

Li 화합물을 첨가한 CaSO₄:Dy 열 중성자 측정용 TLD 소자 개발

양정선** · 김두영* · 박재우** · 김장렬* · 장시영*

**제주대학교 공과대학 에너지공학과

* 한국 원자력연구소 방사선 안전관리실

Development of a TL detector for neutron measurement by CaSO₄:Dy phosphors

Jeong-Seon Yang** · Jae-woo Park** ·
Jang-Lyul Kim* · Doo-young Kim* ·
Si-Young Chang*

**Nuclear Energy and Engineering Department,
Cheju National University, Cheju 690-756, Korea

* Health Physics Department, Korea Atomic Energy
Research Institute, Dae-jeon 305-353, Korea

ABSTRACT

Personal neutron dosimetry is quite a difficult area because a neutron is always accompanied with gamma radiation, which is required of a capability for mixed field dosimetry. CaSO₄:Dy phosphor is known to have a very high sensitivity to gamma, but the neutron capture cross section of the constituents of CaSO₄:Dy are so small that the interactions between the thermal neutron and the phosphor are rare. One method to improve the neutron interaction is by introducing an impurity ion with a large thermal neutron captures cross section into the phosphor to act as a neutron target centre such as ⁶Li. In neutron-gamma mixed radiation fields, if two detectors for the ⁶Li-⁷Li compounds embedded CaSO₄:Dy TL pellets are used, a ⁶Li-compound embedded pellet can detect the neutron

and gamma radiation together, and the other pellet can only detect the gamma radiation. Recently Korea Atomic Energy Research Institute (KEARI) has developed a new type of CaSO₄:Dy TL materials embedded with phosphorous (KCT-300) to detect beta and gamma radiation with a very high sensitivity[1]. This paper presents the development of CaSO₄:Dy TL pellets embedded with ⁶Li compound for a thermal neutron measurement, and the detection method of the neutron and gamma dose in mixed fields with CaSO₄:Dy TL pellets embedded with a ⁶Li compound(KCT-306) and CaSO₄:Dy TL pellets embedded with a ⁷Li compound(KCT-307) is introduced. The net neutron sensitivity of CaSO₄:Dy TL pellets embedded with ⁶Li compound developed in this study is higher than that of the TLD-600 (Harshaw Co.) dosimeter which is available in the open market.

Key words : TLD, CaSO₄:Dy, CaSO₄:Dy TL pellet, sensitivity.

1. 서 론

최근 방사선의 이용 분야가 넓어지면서 이용 빈도가 늘어났으며 그에 따라 개인 피폭 관리의 중요성도 커지고 있는 추세이다. 현재까지 주로 감마 베타선에 대한 피폭 관리가 주를 이루었으나 연구용 원자로 하나로 중성자를 컨트롤 하여 의학, 비파괴 분석 등의 분야로 적용해감에 따라 중성자에 의한 피폭 관리의 중요성도 커지고 있다. 중성자는 감마선이나 베타선과 달리 물질과 상호 반응을 하지 않기 때문에 감마/베타용 개인 선량계를 이용할 수 없다. 또한 중성자는 감마선과 동시에 존재하기 때문에 두 가지를 동시에 측정하고 그 중에서 중성자가 차지하는 비를 측정하는 게 중요하다. 현재 쓰이고 있는 개인 선량계 물질로는 크게 LiF 계열과 CaSO₄:Dy 계열 두 가지가 있는데 그중에서 CaSO₄:Dy TL 물질은 열중성자 흡수 단면적이 작아 대부분의 중성자 측정용 개인 선량계는 LiF 계열 TL 물질을 이용하고 있는 실정이며 전적으로 해외 수입에 의존하고 있다. 한국원자력연구

