

BGO:Eu 섬광체의 방사선 저항

김종일*, 정중현*, 도시홍*, 황해선**, 김성철**, 김중환**

Radiation Resistance of BGO:Eu Scintillator

Jong-Il Kim*, Jung-Hyun Jeong*, Sih-Hong Doh*, Hae-Sun Hwang**,
Sung-Chuel Kim**, and Junghwan Kim**

요 약

섬광검출기로 널리 사용되고 있는 BGO 결정을 Czochralski 방법으로 육성하였다. 그리고 들뜸빛띠, 방출빛띠 및 형광수명시간을 측정하여 엑시톤과 Eu^{3+} 이온의 전하전달상태 사이에 에너지가 전달되고, 그 전달효율이 결정의 온도가 높아질수록 증가함을 확인하였다. 이것은 BGO 섬광체에 Eu를 첨가함으로써 방사선 저항을 증가시키는 과정에 대한 하나의 메카니즘이 된다. 한편 Eu를 많이 첨가할수록 방사선 저항은 증가되지만 섬광으로 부적당한 Eu^{3+} 이온의 ${}^5\text{D}_0$ 준위에서 방출되는 형광이 커졌다. BGO 결정에 Eu를 0.1몰% 첨가하면 방사선유도 색중심밀도가 약 20배 줄고, 섬광에 이용되는 Bi^{3+} 이온과 엑시톤이 방출하는 형광량에 비해서 형광수명시간이 긴 ${}^5\text{D}_0$ 형광방출량은 1% 미만이었다.

Abstract

Bismuth germanate crystals well known as scintillator were grown by Czochralski method. In order to understand a mechanism of radiation resistance in Eu-doped BGO, we measured radiation induced-absorption spectra, excitation spectra, emission spectra and luminescence lifetimes of BGO crystals. We found that the charge transfer state of Eu^{3+} ion is to play a key role to enhance the radiation resistance in BGO crystal. The ${}^5\text{D}_0$ emission of Eu^{3+} ions that is not suitable for the radiation detectors due to a long decay time was found to be increased with increasing europium concentration. In the BGO crystal doped with 0.1 mole%, the density of radiation induced color centers was reduced about twenty times and the light output of ${}^5\text{D}_0$ was negligible by comparing to that of BGO.

1. 서론

$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (이하 BGO라 함)결정은 NaF:Tl 섬광체에 비해서 γ 선에 대한 흡수계수가 2.1~2.5배 크고, 흡수

성이 없으며, 잔광이 작아서 γ 선 및 고에너지 하전입자의 검출기, X-선 CT(Computed Tomography)와 PET(Positron Emission Computed Tomography) 등에 널리 사용되고 있다^[1]. 반면에 BGO 섬광체는 광출력(light output)이 NaF:Tl에 비해 8-12%에 지나지 않으며, 자외선이나 X-선 등의 방사선에 의한 손상으로 섬광의 세기가 줄어드는 단점을 가지고 있다. 이 결정에 불순물이 많이 함유될수록 방사선 손상이 많이 일어나므로 BGO 결정을 육성할 때에 99.999% 이상

* 부경대학교 물리학과
(Department of Physics, Pukyung University)

** 동의대학교 물리학과
(Department of Physics, Dong-eui University)

※ 본 연구는 1995년도 동의대학교 자체학술연구비 지원에 의해 수행되었음.

<접수일자 : 1996년 8월 29일>

고순도 원료분말을 사용하고 재결정화를 반복하므로써 결정에 함유되는 불순물의 양을 줄이는데 많은 노력을 기울이고 있다^{12~15}.

한편, Zhu 등은 방사선 손상으로 유발된 흡수띠들이 BGO에 함유된 불순물의 종류에 관계없이 동일한 파장에서 일어남을 관찰하여 방사선 손상의 근원은 불순물의 종류와 무관함을 확인하였다¹⁶. 그리고 Wei 등은 방사선에 의해 들뜬 전자를 포획하여 색중심(color center)을 형성하는 산소빈자리를 방사선 손상의 주된 근원으로 제시하였다. Eu^{3+} 이온은 BGO 결정속에서 산소빈자리와 경쟁적으로 들뜬전자를 포획하므로써 색중심의 형성을 억제하기 때문에 Eu가 첨가된 BGO 결정에서는 방사선 손상이 줄어드는 현상 즉 방사선에 대한 저항(radiation resistance)능력이 생긴다고 보고한 바 있다¹⁷. 그러나 결정에 첨가된 Eu^{3+} 이온이 BGO 결정의 방사선손상을 감소시키는 동력학적 과정에 관한 연구는 아직 보고되어 있지 않다. 방사선에 의해서 생성된 자유전자나 엑시톤이 Eu^{3+} 이온으로 에너지가 전달되면, 그 만큼 산소빈자리 등의 덫중심(trapping centers)이 전자를 포획하여 색중심으로 변할 수 있는 기회가 줄게될 것이다. 따라서 방사선 조사량이 같은 조건에서 Eu가 첨가된 BGO 결정에는 방사선 손상이 보다 적게 일어날 것이다.

