

열형광 CaSO₄:Dy 소자의 최적 제조조건에 관한 연구

양정선*·장시영**·김장렬**·김두영**·남영미**·박재우***

A Study on Optimal Conditions for the Preparation of the Thermoluminescent CaSO₄:Dy Pellets

Jung-Sun Yang*, Shi-Young Chang**, Jang-Yul Kim**, Doo-Young Kim**,
Young-Mi Nam** and Jae-Woo Park***

ABSTRACT

An experimental investigation has been performed to determine optimal conditions for preparing the thermoluminescent CaSO₄:Dy pellets which have been widely used as personal radiation dosimeter material. Our investigation has shown that an optimal weight concentration of the dopant Dy in the bulk CaSO₄:Dy is 0.1 mol%, and an optimal temperature of adding Dy in the preparing process is 320 °C. An optimal time and temperature for sintering the CaSO₄:Dy crystal produced from the chemical process are found to be 2 hours and 800 °C, respectively. The maximum thermoluminescent sensitivity was observed when the CaSO₄:Dy crystal was pulverized to grain sizes of 63 - 200 μm in diameter before being fabricated into pellets. The commercial Teflon was selected as an adhesive for the fabrication of the CaSO₄:Dy pellets with an optimal mixing ratio of the Teflon and CaSO₄:Dy being 70 to 30 in weight.

Key words : Thermoluminescent, radiation dosimeter, CaSO₄:Dy

1. 서론

최근 원자력 발전과 방사선을 의료용으로 이용하는 일이 많아지면서 사람들의 방사선에 대한 관심이 높아지고 있는 추세이다. 유용하기도 하지만 그만큼 엄

격한 관리가 필요한 것이 방사선 관리이다. 개인의 피폭량을 측정하는 선량계 중에서 열형광 선량계 (Thermoluminescent Dosimeter : TLD)는 여러 가지 장점이 있어서 현재 널리 쓰이고 있다.¹⁾ TLD는 열형광 물질에 방사선을 조사시킨 후 가열하면 조사된 방사선량에 비례하는 형광이 방출되는 현상을 이용한 선량계이며 이는 크기를 소형으로 제작할 수가 있어서 국소 부위의 선량 측정이 가능하고 휴대도 간편하다. 그리고 선량 측정 조작이 간단하고 모든 방사선 종류에 관계없이 비교적 열형광 효율이 높아 다양한 방사선에 의한 선량 측정이 용이하다. 적당한 열처리

* 제주대학교 대학원

Graduate School, Cheju Nat'l Univ.

** 한국원자력연구소

Korea Atomic Energy Research Institute

*** 제주대학교 기계에너지생산공학부, 산업기술연구소

Faculty of Mech. Energy Prod. Eng., Res. Inst. Ind. Tech,
Cheju Nat'l Univ.

를 하면 반복 사용할 수도 있으며 장기간에 걸친 집적 선량 측정이 가능하다는 것도 장점 중 하나이다. TLD는 응용 분야가 개인, 의료, 환경 등으로 넓어서 미국 영국 일본 등 여러 국가에서 신물질 개발에 대한 연구가 진행중이다. TLD 소재로 사용되는 물질은 황산칼슘(Calcium sulfate), 불화칼슘(Calcium fluoride), 불화리튬(Lithium fluoride), 붕산리튬(Lithium borat) 등이 있으며 실제 사용되는 방사선량계에는 대개 이들 물질에 추가하여 다양한 종류의 금속원소 활성화제(Activator)가 불순물 형태로 미량 첨가(Doping)되어 있다. 예컨대 CaSO₄:Mn는 CaSO₄에 Mn이 불순물로 첨가된 열형광물질이다. 이들 불순물은 소재의 결정구조에 결합을 형성함으로써 방사선조사로 여기된 전자나 정공(hole)의 덫으로 작용하여 즉발적인 형광방출을 방지하고 형광방출 효율을 증대시키는 역할을 한다.