소에서는 1998년부터 $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ TL 물질의 국내 개발에 대한 연구를 시작하여 $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ TL 물질을 이용한 고감도의 KCT-300 소자를 개발하는데 성공하였다. 한국 원자력연구소는 국내 순수 기술로 개발한 감마/베타 선 측정용 고감도 TL 소자인 KCT-300뿐 아니라 $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ TL 물질을 이용한 중성자 측정용 소자의 개발까지를 목표로 한 연구를 진행 중이다. $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$, $\text{CaSO}_4\text{:Tm}$ 과 같은 CaSO_4 계열 TL 물질은 감마선에 대한 감도가 높지만 중성자 흡수단면적은 매우 작아 자체만으로는 중성자를 측정할 수 없다. 그러나 여기에 열 중성자 흡수 단면적이 큰 ^6Li 화합물을 첨가하면 열중성자와 ^6Li 의 (n, α) 반응에 의한 α 입자를 $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ TL 물질로 측정함으로써 열중성자를 측정할 수 있다. 중성자는 크게 속중성자와 열중성자가 있지만 개인 피폭 관리의 대상이 되는 것은 열중성자이므로 중성자 측정용 개인 선량계에서는 열중성자의 측정을 중점에 둔다. 중성자 감마 혼합장에서 열중성자 흡수단면적이 큰 ^6Li 를 첨가한 TL 소자와 중성자 흡수단면적이 극히 작은 ^7Li 를 첨가한 TL 소자를 동시에 이용하면 열중성자와 감마선량을 동시에 측정할 수 있다. $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ TL 물질에 대해 연구를 하고 있는 해외 국가의 경우에도 이런 원리를 적용하여 중성자 측정용 소자를 제작하기 위한 연구를 수행하였었다. 그러나 소자의 형태로 제작되지는 못하고 분말 형태를 그대로 사용하였으며 $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ 분말과 Li 화합물 분말을 혼합하여 분말형태로 사용하려면[1,2] 취급 및 측정시 불편함이 있다. 또 $^6\text{Li}_2\text{SO}_4\text{:CaSO}_4\text{:Dy}$ [3]의 형태나 $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$, Li_4 의 형태로 분말을 제조할 경우, glow 곡선 모양이 변하며 fading이 심하여 방사선피폭량 측정이 어렵다.

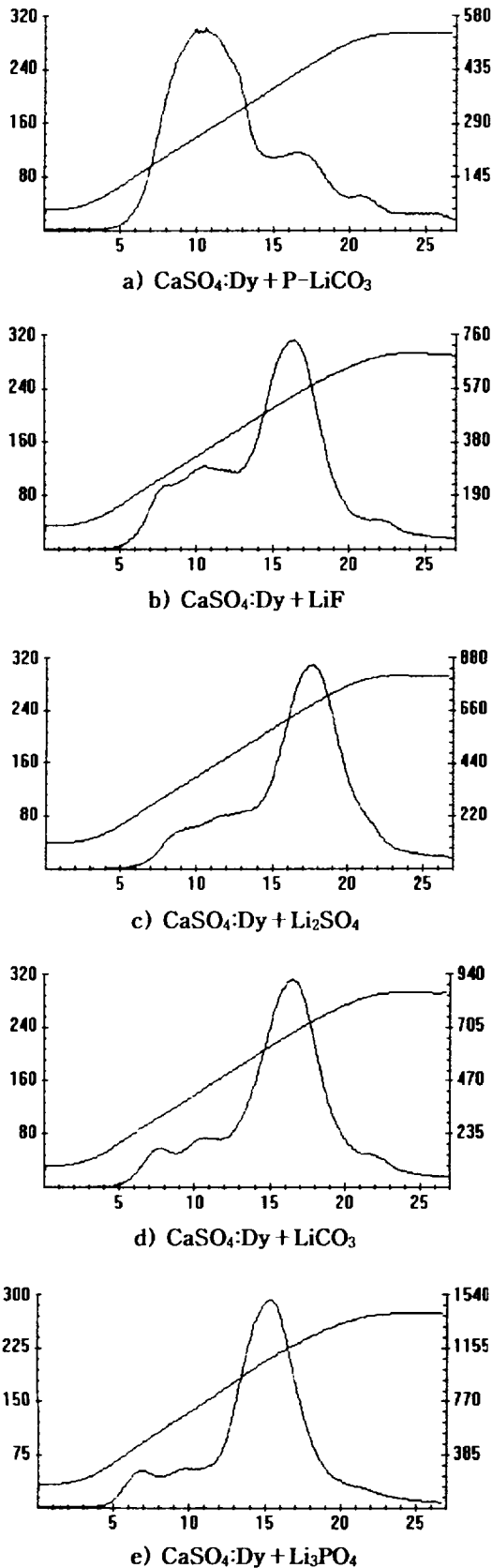
본 논문에서는 $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ 분말에 $^6\text{Li}_3\text{PO}_4$, $^7\text{Li}_3\text{PO}_4$ 화합물을 혼합한 후 상온 압축하여 소결하는 방법으로 중성자 측정용 소자를 제작하는 방법을 제시하고자 한다. 또 개발된 중성자 측정용 소자의 glow 곡선 및 열중성자와 감마선 조사 시 TL 성능을 측정, 분석하고 현재 상용화되어 쓰이고 있는 중성자 측정용 개인 선량계인 TLD-600 및 TLD-600H와 비교하였다. glow 곡선 모양은 $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ 분말의 glow 곡선 모양과 같은 모양을 보여 $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ TL 물질의 glow 곡선 특성을 그대로 갖고 있음을 알 수 있었으며 열중성자와 감마선에 대한 TL 감도가 높음을 알 수 있었다.

