

CaSO₄:Dy TL 분말의 제조 및 TL 특성

Fabrication and TL Characteristics of CaSO₄:Dy TL Powder

양정선, 김두영, 김장렬, 이정일, 남영미, 장시영

한국원자력 연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

CaSO₄ 계열의 TL 물질은 현재 이용되고 있는 TL 물질 중에서도 감도가 높아 널리 이용되고 있는 물질이다. 한국 원자력 연구소(KAERI)는 감도가 높은 CaSO₄ 물질에 희토류 원소인 Dy를 첨가한 CaSO₄:Dy TL 물질을 자체 제조하고 그 성능을 상용화된 Teledyne사 CaSO₄:Dy TL 분말의 특성에 상응하거나 그 이상이 되도록 개선하기 위한 연구를 계속하여 왔다. 연구 결과 0.1mol%의 Dy를 첨가하여 Yamashita 방법에 따라 황산 증발장치를 이용하여 결정체로 만든 후 새로운 과정인 증류수로 씻어내는 과정을 거쳐 비결정체 분말과 결정체 분말을 분리하여 결정체 분말만을 TL 물질로 이용하면 이전의 TL 감도에 비해 감도가 향상됨을 알 수 있었다. 이렇게 제조된 CaSO₄:Dy TL 분말은 Teledyne 사 CaSO₄:Dy TL 분말과 비교시 감도가 우수하였고 선량 의존성, 에너지 의존성, 감쇠특성 등의 TL 특성 면에서도 뒤지지 않는 우수한 성능을 가지고 있음을 알 수 있었다.

Abstract

Calcium Sulphate activated with Dy is the one of the most sensitive TL dosimeter, and is widely used for routine dose measurements in personal monitoring. Korea Atomic Energy Research Institute (KAERI) has continued the research for developing new type of CaSO₄:Dy TL material during past three years. These paper describes further improvements of CaSO₄:Dy TL powder. CaSO₄:Dy phosphore powder was prepared using the acid evaporation method by Yamashita doping 0.1 mol% of Dy. We improved the method to divide crystalline powders with non-crystalline ones by washing these CaSO₄:Dy powders in distilled water, and only crystalline powder was selected to be used as TL phosphore. These CaSO₄:Dy TL powder has more sensitivity than commercialized Teledyne powder, and has excellent dosimetric characteristics in dose response, energy dependence and fading effect.

1. 서 론

TLD는 측정 감도가 높고 여러 가지 장점이 있어 개인방사선량 및 환경 선량계로 널리 쓰이고 있다. 많이 쓰이는 TL 물질 중에는 LiF, CaSO₄, CaF₂ 등이 있다[1]. 이 중에서

CaSO₄ 계열의 물질에 활성체로 Dy나 Tm을 첨가한 물질은 감도가 높아 전 세계적으로 개인선량계로서 많이 이용된다. CaSO₄:Dy TL 분말 제조는 Yamashita에 의해 연구가 시작된 이후[2] 많은 나라에서 감도 및 성능향상을 위한 연구가 계속 되어왔다. 우리나라에서는 1986년 CaSO₄:Dy TL 물질에 대한 연구가 시작되었으나 이 때는 Yamashita 방법과는 다른 제조 방법을 이용하여 연구하였고 실용화되지는 못하였다[3]. 한국원자력연구소에서는 Yamashita 방법에 따라 CaSO₄:Dy TL 분말을 제조하기 위한 연구를 진행하여, 1999년에 상용화된 Teledyne사 CaSO₄:Dy TL 분말 감도의 90%를 나타내는 TL 분말을 제조하였고 그 후 감도 및 TL 특성 향상을 위한 연구를 계속한 결과 새로운 TL 분말 제조방법을 개발하여 Teledyne사 CaSO₄:Dy TL 분말 감도 이상을 보이고 여러 가지 선량계적 특성도 우수한 TL 물질을 제조하였다. 이렇게 제조된 고감도의 CaSO₄:Dy TL 분말은 분말 자체로도 사용할 수 있지만 고품화하여 개인 선량계 및 환경 선량계로 사용할 경우 TLD 국내 수요를 만족시킬 수 있다.

