射線을 檢出할 수가 있고 personnel dosimetry 等の 많은 應用分野⁽⁷⁾를 가지고 있다. 무엇보다도 指摘하고 싶은 點은 이 論文에서 報告되는 바와 같이 쉽게 製造할 수가 있고 또한 反覆해서 利用할 수가 있다는 것이다. 이 研究過程에서 LiF의 熱螢光에 關한 帶構造는 別途 論文에 이미 報告되었다⁽⁸⁾. 한편 MgCl₂의 擴散으로 因하여 Mg 元素가 electron trap을 形成하는 것으로 생각된다. 우리는 이들 電子와 hole의 trap에 關한 研究는 止揚하고 dosimeter로서 一次的으로 重要한 熱螢光 發揮能力에 關하여 關心을 두었다. LiF의 固體物理學的인 研究는 이 研究와 併行하여 進行中이다.^{(9)~(10)}

實驗裝置 및 實驗方法

이 實驗에서 使用한 熱螢光測定裝置는 熱螢光의 檢出能力을 向上시키기 爲하여 試料를 加熱하기 爲한 電氣爐, 熱螢光을 集光하는 光學系와 檢出器를 一直線上에 있도록 하였다.⁽¹⁰⁾ 이와 같은 裝置排列은 電氣爐의 熱이 PM管에 나쁜 影響을 미치지 않도록 措置가 可能하다는 것을 前提로 하였다.

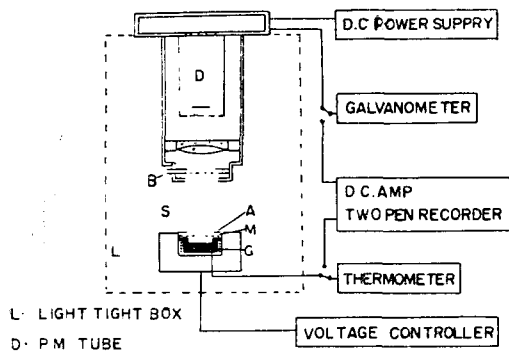


Fig. 1. Block diagram of measuring apparatus for TL

即 Fig.1.에서 S部에 高温의 空氣가 새어 나가게 하고 doublet condenser lens를 完全히 air tight하게 固定함으로써 PM管 D는 heat insulation이 되도록 하였고 試料에서 나오는 熱螢光을 모두 PM管에 結

像시키는 即 二重의 效果를 試案하였다. PM管의 出力電流와 電氣爐에 挿入된 thermocouple의 EMF는 同時에 two pen recorder에 記錄할 수도 있고 또는 PM管의 電流를 檢流計(感度 10⁻⁹A/mm)로 測定할 수 있도록 하였다. LiF 粉末의 燒結은 別途로 準備된 電氣爐를 使用하였으며 이 爐의 最高溫度는 1200°C이다. LiF의 融點은 870°C이므로 이 電氣爐로 LiF의 熔融이 可能하다. 試料인 LiF 粉末은 Fig.1.의 電氣爐안에 있는 graphite crucible(G)에 넣고 比較的 빠른 一定한 heating rate(q=100°C/min)로서 加熱하여 glow curve를 얻었다. 따라서 한 試料에 對한 測定時間은 4分以內가 된다. LiF의 燒結은 空氣中에서 施行되었다. 한편 酸素라든가 窒素 등 空氣의 成分이 LiF 格子에 擴散할 수 있는 可能性이 排除되지 않았다.

MgCl₂ 不純物添加 및 LiF의 燒結

이 研究에서 使用한 LiF 粉末과 MgCl₂ 粉末은 各 各 다음과 같이 不純物을 가지고 있다.