2. 실험 및 결과

2.1 원시 시료 선택

$\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ 분말에 ^6Li ^7Li 화합물을 혼합하여 중성자 측정용 소자를 개발하기 위한 본 실험에서 사용된 $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ TL 분말을 한국 원자력연구소에서 자체 제조한 고감도의 TL 분말이다[5]. 실험적 단계에서는 ^6Li 이나 ^7Li 과 같이 분리하여 사용하지 않고 천연 Li 화합물(약 7wt%만이 ^6Li)을 이용하여 소자를 제작하고 중성자에 대한 반응도가 있는지를 먼저 확인하였다. Li 화합물의 원시시료로서는 LiF , Li_2SO_4 , Li_2CO_3 , Li_3PO_4 등의 물질을 이용하였으며 $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ 와 혼합하여 상온에서 압축 성형하여 서로 다른 온도, 시간에서 소결하는 방법으로 $\text{CaSO}_4\text{:Dy} + \text{Li}$ 화합물 소자를 제작하여 중성자 조사 후 glow 곡선 모양과 TL 감도를 측정하였다.

소자를 제작하는 데 있어서는 두 가지 방법으로 제작하였다. 첫 번째 방법은 KCT-300 소자의 제작과 같이 Li 화합물과 접착 매질인 P화합물을 첨가하여 소자를 제작하는 방법이고 두 번째 방법은 접착 매질을 사용하지 않고 Li 화합물만을 첨가하여 소자를 제작하는 방법이다. 두 가지 방법으로 소자를 제작하고 감도를 측정한 실험 결과는 <그림 1>에 나타내었다. 그림에서 나타낸 것처럼 Li 화합물에 인을 혼합하여 제조된 소자는 low Temperature peak가 너무 높고 main peak가 낮아서(그림 1-a) TL 물질로 사용할 수 없으며 LiF 나 Li_2SO_4 를 혼합하여 제작한 소자도 low Temperature peak가 높아 fading이 크므로 부적당하다(그림 1-b, 1-c). Li_2CO_3 와 Li_3PO_4 를 혼합하여 제작한 경우(그림 1-d, 1-e) 이 소자의 glow 곡선 모양이 $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ 분말의 glow 곡선 모양과 아주 유사하며 Li_3PO_4 를 혼합한 소자의 TL 감도가 Li_2CO_3 를 혼합한 소자의 감도보다 높아서 Li_3PO_4 를 $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ 분말에 혼합하여 열중성자 측정용 소자를 제작하는 원시시료로 선택하였으며 소자를 제작하는 방법으로는 KCT-300의 경우처럼 접착 매질을 첨가하는 방법이 아닌 Li 화합물만을 첨가하는 방법을 택하였다. 이 경우에는 접착성이 있는 Li 화합물이 $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ TL 소자를 제작할 때 접착 매질로 작용하게 된다.



