

Mg₂SiO₄ 열형광체의 소결공정과 자외선 선량에 대한 TL 특성에 관한 연구

김영국[†] · 손인호 · 김일홍 · 송재홍* · 도시홍** · 강희동***

경남대학교 응용수리학과

*마산대학 방사선학과

**부경대학교 물리학과

***경북대학교 물리학과

A Study on The Fabrication of The Sintering Process and The Thermoluminescence Properties of UV Dose about The Mg₂SiO₄ Thermoluminescent Phosphors

Young Kook Kim[†], In Ho Shon, Il Hong Kim, Jae Heung Song*, Sih Hong Doh**, Hee Dong Kang***

Division of Applied Mathematics and Physics Kyungnam University

*Dept. of Radiology Masan College

**Dept. of Physics Pukyong National University

***Dept. of Physics Kyungpook National University

(2002년 10월 31일 받음, 2002년 11월 16일 최종수정본 받음)

Abstract Mg₂SiO₄: Dy, Tb pellets were made by using a sintering process, including pressing and heat treatment. In the present study, the optimum parameters of the sintering for the Mg₂SiO₄: Dy, Tb pellets obtained such as the pressing pressure, the sintering temperature and the sintering time were in terms of thermoluminescence. Experimental results showed that the main peak of the glow curve for Mg₂SiO₄: Dy, Tb thermoluminescence dosimeter was clearly correlated with the energy of the UV and with the grain size. The intensity of the TL glow curve increased and its main peak position shifted to lower temperature with increasing UV irradiation time.

Key words : Mg₂SiO₄: Dy, Tb, thermoluminescence, main peak, glow curve, doser

1. 서 론

개인 피폭 선량과 환경방사능 측정에 많이 쓰이며^{1~3)}, 가장 먼저 개발된 LiF: Mg, Ti 열형광 선량계(thermoluminescence dosimeter, TLD)는 TLD-100으로 상용화되어 현재까지 쓰이고 있지만⁴⁾, 열형광 감도가 낮아 국내에서는 1990년에 TLD-100보다 열형광 감도가 약 20배 높으면서 peak 감쇠율이 낮아 선량계로서 좋은 특성을 갖는 LiF: Mg, Cu, Na, Si TLD가 보고되었다.⁵⁾ 도시홍 등은 이 TLD에 고에너지인 ⁶⁰Co γ -선을 조사하여 열발광 피크를 잘 분석하였지만^{6,7)}, 환경오염에 의한 자외선 피폭량의 증가에 따른 개개인의 UV 조사량의 누적적인 측정이 필요하게 되었으며, 이러한 저에너지인 자외선의 선량측정에 우수한 TLD를 개발하기 위한 노력이 필요한 실정이다.

Mg₂SiO₄ TLD는 실효 원자번호가 조직과 유사하고 넓은 영역에서 선량에 선형성을 보여 자외선의 조사를 측정할 수 있는 센서로서 적합한 물질이며, 형광감도를 증가시키기 위해서는 UV는 투과력이 약하기 때문에 분말 형상의 열형광

(thermoluminescence, TL) 물질보다는 단위 면적 당 자외선의 조사 단면적이 넓은 고형화된 소자로 만드는 것이 필요하다.^{8~10)} 도시홍 등^{11,12)}은 TL 분말에 적당한 접착성 물질을 혼합하여 고형화하는 방법으로 teflon을 30~90% 정도 혼합하는 방법으로 TLD를 제작하였지만, TL 감도가 분말에 비해 감소되고 열에 취약성이 나타나는 단점이 있었다. 또 다른 방법으로는 접착성물질 없이 TL 분말에 압력을 가해 고형화한 TL 소자를 제작함으로써 이러한 단점을 보완하여 TL 감도를 향상시키고 열에 강하며, 재사용이 가능한 TL 소자의 개발이 가능하다.⁹⁾

본 연구에서는 고에너지 X-선이나 γ -선 등으로 조사된 Mg₂SiO₄ TLD의 열자극 발광 글로우 곡선이나 스펙트럼 및 물리적 특성에 대한 연구는 부분적으로 이루어 졌지만 자외선이 조사된 Mg₂SiO₄ TLD의 고형화한 소자의 열자극 발광에 대한 연구는 미미한 상태이다.¹³⁾

따라서 본 논문에서는 고형화된 Mg₂SiO₄ TLD를 제작하기 위하여 단위 면적 당 자외선의 조사 면적을 최대화하기 위한 압력과 소결 온도, 시간 및 입자 크기에 따른 조사된

[†] E-mail: youngkim@kyungnam.ac.kr

자외선에 의한 TL 강도와 글로우곡선의 변화를 연구하였다.