2. 분말의 제조 과정

Dy 농도 및 첨가온도의 결정

CaSO₄ 물질에 활성체로 첨가되는 Dy의 농도에 따라 TL 특성이 다르게 나타날 수 있으므로 CaSO₄:Dy TL 물질의 제조하기 위해서는 최적의 농도를 및 온도를 결정해야한다. 이 두 가지 요인은 실험을 통하여 얻을 수 있다. 우선 Dy 농도를 0.01 mol%~1 mol%로 변화시키면서 감도의 변화를 측정하고 그 결과를 그림 1에 나타내었다. 그림 1에서 보면 Dy의 농도가 0.1 mol% 까지는 농도에 비례하여 TL 감도가 증가하지만 그 이상이 되면 감소함을 알 수 있다. 따라서 최적 Dy 농도는 0.1 mol%로 정하였다. 그림 2는 Dy 농도를 0.1 mol%로 정한 후 첨가 온도를 300 °C~400 °C까지 변화시키면서 TL 감도를 측정한 결과이다. 실험 결과 최적의 감도를 보이는 Dy 첨가 온도는 320 °C였다.

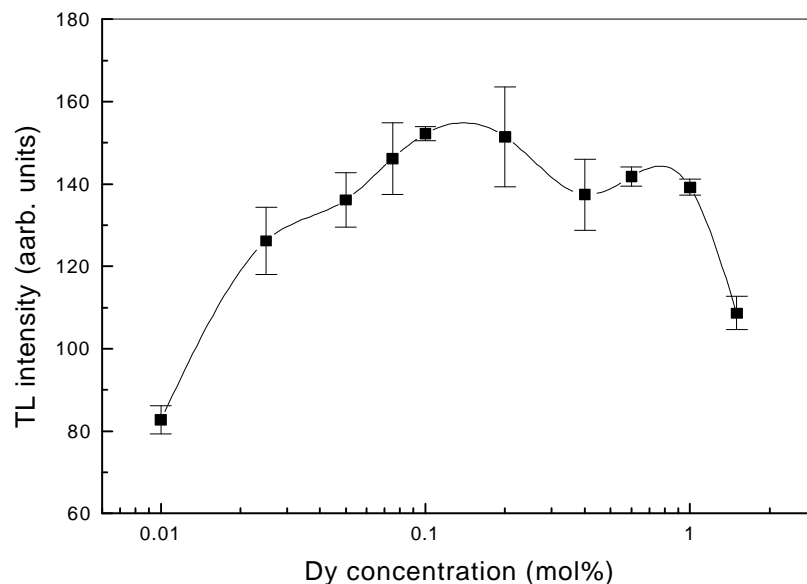


그림 1. Dy 농도에 따른 CaSO₄:Dy TL분말의 TL 강도

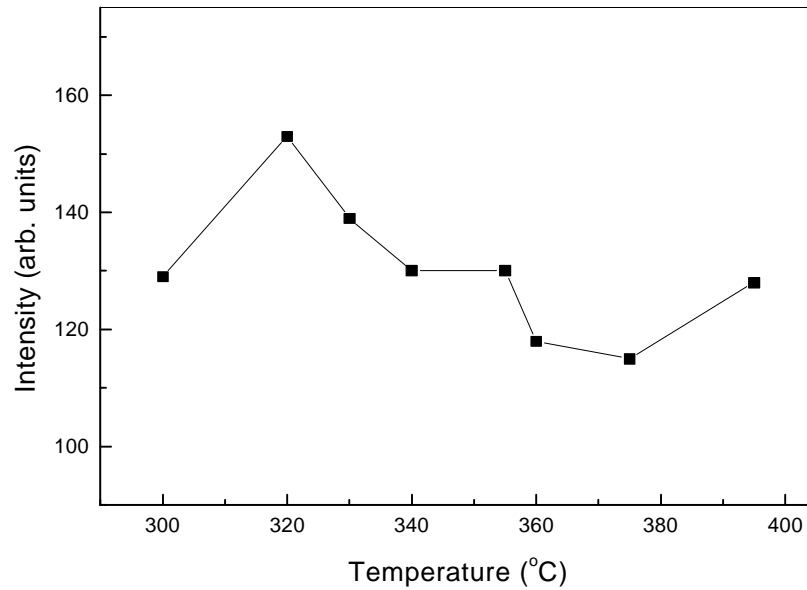


그림 2. Dy 첨가 온도에 따른 CaSO₄:Dy TL 분말의 TL강도

CaSO₄:Dy TL 물질의 제조

CaSO₄:Dy 분말은 Yamashita 방법으로 제조하였다. 플라스크에 진한황산을 붓고, 활성체로 첨가하는 Dy의 최적 농도인 0.1 mol% Dy₂O₃를 묽은 황산에 용해시킨 후 진한황산이 들어있는 플라스크에 넣는다. 원료시약으로 사용되는 Ca(NO₃)₂(4H₂O)를 진한황산이 들어있는 플라스크에 넣은 다음 Dy의 최적 첨가 온도인 320°C로 맞추어진 isomantle에서 황산이 모두 증발할 때까지 약 6시간 가열하면 CaSO₄:Dy 결정체가 플라스크 벽에 형성된다. 