

논문 95-4-3-07

불순물 첨가 BGO 섬광체 단결정의 육성과 열형광 특성

김성철*, 김중환*, 김종일**, 정중현**, 도시홍**, 김기동***, 이대원***

Growth of Impurity Doped BGO Scintillation Crystals and Its Thermoluminescent Characteristics.

Sung-chuel Kim*, Jung-Hwan Kim*, Jong-Il Kim**, Jung-Hyun Jeong**,
Sih-Hong Doh**, Gi-Dong Kim***, Dae-Won Lee***

요 약

Eu와 Fe를 불순물로 첨가한 BGO 섬광체 단결정을 Czochralski 방법으로 육성하였다. 그리고 육성된 BGO 단결정의 trap 특성을 알기위하여 활성화 에너지, 주파수인자 및 열발광차수 등 포획매개변수를 구하고, 이것을 순수 BGO 섬광체 단결정의 열형광 특성과 비교하였다. 그리고 육성된 BGO 단결정의 광투과율을 측정하였다.

Abstract

Eu or Fe doped BGO scintillation crystals were grown by Czochralski method. In order to get information about traps in the grown BGO crystals, we measured trap parameters including activation energy, frequency factor and the kinetic order of thermoluminescence, and compared such parameters with thermoluminescent characteristics of pure BGO scintillation crystals. In addition, optical transmittance of the grown BGO crystals was measured.

I. 서 론

1973년 M. J. Weber와 R. R. Monchamp는 BGO($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$) 단결정에 X선을 조사하면 섬광이 방출된다는 사실을 처음으로 발견하였다.^[1] 1975년 O. H. Nestor와 C. Y. Huang는 방사선 동위원소에서 나오는

γ 선과 α 선을 사용하여 BGO의 섬광특성을 연구하였다.^[2] 그후 BGO 섬광체 단결정의 물리적성질에 대한 많은 연구가 있었으며^{[3]-[5]}, NaI:Tl 섬광체를 대신하여 γ 선 검출기^[6], 고에너지 물리학실험^[7] 뿐만아니라 X-CT(X-ray Computed Tomography) 및 PET(Positive Emission Computed Tomography)^[8] 와 같은 방사선 사용 의료기구에 이용되었다.

그러나 BGO 단결정에 자외선, X(γ)선 및 중성자 등의 방사선을 조사하면 BGO 단결정 내에 색중심(color center)이 형성되며, 이 색중심 들은 형광출력과 광투과율을 감소시킨다.

또한 Cr, Mn, Fe 및 Pb와 같은 불순물을 함유한 BGO 단결정은 방사선 조사에 의한 손상이 크다.^[9] 그러므로 최근에는 방사선 손상에 영향을 미치는 불순물

* 동의대학교 물리학과
(Department of Physics, Dongeui University)
** 부산수산대학교 물리학과
(Department of Physics, National Fisheries University of Pusan)
*** 부산대학교 물리학과
(Department of Physics, Pusan National University)
<접수일자 : 1995년 6월 30일 >

을 제거하는 노력과 병행하여 Eu와 같은 불순물을 적당량 첨가하여 방사선에 대한 저항능력을 증가시키는 연구가 진행되었다.^[10]

섬광체에 방사선을 조사하면 자유전자와 정공이 생성되며, 자유전자는 섬광체의 가전자대와 전도대 사이의 금지대 내에 있는 trap에 포획된다. 이 trap들은 결정격자내의 불순물 원자 혹은 격자 결함들이다. 그러므로 BGO 섬광체의 방사선 손상 mechanism을 연구하기 위하여 열형광 측정이 사용되었다.^[11]

본 연구에서는 Eu를 0.1mol% 첨가한 BGO:Eu와 Fe를 0.2mol% 첨가한 BGO:Fe 단결정 및 BGO:pure 단결정을 Czochralski 방법으로 육성하였다. 그리고 육성된 BGO 단결정 내의 trap에 대한 물리적 성질을 조사하기 위하여 가열율법과 등온가열법으로 활성화에너지, 주파수인자 및 발광차수 등 포획매개변수를 구하였다. 또한 BGO:pure, BGO:Eu 및 BGO:Fe의 광투과율을 비교 검토하였다.