2. 실험 방법

MgSiO₄: Dy, Tb 열형광체 제작시 첨가하는 활성제의 농도 및 소결 공정 조건은 열형광체의 물리적 특성 및 열형광 감도를 크게 변화시키므로 가열온도 및 압력 조건 등 열형광체의 최적활성화 조건을 조사하였다. 가압 소결 공정을 거친 성형체는 분말에 비해 TL 값이나 글로우 곡선의 모양도 변화하는데 이는 결정 내의 TL을 방출하는 재결합 중심이나 전자덫에 관계 있는 격자결함의 변화에 기인한다. MgSiO₄: Dy, Tb 열형광체의 최적 형광강도를 알아보기 위해 MgCl₂·6H₂O와 SiO₂를 모체로 하고 활성제로는 Dy, Tb를 첨가하기 위하여 화합물을 각각 DyCl₃·6H₂O, TbCl₃·6H₂O 사용하여 중량비로 첨가하여 혼합 제조되었다. MgSiO₄: Dy, Tb 분말을 원통형 금형에 적당량의 분말을 넣어 직경 0.5 mm에 두께 0.5 mm~1 mm 크기의 디스크형 소자를 실온에서 15 ton 까지 적정의 압력을 가하여 만들었다.

자연방사선과 저에너지 방사선에 대한 열형광체의 물리적 특성을 조사하기 위하여 자외선 발생장치(E8039, Tsutsui Optics, Japan)를 사용하였다. 일정한 세기의 자외선을 조사하기 위하여 암실에서 자외선 발생램프와 3 cm 떨어진 지점에 MgSiO₄: Dy, Tb 열형광체를 두고 수직으로 UV를 조사하였다. Fig. 1은 spectrometer(Spectra-view 2000K-mac, Korea)로 측정된 열형광체에 조사한 자외선의 파장특성을 볼 수 있으며, 280~320 nm 영역에서 최대 강도를 나타내고 있어 여기 시키기에 가능한 에너지임을 알 수 있었다.

열형광의 glow 곡선을 측정하기 위한 판독장치는 개인용 컴퓨터로 제어되는 열형광 판독기(Model 2800M: Victoreen)를 이용하였다. Fig. 2는 본 실험에서 사용한 열형광 측정장치의 개요도이다.

일반적으로 열형광 판독장치는 열형광체를 가열하고 온도를 제어하는 부분과 시료로부터 방출되는 빛을 검출하는 부분으로 나눌 수 있다. 그리고 판독장치로부터의 데이터의 수집 및 처리, 결과의 표시, 출력 및 저장, 회로의 제어기능은 interface card를 통하여 개인용 컴퓨터를 이용하여 이



Fig. 1. The spectrum of the UV light source.

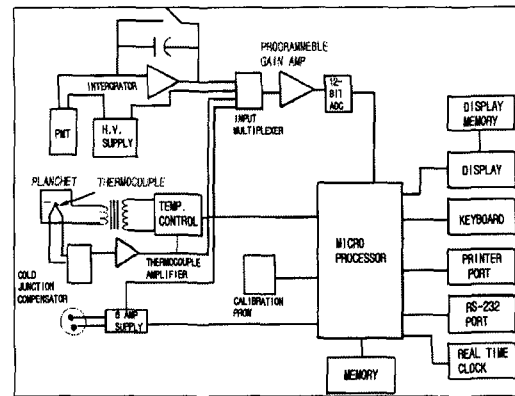


Fig. 2. A schematic diagram of TL readout system.

루어진다.

시료의 가열은 백금 planchet 가열방식(direct high current heating)으로 가열하고, 단위시간 당 전압증가가 일정한 기울기를 갖는 직류전원을 열판에 공급하여 가온율을 조정하며, 열전대(Cr-Al)로부터의 온도신호를 증폭하여 열판의 온도를 측정한다.

백금 planchet에 담은 시료를 가열할 때 방출되는 열형광은 광증배관(photomultiplier tube: PMT)으로 측정하였으며, PMT의 bias 전압을 750 V로 하였다. 실험에서 사용한 열형광 판독장치의 가온율의 범위는 5°C/sec~25°C/sec로 하였다.