<그림 1> CaSO₄:Dy + Li 화합물에 따른 TL소자의 발광곡선

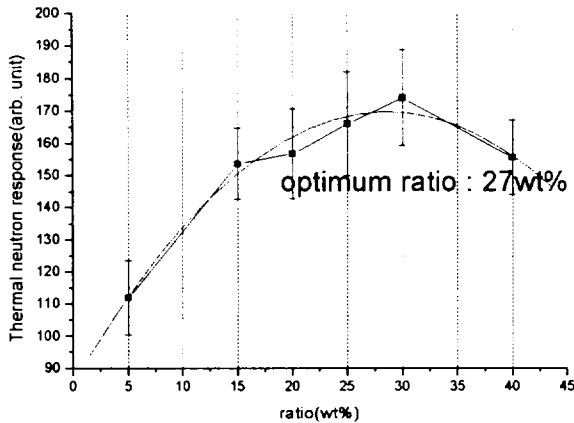
2.2. 중성자 측정용 소자의 제조

Li 화합물로는 인산화합물을 이용하기로 결정하였으나 ⁶Li₃PO₄와 ⁷Li₃PO₄ 형태의 화합물을 구할 수 없어 화학반응을 통하여 원시 시료를 얻었다. ⁶LiOH·H₂O와 ⁷LiOH·H₂O 용액을 각각 NH₄·H₂PO₄ 용액과 혼합하여 침전시키면 ⁶Li₃PO₄와 ⁷Li₃PO₄가 침전된다. 침전된 성분을 수차례 증류수로 씻어내고 건조시킨 후 일정한 비로 CaSO₄:Dy 분말과 고루 섞는다. 섞인 분말을 상온에서 압축 성형하여 560°C에서 10분 소결하면 원하는 소자로 제작된다. 일반적으로 소결온도를 결정하게 주요하게 고려되는 인자는 시간에 따른 감쇠현상이 커서 실제 선량평가 시에는 제외되는 low temperature peak의 크기와 소자의 기계적 강도이다. 즉 low temperature peak는 낮으면서 기계적 강도가 좋은 소결 온도를 선택하게 된다. 본 실험에서는 소결온도가 560°C까지는 소결온도를 높아질수록 low temperature peak가 점차 낮아지며 main peak는 점차 높아져서 TL 물질로서 좋은 발광곡선의 형태를 보이며, 소자의 기계적 강도도 높아진다. 따라서 560°C 전후에서 glow 곡선 모양도 좋고 main peak도 높으면서 기계적 강도도 높은 이상적인 소자의 소결 온도를 얻을 수 있다. 그 이상으로 온도를 높리게 되면 처음에는 low temperature peak와 main peak가 같이 높아지지만 600°C 정도에서는 점차 low temperature peak의 성장 속도가 빨라지다가 700°C부근에서 main peak는 낮아진다.

CaSO₄:Dy + ⁶Li₃PO₄ 소자에서 ⁶Li₃PO₄의 최적 함량비를 정하기 위해 ⁶Li₃PO₄ 농도를 변화시키면서 소자를 제작하고 이에 따른 열중성자 TL 감도를 측정한 결과를 그림 2에 나타내었다. <그림 2>에서 ⁶Li₃PO₄농도가 점차 증가함에 따라 열중성자 TL 감도가 증가하다가 ⁶Li₃PO₄ 농도가 약 27wt%일 때 TL 감도는 최고가 되었다가 다시 ⁶Li₃PO₄ 함량이 증가하면서 TL 감도는 다시 감소한다. 따라서 ⁶Li₃PO₄의 최적 함량은 27wt%로 결정하였다.

CaSO₄:Dy + ⁶Li₃PO₄와 같이 사용하여 중성자/감마 선장에서 감마선의 비를 구분해낼 소자로서 CaSO₄:Dy + ⁷Li₃PO₄를 제작하여야 하는데 이때 ⁷Li₃PO₄의 최적 함량비는 CaSO₄:Dy + ⁶Li₃PO₄(27wt%)와 같은 정도의 감마선에 대한 감도를 갖는 25.5wt%로 결정하였다. 이 두 가지 소자 (CaSO₄:Dy + ⁶Li₃PO₄, CaSO₄:Dy + ⁷Li₃PO₄)의 감마 감도를 같게 한 이유는 두 가지 소자의 감마 감도가 같을 때 중성자 감마 선장의 중성자 선량 평가시 CaSO₄:Dy + ⁶Li₃PO₄감도(중성자/감마 둘 다 측정)에서

CaSO₄:Dy + ⁷Li₃PO₄ 감도(감마선량만 측정)를 바로 빼 줌으로써 보다 간단히 중성자 선량을 계산하기 위해서이다.



