

Thermoluminescence Properties of $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ Scintillation Single Crystal

Sunghwan Kim*, Joonil Lee**

Cheongju University*, Daegu Health College**

리튬 가돌리늄 보레이트 섬광단결정의 열형광 특성

김성환*, 이준일**

청주대학교*, 대구보건대학교**

Abstract

We grew the $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ scintillator and determined the scintillation and thermoluminescence properties for X-rays. The emission spectrum of $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ is located in the range of 370 ~ 500 nm, peaking at 423 nm and 455 nm, due to the $4f \rightarrow 5d$ transition of Ce^{3+} ions. The fluorescence decay time of the crystal is composed of three components. The fast component is 60 ns (25%), the intermediate component is 787 ns (29%) and the slow component is 5.9 μs (46%) of the crystal. The after-glow is caused by the electron and hole traps in the crystal lattice. We determined physical parameters of the traps in the crystal. The thermoluminescence traps are composed of two traps. The determined activation energy (E), kinetic order (m) and frequency factor (s) of the first trap are 0.65 eV, 1.01 and $6.9 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$. And, the determined activation energy, kinetic order and frequency factor of the second trap are 0.96 eV, 1.79 and $3.1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$, respectively.

Keyword : lithium gadolinium borate, scintillator, thermoluminescence, after-glow

요 약

본 논문에서는 $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 할라이드 섬광체를 조크랄스키법으로 육성하고, 육성된 단결정의 X선에 대한 섬광 및 열형광 특성에 대하여 조사하였다. $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 의 섬광스펙트럼은 Ce^{3+} 이온의 $4f \rightarrow 5d$ 전이에 따라 파장범위가 370 ~ 500 nm, 피크 파장은 423 nm 및 455 nm이었다. 섬광감쇠시간 특성은 60 ns의 빠른 시간 특성 성분(25%), 787 ns의 중간 시간특성 성분(29%)과 5.9 μs 의 느린 성분(46%)의 3개로 구성되며, 잔광에 기여한 포획준위의 물리적 변수를 열형광 측정법에서 분석한 결과, 2개의 포획준위에 기인하며 각 포획 준위의 활성화에너지, 발광차수 및 주파수 인자의 평균값은 각각 0.65 eV, 1.01 및 $6.9 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ 및 0.96 eV, 1.79 및 $3.1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ 이었다.

중심단어 : 리튬 가돌리늄 보레이트, 섬광체, 열형광, 잔광

I. INTRODUCTION

세륨을 불순물로 첨가한 $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 섬광체는 모체에 포함된 Li 및 B 원소로 인하여 중성자 검출기에 많은 관심을 받고 있는 방사선 센서이다^[1]. 입사된

중성자는 모체 중 붕소와 $^{10}\text{B}(\text{n},\alpha)^7\text{Li}$ 반응에 의하여 각 반응당 약 2.8 MeV 에너지가 흡수되거나, 열중성자에 대하여 높은 반응 단면적이 높은 리튬과 $^6\text{Li}(\text{n},\alpha)^3\text{H}$ 반응에 따른 알파에 의해 중성자 측정이 가능하다^[2]. 하지만 $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ 은 밴드갭이 약 8~9 eV로 높아서 진성 섬광체보다는 활성제를 도핑한 섬광체로 주로 활용되며^[3] 최근 Ce^{3+} 및 Pr^{3+} 이온을 활성제로 첨가한 섬광체들에 대한 연구가 많이 수행되고 있다. 이렇게 도핑된 $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ 단결정은 중성자 뿐만 아니라 X선 측정도 가능하며^[2], 대부분 광출력이 크고, 섬광 파장 영역이 광전자증배관의 양자 효율 특성과 잘 정합되며, 섬광감쇠시간이 짧은 장점이 있다^{[4],[5]}. 그러나, Ce^{3+} 이나 Pr^{3+} 이온으로 활성화된 대부분 섬광체들은 빠른 섬광 성분과 느린 잔광 성분이 일반적으로 모두 관측된다^[6]. 특히 느린 잔광 성분(after glow)는 섬광체로서의 성능과 활용에 매우 나쁜 영향을 미치는 요소이다. 섬광체에서 잔광이 많이 발생할수록 섬광체 검출기의 계측효율과 정확도가 나빠지게 되며, 그 정도는 섬광체의 종류, 결정의 상태, 포획준위 등 섬광체의 물리적 특성에 영향을 받는다.

본 논문에서는 $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 섬광체를 초크랄스키법으로 육성하고, 육성된 섬광체의 X선에 대한 섬광 특성 및 열형광현상을 평가하였다. 아울러 섬광체의 잔광에 영향을 미치는 불순물의 포획 준위에 대한 물리적 변수를 열형광 평가법으로 분석하였다.