3. 결과 및 고찰

제작한 MgSiO₄: Dy, Tb 열형광체 분말이나 가압, 가온하여 디스크형 소자를 제작한 후 SEM으로 촬영한 미세 조직 사진이 Fig. 3이다. Fig. 3(a) 사진은 MgSiO₄: Dy, Tb 열형광체 분말 사진으로 사진에서 분말입자의 크기는 1 μm 이하로 미세한 모양을 하고 있으며, 간혹 미세한 입자들이 뭉쳐져서 큰 덩어리를 이루고 있는 것을 알 수 있다. 입도 분포에서 입자 크기가 큰 것들은 합성분말을 막자 사발로 분쇄 시 완전히 분쇄되지 않은 미립알갱이들이 뭉쳐져서 이루어진 입자들로 인한 것이라고 생각된다. Fig. 3(b) 사진은 가압하여 소자를 만든 후 1,000°C로 가열한 디스크의 표면사진으로 상당히 결정화가 이루어진 것을 볼 수 있으며, 직육면체의 결정에 모서리는 둥글어져 단위면적 당 자외선의 조사량이 증가함을 알 수 있다. Fig. 3(c) 사진은 1,200°C로 가압, 가열하면서 성장시킨 디스크의 표면사진으로 결정화가 보다 많이 진행되어 hexagonal 형태의 결정 형태도 볼 수 있어 단위 면적 당 자외선의 조사량이 최대가 되어 TL 발광 곡선의 강도가 최대가 됨을 확인할 수 있었다. TL 감도가 입자크기에 의존하는 것이 도시홍 등¹⁴⁾은 다음과 같은 원인에 기인한 것으로 추측하였다. 이온 결정의 격자결함은 주로 Schottky 결함이고 Schottky 결함은 한 원자나 이온이 없는 격자 빈자리를 의미하며, 결정내부에 있는 격자점의 원자가 결정의 표면에 있는 격자점으로 이동함에 의해 생성된다.¹⁵⁾ 따라서 열처리된 결정의 결함밀도는 입자크기가 작은 것이 입자크기가 큰 것에 비해 클 것

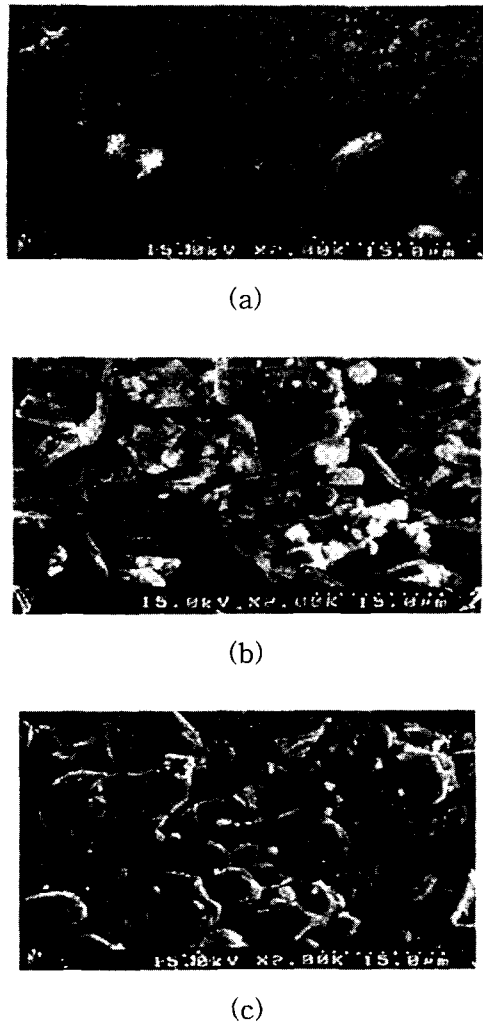


Fig. 3. The SEM photographs of the Mg₂SiO₄ disc sintered at (a) powder, (b) 1,000°C and (c) 1,200°C for 2 hours in Ar gas.

이다. 그러므로 결정의 입자크기를 감소시킴에 따라 열형광 감도는 증가한다. 그러나 결정의 음이온 밀도는 입자크기가 감소할수록 증가한다. 이 두 가지 영향에 의해 최대 열형광 감도를 나타내는 입자크기가 존재하는 것으로 생각하고 있으나¹⁶⁾ 고에너지인 X-선이나 γ -선 등을 조사한 시료들의 열형광 감도는 투과력이 강하기 때문에 입자크기가 작은 것이 TL 감도가 증가하겠지만, 저에너지인 자외선은 투과력이 매우 약해 표면 부위만 여기 시키기 때문에 결정격자가 상대적으로 큰 것이 열형광 감도가 증가하리라 생각된다.⁸

Fig. 4는 제작한 열형광 디스크의 표면 결정화를 XRD를 조사하여 그 회절패턴을 나타낸 그림이다. Fig. 4(a) 1,000°C, (b) 1,200°C로 가열하여 결정화된 시료들의 peak를 indexing한 결과 모두 orthorhombic 구조의 peak 들임을 확인하였다. 그리고 시료의 결정화 진행 정도는 peak의 강도를 비교해 봄으로서 알 수 있었다.