지금까지 우리나라는 TLD 물질을 자체 생산하지 못하고 완제품을 전량 해외에서 수입하여 사용하였다. 그러나 최근 한국원자력연구소는 불화리튬계 물질인 LiF:Mg,Cu,Na,Si를 새로 개발, 특성 실험 중에 있으며 세계적으로 생산, 공급되고 있는 CaSO₄:Dy 물질을 자체 제조하여 그 성능이 상용화되고 있는 물질에 비해 떨어지지 않음을 알기 위한 실험을 행하였다. 제작 조건을 달리하여 제작, 실험한 결과 대부분의 성능이 좋았으며 다만 감쇄 특성이 떨어지므로 감쇄 특성의 개선을 위한 연구를 현재 수행중이다.

CaSO₄:Dy의 경우 현재상태로도 사용에 지장을 주는 정도는 아니므로 이 연구 결과를 토대로 개인 선량계 및 극저선량의 환경 방사능 측정에 적용할 계획이다.

CaSO₄계열 TLD는 감도가 높고 발광 곡선의 모양이 간단하며 안정성이 좋은 열형광 물질로서 개인피폭선량 측정과 환경방사능 평가 등에 보편적으로 사용되고 있다. CaSO₄:Tm 및 CaSO₄:Dy은 Yamashita 등²⁾에 의하여 처음으로 개발되었으며 그 후 많은 연구자들이 제조방법 및 열형광(TL) 방출특성의 개선 등에 관한 연구를 계속하여 왔다. Dy가 CaSO₄물질에 첨가되어 어떤 반응에 의해 감도를 높이는지는 다른 문헌³⁾에 잘 나와있으므로 여기서는 생략한다. CaSO₄ TL 물질에 불순물로 첨가되는 Dy의 농도 및 첨가

온도, 소결 온도에 따라서 그 TL 감도가 달라지므로 우선 불순물의 조건을 정하여야 한다. 본 연구는 CaSO₄:Dy 물질을 제조하기 위하여 실험을 통하여 도출된 최적조건을 제시하는 데 목적을 두고 있다.

II. CaSO₄:Dy 제조 조건

2.1. CaSO₄:Dy TL 분말 제조방법

CaSO₄:Dy 분말을 제조하기 위해서는 플라스크에 진한황산을 붓고, 불순물로 첨가하는 0.1 mol% Dy₂O₃를 묽은 황산에 용해시킨 후 진한황산이 들어있는 플라스크에 넣는다. 원료시약으로 사용되는 CaSO₄·2H₂O나 Ca(NO₃)₂(4H₂O)를 진한황산이 들어있는 플라스크에 넣은 다음 300~380 °C로 맞추어진 isomantle에서 가열한다. 시약이 황산에 완전히 녹아서 맑은 용액으로 변할 때까지 가열한 후 isomantle 온도를 Dy가 첨가되는 최적 온도로 조정한다. 황산 증발장치에 담고 이 온도에서 황산이 모두 증발할 때까지 몇 시간 가열하면 칼슘 결정체가 플라스크 벽에 형성된다. 황산 증발장치는 밀봉된 계통으로서 주위의 설비를 부식시키지 않으며, 실험 조건도 안정시킬 수 있다. 이렇게 만들어진 칼슘 결정체를 증류수로 몇 번 씻고 200 °C 온도에서 건조시킨 후 소결처리한다.

2.2. Dy 농도 선택

CaSO₄에 Dy의 최적 첨가량을 선택하기 위하여 Dy농도를 0.025 mol%부터 1.0 mol%까지 변화시키면서 CaSO₄:Dy TL분말을 제조하여 선율 조사를 한 후 TL 강도를 측정하였다. Fig. 1에 Dy 농도 변화에 따른 CaSO₄:Dy TL 강도 변화를 나타냈다. Dy 농도가 증가함에 따라 TL 강도는 증가하며 Dy 농도가 0.1 mol%일 때 TL 강도가 최대를 이루었다가 Dy농도를 계속 증가시키면 불순물 억제 효과로 TL 강도는 낮아진다⁴⁾ 그러나 CaSO₄:Dy TL 중 Dy 농도를 선택할 때, 단지 TL 강도만으로 결정되는 것은 아니다. Dy 농도 변화에 따라 자외선 복사 감도도 변하

며 선행 영역도 변한다. 그러므로 사용 목적에 따라서 다른 Dy 농도의 TL를 선택할 수도 있다.