II. 실험

1. BGO 단결정의 육성

그림 1은 BGO 단결정의 육성과정이다. Bi_2O_3 (Aldrich, 99.999%)와 GeO_2 (Aldrich, 99.998%)을 mol비 2:3으로 칭량하고, 그리고 불순물로 Eu를 0.1mol%, Fe는 0.2mol% 첨가한 후 alumina ball-mill을 사용하여 24시간 동안 혼합한 다음 850°C 에서 12시간 동안 1차 소결하였다. 그리고 이 혼합물을 다시 분말로 만들어 1차 소결과정과 동일한 방법으로 3회 소결하였다. 3회 소결한 BGO 혼합물을 백금도가니에 넣고 Czochralski 방법으로 순수 BGO와 불순물이 첨가된 BGO 단결정을 육성하였다. 이때 성장조건은 백금도가니의 온도를 1055°C 로 유지하면서 회전속도를 25rpm, 인상속도를 2mm/h로 하였다.

또한 BGO 단결정 seed를 제작하기 위하여 백금봉(직경 3mm)의 한쪽 끝을 W자 모양으로 만들고, 이편을 BGO 용액에 넣고 백금봉의 회전속도를 25rpm으로 유지하면서 2mm/h의 속도로 인상하였다. 이렇게 육성된 결정에서 크기 $0.15 \times 1.5 \times 5\text{mm}^3$ 을 잘라내어 Al_2O_3 분말($0.5\mu\text{m}$)로 연마한 후 seed로 사용하였다.

2. 시편제작 및 측정

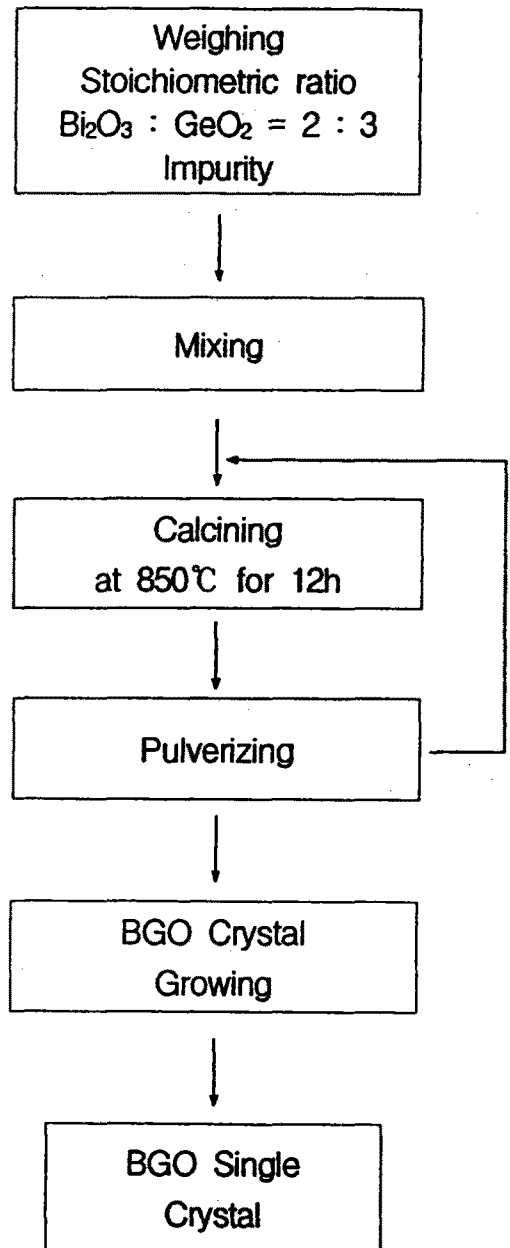


그림 1. BGO 단결정의 육성과정

Fig. 1. Growing process of BGO single crystal.

순수 BGO(BGO:pure)와 불순물이 첨가된 BGO:Eu 및 BGO:Fe의 열형광 특성과 광투과율을 측정하기 위한 시편의 크기는 두께 0.5mm, 직경 8mm로 하였다. 그리고 모든 시편은 측정하기 전에 250°C 에서 2시간 열처리 하였다.