이렇게 만들어진 CaSO₄:Dy 결정체를 증류수로 몇 번 씻고 200 °C 온도에서 건조시킨 후 덩어리진 결정체를 분쇄하여 분말로 만든다. 이와같이 제조된 TL 물질에는 TL 특성이 좋지 못한 일부 비정질이 섞여 있으므로 TL 분말을 증류수가 든 비이커에 넣고 흔들어 물에 뜨는 부분을 따라버린다. 이 과정을 두 번 정도 반복하여 얻어진 TL 분말은 증류수로 씻기 전 TL 분말에 비해 약 10%의 TL 감도가 향상된다. 그림 3은 씻기 전 후의 TL 분말의 발광 곡선이다. 발광 곡선을 비교해보면 씻어낸 후의 분말의 경우가 저온 피크는 감소되고 주피크는 증가하여 TL 특성이 향상됨을 알 수 있다. 증류수로 씻어내어 추출된 결정체 분말은 체로 쳐서 입자의 굵기에 따라 분리하기가 쉬워서 원하는 입자 크기를 택하여 사용하기 편하다.

CaSO₄:Dy TL 분말의 최적 열처리 온도

위의 방법에 따라 제조하여 추출된 결정체 분말은 고온열처리 과정을 통해 전자덫이 안정된다. 최적 열처리 온도를 알아보기 위해 다음과 같은 실험을 하였다. 제조된 분말은 체로 쳐서 45 μm이하, 45~63 μm, 63~100 μm의 입자 크기로 나누고 각각의 분말에 대해 열처리 온도를 400 °C~800 °C까지 변화시키면서 1시간씩 열처리를 하여 주피크의 감도 변화를 측정하고 그 결과를 그림 4에 나타내었다. 그림 4에서 보면 400 °C와 500 °C에서는 감도가 낮고 600 °C부터 감도가 높아진다. 800 °C에서는 입자 크기가 45 μm이하인 분말의 경우 감도가 낮아진다. 세 가지 입자 크기에 대해 감도가 최대가 되는 온도는 700 °C임을 알 수 있다.