본 연구에서는 99.999% 순도의 원료분말을 써서 BGO 결정을 Czochralski 방법으로 육성하였다. 또한, 3번에 걸쳐 재결정화한 고순도의 BGO 결정, Fe를 첨가한 BGO 결정, Eu를 농도별로 첨가한 BGO결정을 육성하였다. 그리고 각 결정에 대한 방사선 유도 흡수곡선을 측정하여 Zhu 등과 Wei 등이 실험한 결과를 확인하고, 나아가 들뜸빛띠, 방출빛띠, 형광수명시간을 측정하여 BGO 결정내에서 일어나는 엑시톤과 Eu^{3+} 의 전하전달준위 사이에 일어나는 에너지 전달과정을 조사하였다.

II. 실험

1. BGO 단결정의 육성

BGO 단결정을 육성하기 위하여 Bi_2O_3 (Aldrich 99.999%) 분말과 GeO_2 (Aldrich 99.999%) 분말을 2:3 몰비로 칭량하고 알루미늄 불밀을 사용하여 하루동안 혼합한 다음 850 °C에서 15시간 동안 일차 소결하였다. 소결된 시료를 잘게 부수어 1차 소결과 같은 조건

으로 이차 소결하였으며, 이차 소결된 분말의 X선 회절스펙트럼이 BGO 단결정 분말의 스펙트럼과 일치하는지 확인하였다. 이차 소결을 거친 분말을 백금 도가니에 넣어 Czochralski 방법으로 BGO 단결정을 육성하였다. 그리고 결정내에 함유되어 있는 불순물의 양을 줄이기 위하여 성장된 결정을 깨끗한 도가니에 넣어 다시 녹인 다음 Czochralski 법으로 재결정화한 결정도 육성하였다. 도가니의 온도를 1045 °C로 유지하면서 회전속도 25 rpm, 인상속도 2 mm/h 의 성장조건으로 직경이 약 10 mm이고 길이 약 40 mm 인 투명한 bowl형의 BGO 결정들을 육성하였다.

2. 측정

Czochralski 법으로 육성된 결정을 6 mm x 6 mm x 5 mm 크기로 잘라내어 0.5 μm 알루미늄 분말로 연마하여 시료로 사용하였다. 방출빛띠(emission spectra) 및 들뜸빛띠(excitation spectra)를 구하기 위하여 형광분광광도계(F-4500, Hitachi)를 사용하였다. 그리고 분광광도계(Cary5, Varian)로서 광투과율과 방사선유도 흡수빛띠를 측정하였다.

형광수명시간의 측정은 시간분해분광법을 이용하였다. 들뜸광원으로 Nd:YAG 레이저의 제2고조파(532 nm), 제3고조파(355 nm), 제4고조파(266 nm)를 Q 스위칭 상태에서 사용하였다. 시료에서 방출되는 형광은 초점거리 75 cm 인 단색화장치(SPEX 1702)와 광전자 증배관(RCA C31034)을 사용하여 검출하였다. 이 신호를 광대역 증폭기(EG&G 115)에서 10배 증폭하여 디지털 오실로스코프(LeCroy 9450A)로 파형을 받아서 개인용 컴퓨터에 입력하였다. 그리고 저온장치(CTI, Cryogenics)의 cold finger에 시료를 장착하여 30 K에서 300 K 까지 시료의 온도를 조절하였다.

III. 결과 및 논의

γ -선, X-선, 및 자외선을 BGO결정에 쏘이면 광투과도가 낮아지고 형광출력이 떨어지는 방사선손상(radiation damage)이 일어난다. 방사선손상을 일으키는 주요 인자는 BGO결정에 함유되어 있는 산소빈자리이며¹⁷, 산소빈자리의 농도를 결정하는 인자는 불순물 농도와 종류, 그리고 결정성장의 환경 등이다^{11,18}.

그림1은 원료분말로부터 육성한 BGO 결정(BGO 1st), 결정내에 함유되어 있는 불순물의 양을 줄이기

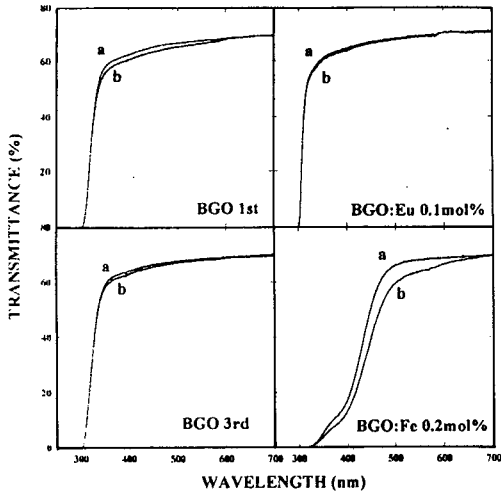


그림 1. 자외선을 쬐기 전(a)과 쬐 후(b)에 측정된 BGO 시료들의 투과빛뒀.

Fig. 1. Transmission spectra of BGO samples before and after UV irradiation.