실험에 사용한 자외선원은 1050 Watt Hg lamp

이며, 열형광특성은 TLD Reader(Sys. 310, Teledyne)로, 광투과율은 Spectrophotometer(Varian, Cary5)로 측정하였다.

III. 실험결과 및 논의

1. 열형광 glow 곡선의 비교

그림 2는 BGO:Eu, BGO:Fe 및 BGO:pure 단결정에 자외선을 조사한 후 5°C/sec의 선형가열율로 측정된 glow 곡선이며, 실온과 300°C 사이에서 3개의 피크를 나타내었다.

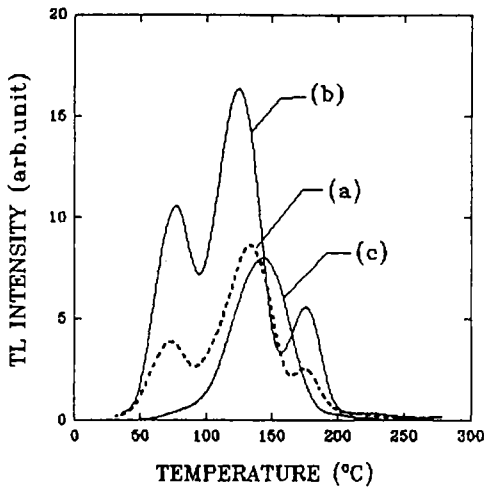


그림 2. BGO:pure, BGO:Eu 및 BGO:Fe의 열형광 glow곡선.

Fig. 2. TL glow curves of (a) BGO:pure, (b) BGO:Eu, (c) BGO:Fe.

Glow 피이크들은 금지대 내에 있는 trap 준위에 대한 정보를 가지고 있으며, trap들은 단결정 내의 공격자, 격자간 원자 혹은 불순물 등과 같은 격자결함들이다. 그리고 이러한 격자결함들은 BGO단결정의 방사선 손상에 중요한 역할을 한다. 그러므로 각 trap에 대한 활성화에너지, 주파수인자 및 발광차수 등의 포획매개변수를 정확히 결정하기 위하여 thermal bleaching 방법으로 glow곡선을 각각의 단일 피이크로 분리하였다.

BGO:pure, BGO:Eu의 glow곡선으로 부터 피이크 1을 분리하기 위하여 각각 73°C와 80°C로 예비가열한 후 급냉하였다. 이 결과 피이크 1은 비워지고, 피이크

2와 3에 관련되는 trap 만이 남는다. 다음에 다시 동일한 가열율로 실온에서 부터 시료를 가열하여 측정된 glow곡선을 원래의 glow곡선에서 감산하여 피이크 1을 구하였다. 동일한 방법으로 peak 2와 3을 분리하기 위하여 153°C와 140°C로 예비 가열한 후 급냉하는 과정을 반복하였다. 그림 3은 BGO:Eu의 glow곡선을 thermal bleaching 방법으로 분리한 각 피이크의 모양을 나타낸다.

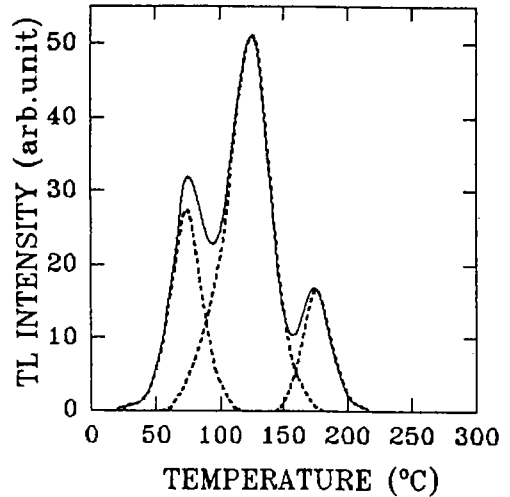


그림 3. BGO:Eu의 glow곡선을 thermal bleaching 방법으로 분리한 각 피이크의 모양.

Fig. 3. Isolated glow peaks of BGO:Eu resolved by the thermal bleaching method.