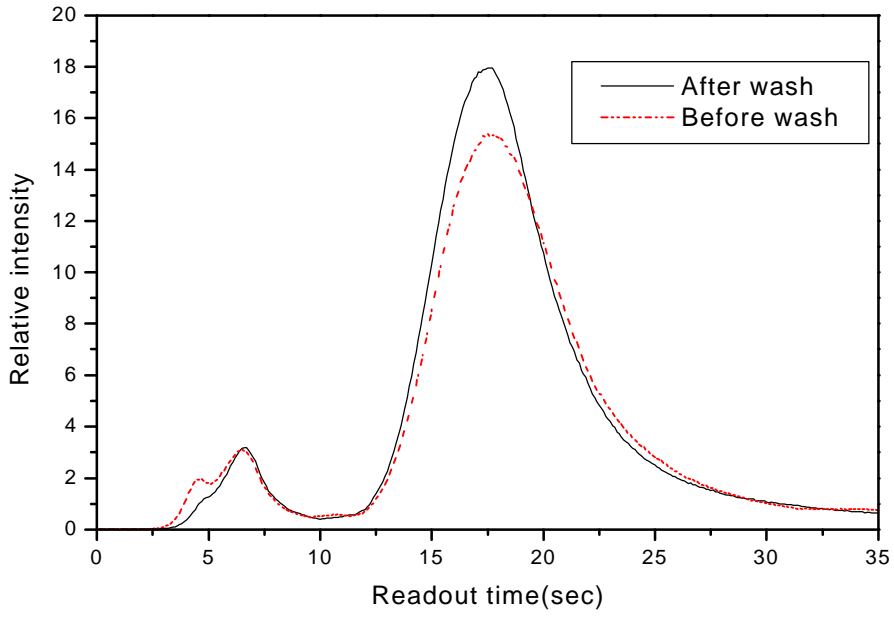


그림 3. 증류수로 씻어내기 전·후의 CaSO₄:Dy TL 분말의 감도비교

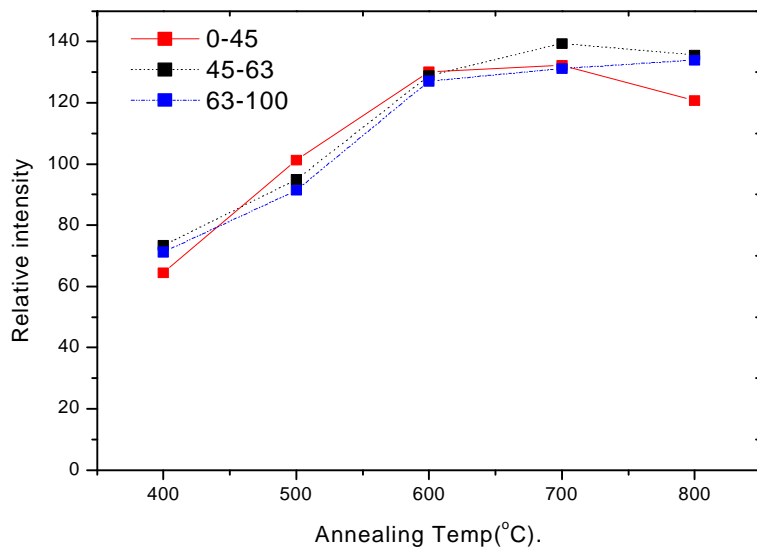


그림 4. CaSO₄:Dy TL 분말의 열처리 온도에 따른 주피크의 감도변화

3. CaSO₄:Dy TL 분말의 TL 특성

감도

제조된 CaSO₄:Dy TL 분말의 감도를 Teledyne 사 CaSO₄:Dy TL 분말과 비교하여 그림 5에 나타내었다. Teledyne사 CaSO₄:Dy TL 분말은 600 °C, 1시간 열처리 조건에 따라 열처리를 하여 감도를 비교하였다. 그림 5에서 보면 제조된 CaSO₄:Dy TL 분말은 Teledyne사 CaSO₄:Dy TL 분말의 감도와 비슷하거나 그 이상이었고 저온피크가 작음을 확실하게 알 수 있었다.