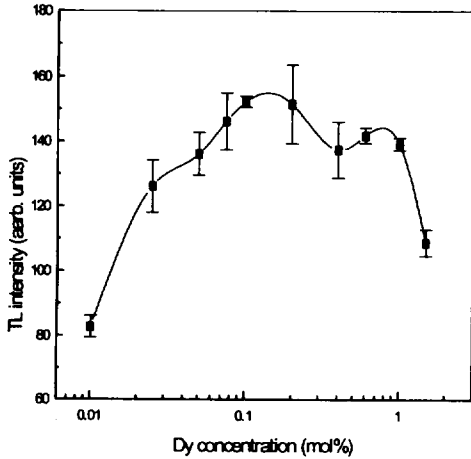


Fig. 1 TL intensity of $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ phosphor versus the Dy concentration

2.3. Dy 첨가 온도

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2(4\text{H}_2\text{O})$ 와 Dy_2O_3 를 황산에 혼합하여 가열할 때 Dy^{3+} 는 CaSO_4 결정체 구조에 첨가 (incorporation)되는데 가열온도에 따라 제조된 $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ TL 강도는 다르다. Fig. 2는 Dy 첨가시

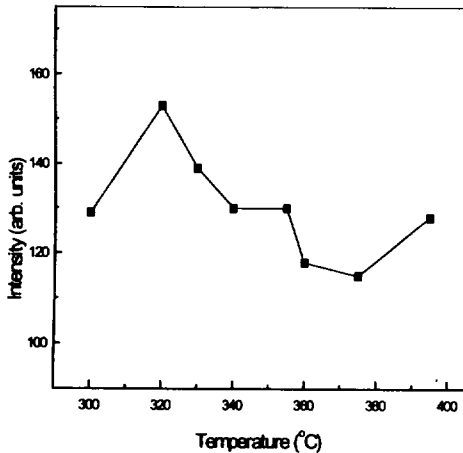


Fig. 2 TL intensity of $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ phosphor versus the temperature of Dy doping

온도에 따른 $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ TL 강도이다. 그림에서 보면 320°C 부근에서 TL 강도가 최대를 나타내고 있으며 계속해서 온도를 높이면 온도가 360°C 근처까지는 TL 강도가 감소하다가 375°C를 넘으면서 다시 TL 강도가 점차 증가하는 경향을 보인다. 이 점은 앞으로 TL분말의 제조 양이 많을 때 매우 중요한 역할을 할 것이다. 즉 온도가 높을수록 같은 양의 황산을 증발시키는데 필요한 시간이 훨씬 줄어들기 때문인데, 예를 들어 320°C에서 황산을 증발시키는 시간이 5시간일 때 395°C에서의 증발 시간은 1.5시간이다.

2.4. 분말 소결온도

소결온도와 소결시간에 따라 TL 강도도 같지 않다. Fig. 3은 소결온도에 따른 $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ TL 강도를 나타낸 것이다. Yamashita 등²⁾에 의해 제조된 $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ 의 경우는 소결 조건으로 600°C에서 2시간, 그리고 몇몇 다른 경우에는 700°C에서 소결하는 경우도 있었으나 본 연구 실험결과에 의하면 소결온도가 높을수록 TL 강도가 커지며 800°C에서 최고가 된다. 소결온도가 900°C일 때 발광곡선의 저온피크가 소결온도 800°C일 때 보다 크며 주피크가 낮아진다. 그러므로 소결온도가 800°C일 때가 최적임을 알 수 있으며, 소결시간은 1시간, 2시간 및 5시간으로 변화시켰을 때 2시간이 최적이었다.