LiF 分析表

| | |
|---------------------------------------|----------|
| Acidity (as HF) | 0.01 % |
| Chloride..... | 0.08 // |
| Sulfate | 0.005 // |
| Barium(Ba) | 0.005 // |
| Heavy metals(P _b) | 0.004 // |
| <u>MgCl₂ 分析表</u> | |
| Sulfate(SO ₄).....(below) | 0.005 % |
| Ammonium(NH ₄) | 0.005 // |
| Heavy metals(as P _b)..... | 0.001 // |
| Iron(Fe) | 0.001 // |
| Barium(Ba) | 0.005 // |

LiF의 分析表에서 acidity 0.01%는 LiF를 燒結하는 過程에서 全部 蒸發할 것이므로 이 LiF試料內의 不純物 總量은 0.022%로서 LiF는 99.978% 即 four nine의 純度가 되어 物理的인 refining을 하지 않은 物質로서 쉽게 求得할수 있는 純度이다. Mgcl₂亦是 같은 水準의 純度를 가지고 있다. Mgcl₂의 添加는 다음과 같이 遂行되었다. 即 蒸留水에 一定한 重量의 MgCl₂를 타서 完全히 溶解시킨 다음 秤量한 一定한 LiF 粉末에 부어서 完全히 一樣하게 섞는다. 이 過程에서 一樣하게 섞는다는 것이 重要하며 特別한 留意가 必要하다. 다음에 이 試料를 低温電氣爐에 넣고 爐內의 溫度 50°C에서 徐徐히 試料의 水分을 蒸發시켰다. 이 蒸發過程에서 所要된 時間은 普

通 24時間이다. 이와 같이 蒸發된 試料는 各各 高溫 爐에서 燒結시켰는데 燒結溫度는 650°C에서 施行되었으며 燒結時間은 試料에 따라서 變化시켰다.

Co-60 γ 線照射와 LiF 粉末의 熱螢光 測定

第一 먼저 決定하여야 할 것은 不純物添加(人工的)라든가 燒結을 하지 않은 LiF 粉末과 MgCl₂ 粉末自體에 對한 熱螢光의 有無이고, 있다면 glow curve의 位置와 γ 線 dose에 對한 response 등을 確認하는 것이다.

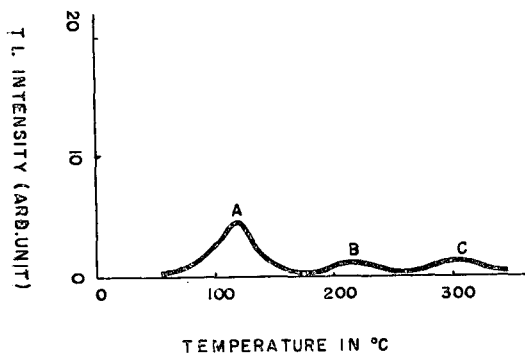


Fig. 2. Glow curve of LiF powder, dose rate 1000R.

Fig.2에 위에서 말한 LiF 粉末에다 10³ roentgen의 Co-60 γ 線을 照射한 後 測定한 熱螢光의 glow curve가 表示되었다. 이 그림에서 A, B, C, 3個의 peak를 確認할수 있으며 그 位置는 各各 120°C, 220°C, 300°C이다. 이 事實은 原料 LiF 粉末의 結晶自體에 이미 不純物準位라든가 electron trap이 形成되어 있다는 것을 暗示하여 주는 것이다.

마찬가지로 MgCl₂ 粉末이 熱螢光을 發揮하는지 如何를 調査한 結果 Fig.3의 glow curve를 얻음으로써 360°C에 한개의 peak가 있음을 알았다. 이로써 原料物質의 熱螢光 特性이 完全히 把握되었다.

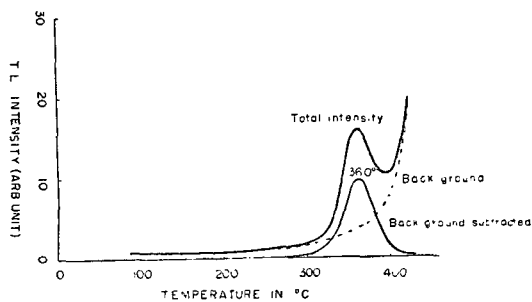


Fig. 3. TL of MgCl₂, dose rate 1000R.