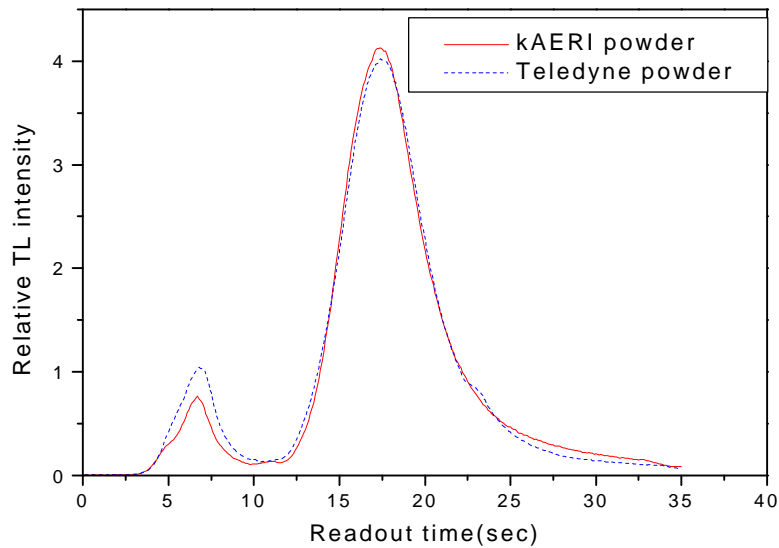


그림 5. KAERI CaSO₄:Dy TL 분말과 Teledyne사 CaSO₄:Dy TL 분말의 감도 비교

선량 의존성

CaSO₄:Dy TL 물질의 선량에 대해 선형성을 보이는 선량의 범위를 알아보기 위한 다음과 같은 실험을 하였다. TL 분말은 400 °C에서 1시간 열처리를 한 것을 준비하고 선량의 범위는 10⁻⁶ Gy - 1 Gy까지는 ¹³⁷Cs를 이용하여 조사하였고 1 Gy - 10⁴ Gy까지는 ⁶⁰Co를 이용하여 조사시켰다. ¹³⁷Cs를 이용하여 조사시에는 4mm두께의 PMMA판을 덮고 조사를 시켰으며 ⁶⁰Co를 이용하여 조사시킬때는 4mm두께의 PMMA판 2개를 덮고 조사를 시켰다. 여기서 1Gy의 선량을 중복 조사시킨 이유는 선원에 따라 선량에서 약간의 차이가 생길 수 있으므로 그 값을 보정해 주기 위해서이다. 조사시킨 후 판독할 때는 감도에 직접적인 영향을 주지 않는 저온피크는 제외하고 주피크만을 판독한 값을 이용하여 평가한다. 그림 6은 선량 의존성의 측정 결과이다. 그림에서 보면 CaSO₄:Dy TL 분말은 10⁻⁵Gy-10Gy 까지 선형성을 보임으로서 다른 CaSO₄:Dy TL 분말의 선량 의존성과 비슷한 값을 보인다. 그림 7은 저선량에서의 CaSO₄:Dy TL 분말의 발광 곡선이다. 발광 곡선에서 10⁻⁵Gy 이하의 선량에서도 주피크가 뚜렷이 구분되므로 저선량 측정에도 유리함을 알 수 있다.