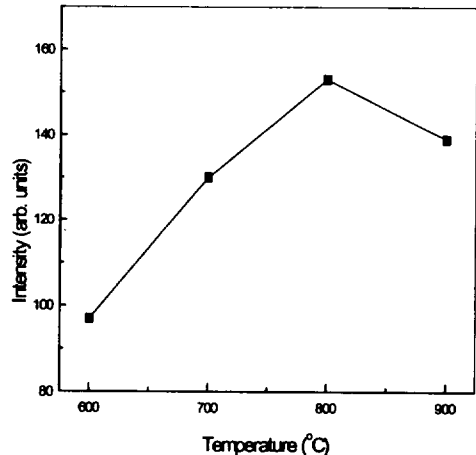


Fig. 3 TL intensity of $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ phosphor versus sintering temperature

2.5. CaSO₄:Dy 분말의 입도

CaSO₄:Dy 분말의 제조 초기 상태는 분말 상태가 아니라 결정 상태이기 때문에 이를 분말 물질로 만들기 위해서는 분쇄 과정이 필요하다.

초기에 만들어진 CaSO₄:Dy는 결정 상태인데 간단한 분쇄 과정을 거치면 다양한 입도의 분말이 얻어진다. 여러가지 입도의 분말은 감도나 다른 특성 면에서 다른 값을 갖는다.⁵⁻⁷⁾ 이렇게 얻어진 여러 가지 입도를 갖는 분말의 감도 특성이 어떻게 다른지 알기 위해 다음과 같은 실험을 행하였다.

우선 제조 초기의 결정체를 1차 분쇄하여 Table 1의 grain size(1)에서 보는 것처럼 나누어 그 감도를 측정하여 TL강도(1)에 나타내었다. 다시 grain size(1)에서 얻어진 각각의 분말을 grain size(2)에 나타낸 것처럼 2차 분쇄하여 그 감도를 측정한 값은 TL강도(2)에 나타내었다. 이때 1차 분쇄과정에서 63 μm이하의 분말은 처음에 얻어지는 양도 적고 (약2%) 그 감도도 상대적으로 낮아서 2차 분쇄과정에서 제외시켰다.

Table 1에서 알 수 있듯이 63 μm 이하의 경우는 감도가 낮아서 glow 곡선의 저은 피크가 상대적으로 커질 수 있으므로 TL 물질로 사용하기에는 적당하지 않다. 1차 분쇄과정 이후의 측정치에서 감도가 좋은 grain size는 100-200 μm이고, 2차 분쇄과정에서도 100-200 μm의 범위에서 감도가 좋았다. 63-100 μm, 혹은 200 μm 이상의 grain size 경우에도 감도의 차이는 약 12 %정도로서 크지 않기 때문에 63 μm이상의 분말을 사용하는 경우에는 감도에 별 차이가 없다. 따라서 CaSO₄:Dy의 제조 초기에 얻어진 결정체를 TL 분말로 사용하고자 할 때는 63 μm 이상의 분말을 택하며, grain size를 조절하여 감도를 일정하게 하기 위해서는 2회의 분쇄 과정을 통해서 동일한 grain size의 분말을 제조하여도 그 감도에는 별 영향이 없으며 감도가 최적이 되는 grain size는 100-200 μm 범위이다.

2.6. CaSO₄:Dy Teflon 소자

순수한 CaSO₄:Dy 분말을 압착하여 TLD로 소자

로 제조하면 기계적 유연성과 강도가 나빠서 취급하는 데 어려움이 있다. 따라서 인체의 성분과 유효원자번호가 유사한 다른 물질과 혼합하여 제조하면 얇은 두께의 TLD소자로 만들 수 있으며 이 물질이 방사선 필터 작용을 하기 때문에 인체에 대해 소자 두께와 같은 두께에서의 흡수선량을 바로 측정할 수 있으므로 매우 유용하다.⁸⁾ 뿐만 아니라 저선량 측정에도 용이하게 된다.⁹⁾

Table 1. Comparison of the intensity of CaSO₄:Dy TL phosphor by the grain size

grain size(1)	TL 강도(1)	grain size(2)	TL 강도(2)	(2)/(1)
45(μ m)	245507			
45-63	337987			
63-100	381034	45	222927	0.59
		45-63	315117	0.83
100-125	356117	45-63	313943	0.88
125-150	360654			
150-200	354082	45-63	329564	0.93
		63	249722	0.72
200-250	346646	63-100	378979	1.09
		100-200	358992	1.04
		200	382890	1.11
250-425	352914	63	262997	0.75
		63-100	352352	1.00
		100-200	370510	1.05
		200-300	354717	1.01
425 이상	318435	63	264350	0.83
		63-100	297247	0.93
		100-200	369748	1.16
		200-300	351912	1.11
		300	344244	1.08