<그림 2> ⁶Li₃PO₄ 함량에 따른 열중성자에 대한 TL 감도

2.3. 소자의 TL 감도 비교

새로 개발된 중성자 측정용 CaSO₄:Dy TL 소자의 가장 기본적인 선량계적 특성인 TL 감도를 현재 상용화되어 가장 많이 쓰이고 있는 중성자 측정용 소자의 감도와 비교 측정하였다. 성능 측정에 이용된 소자는 새로 제조된 CaSO₄:Dy + ⁶Li₃PO₄(27wt%) 소자와 CaSO₄:Dy + ⁷Li₃PO₄(25.5wt%) 소자, KAERI에서 자체 개발한 KCT-300 소자, 그리고 현재 상용화되어 쓰이고 있는 TLD-100 ribbon, TLD-600 ribbon, TLD-700 ribbon이다. TLD-100, TLD-600, TLD-700 은 LiF 계열 TL 물질(LiF에 활성체로 Mg, Ti 가 첨가된 TL 물질)로서 TLD-100은 천연 LiF를 이용한 감마, 베타 측정용이고 TLD-600과 TLD-700은 중성자 감마 선량에서 순수 열중성자를 측정하기 위해 각각 6LiF와 7LiF를 이용하여 제작된 소자로서 현재 중국에서 생산하고 있으며 본 실험에 이용된 소자도 중국에서 수입한 것을 이용하였다.

준비된 소자는 ⁹⁰Sr-Y 베타선원과 D₂O-moderated ²⁵²Cf neutron 선원을 이용하여 25mSv의 선량을 조사시켰으며 조사후 측정에서 얻은 상대적 TL 감도를 <표

1>과 <표 2>에 나타내었다. 표 2에서 (CaSO₄:Dy + ⁶Li₃PO₄) - (CaSO₄:Dy + ⁷Li₃PO₄)와 TLD-600 - TLD-700의 값은 중성자/감마 혼합장에서 중성자+감마 감도 (CaSO₄:Dy + ⁶Li₃PO₄, TLD-600)에서 감마 감도 (CaSO₄:Dy + ⁷Li₃PO₄, TLD-700)를 빼 값으로 곧 순수 열중성자에 대한 감도를 비교한 것이다.

<표 1> TL 소자의 베타선(⁹⁰Sr-Y)에 대한 상대적 TL 감도

CaSO ₄ :Dy + ⁶ Li ₃ PO ₄	CaSO ₄ :Dy + ⁷ Li ₃ PO ₄	KCT-300	TLD-100	TLD-600	TLD-700
12.3	12.3	25.8	1	0.96	0.97

<표 2> 중성자 측정용 소자의 순수 열중성자에 대한 TL 감도

(CaSO ₄ :Dy + ⁶ Li ₃ PO ₄) - (CaSO ₄ :Dy + ⁷ Li ₃ PO ₄)	TLD-600 - TLD-700	TLD-100 - TLD-700
12.6	1	0.28

<표 2>의 값에서 알 수 있듯이 CaSO₄:Dy + ⁶Li₃PO₄의 열중성자에 대한 TL 감도는 TLD-600의 12.6배이다. 이것은 ⁶LiF(Mg, Cu, P)의 9.3배[5]보다 더 높은 감도이다. 그리고 이번에 개발된 소자의 열중성자에 대한 TL 감도비와 감마선에 대한 TL 감도비는 각각 12.6과 12.3으로서 거의 같은 값을 보여주었다. 이런 점에서 볼 때 LiF(Mg, Cu, P)의 경우와는 다른 양상을 보여준다. ⁶LiF(Mg, Cu, P)인 경우, TLD-600에 대한 열중성자 TL 감도비는 9.3[5]이었고 LiF(Mg, Cu, P)이 TLD-100에 대한 감마선 TL 감도비는 약 30배정도로서 열중성자에 대한 감도와 감마선에 대한 감도의 비가 차이가 크다.

실험에서 측정된 TLD-600, TLD-700, KCT-300, CaSO₄:Dy + ⁶Li₃PO₄, CaSO₄:Dy + ⁷Li₃PO₄ 소자들이 단위 조사량에 대한 열중성자 TL 감도와 ⁹⁰Sr-Y에 대한 TL 감도를 각각 <표 3>에 상대적 수치로서 나타내었다.