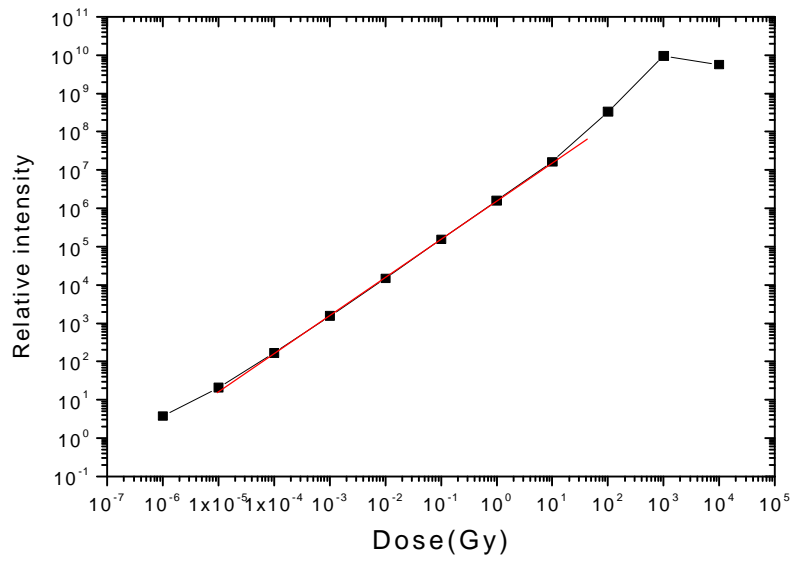


그림 6. CaSO₄:Dy TL 분말의 선량 의존성

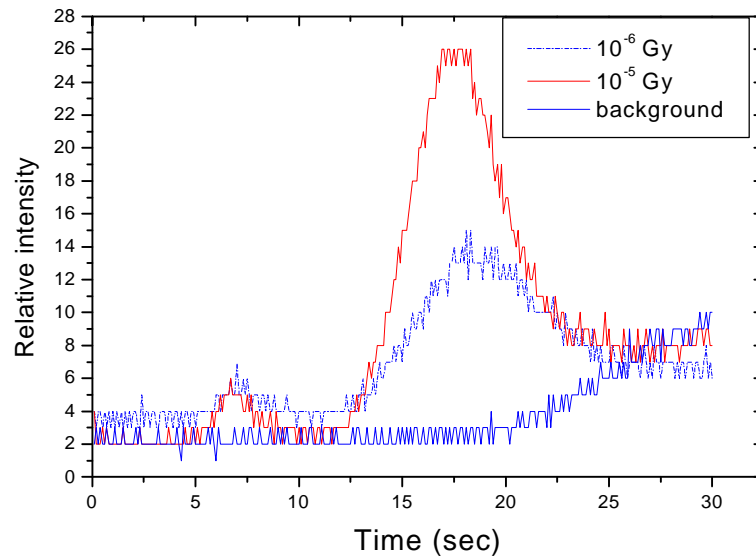


그림 7. 저선량 CaSO₄:Dy TL 분말의 발광곡선

에너지 의존성

CaSO₄:Dy TL 분말 시료는 400 °C에서 1시간 열처리하여 준비하고 준비된 시료는 X-선 발생장치에 의해 20 keV에서부터 250 keV사이의 에너지 중 10개의 서로 다른 에너지를 선택하여 조사시킨다. 이때 선량은 에너지에 상관없이 2mGy로 동일하게 설정하였다. 그리고 기준 선원으로는 662keV의 단일 γ 선을 방출하는 ¹³⁷Cs를 이용하여 규격화하였다. 조사시 X-선에 대해서는 전자 평형을 보상하기 위한 build up 물질을 쓰지 않았으며 ¹³⁷Cs를 이용하여 조사시에는 2mm PMMA(Polymethyl methacrylate)판을 덮어서 조사시켰다. 에너지 별로 조사된 분말의 에너지 의존도를 그래프로 나타내면 그림 8 과 같다. 표 1은 CaSO₄:Dy 분말의 에너지 의존도를 ¹³⁷Cs에 대하여 규격화한 상대적 에너지 의존성(Relative Energy Response:RER) 값을 나타낸 것이다. 200keV 이하부터는 RER값이 점차 커져 65keV에서 그 값이 9.2로서 최대가 된다. 이 값은 다른 CaSO₄:Dy TL 물질의 에너지 의존성이 10정도[4] 임을 볼 때 에너지 의존성은 비슷함을 알 수 있다.