위하여 세 번에 걸쳐 재결정화한 결정(BGO 3rd), 그리고 의도적으로 Fe를 0.2몰% 첨가한 결정과 Eu를 0.1몰% 첨가한 결정을 각각 육성하여 수은램프로 쬐기 전후에 광투과율을 측정된 것이다. 그림 1의 a는 자외선을 쬐기 전의 투과율이고 b는 1,100 W/m² 세기의 수은램프로 15분 동안 쬐인 다음 측정된 광투과율이다. 손상이 많이 생긴 시료일수록 광투과율이 낮아 지므로, BGO 1st 시료와 비교하면, Fe를 첨가하면 손상이 증가하고, Eu를 첨가하면 손상이 감소함을 알 수 있다.

손상된 시료와 손상을 받지 않은 시료의 광흡수율의 차이를 방사선유도(radiation induced) 흡수곡선이 라 하며 굵은 실선으로 그림2에 나타내었고, 가우시안 띠풀로 분리하여 가는 실선으로 표시하였으며, 각 띠풀의 중심파장을 에너지로 환산하여 표1에 나타내었다.

그림2에서 보는 바와 같이 의도적으로 불순물을 첨가하지 않은 결정(BGO 1st)에 비하여 방사선 유도흡수계수는 Fe가 첨가되면 3배 정도 커지고, Eu가 첨가된 결정에서는 20배 가량 줄어들었다. 표1에서 BGO:Fe의 E1 밴드가 0.3 eV 정도 장파장쪽으로 치우쳐진 것을 제외하면 표 1과 그림 1, 2는 Zhu등과 Wei 등의 실험결과와 같다. 그들은 γ -선을 사용하여 결정에 색중심(color center)를 형성시켰고, 본 실험에서는

표 1. BGO 결정들의 방사선 유도 흡수 띠풀.

Table 1. The radiation induced absorption bands in BGO 1st, BGO:Eu and BGO:Fe.

Sample	Fitted peak position					
	E1		E2		E3	
	에너지 (eV)	흡수 계수 (cm ⁻¹)	에너지 (eV)	흡수 계수 (cm ⁻¹)	에너지 (eV)	흡수 계수 (cm ⁻¹)
BGO 1st	3.82 ± 0.1	0.30	2.96 ± 0.1	0.28	2.20 ± 0.1	0.20
BGO:Eu 0.1%	3.83 ± 0.1	0.015	2.92 ± 0.1	0.01	2.30 ± 0.1	0.005
BGO:Fe 0.2%	3.48 ± 0.1	1.22	2.83 ± 0.2	0.70	2.31 ± 0.1	0.20

자외선을 사용하여 색중심을 만들었다.

방사선은 방사선 검출물질의 물리 또는 화학적 특성을 변화시킬 수 있으며, 그 결과로 방사선 검출기의 감도(검출기에 흡수된 방사선 에너지당 출력신호의 양)가 변하는 현상을 방사선 손상이라 하고, 실험과정 중에 특성이 변하면 입사 방사선 에너지의 크기를 정확하게 측정할 수 없게 된다(분해능의 저하). 방사선은 결정내의 전자배치 또는 원자의 위치를 변화시키며, 원자변위(핵변위)는 방사선의 에너지가 수 MeV 이상일 경우에만 일어나지만, 전자배치의 변화는 모든 방사선에 의해서 가능하다. 반도체형 방사능 검출기인 경우 원자변위는 감도를 크게 변화시키므로 방사선 손상의 가장 중요한 인자이며, 전자배치에 의한 감도의 변화는 무시된다. 그러나 섬광체형 방사능 검출기의 방사선 손상은 전자가 재배치될 때 생기는 색중심에 주로 기인한다. 그 이유는 결정 내부에서 발생한 섬광이 광검출소자에 도달하는 과정에서 색중심에 흡수당하는 섬광량이 원자변위에 기인한 섬광량의 감소에 비해서 훨씬 크기 때문이다¹⁹⁾.

밴드갭보다 큰 에너지를 가진 자외선은 섬광결정을 이온화시킬 수 있지만 결정표면에서 흡수되므로 자외선은 방사선손상에 관한 연구에 거의 사용되지 않는다. 그러나 BGO 결정은 밴드갭(4.2 eV)보다 낮은 에너지 영역에서 포논의 도움으로 엑시톤에 의한 흡수가 일어나며, 이 엑시톤은 트랩(trap)에 포획되어 색중심을 형성한다. 이 결정에 자외선을 쬐면 엑시톤이 생성되므로 자외선으로 섬광효율이 떨어지는 방사선 손상 효과를 얻을 수 있다. Lecoq 등은¹¹⁰⁾ BGO 결정에 100