본 연구에서는 CaSO₄:Dy분말을 TLD소자로 만들 때 Teflon을 접착성 매질로 사용¹⁰⁾하였다. Teflon (Aldrich chemical company Inc.U.S.A)을 액체 질소 온도(77 °K)에서 갈아 미세한 분말로 만들고 이미 분쇄된 CaSO₄:Dy분말 (63-200 μm)을 Teflon 분말에 넣고 액체질소 온도에서 균일하게 혼합하여 계속 분쇄한 후 소자 두께에 따라 정량하여 실온에서 프레스로 압축시켜 0.8 mm와 0.4 mm두께 4.5 mm직경의 TLD 소자를 제조하였다. 소자로 만들어진 TLD 재료를 400 °C에서 1시간 열처리 (thermal treatment)한 후

방사선원으로 조사시켜 TLD 판독장치(System 310 TLD: Teledyne Brown Engineering)로 발광곡선을 측정하였다. CaSO₄:Dy Teflon TLD 물질을 재사용할 때는 260 °C에서 1시간 열처리하여 남아있는 방사선 정보를 없애고 다시 방사선원으로 조사시켜 감도를 측정한다.

2.6.1. Teflon 혼합비 결정

CaSO₄:Dy Teflon TLD는 CaSO₄:Dy 분말 함량의 변화에 따라 그 감도가 처음에는 선형으로 증가하다가 점차 그 증가폭이 감소한다. 아래 Fig.4는 CaSO₄:Dy 분말 함량에 따른 감도 변화를 나타낸 것이다.

그래프에서 보는 것과 같이 CaSO₄:Dy Teflon TLD 소자에서 CaSO₄:Dy 분말함량이 증가할수록 TL 감도도 증가하지만 그 기계적 강도와 유연성이 떨어지므로 30 wt%를 최적 함량으로 결정하였다.

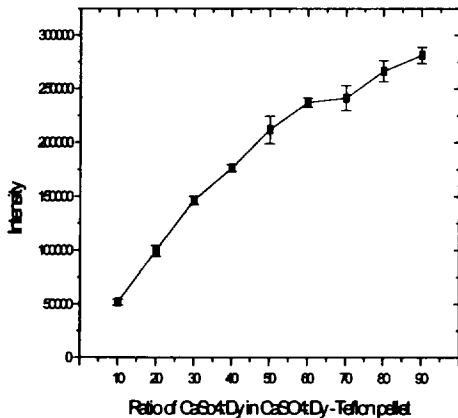


Fig. 4 Intensity of TL as a function of CaSO₄:Dy weight % in CaSO₄:Dy Teflon pellets

2.6.2. CaSO₄:Dy Teflon소자와 CaSO₄:Dy분말의 발광곡선 비교

CaSO₄:Dy TL 물질을 분말과 소자로 만들었을 때의 발광 곡선을 비교한 것은 Fig. 5와 같다. 소자로 만들었을 때의 발광곡선은 순수 분말의 경우와 거의 유사하며 다만 주피크가 분말일 때보다 뒤에 나타나는 것을 볼 수 있다. 따라서 Teflon소자로 제조하여

도 초기 형광 물질인 분말 시료의 발광효율을 그대로 유지한다고 볼 수 있다. 주피크의 위치가 고온으로 이동한 이유는 소자로 만들었을 때 그 두께가 분말 상태일 때보다 상대적으로 두꺼워져서 가열되기까지 시간이 걸리기 때문으로 여겨진다.