Fig. 5는 Mg₂SiO₄ 열형광체 분말의 TL 강도와 1,000°C, $5 \times 10^3 \text{ kg/cm}^2$ 과 1,200°C, $10 \times 10^3 \text{ kg/cm}^2$ 으로 가압, 소결한 디스크의 TL 강도가 가압, 가열에 따라 증가하고 있음을 나타낸 것으로 압력을 받은 Mg₂SiO₄ 열형광체 결정의

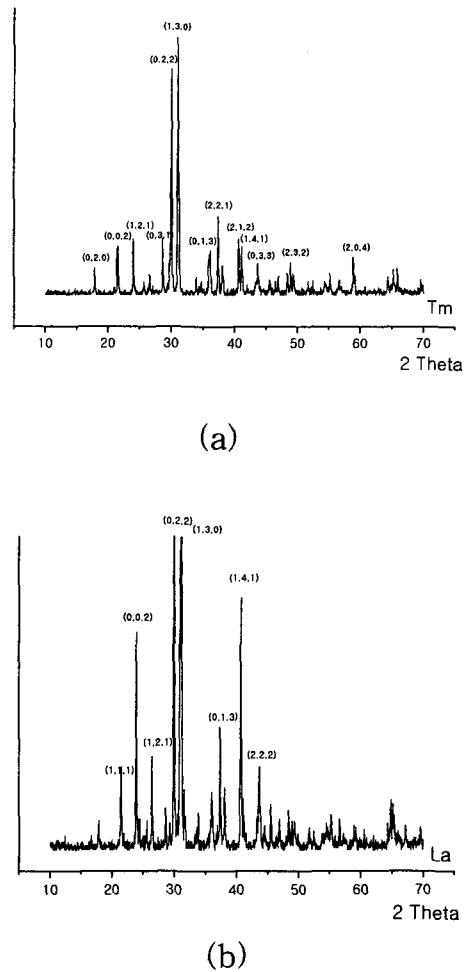


Fig. 4. The X-ray diffraction patterns of Mg₂SiO₄ phosphors.

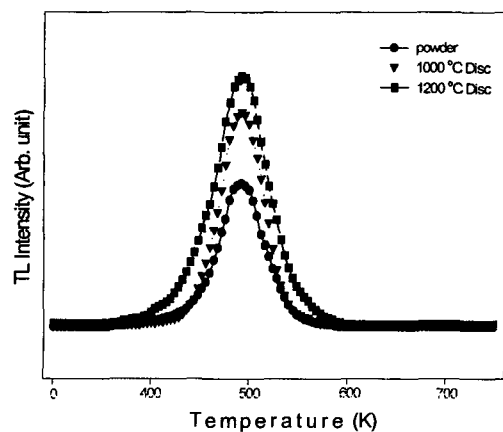


Fig. 5. The thermoluminescence glow curve of the Mg₂SiO₄ thermal conditions.

격자결합이 변화를 일으키며, 가열함으로써 열에너지에 의한 재구조화가 일어나는 것으로 생각된다.

Fig. 6은 소결 공정 시의 압력에 따른 TL 강도를 나타낸 그림으로 압력이 증가할수록 발광강도가 증가하는 것을 알 수 있으며, 이는 격자결합의 감소와 단위 면적 당 자외선의 조사가 표면의 밀도가 클수록 글로우 곡선도 증가한다는 사실을 확인할 수 있었다.