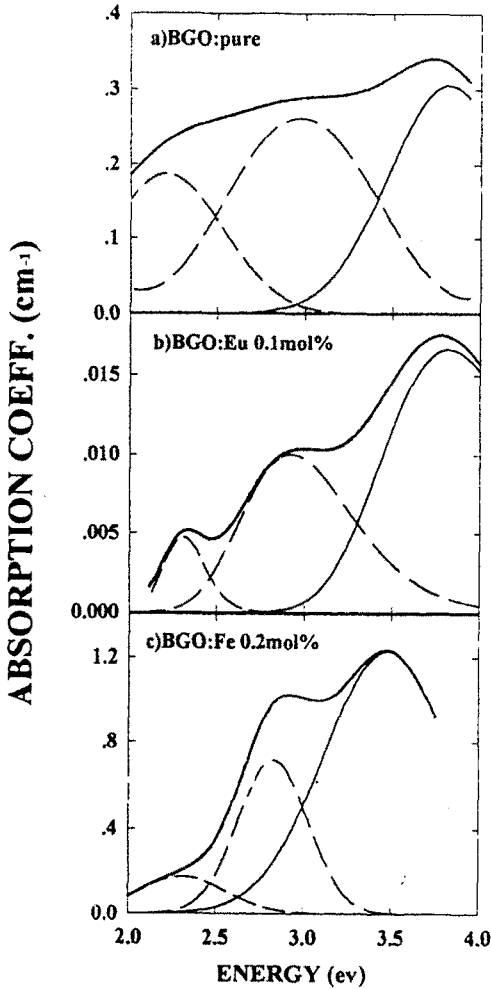


그림 2. BGO 시료들의 방사선유도 흡수빛띠 및 그 가우시안 분포도.

Fig. 2. Gaussin decomposition of radiation induced absorption spectra in BGO.

rad/s/min 의 cobalt를 장시간 쬐어서 색중심 밀도를 포화시킨 다음 측정된 방사선 손상의 크기와 150 W 크세논 램프를 장시간 쬐어 얻은 손상의 크기가 같음을 확인한 바 있다.

Cobalt를 사용하여 그림 1, 2와 동일한 실험결과를 얻은 Wei 등과 Zhu 등의 논의를 요약하면 다음과 같다. 방사선에 의해서 들뜬 전자가 산소빈자리에 포획되어 F 중심(F center)을 형성한다. 이 F 중심은 전자배치가 He 원자와 유사하므로 허용전이는 $1s - 2p$ 이

다. 센타주위의 낮은 결정장 대칭성으로 $2p$ 준위는 3개의 준위로 분리되고, 첨가된 불순물의 종류와 관계없이 에너지가 같은 3개의 방사선유도 흡수띠를 가진다. 그리고 BGO 결정에 첨가된 Fe는 Ge^{4+} 자리에 Fe^{3+} 이온으로 치환되므로 결정내에 양공텟(hole trap)을 생성한다. 산소빈자리는 양공텟에 의해 보다 안정된 색중심을 형성하므로 Fe 뿐만 아니라 여타 불순물을 첨가하면 BGO 결정의 방사선유도 흡수계수는 커진다. 그러나 Eu^{3+} 이온은 산소빈자리와 경쟁적으로 들뜬 전자를 포획하므로 색중심의 형성을 방해한다. 따라서 BGO:Eu 결정은 방사선 조사량이 같은 조건 아래서 작은 색중심밀도를 가지므로 그만큼 줄어든 방사선유도 흡수계수를 갖는다^[7].

그러나 BGO 결정에 첨가된 Eu^{3+} 이온이 어떤 과정으로 색중심의 형성을 방해하는가에 대한 연구는 전혀 이루어져 있지 않다. 본 연구에서 밝히고자 하는, 들뜬 전자가 산소빈자리에 포획되어 색중심을 형성할 때 Eu^{3+} 이온이 개입하는 과정을 조사하기 위해서 먼저 Eu를 0.05몰%, 0.1몰%, 0.5몰% 그리고 5몰% 첨가한 BGO 결정의 형광빛띠를 측정하였다(그림 3). 들뜸 파장은 260 nm 이었으며, 형광의 상대적인 세기를 비교하기 위하여 시료의 기하학적 모양을 동일하게 하였다. 480 nm에 중심파장을 둔 선편이 넓은 형광은 BGO결정에 형성된 엑시톤과 Bi^{3+} 이온의 발광선이며, 5몰% 첨가된 결정에서 크게 나타나 있는 선편이 좁은 발광선들은 Eu^{3+} 이온에 기인한 것이다. Eu가 방출하는 적색형광은 수명시간이 길어서(약 1.5 ms) 섬광으로 사용하기에 부적합하다. Eu이 0.1 몰% 첨가된 결정은 광방출량이 클 뿐아니라 수명시간이 긴 Eu의 형광은 섬광광의 1%미만이며(그림 3), 방사선유도 색중심밀도도 BGO 1st에 비해서 약 20배 줄었다(그림 2).