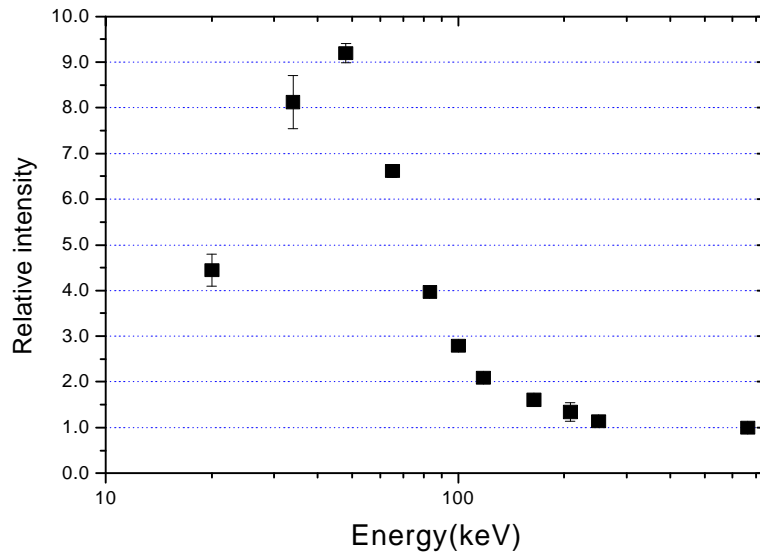


그림 8. CaSO₄:Dy TL 분말의 ¹³⁷Cs에 대한 상대적 에너지의존성

표 1. CaSO₄:Dy TL 분말의 상대적 에너지 의존성

keV	662	20	34	48	65	83	100	118	164	208	250
CaSO ₄ :Dy 분말	1.0	4.4	8.1	9.2	6.6	4.0	2.8	2.1	1.6	1.3	1.1

CaSO₄:Dy TL 분말의 감쇠 특성

CaSO₄:Dy TL 분말의 고온에서의 상온에서의 감쇠 특성을 알아보기 위해 다음과 같은 실험을 하였다. CaSO₄:Dy 분말시료를 준비하여 400 °C에서 1시간 열처리 한 후 ¹³⁷Cs 선원으로 1 Gy의 선량을 조사시켜 두 그룹으로 나누어 각각 70 °C와 25 °C의 상온에 보관하면서 시간의 경과에 따른 감도의 감쇠를 측정하였다. 그림 9는 각각 조사 직후, 27시간, 3개월 경과 후의 감도를 측정한 발광 곡선을 비교한 것이다. 조사 직후의 곡선과 27시간 후의 곡선을 비교해보면 저온피크 부분은 약 하루 동안에 뚜렷이 감소되었음을 알 수 있지만 주피크의 변화는 거의 없다. 그리고 3개월 후의 곡선과 비교해보면, 저온피크는 완전히 사라졌으며 주피크도 조금 감소되었음을 알 수 있다. 이 실험에서는 조사 후 약 하루가 지나 저온피크가 거의 사라진 후의 감도를 기준값으로 정하여 감쇠율을 평가하였다. 그림 10은 70 °C와 25 °C 상온에서의 3개월간 감도의 감쇠 양상을 나타낸 것이다. 그 결과를 보면 27시간 후의 값을 기준으로 하였을 때 25 °C 상온의 경우 3개월간 6.3%, 70 °C의 경우 30%의 감쇠를 보였다. 이 값은 다른 CaSO₄:Dy 분말의 값에 비교할 때 비슷한 값이다.