이것으로써 不純物이 添加된 LiF powder의 實驗으로 넘어갈수 있으나 追加的인 實驗으로 熔融된 原料 LiF의 熱螢光을 測定하여 본 結果 Fig.4와 같은 glow curve를 얻었다. 이때 200mg의 試料는 高溫 電氣爐에서 徐徐히 950°C까지 加熱 熔融시킨 다음 電氣爐를 冷却시켜 (溫度下降速度 約 200°C/hr) 試料를 꺼낸 다음 10³R의 Co-60 γ 線을 照射하여 glow curve를 얻었다. Fig.4에서 보는바와 같이 熱螢光의 發揮能力이 極히 增加하였다.

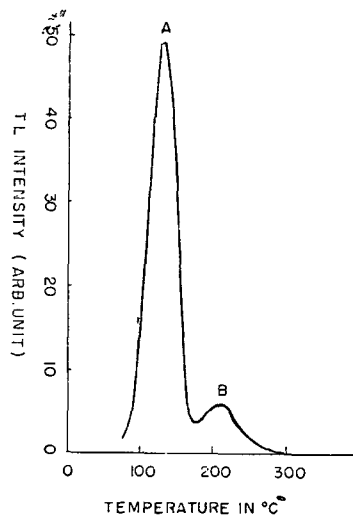


Fig. 4. TL of LiF powder, 200mg, melted at 950°C. Dose rate 1000R.

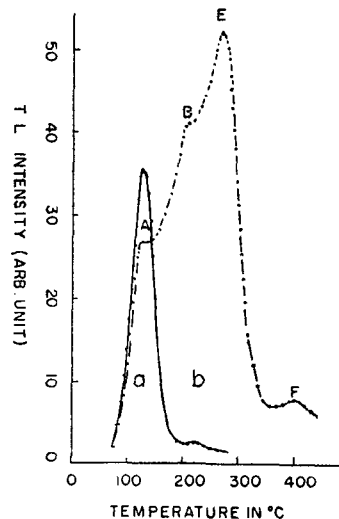


Fig. 5. a; TL curve of LiF melted at 950°C for 30 min., b; TL curve of LiF (MgCl₂) sintered at 650°C for 30 min.

LiF 에 $MgCl_2$ (0.2% 重量)를 加하고 $650^\circ C$ 에서 30分間 燒結한 LiF($MgCl_2$)粉末의 glow curve는 劇的인 變化를 가지고 왔다. (Fig.5의 b) 한편 $950^\circ C$ 에서 熔融된 試料의 glow curve(Fig.5의 a)와 比較할때 peak A와 B는 거의 同一位置에 있으나 peak B가 대단히 強하여지고 또한 約 $10^\circ C$ 가량 左側에 移動이 되어 있음이 窺보인다. 그리고 peak E와 F가 새로 發生하였다. 따라서 Fig.5(b)의 glow peak B와 E를 檢討해 보면 이들 peak 位置의 溫度가 $210^\circ C$ 와 $285^\circ C$ 로서 이는 Mg元素가 確實히 結晶格子內에 進入되어 있음이 Esther W. Claffy의 結果⁽¹¹⁾로부터 確認할수 있다.

다음에 燒結時間이 LiF($MgCl_2$)의 熱螢光에 미치는 效果를 알아보기 爲하여 $650^\circ C$ 에서 24時間 燒結한 結果가 Fig.6에 表示되었다. Fig.5의 b와 Fig.6을 比較하면 peak A, B, E의 相對的인 높이의 順序가 서로 反對인 것을 알 수 있다. 이 事實은 Zimmerman 등이 發見한 LiF 單結晶인 TLD-100의 an-