Bi^{3+} 이온의 전자배치는 $6s^2$ 이므로 바닥상태의 분광학적 상태는 1S_0 이다. 들뜨게 되면 $6s^1 6p^1$ 의 전자배치를 하며, 결정장의 영향으로 들뜸상태는 3P_0 , 3P_1 , 3P_2 및 1P_1 상태로 분리된다. 1S_0 에서 3P_0 , 3P_2 는 금지전이이고, 480 nm 에 피크를 가진 형광은 3P_1 준위에서 바닥상태로 떨어지면서 방출된 것이다. Eu^{3+} 이온의 가시영역의 형광은 $4f$ 전자들의 내부전이로 결정된다. $4f$ 전자들은 평균궤도반경이 큰 전자들로 차폐되어 있어서 결정장의 영향을 작게 받으므로 희토류이온의 형광은 좁은 선편을 갖는다. Hund법칙에 의하면 Eu^{3+} 이온의 바닥상태는 $L=3, S=3$ 인 7F_0 이며 J값에 따라 7F_0 ,

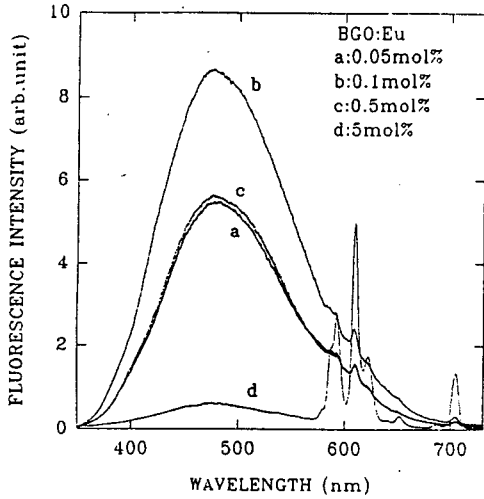


그림 3. Eu의 첨가량을 달리한 BGO 시료들의 형광빛띠.

Fig. 3. The luminescence spectra of BGO crystals having different Eu contents.

${}^7F_1, \dots, {}^7F_6$ 의 순으로 에너지준위의 분리가 일어나고 스핀-궤도 결합의 매개변수는 1415 cm^{-1} 이다. 7F_6 보다 큰 에너지를 가진 들뜬상태는 5D_0 이며 J값에 따라 ${}^5D_1, {}^5D_2, {}^5D_3, {}^5D_4$ 의 순으로 에너지준위가 분리되어 있다. Eu가 가장 많이 첨가된 형광빛띠의 선폭이 좁은 발광선들은 ${}^5D_0 - {}^7F_1$ 전이에 의한 것이다. 5D_4 보다 큰 에너지를 갖는 준위는 전하전달상태(charge transfer state, CTS)와 $4f^15d^1$ 의 전자배치를 가진 Rydberg 준위가 있다. 일반적으로 3가의 희토류이온은 전하전달준위가 Rydberg 준위보다 낮으며, ligand의 전자친화력이 작고 ligand의 수가 증가할수록 CTS는 더 낮은 에너지를 갖는다. Eu^{3+} 이온의 전하전달준위는 모체(host)의 종류에 따라 30500 cm^{-1} 에서 43000 cm^{-1} 사이의 에너지를 갖는다^[11].

그림 4는 BGO 1st와 Eu를 0.1mol% 첨가한 BGO 결정의 들뜸빛띠를 측정된 것이다. 피크 B, C와 D의 위치는 각각 295nm, 274nm와 248 nm 로써 Rogemond 등^[12]의 실험결과와 일치하였다. 이들은 1.5 K에서 상온까지 순수 BGO 결정의 광흡수, 반사빛띠 및 들뜸빛띠를 측정하여 C와 D는 Bi^{3+} 이온에 의한 피크이고 B는 엑시톤에 의한 피크로 판명하였다. 그림 4의 두 빛띠를 비교하면 315 nm, 395 nm, 465 nm과 530

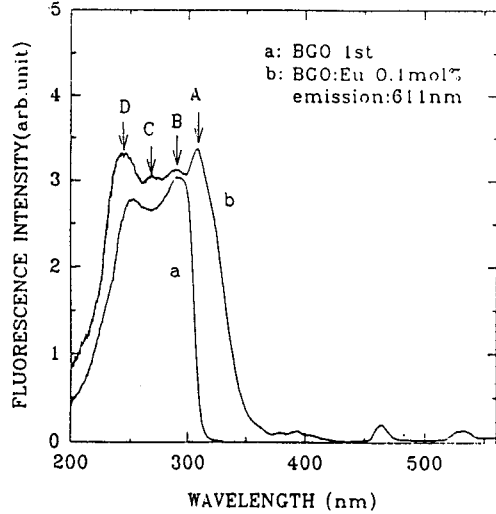


그림 4. (a) 순수 BGO, 및 (b) BGO:Eu 결정의 들뜸빛띠.