BGO:pure의 피이크 1, 피이크 2 및 피이크 3의 온도는 각각 71°C, 136°C 및 175°C이었다. 그리고 불순물을 첨가한 BGO:Eu의 glow피이크 온도는 각각 76°C, 125°C 및 173°C이었으며, BGO:Fe의 glow 피이크온도는 83°C, 145°C 및 203°C이었다. BGO:Fe의 경우 83°C 피이크와 203°C 피이크는 145°C 피이크에 비해 상대적으로 매우 작았다. 그리고 83°C 피이크는 매우 큰 145°C 피이크의 영향에 의해 불분명하며 145°C 피이크 상에 중첩되어 나타났다.

위의 결과는 BGO:pure, BGO:Eu 및 BGO:Fe 단결정의 금지대 내에 3가지 종류의 trap이 존재한다는 것을 의미한다.

2. 포획매개 변수의 결정

BGO:pure, BGO:Eu 및 BGO:Fe의 활성화에너지,

전동수인자는 가열율법과 등은 가열법으로 구하였다. 그리고 발광과정의 차수는 glow곡선을 thermal bleaching 방법으로 그림 4와 같이 분리한 단일 피이크로부터 구하였다. 여기서 T_m 은 피이크 온도, T_1 과 T_2 는 각각 $\frac{I_m}{2}$ 이 되는 온도이며, 반폭치(FWHM)를 ω , $\delta = T_2 - T_m$, $\tau = T_m - T_1$ 이라 할 때 열발광 과정의 차수는 대칭인자 $\mu_g = \frac{\delta}{\omega}$ 에 의해 결정된다. 그리고 이론에 의하면 $\mu_g \approx 0.42$ 일때 1차, $\mu_g \approx 0.52$ 이면 2차 발광과정이다.^[12]

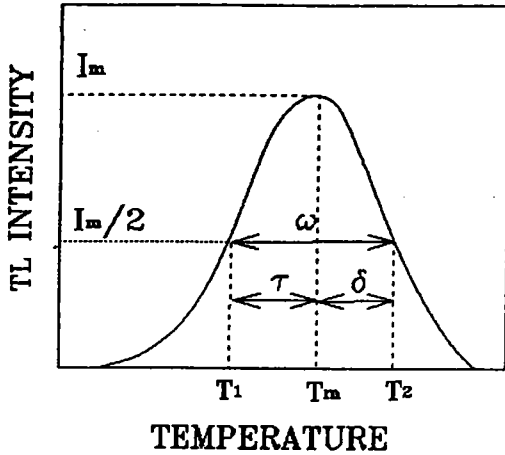


그림 4. 매개변수를 나타내는 단일 glow 피이크.
Fig. 4. An isolated glow peak showing the parameters.

Thermal bleaching 방법으로 분리한 BGO:pure의 피이크 1, 2, 3과 BGO:Eu 및 BGO:Fe의 피이크2의 대칭인자 μ_g 는 0.41에서 0.43이므로, 이들의 발광과정의 차수는 1차이다. 이것은 열에 의해 trap에서 전도대로 여기된 전자가 trap에 재포획되지 않고 재결합 중심에 있는 정공과 재결합함을 의미한다. 반면에 BGO:Eu의 피이크 1과 3의 대칭인자 μ_g 는 각각 0.51과 0.52이므로 이들의 발광과정의 차수는 2차이다. 2차 발광과정은 1차 발광과정에 비해 재포획률이 큰 경우이므로 광방출이 그만큼 지연된다. 따라서 2차 발광 glow곡선의 경우는 1차 발광 glow곡선에 비해 $\delta = T_2 - T_m$ 값이 커진다.