nealing 效果와 恰似하다.⁽¹²⁾

結 論

市販 試藥用 LiF 粉末에 重量比로 2%에 該當하는 $MgCl_2$ 를 不純物로 添加하여 $650^\circ C$ 에서 30分間 燒結함으로써 優秀한(粉末 LiF) 熱螢光物質을 얻었다. $MgCl_2$ 의 量이라던가 燒結時間의 變化에 對하여 廣範圍하게 調査하였으나 위에서 말한 條件이 最適條件임을 알 수 있었다. 燒結時間이 길어지면 glow curve는 低溫部의 peak가 成長하고 高溫部의 peak가 弱화된다. 이것은 Zimmerman 등의 報告와 一致한다. 原料 LiF와 $MgCl_2$ 에서도 glow curve를 發見하였는데 이들의 熱螢光의 起源과 mechanism을 理解하는데 좋은 材料가 될 것이다. 單結晶 LiF(光學用)의 熱螢光 glow curve 및 TLD-100(Harshaw Chemical Co.)의 glow curve와 比較 檢討하는 作業이 進行中이다.

References

- 1). International Conference on Luminescence Dosimetry Stanford Univ. June 21-23, 1965.
- 2). 李桂喆 李相洙, 光學用 LiF 單結晶의 熱螢光特性, 原子力研究論文集 10集 2號
- 3). J. Lippert and V. Mejdahl, Thermoluminescence Readout Instrument for Measurement of Small Doses, AEC SYMPOSIUM SERIES 8, 1967.
- 4). John P. Cusimano, Foster V. Cipperley, John C. Cully, Special Applications of TLD(The Thirteenth Annual Meeting of the Health Physics Society, Denver, Colorado, June 16-20, 1968).
- 5). Ferd E. Williams et al, The Mechanism of the Luminescence of Solids (1967).
- 6). J.H.O. Varley, J. Phy. Chem. Solids 23 (1962) 985-1005.
- 7). R.E. Howard et al, Phys. Rev. 116 (1959) 314-315.
- 8). D.L. Dexter, Phys. Rev. 118 (1960) 934-935.
- 9). F. E. Williams, Phys. Rev. 126 (1962) 70-72.
- 10). D.W. Zimmerman and J.R. Cameron et al, Rev. Sci. Instrument, 34:769 (1963).
- 11). Esther W. Claffy: Thermoluminescence and Color Centers and in LiF, AEC SYMPOSIUM SERIES 8, 1967.
- 12). D.W. Zimmerman et al, Health Phys. Vol. 12. No. 1-6 (1966) 525-532.

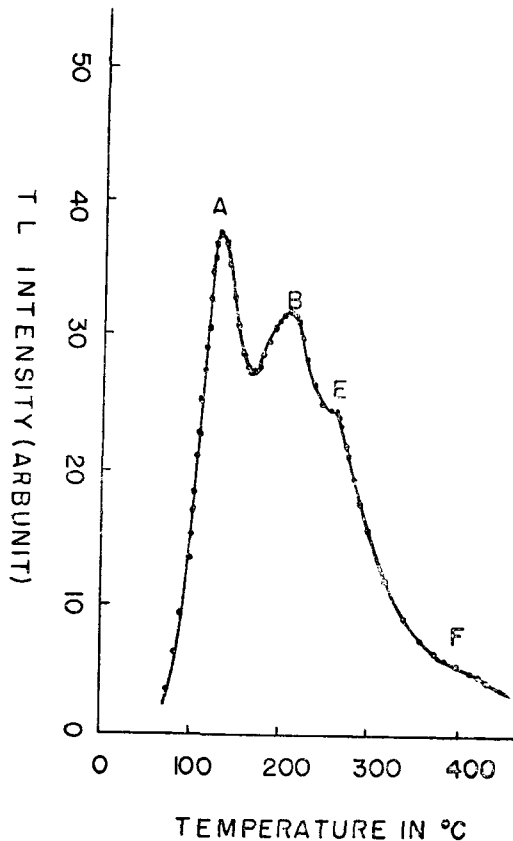


Fig. 6. TL curve of LiF ($MgCl_2$) sintered at $650^\circ C$ for 24 hour.