$5 \times 10^3 \text{ kg/cm}^2$ 이하에서는 분말의 결합력이 약해서 분말

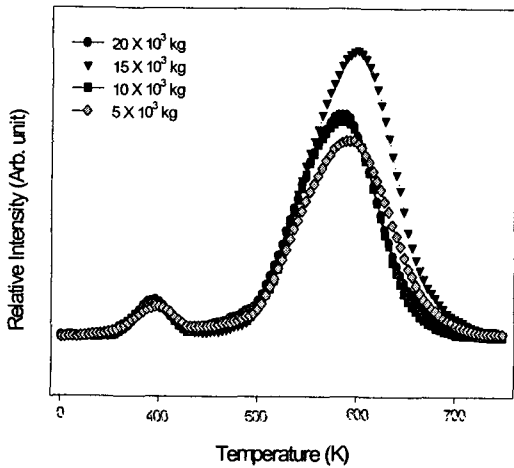


Fig. 6. The thermoluminescence glow curve of the Mg₂SiO₄ disc for the pressure.

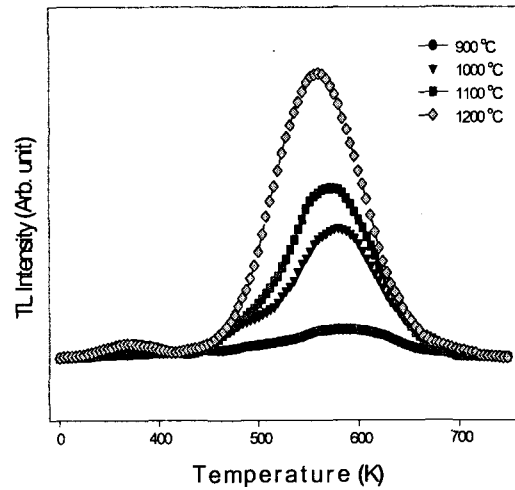


Fig. 8. The thermoluminescence glow curve of the Mg₂SiO₄ disc according to the sintering temperature.

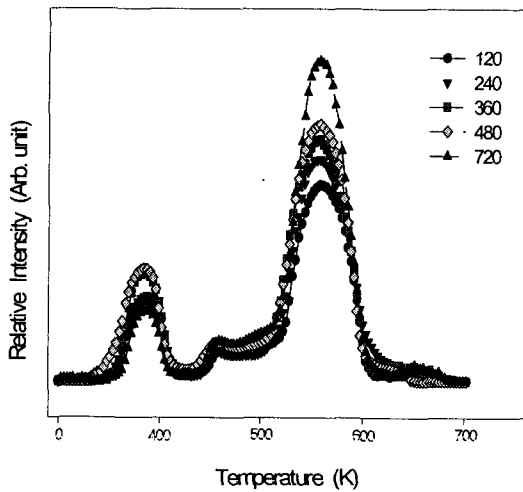


Fig. 7. The thermoluminescence glow curve of the Mg₂SiO₄ disc according to the UV intensity.

성형체의 모양을 디스크형으로 유지하기가 어려웠으며, 압력이 커질수록 TL 강도도 점차 증가하였으나 20×10³kg/cm² 이상의 압력에는 성형된 소자모양의 분말성형체가 원통형 급형에 끼여 꺼낼 때 부서져서 형체가 유지되지 않았다.

Fig. 7은 Mg₂SiO₄: Dy, Tb 열형광체 분말을 압축성형틀에 적당량을 넣고 20×10³kg/cm²의 압력을 가하여 제작한 소자에 자외선을 120초에서부터 720초까지를 조사한 후 측정된 TL 강도를 나타낸 글로우 곡선으로 자외선의 강도가 증가할수록 TL 강도도 증가함을 알 수 있었다.¹⁷⁾

Fig. 8은 소결 온도에 따른 TL 소자의 글로우 곡선이다. 900 °C에서는 글로우 곡선이 거의 나타나지 않았으며, 소결 온도가 점차 증가할수록 상대적으로 TL 강도도 점차로 증가하였고, 1,000 °C, 1,100 °C와 1,200 °C로 증가할수록 TL 강도도 상대적으로 증가하고 있다. 그리고 가압과 온도의 변화에 따라 글로우 곡선의 모양과 주 peak의 위치가 낮은 온도 쪽으로 이동하는데 이는 압력의 영향을 받은 재결합 중심과 전자덫과 관련이 있는 격자결합들이 소결에 의해 결정화되어 재구조화되면서 모양과 상태가 달라진 것으로 생

각된다.