II. MATERIAL AND METHOD

1. $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 섬광체의 육성과 시료 제작

Li_2O_3 (Sigma Aldrich, 99.99%), Gd_2O_3 (Sigma Aldrich, 99.99%), B_2O_3 (Sigma Aldrich, 99.99%)를 몰비 6 : 1 : 3로 정량한 후, CeO_2 (Sigma Aldrich, 99.99%)를 3 mol% 첨가하여 초크랄스키법으로 $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 섬광체를 육성하였다. 결정 육성시 시료의 증발을 막기 위하여 챔버 내 아르곤기체의 압력을 1.5 기압으로 유지하였으며, 성장계면의 온도변화를 최소화하기 위하여 백금도가니 외부에 석영관, 알루미늄관 및 알루미늄 뚜껑으로 감싸서 결정성장 계면 주위의 온도 기울기를 최소화 하였다. 인상속도와 결정회전속도는 육성하는 단

결정의 지름에 따라 다르지만 본 실험에서는 각각 3 mm/h 및 6 rpm으로 하였다. 단결정의 직경은 온도로 제어하였으며, 백금도가니 직경의 1/2 정도로 하였다. 또한 결정성장 초기에 결함의 전파방지와 결정성장 축으로의 성장을 유도하기 위해 목을 만들었다. 그림 1은 육성된 $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 섬광체의 사진으로 직경 1 cm, 길이 7 cm이다.



Fig. 1. Photograph of a $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ scintillator grown by Czochalski method

육성된 $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 섬광체의 섬광특성을 평가하기 위하여 다이아몬드 와이어 절단기를 이용하여 지름 10 mm, 두께 10 mm의 원통형으로 절단한 후, 섬광체의 표면을 산화알루미늄 분말 (Al_2O_3 , Buchler, No. 40-6301-016)이 도포된 광택용 천 (Buchler, No. 40-7218) 위에서 표면을 연마하였다. 열형광 특성을 평가하기 위하여 육성된 섬광결정을 5 mm × 5 mm, 두께 1 mm로 절단하여 10시료로 제작하였다. 실험결과의 통계적 오차를 고려하여 총3개의 단결정을 육성하였으며, 육성된 각 단결정마다 4개씩 총 12개의 시료에 대하여 열형광 특성 평가를 시행하였다.

2. $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 섬광체의 섬광 특성

육성된 $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 섬광체의 섬광스펙트럼은 분광분석기 (QE65000 fiber optic spectrometer, Ocean Optics Inc.)를 사용하여 측정하였으며, 섬광감쇠시간 특성은 광전자증배관 (Photonis, XP2260)와 400 MHz FADC (flash analog to digital converter)를 이용하여 단일 광자계수법으로 측정하였다^[7]. LINUX (LINUS' miniX) 기반의 컴퓨터에서 USB (universal serial bus)를 통하여 FADC를 제어하고 측정 데이터 획득을 하였으며, 획득된 원시 데이터의 파고스펙트럼 분석 및 함수 해석은

ROOT를 이용하여 시행하였다^[8]. X선 선원은 텅스텐 타겟의 X선 발생장치(DRGEM. Co.)를 사용하였으며, 관전압 100 kV 및 관전류 1 mA에 대하여 특성을 조사하였다. 열형광 특성은 열형광판독기 (Neo TL Analyzer, Neosis Co.)을 사용하여 측정하였으며, 측정된 열형광 곡선의 포획준위 변수는 전용 해석 프로그램 (TolAnal ver. 1.3.0, KAERI & GNU)으로 분석하였다.

III. RESULTS & DISCUSSION

1. $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 섬광체의 섬광특성

1.1 섬광 스펙트럼

그림 2는 육성된 $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 섬광체의 X선에 대한 섬광 스펙트럼이다. 그림 2에서 보는 바와 같이 섬광스펙트럼은 Ce^{3+} 이온의 $4f \rightarrow 5d$ 천이에 따라 423 nm 및 455 nm의 두 개의 피크로 구성되며, 섬광과 장범위는 370 ~ 500 nm 이었다. 이는 Ce^{3+} 이온의 4f 준위가 $^2F_{5/2}$ 와 $^2F_{7/2}$ 두 개의 에너지 준위로 나누어져 있기 때문이다^[9].

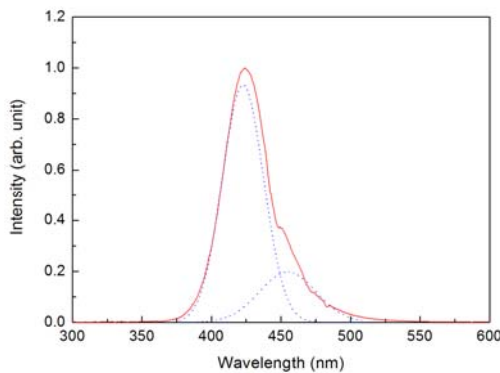


Fig. 2. Emission spectrum of the $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ scintillator excited by 100 kV X-ray.

1.2 섬광감쇠시간 특성

그림 3은 $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 섬광체의 ^{137}Cs 662 keV 감마선에 대한 섬광감쇠시간 특성을 측정한 것으로 3 개의 시간 특성 성분으로 구성된다. 60 ns의 빠른 시간 특성 성분이 약 25%이고, 중간 시간 성분은 787 ns로 약 29%, 5.9 μs 의 느린 성분이 약 46%이었다.