발광차수가 1차인 경우 가열율 β 와 활성화에너지 E사이의 관계는

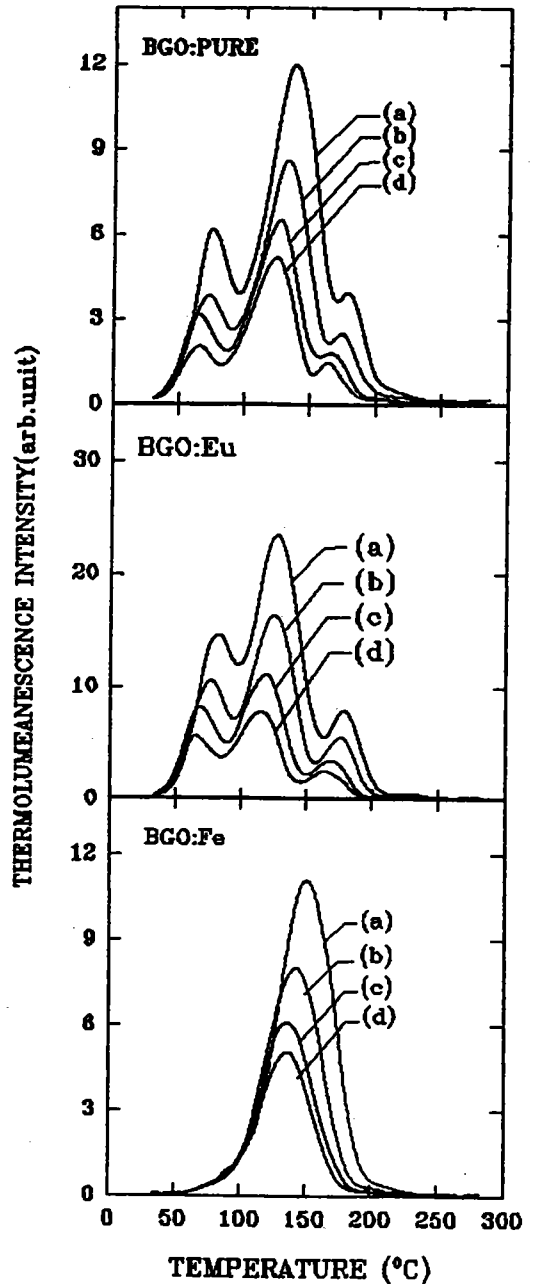


그림 5. 가열율에 대한 BGO:pure, BGO:Eu 및 BGO:Fe 단결정의 glow곡선
: (a)7.5°C/s, (b)5°C/s, (c)3.3°C/s, (d)2.5°C/s.
Fig. 5. Glow curves of the BGO:pure, BGO:Eu and BGO:Fe single crystal with various heating rates
: (a)7.5°C/s, (b)5°C/s, (c)3.3°C/s, (d)2.5°C/s.

$$\frac{\beta E}{k \cdot T_m^2} = S \exp(-E/kT_m) \quad (1)$$

$$\frac{\beta E}{k T_m^2} = S \exp\left(\frac{-E}{kT_m}\right) \left(1 + \frac{2kT_m}{E}\right) \quad (2)$$

이고, 2차 발광과정인 경우에는

이다. 여기서 S는 주파수인자, k는 Boltzmann상수 이고, T_m은 피이크 온도이다.

가열율범으로 BGO:pure, BGO:Eu 및 BGO:Fe의 활성화에너지를 구하기 위하여 가열율을 2.5°C에서 7.5 °C/s로 변화시키면서 측정된 열형광 glow곡선의 변화는 그림 5와 같다. 이 glow 곡선들을 thermal bleaching하여 각각의 peak로 분리하고, 각 가열율에서의 피이크온도 T_m을 구하여 $\ln\left(\frac{T_m^2}{\beta}\right)$ 을 $\frac{1}{T_m}$ 에 대해 최소자승법으로 fitting 하면 그림 6과 같다. 이 직선의 기울기로 부터 활성화에너지를 구하고, 이것을 식(1)과(2)에 대입하여 구한 주파수인자 값은 표1과 같다.

등온 가열범으로 BGO:pure, BGO:Eu 및 BGO:Fe의 활성화에너지를 구하기 위하여 각 시편을 자외선으로 조사한 후 피이크 온도 T_m보다 낮은 임의 온도 T₁에서 온도를 일정하게 유지하면서 열형광 강도의 감쇠를 시간의 함수로 측정하였다. 다음에 또 다른 온도 T₂(<T_m)에서 이 측정과정을 반복하였다. 그림7은 BGO:Fe의 온도를 130°C와 140°C로 일정하게 유지하면서 측정한 등온붕괴 곡선이다. 붕괴곡선이 지수함수적 이므로 발광차수가 1차이며, 활성화에너지는 다음식으