4. 결 론

Mg₂SiO₄: Dy, Tb 열형광체 소자를 가압, 가열하여 900 °C ~ 1,200 °C에서 얻어진 결정 소자의 입도 분포, 미세 조직, XRD 패턴 등을 분석하고 자외선을 조사하여 열자극 발광 글로우 곡선을 얻었다. 자외선 조사시간의 증가에 따라서 열자극 발광의 강도는 증가하였고, TL 글로우 곡선의 주 peak는 낮은 온도 쪽으로 이동하였다. 최초 Mg₂SiO₄: Dy, Tb 열형광체 시료 및 900 °C ~ 1,200 °C에서 가열하여 얻은 시료들에서 구한 SEM의 결과는 저온에서 미소한 grain size를 가지는 미립알갱이들의 상태 변화는 너무 미세하여 명확한 구분이 가지 않았으나 고온에서 가압, 가열한 소자에서는 결정반응이 일어나 직육면체의 덩어리로 결정 성장하였다. 자외선의 조사시간이 증가함에 따라 TL 글로우 곡선의 강도는 증가하였지만, 글로우 곡선의 주 peak 위치는 낮은 온도 쪽으로 이동하였다. 압력이 증가할수록 발광강도가 증가하는 것을 알 수 있었으며, 이는 격자결합의 감소와 단위 면적 당 자외선의 조사가 표면의 밀도가 클수록 글로우 곡선도 증가한다는 사실을 확인할 수 있었다. 압력을 가하여 제작한 소자에 자외선을 120초에서부터 720초까지를 조사한 후 측정된 TL 강도를 나타낸 글로우 곡선으로부터 자외선의 강도가 증가할수록 TL 강도도 증가함을 알 수 있었으며, 이 이상에서는 점차 포화현상을 보였는데 UV가 투과력이 약한 것에 기인하는 것으로 생각된다.

Mg₂SiO₄: Dy, Tb 열형광체를 결정소자에 조사된 자외선의 선량측정에 사용하기 위해서는 TL 소자의 물리적 특성을 조사하기 위한 지속적인 연구가 필요하다고 생각된다.

감사의 글

본 연구는 2000학년도 경남대학교 학술연구조성비의 지원으로 이루어졌음에 감사드립니다.

본 연구는 2002년 한국과학재단에서 지원한 방사선안전

신기술 연구센터의 지원받아 수행한 연구결과의 일부입니다. 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. R.M. Hall and C.N. Wright, Health Phys. **14**, 37 (1968).
2. G.L. Catchen, P.G. Boyle, B.C. Ford and D.F. Ryan, Radiat. Protect. Dosi. **15**, 177 (1986).
3. P.W. Levy, Nucl. Track. **10**, 547 (1985).
4. G.C. Tayler and E. Lilley, J. Phys. D: Appl. **11**, 567 (1978).
5. H.J. Kim, U.H. Chung, J. Korean Phys. Soc. **22**, 415 (1990).
6. S.H. Doh, D.S. Kim and Y.H. Kang, Ungyong muli **2**, 18 (1989).
7. Y.M. Nam, U.H. Chung, D.W. Lee, S.H. Doh, J.W. Lee and G.D. Kim, Sae Mulli (The Korean Physical Society). Vol. **37** (4), 319 (1997).
8. T. Niewiadomski, M. Jasinska and E. Ryba, in Proc. 3rd Int. Conf. Lumi. Dosi. Rept. 249 (Danish AEC, Riso, 1971), Vol. 1, p. 332.
9. S.H. Doh, M.C. Chu, W.H. Chung, H.J. Kim, D.S. Kim and Y.H. Kang, Ungyong muli. (Korean J. of Appl. Phys.) **2**, 425 (1989).
10. 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 (1989).
11. D.S. Kim, M.W. Park, H.D. Kang, S.Y. Lee, H. Woo and S.H. Doh, Sae Mulli (The Korean Physical Society). Vol. **33** (5), 530 (1993).
12. L.W. Rhim, H.D. Kang and D.S. Kim, Sae Mulli (The Korean Physical Society). Vol. **33** (5), 523 (1993).
13. Pradhan, A.S. Thermoluminescence Dosimetry and Its Applications. Radiat. Prot. Dosim. **1**, 153-167 (1981).
14. M.J. Rhu, S.H. Doh, Sae Mulli (The Korean Physical Society) Vol. **42** (2), 76 (2001).
15. C. Kittel, Introduction to Solid Physics (McGraw Hill, New York, 1976), Chap. 17.
16. Y.M. Nam, J.R. Kim, S.Y. Jang and S.H. Doh, Sae Mulli (The Korean Physical Society) Vol. **40** (3), 189 (2000).
17. T.G. Kim, H.S. Choi, J.I. Lee, C.J. Woo and J.N. Whang, Sae Mulli (The Korean Physical Society) Vol. **37** (4), 387 (1997).