Fig. 4. Excitation spectra monitored at 611 nm of (a) BGO 1st, and (b) BGO:Eu.

nm에 중심파장을 둔 4개의 들뜸빛띠들은 Eu에 의해서 추가로 생긴 것임을 알 수 있다. 이것들은 차례로 Eu^{3+} 이온의 CTS 준위, ${}^5D_3, {}^5D_2$ 와 5D_1 준위에 대응하는 에너지값과 같다. 그림 2와 그림 4로부터 BGO 결정에서 Eu^{3+} 이온의 전하전달준위의 에너지 값은 $4.2 \sim 3.7 \text{ eV}$ ($295 \text{ nm} \sim 335 \text{ nm}$)로써 방사선 유도흡수 띠들(3.8, 2.9, 2.2 eV)과 흡수끝머리(4.1 eV) 사이에 걸쳐 있음을 알 수 있다. 요약하면 실온에서 BGO:Eu 결정은 에너지값의 크기에 따라 Bi^{3+} 이온(D, C), 엑시톤(B), CTS(A), 방사선 유도흡수 띠 및 5D_J 등의 광중심들을 가지고 있다. 그리고 5D_J 를 제외한 나머지 광중심들의 에너지준위가 서로 겹쳐 있어서 site selection 기술을 사용하더라도 특정한 광중심만 들뜨게 할 수 없기 때문에 분광학적 성질을 규명하기 어렵다.

Nd:YAG 레이저의 제3고조파(355 nm)를 들뜸광원으로 사용하여 Eu가 0.5mol% 첨가된 결정의 형광빛띠를 측정된 결과, 시료의 온도가 상온일 때는 적색형광만 방출하고, 저온으로 내려갈수록 적색형광은 줄어들고 녹색형광이 커지며, 50 K 이하에서는 녹색형광만 방출하였다. 적색형광의 발광준위는 Eu^{3+} 이온의 5D_0 이고, 들뜸파장이 355 nm일 때 녹색형광은 주로 엑시톤의 재결합에 의해서 발생한다. 355 nm에서 Eu가 0.5

몰% 첨가된 BGO 결정의 광흡수계수는 약 1.4 cm^{-1} ~ 1.7 cm^{-1} 로 대단히 작으며(그림 5), 여기에 기여하는 광중심은 엑시톤과 포논의 상호작용으로 인한 Urbach 흡수^[10], 광유도흡수띠 및 Eu가 첨가됨으로써 생긴 CTS이다. CTS로 들뜬 이온은 CTS와 교차한 5D_0 준위로 다중포논과정으로 비방사천이하며, 천이확률은 활성화에너지로 표현된다($P_{nr} = C \exp(\Delta E/kT)$). 여기서 ΔE 는 교차점과 CTS의 최저점 사이의 에너지차이다). 시료의 온도가 낮을수록 적색형광이 줄어드는 이유는 비방사천이확률이 작아져서 5D_0 의 상태밀도가 줄어들기 때문이다. 상온에서 적색형광만 크게 방출하는 것으로 보아서 녹색형광을 방출하는 Bi^{3+} 이온이나 엑시톤에서 CTS로 에너지전달이 활발히 일어나는 것으로 판단된다.

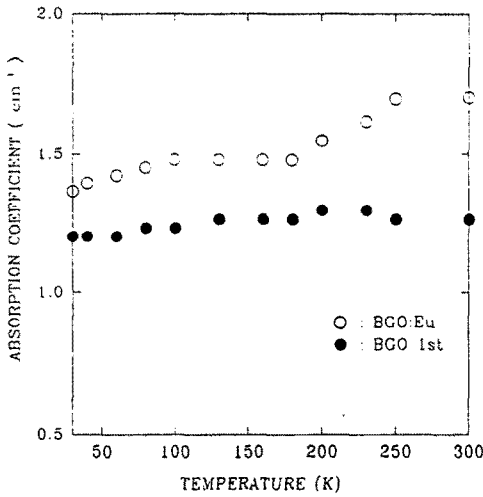


그림 5. 355 nm에서 순수BGO와 Eu를 0.5몰% 첨가한 BGO 결정의 온도변화에 따른 광흡수율.
Fig. 5. Optical absorption rates as a function of temperature at 355 nm for pure BGO and Eu 5%-doped BGO crystals.

그림 6은 순수 BGO 시료를 Nd:YAG 레이저의 제3고조파(355 nm)와 제4고조파(266 nm)로 각각 들뜨게 하고 녹색형광의 두곳인 480 nm와 517nm에서 관측한 형광수명시간을 온도별로 나타낸 것이다. 266 nm의 빛은 시료의 표면에 있는 Bi^{3+} 이온이, 355 nm의 빛은 엑시톤이 대부분 흡수한다. 그림에서 보는 바와 같이

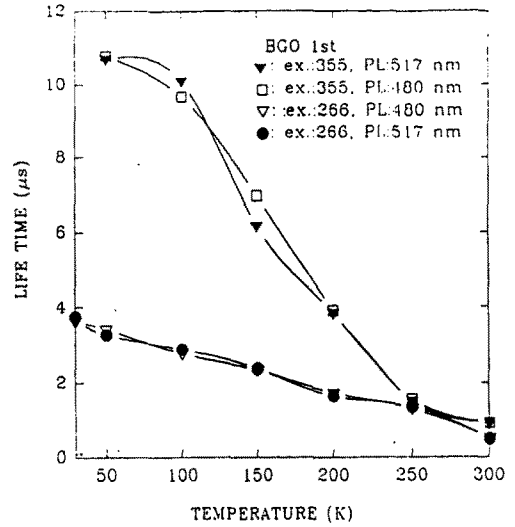


그림 6. 온도변화에 따른 BGO 결정의 형광수명 시간. 355 nm 및 266 nm의 광으로 들뜨게 하고 517 nm와 480 nm에서 측정하였다.