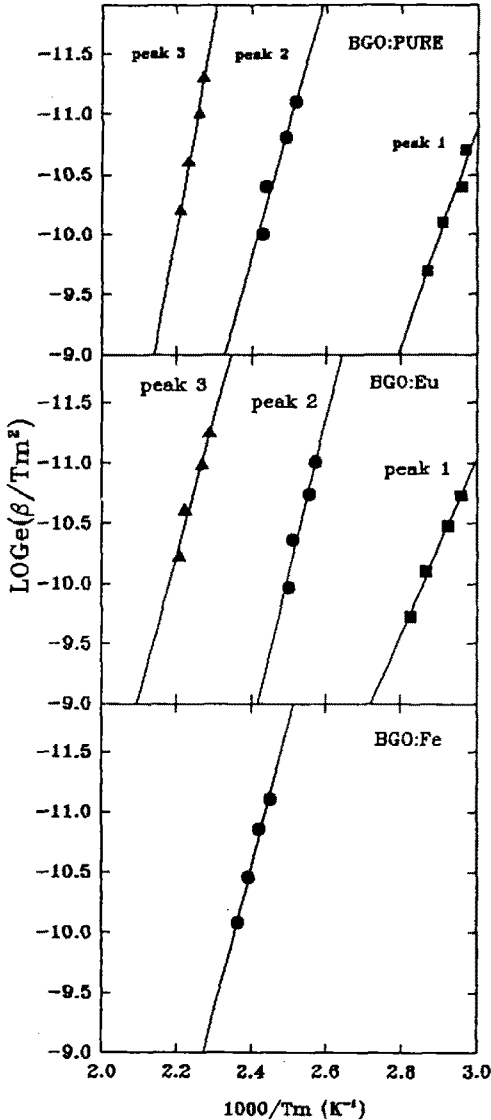


그림 6. 가열율 변화에 따른 $\frac{1}{T_m}$ 에 대한 $\log_e \frac{\beta}{T_m^2}$.
 Fig. 6. Variable heating rate plots of $\log_e \frac{\beta}{T_m^2}$ versus $\frac{1}{T_m}$.

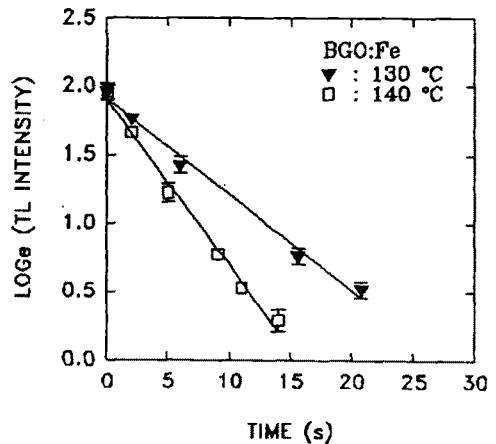


그림 7. 130°C와 140°C에서 BGO:Fe의 145°C 열형광 피이크의 등온붕괴.
 Fig. 7. Isothermal decay of 145°C TL peak of BGO:Fe at temperature 130°C and 140°C.

로 계산할 수 있다.^[11]

$$E = \frac{k}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \ln \frac{\tau_1}{\tau_2} \quad (3)$$

여기서 T는 절대온도, k는 Boltzmann상수이고 τ 는 최초의 열형광강도가 $\frac{1}{e}$ 로 되는 붕괴시간이다. 식 (3)에 의해 계산한 BGO:Fe의 활성화에너지는 약 1.04eV이었다. 이때 83°C 피이크는 145°C 피이크에 비해 매우 작으므로 83°C 피이크의 영향은 무시하였다.

이와같은 방법으로 구한 BGO:pure와 BGO:Eu의 활성화에너지는 표 1과 같다. 그리고 가열율법과 등은 가열법으로 구한 활성화에너지의 평균값 Eave를 식(1)과 (2)에 대입하여 구한 주파수인자는 표 1과 같다.

그림 8은 300nm에서 700nm 사이의 파장영역에서 측정된 BGO:pure, BGO:Eu 및 BGO:Fe의 투과곡선이다. 모든 시편은 측정전에 250°C에서 2시간 열처리 한 후 어두운 곳에 24시간 두었다. BGO의 광방출스펙트럼(emission spectrum)의 피이크 파장인 480nm에서 BGO:pure와 BGO:Eu의 투과율은 각각 78% 및 76% 정도로 비슷하였으나 BGO:Fe는 약67% 정도였다. 이것은

불순물을 첨가한 BGO:Eu 혹은 BGO:Fe가 BGO:pure보다 격자결함 및 색중심이 많다는 것을 의미한다.