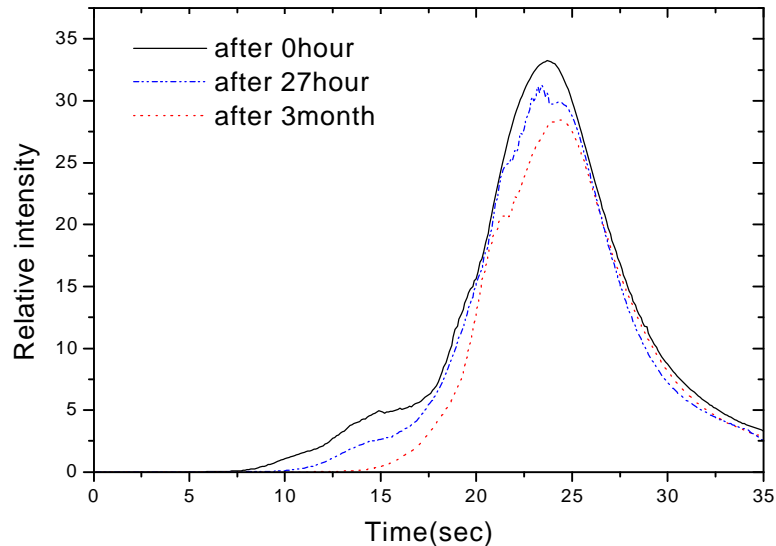


그림 9. 조사 후 시간의 경과에 따른 발광 곡선의 감쇠

4. 결론

CaSO₄:Dy TL 분말 제조시 활성체 Dy 농도는 0.1 mol%, 첨가온도는 320 °C였으며 Yamashita 방법에 따라 황산증발장치를 이용하여 TL 분말을 제조하였다. 제조된 분말을 증류수로 씻어내어 결정체와 비결정체를 분리하는 새로운 방법을 개발하여 TL 감도를 향상시킬 수 있었으며 Teledyne사 CaSO₄:Dy TL 분말보다 뛰어난 감도를 보이는 TL분말을 제작하였다. 새로이 제작된 CaSO₄:Dy TL 분말은 감도 외의 TL 특성 측정 결과 선량 의존성은 10⁻⁴Gy-10Gy, 에너지 의존성은 9.2, 감쇠율은 상온에서 3개월간 6.3%를 보여 다른 CaSO₄:Dy TL 물질과 비교할 때 매우 우수한 성능을 보임을 알 수 있었다.

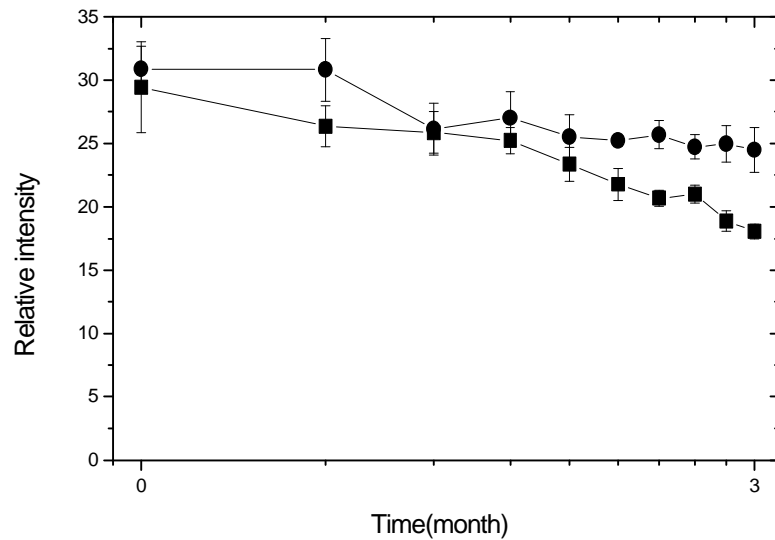


그림 10. 서로 다른 온도에서 $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ TL 분말의 감쇠률
(■ 70 °C, ● 25 °C)

감사의 글

본 연구는 과학기술부 주관 원자력실용화 연구사업의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. S. W. S. McKeever, M. Moscovich, P.D. Townsend, *Thermoluminescence Dosimetry Materials : Properties and Uses*, Nuclear Technology Publishing, (1995)
2. T. Yamashita, N. Nacla, H. Onishi and S. Kitamura. *Calcium Sulphate Activated by Thulium or Dysprosium for Thermoluminescence Dosimetry*. Health Phys. **21**, 295-300 (1971)
3. 최태진, 김도성, 도시홍, 라병욱, 강영호, *CaSO₄:Dy 열발광선량계의 제작과 물리적 특성*, 물리 **26**(6) 506-512 (1986)
4. M. G. Guelev, I. T. Mischev, B. Burgkhardt, and E. Piesch, *A Two-Element CaSO₄:Dy Dosimeter for Environment Monitoring*, Radiat. Prot. Dosim. **51**, 35-40 (1994)