Fig. 6. Lifetime of BGO crystal with temperature variation. Excitation wavelengths are 355 and 266 nm, the spectra were detected at 517 nm and 480 nm respectively.

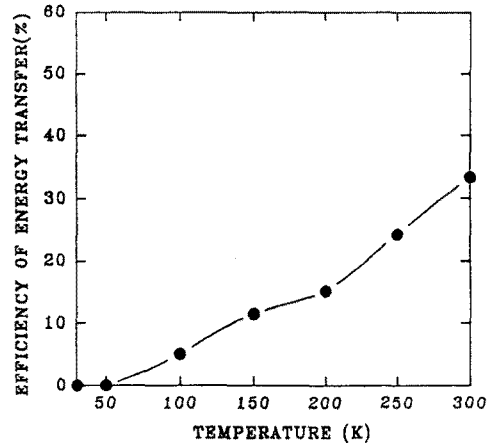


그림 7. 엑시톤에서 전하전달준위로 이동되는 에너지전달효율의 온도의존성.

Fig. 7. Efficiency of energy transfer from exciton to charge transfer state of Eu^{3+} ion.

엑시톤에 의한 형광수명시간이 Bi^{3+} 이온에 의한 것보다 길며 온도에 민감한 반응을 보이고 있다. Eu가 0.5

몰% 첨가된 결정의 온도에 대한 형광수명시간의 변화도 그림6과 같은 경향을 보였다.

Eu가 첨가되지 않은 결정과 첨가된 결정의 수명시간의 차이로부터 에너지전달효율을 구하여 그림 7에 나타내었다. 엑시톤의 수명시간은 입사광의 에너지에 의존하므로^[12] 전달효율의 크기는 실험조건에 따라 변할 수 있다. 그러나 시료의 온도가 증가할수록 엑시톤과 CTS 사이의 에너지전달효율이 증가하는 경향은 명백하였다.

방사선에 의해 형성된 엑시톤이 결정속을 돌아다니다가 Eu^{3+} 이온 주위를 지나갈 때, Eu^{3+} 이온은 엑시톤의 전자를 흡수하여 전하전달상태로 들뜨게 된다. 위와 같은 과정으로 엑시톤에서 CTS로 에너지가 전달되면 Eu가 첨가된 BGO결정에서 방사선 손상이 줄어드는 과정을 쉽게 이해할 수 있다. 즉 엑시톤을 형성하고 있는 전자는 Eu^{3+} 이온을 CTS로 들뜨게 하거나, 산소빈자리에 포획되어 색중심을 형성한다. 엑시톤에서 Eu^{3+} 로 에너지 전달과정은 산소빈자리와 경쟁적으로 전자를 흡수하므로 색중심의 형성을 방해한다. 결국 Eu가 첨가된 BGO 결정에서는 방사선 유도 색중심의 밀도가 적게 형성되므로 방사선 손상이 적게 일어난다.

IV. 결론

본 실험에서는 BGO 결정에 생기는 방사선손상의 근원은 결정에 함유되어 있는 산소빈자리이고, 이 결정에 Eu를 첨가하면 색중심의 형성이 억제되어 방사선 손상을 줄어드는 현상을 확인하였다. 그리고 Eu를 농도별로 첨가한 결정과 불순물을 첨가하지 않은 BGO 결정을 육성하고, 흡수빔띠, 들뜸빔띠, 형광빔띠, 형광수명시간을 측정하여, Eu^{3+} 이온이 색중심의 형성을 방해하는 과정을 조사하기 위한 실험결과를 요약하면 다음과 같다.

BGO결정에서 Eu^{3+} 이온의 전하전달준위(CTS)의 반치폭은 4.2 ~ 3.7 eV 로써 방사선유도 흡수띠와 순수 BGO 결정의 흡수끝머리 사이에 걸쳐 있다. BGO:Eu 결정에 355 nm 의 빛을 비추면 엑시톤과 CTS가 형성되면서 빛을 흡수하고, 저온에서는 녹색형광만 상온에서는 적색형광만 방출하였다. 이 현상은 엑시톤과 CTS 사이에 일어나는 에너지전달 과정으로 이해할 수 있었다. 그리고 Eu를 첨가함으로써 BGO 결정의 방사선손상을 줄일 수 있으나, 0.5 mole% 이상

첨가하면 형광수명시간이 길어서 섬광에 부적합한 Eu^{3+} 이온의 적색형광이 많이 방출되는 반면에 섬광에 이용되는 녹색형광이 줄기 때문에 바람직 하지 못하였다. Eu를 0.1몰% 첨가한 BGO 결정은 방사선유도 색중심 밀도가 BGO 1st에 비해서 20배 정도 적을 뿐 아니라 Bi^{3+} 이온과 엑시톤이 방출하는 형광량은 많고 Eu^{3+} 이온의 적색형광은 전체 형광량의 1% 미만이었다.