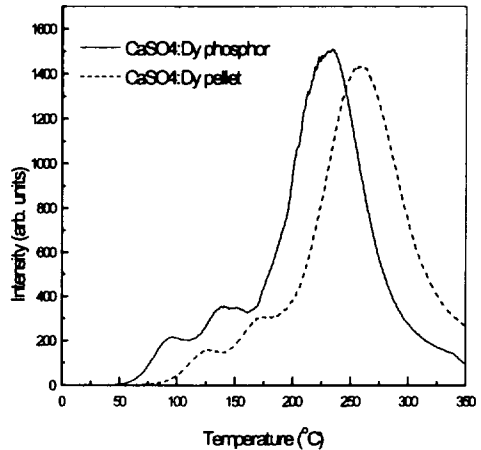


Fig. 5 Comparison of glow curve CaSO₄:Dy phosphor and CaSO₄:Dy Teflon pellet

III. 결 론

개인용 방사선 피폭 선량계로 널리 사용되는 열형광 물질인 CaSO₄:Dy 소자를 제조하는 데 필요한 최적조건에 대한 실험적인 조사를 수행하였다. 본 연구에서 조사한 바에 의하면 CaSO₄:Dy에 첨가되는 불순물인 Dy의 최적 농도는 0.1mol%이고 Dy를 첨가하는 화학적 조작에 필요한 최적온도는 320 °C이었다. 화학적 조작에 의해 얻어진 CaSO₄:Dy 결정을 분쇄하여 분말로 만들었을 때 소결처리하는 최적조건은 800 °C에서 2시간이었다. CaSO₄:Dy소자로 성형하기 위하여 소결처리된 CaSO₄:Dy결정을 분말로 분쇄할 때 입자의 크기가 63 - 200 μm범위에 있을 때 최대 감도의 시료를 얻을 수 있었다. CaSO₄:Dy 분말을 소자로 성형할 때 사용한 접착제는 Teflon이었으며 접착제와 CaSO₄:Dy 분말의 최적 증량비는 w%로서 70 대 30이었다.

참고 문헌

- 1) 남영미, 1997. LiF: Mg, Cu, Na, Si Teflon TLD의 특성 및 응용에 관한 연구, 부산대학교, 박사학위논문
- 2) Yamashita, T., Nada, N., Onishi, H. and Kitamura, S., 1971. CaSO₄ Tm/Dy for TLD, *Health Phys.* 21, pp.295-300
- 3) Gerome, V., Lapraz, D., Lacconi, P., Benabdesselam, M., Prevosl, H., Baumer, A., 1999. Thermoluminescence mechanism in rare earth doped CaSO₄, *Radiation Protection Dosimetry*, Vol. 84 NOS 1-4, pp.109-113
- 4) Atone, M.S., Dhoble, S.J., Moharil, S.V., Dhope, S.M., Muthal, P.L., Kondawar, V.K., 1993. Sensitization of luminescence of CaSO₄:Dy, *Phys. Stat.*, pp.299-305
- 5) Prokic, M., 1991. Thermoluminescent characteristics of calcium sulphate solid detectors, *Radiation Protection Dosimetry*, vol. 37 No.4, pp.271-274
- 6) Kasa, I., 1990. Dependence of thermoluminescence response of CaSO₄:Dy and CaSO₄:Tm on grain size and activator concentration, *Radiation Protection Dosimetry*, Vol. 33 No.1/4, pp.209-302
- 7) Lakshmanan, A.R., Shinde, S.S., R.C.Bhatt and S.J.Supe, 1988. Grain size and Dy concentration effects in thermoluminescent CaSO₄:Dy, *Radiation Protection Dosimetry*, Vol. 22 No.3, pp.173-177
- 8) Rayes, I.M., Stoebe, T.G., 1990. Personnel dosimetry badge system for mixed radiation fields base on Teflon - embedded CaSO₄:Dy TLD material, *Radiation Protection Dosimetry*, Vol. 32 No.1, pp.5-13
- 9) Lakshmanan, A.R., Bhatt, R.C., 1982. Low dose measurements with CaSO₄:Dy Teflon dosimeters, *Int. J. App. Radiation Isot.*, Vol. 33 pp.707-710
- 10) Lakshmanan, A.R., Kher, R.K., Madhvanath, U., 1990. New CaSO₄:Dy thin Teflon TLD card incorrorating on antibuckling device for personnel monitoring, *Radiation Protection Dosimetry*, Vol. 30 No.3, pp.179-185