<표 3> TL 소자의 단위 중성자 단위 선량당(mSv) 열중성자와 ⁹⁰Sr-Y에 대한 TL 감도

	TLD700	TLD600-TLD700	KCT-300	CaSO ₄ :Dy + ⁶ Li ₃ PO ₄	(CaSO ₄ :Dy + ⁶ Li ₃ PO ₄) - (CaSO ₄ :Dy + ⁷ Li ₃ PO ₄)
neutron		2373			30104
⁹⁰ Sr-Y	1056		28007	13292	

(CaSO₄:Dy + ⁶Li₃PO₄)-(CaSO₄:Dy + ⁷Li₃PO₄) 소자의 열중성자에 대한 TL 감도가 KCT-300 소자의 ⁹⁰Sr-Y에 대한 감도보다 조금 높은 1.07배로 계산되었다. 따라서 자체 제작된 열중성자 측정용 소자의 선량 응답성을 계산해보면 KCT-300소자의 선형성 측정 범위와 비슷한 1μSv - 10Sv[7]로 계산할 수 있다. 열중성자에 대한 단위 선량당량이 9.8*10¹⁰neutron · cm⁻²/Sv 이므로 (CaSO₄:Dy + ⁶Li₃PO₄)-(CaSO₄:Dy + ⁷Li₃PO₄) 소자의 열중성자 양을 측정할 수 있는 범위는 10⁵n/cm² - 10¹²n/cm² 계산할 수 있다. 이 결과는 CaSO₄를 이용한 다른 중성자 TLD[8] 나 LiF(Mg,Cu,P)를 이용한 중성자 TLD[6] 보다 열중성자 측정 최저치가 더 낮은 값을 나타낸다.

3. 결과 및 향후 연구방향

KAERI에서 개발된 KCT-300 소자를 기반으로 하는 중성자 측정용 소자를 개발하기 위해 중성자 반응 물질로는 ⁶Li₃PO₄화합물을 혼합하고 중성자와 동시에 발생하는 감마선을 측정하기 위한 물질로는 ⁷Li₃PO₄화합물을 혼합하여 소자를 제작하였다. 이 두 개의 소자를 중성자 감마 혼합장에서 이용한다면 두 소자의 감도비를 이용하여 순수 열중성자를 측정 할 수 있다. 제작된 소자는 기존에 연구되었던 CaSO₄ 계열 중성자 측정용 소자의 성능에 비해 우수함을 알 수 있었고 열중성자 측정용 소자인 LiF 계열 TLD-600과 TLD-700소자의 감도에 비해서도 우수하여 고감도의 CaSO₄ 계열 열중성자 측정용 소자를 제작 할 수 있음을 알 수 있었다.

그러나 현재까지의 결과로는 LiF 계열 중성자 측정용 소자에 비해 중성자/ 감마 비가 낮게 나오므로 이를 향상시키기 위한 연구가 필요하다. 앞으로 다른 종류의 Li 화합물 내지는 두가지 이상의 Li 화합물을 혼합하는 방법, 또는 열중성자 반응 단면적이 큰 붕소 화합물 등을 이용하면 현재 쓰이고 있는 LiF 계열 중성자 측정용 소자에 비해 단독적인 감도 뿐 아니라 중성자/감마비도 높은 소자를 제작할 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

- J.L.Beach and Chen-Yun Huang. Mixed field dosimetry with CaSO₄(Tm) and CaSO₄(Tm):Li. Health Phys. 31, 452-455(1976)
- M. Takenaga, Thermoluminescent response to thermal neutrons of mixture of CaSO₄:Tm and non-luminous ⁶LiF, J. nucl. Sci.Tehn.14, 292-299(1977)
- M.D.Morgan, M.A.Lacombe and T.G.Stoebe, Development of a thermal neutron dosimeter utilising the CaSO₄:Dy system, Radiat. Prot. Dosim. 6, 321-324 (1984)
- A.Ayyangar, B.Chandra and A.R.Lakshmanan, Mixed field dosimetry with CaSO₄:Dy, Phys. Med. Biol.19, 656-664 (1974)
- 양정선, 김두영, 김장렬, 이정일, 남영미, 장시영, CaSO₄:Dy TL 분말의 제조 및 TL 특성, 2001 한국 원자력학회 춘계 학술대회(2001)
- S.S.Wang, G.G. Cai, K.Q.Zhou and R.X.Zhou, Thermoluminescent response of ⁶LiF(Mg, Cu, P) and ⁷LiF(Mg, Cu, P) TL chips in neutron and gamma ray mixed radiation fields, Radiat. Prot. Dosim. 22,247-250(1990)
- 양정선, 김두영, 이정일, 김장렬, 장시영, KCT-300 소자의 선량계적 특성, 2001년 추계 방사선 방어학회 논문집 445-448
- A.R.Lakshmanan and R.C.Bhatt, Thermal neutron dosimetry with cadmium covered CaSO₄:Dy, Int. J. Appl. Radiat. Isot. 28, 665-667(1977)