이상의 실험결과로부터 Eu가 BGO 결정의 방사선 손상을 줄이는 과정에 대하여 다음과 같은 모형을 제시하고자 한다. 방사선에 의해 들뜬 전자들이 BGO 결정에 함유되어 있는 산소빈자리에 포획되어 색중심을 형성한다. 이 방사선유도 색중심은 흡수에너지가 2.2 ~ 3.8 eV 로써 섬광을 흡수하는 소멸중심으로 작용한다. 한편 엑시톤의 전자는 Eu^{3+} 이온 주위를 지나갈 때 Eu^{3+} 이온에 흡수되어 바닥상태의 Eu^{3+} 이온은 전하전달상태로 들뜨게 하거나 산소빈자리에 포획되어 색중심을 형성한다. 엑시톤에서 Eu^{3+} 로 에너지 전달과정은 산소빈자리와 경쟁적으로 전자를 흡수하므로 색중심의 형성을 방해한다. 결국 Eu가 첨가된 BGO 결정에서는 방사선 유도 색중심의 밀도가 적게 형성되므로 방사선 손상이 적게 일어난다.

섬광결정의 방사선손상의 주된 요인인 색중심의 형성을 억제시키거나 그 밀도를 줄이는 메카니즘을 밝히고자 처음 시도한 연구이어서, 앞으로 상기한 모형에 대한 증거실험은 지속적으로 이루어져야 하며, 그 모형도 수정 보완되어야 할 것이다.

참고문헌

- [1] M. Ishii and M. Kobayashi, "Single crystal for radiation detectors," Prog. Crystal Growth and Charact., vol. 23, pp. 245-311, 1991.
- [2] C. Laviro and P. Lecoq, "Radiation damage of bismuth germanate crystals," Nucl. Instr. Meth., vol. 227, pp. 45-53, 1984.
- [3] K. Takagi, T. Fukazawa, M. Ishii and S. Akiyama, "Improvement in the scintillation conversion efficiency of BGO single crystals," J. Crystal Growth, vol. 52, pp. 584-587, 1981.
- [4] C. L. Melcher, J. S. Schweitzer, A. Liberman and J. Simonetti, "Temperature dependence of

- fluorescence decay time and emission spectrum of bismuth germanate," IEEE Trans. Nucl. Sci., vol. NS-32, pp. 529-532, 1985.
- [5] E. Dieguez, L. Arizmendi and J. M. Cabrera, "X-ray induced luminescence, photoluminescence and thermoluminescence of BGO," J. Phys. C, vol. 18, pp. 4777-4783, 1985.
- [6] R. Y. Zhu, H. Stone, H. Newman, T. Zhou, H. Tan and C. He, "A study on radiation damage in doped BGO crystals," Nucl. Ins. Meth., vol. A302, pp. 69-75, 1991.
- [7] Z. Y. Wei, R. Y. Zhu, H. Newman and Z. W. Yin, "Radiation resistance and fluorescence of europium doped BGO crystals, Nucl. Inst. Meth. vol. A297, pp. 163-168, 1990.
- [8] X. Feng, C. Cheng, Z. Yin, M. R. Khamlary and P. D. Townsend, "Two kinds of deep hole-traps in BGO crystal," Chinese Phys. Lett, vol. 9, pp. 597-600, 1992.
- [9] R. Zhu, D. Ma, and H. Newman, "Scintillating crystals in a radiation environment," Nucl. Phys. vol. B44, pp. 547-556, 1995.
- [10] P. Lecoq, P. Li, and B. Rostang, "BGO radiation damage effect," Nucl. Inst. Meth. vol. A300, pp. 240-258, 1991.
- [11] G. Blasse, "The Influence of charge-transfer and Rydberg states on the luminescence properties of lanthanides and actinides," Structure and Bonding, vol. 26, pp. 43-79, 1976.
- [12] F. Rogemond, C. Pedrini, B. Moine and G. Boulon, "Fluorescence properties of BGO single crystals under laser excitation: excited state dynamics and saturation effects," J. Lumin., vol. 33, pp. 455-486, 1985.

 著 者 紹 介

김 종 일

「센서학회지 제4권 제3호」 논문 95-4-3-07, p.43 참조
현재 동의대학교 자연과학대학 물리학과 강사.

정 중 현

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

도 시 홍

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

김 성 철

「센서학회지 제4권 제3호」 논문 95-4-3-07, p.43 참조
현재 동의대학교 자연과학대학 물리학과 교수



황 해 선

1936년 4월 28일생. 1964년 경북대학교 물리학과 졸업(이학사), 1967년 부산대학교 대학원 물리학과 졸업(이학석사), 1991년 경상대학교 대학원 물리학과 졸업(이학박사). 1980년 ~ 현재 동의대학교 자연과학대학 물리학과 교수. 1996년 ~ 현재 동의대학교 대학원장. 주관심분야: 비선형과동, 형광체의 광특성.

김 중 환

「센서학회지 제4권 제3호」 논문 95-4-3-07, p.43 참조
현재 동의대학교 자연과학대학 물리학과 교수