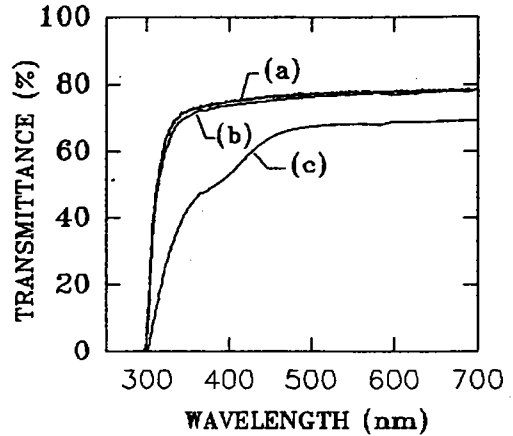


그림 8. (a)BGO:pure, (b)BGO:Eu 및 (c) BGO:Fe 단결정에 대한 transmission 스펙트럼의 비교

Fig. 8. Comparison of the transmission spectra in (a)BGO:pure, (b)BGO:Eu and (c)BGO:Fe single crystal.

표 1. BGO:pure, BGO:Eu 및 BGO:Fe에 대한 활성화에너지 E(eV) 주파수인자 S(s⁻¹) 및 대칭인자 μ_g 값.

Table 1. Values of the activation energy E(eV), frequency factor S(s⁻¹) and symmetry factor μ_g determined for BGO:pure, BGO:Eu and BGO:Fe.

Specimen	BGO:pure			BGO:Eu			BGO:Fe		
	peak1	peak2	peak3	peak1	peak2	peak3	peak1	peak2	peak3
Temp(K)	344	409	448	349	398	446	356	418	476
Symmetry factor(μ_g)	0.41	0.43	0.40	0.51	0.43	0.52	-	0.43	-
E _h (eV)	0.52	0.94	1.12	0.58	0.86	1.10	-	1.04	-
E _l (eV)	0.52	0.92	-	-	0.85	-	-	1.04	-
Eave(eV)	0.52	0.93	1.12	0.58	0.86	1.10	-	1.04	-
Frequency factor S(s ⁻¹)	1.04 × 10 ⁷	9.07 × 10 ¹⁰	1.25 × 10 ¹²	5.84 × 10 ⁷	2.39 × 10 ¹⁰	7.86 × 10 ¹¹	-	1.16 × 10 ¹²	-

* E_h : 가열율법으로 계산한 활성화에너지.
E_l : 등온가열법으로 계산한 활성화에너지

IV. 결론

Eu를 0.1 mol% 첨가한 BGO:Eu와 Fe를 0.2 mol% 첨가한 BGO:Fe 및 불순물을 첨가하지 않은 BGO:pure 섬광체 단결정을 Czochralski 방법으로 육성하였다.

육성된 모든 BGO 단결정의 자외선에 대한 열형광 glow 곡선은 실온과 300°C 사이에서 3개의 피이크를 나타내었다. 또한 육성된 BGO 단결정 내의 trap에 대한 활성화 에너지, 주파수인자 및 발광차수 등 포획매개변수는 표 1과 같다. 발광차수는 BGO:Eu의 피이크 1과 3만이 2차이었고, BGO:Fe와 BGO:pure의 경우는 모두 1차 발광과정이었다.

광투과율은 BGO:pure가 78%, BGO:Eu가 76%이었고, BGO:Fe는 67% 정도였다.

감사의 글

본 연구는 유전체 물성연구소를 통한 과학재단의 연구비 지원에 의한 것입니다.

참고문헌

- [1] M. J. Weber and R.R.Monchamp, "Luminescence of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$: Spectral and decay properties," *J. Appl. Phys.*, vol. 44, pp. 5495-5499, 1973.
- [2] O. H. Nestor and C. Y. Huang, "Bismuth Germanate : A High-Z Gamma-ray and Charged Particle Detector," *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, vol. Ns-22, pp. 68-71, 1975.
- [3] K. Takagi, T. Oi, T. Fukazawa, M. Ishii and S. Akiyama, "Improvement in the Scintillation Conversion Efficiency of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ Single Crystals," *J. Cryst. Growth*, vol. 52, pp. 584-587, 1981.
- [4] S. Pizzini and F. Allegretti, "Structural Characterisation of Bismuth Germanate Single Crystals," *Nucl. Instr. Meth.*, vol. A279, pp. 402-404, 1989.
- [5] L. Kovacs, E. Moya, K. Polgar, F. J. Lopez and C. Zaldo, "Photochromic Behaviour of Doped $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ Single Crystal Scintillators," *Appl. Phys.*, vol. A52, pp. 307-312, 1991.
- [6] K. Okajima, K. Takami, K. Ueda and F. Kawaguchi, "Characteristics of a gamma-ray detector using a bismuth germanate scintillator," *Rev. Sci.Instrum.*, vol. 53(8), pp. 1285-1286, 1982.
- [7] R. Sumner, "The L3 BGO Ektromagnetic Calorimeter," *Nucl. Instr. Meth.*, vol. A265, pp. 252-257, 1988.
- [8] S. E. Derenzo, "Initial Characterization of a BGO-photodiode Detector for High Resolution Positive Emission Tomography," *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, vol. NS-31(1), pp. 620-626, 1984.
- [9] R. Y. Zhu, H. Stone and H. Newman, "A study on radiation damage in doped BGO crystals," *Nucl. Instr. Meth.*, vol. A302, pp. 69-75, 1991.
- [10] Z. Y. Wei, R. Y. Zhu, H. Newman and Z. W. Yin, "Radiation resistance and fluorescence of europium doped BGO crystals," *Nucl. Instr. Meth.*, vol. A297, pp. 163-168, 1990.
- [11] C. L. Melcher, "Thermoluminescence and radiation damage in bismuth germanate," *Nature*, vol. 313(7), pp. 465-467, 1985.
- [12] R. Chen, "Glow Curves with General Order Kinetics," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 116(9), pp. 1254-1257, 1969.

 著 者 紹 介

**김 성 철**

1948년생. 1973년 부산대학교 물리학과 졸업(이학사). 1976년 부산대학교 대학원 물리학과 졸업(이학석사). 1989년 경상대학교 대학원 물리학과 졸업(이학박사). 1979년 3월 ~ 현재 동의대학교 자연대 물리학과 교수. 주관심분야 : 고체분광학.

**김 중 환**

1953년생. 1980년 부산대학교 물리학과 졸업(이학사). 1982년 부산대학교 대학원 물리학과 졸업(이학석사). 1989년 부산대학교 대학원 물리학과 졸업(이학박사). 1983년 ~ 현재 동의대학교 자연대 물리학과 교수. 주관심분야 : 고체분광학.

**김 종 일**

1956년생. 1982년 영남대학교 물리학과 졸업(이학사). 1994년 2월 부산수산대학교 대학원 물리학과 박사과정 수료. 1994년 ~ 현재 동의대학교 물리학과 조교. 주관심분야 : 결정광학.

정 중 현

「센서학회지 제3권 제2호」 논문 94-11 참조.
현재 부산수산대학교 자연과학대학 물리학과 교수.

도 시 홍

「센서학회지 제3권 제2호」 논문 94-11 참조.
현재 부산수산대학교 자연과학대학 물리학과 교수.

**김 기 동**

1961년생. 1984년 부산대학교 물리학과 졸업(이학사). 1986년 부산대학교 대학원 물리학과 졸업(이학석사). 1992년 부산대학교 대학원 물리학과 졸업(이학박사). 1994년~현재 부산대학교 기초과학연구소 전임연구원. 주관심분야 : 핵물리학.

**이 대 원**

1948년생. 1970년 부산대학교 물리학과 졸업(이학사). 1978년 동경공업대학 대학원 원자핵공학 전공 석사과정 졸업(공학석사). 1983년 동경공업대학 대학원 원자핵공학전공 박사과정 졸업(공학박사). 1984년 ~ 현재 부산대학교 물리학과 교수.