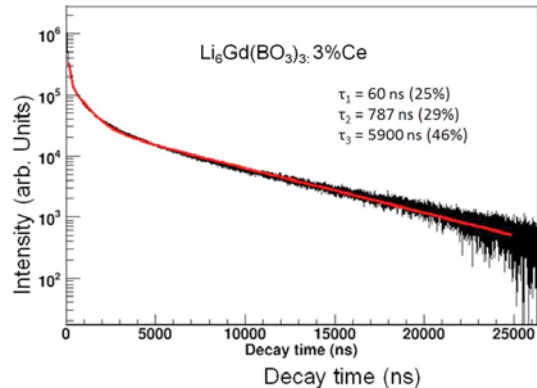


Fig. 3. Fluorescence decay time spectrum of the $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ scintillator excited by 662 keV γ -ray.

2. $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 섬광체의 열형광 특성

2.1 열형광 포획준위 해석

그림 4는 온도 측정범위 50 $^{\circ}\text{C}$ ~ 350 $^{\circ}\text{C}$ 에 대하여 가온률 5 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 로 측정된 $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 섬광체의 열형광곡선이다. 그림 4의 위쪽 그래프는 시간에 따른 온도곡선으로 측정 범위 내에서 선형적으로 가열함을 확인할 수 있으며, 그림 4의 아래 그래프는 열형광곡선으로 열형광 피크 범위가 상온에서 174 $^{\circ}\text{C}$ 이며, 피크온도는 약 96 $^{\circ}\text{C}$ 이었다.

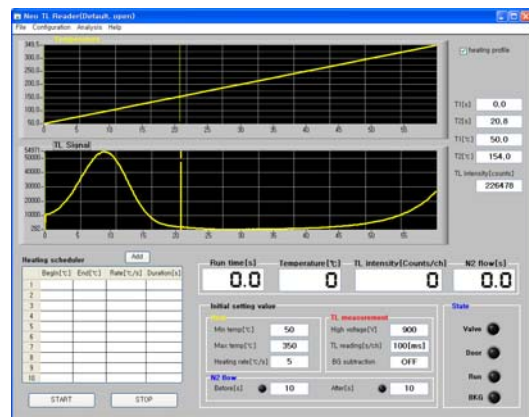


Fig. 4. GUI of TL system and glow curve of the $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ scintillator.

그림 5는 측정된 $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 섬광체의 열형광 포획준위를 전용 해석 프로그램으로 분석한^[10] 결과이다. $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 섬광체의 열형광 포획준위는 2개로 구성되며, 낮은 에너지 포획준위의 활성화에너지,

발광차수 및 주파수 인자는 각각 0.65 eV, 1.01 및 $6.9 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ 이었으며, 높은 에너지 준위 포획준위의 활성화 에너지, 발광차수 및 주파수 인자는 각각 0.96 eV, 1.79 및 $3.1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ 이었다. 활성화에너지(E)는 전도대로부터 전자포획준위의 깊이를 나타내는 값으로 활성화에너지가 클수록 포획된 전자가 포획준위에 오래 붙잡혀있다는 것을 의미하며, 섬광체의 잔광의 양에 반비례하여 감소한다. 발광차수는 포획된 전자가 열에너지에 의해 여기된 후 재결합율과 재포획율을 나타내는 값이다. 재포획율이 높을수록 발광차수는 1에 가까워지고, 재결합율이 높을수록 발광차수는 2에 접근하며, 재포획율이 높을수록 잔광이 오래 나타나게 된다^[11]. $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 섬광체의 열형광 포획준위 중 낮은 에너지 포획준위는 재포획율이 높은 반면, 높은 에너지 포획준위는 재포획율에 비하여 재결합율이 높음을 확인하였다.

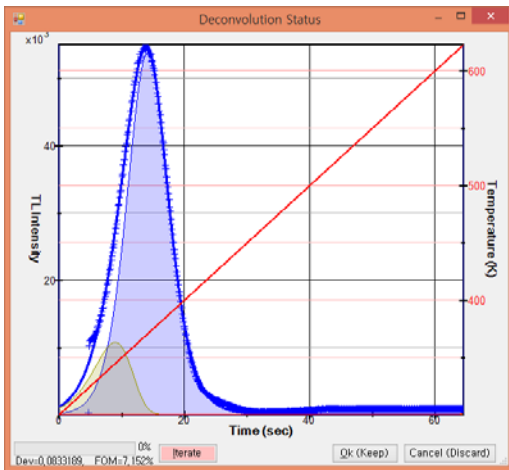


Fig. 4. Analysis of thermoluminescence glow curve of the $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ scintillator by TolAnal.

2.2 열형광강도의 선량의존성

그림 6은 $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 섬광체 열형광 강도의 선량의존성을 측정된 것이다. 20 mR ~ 600 mR의 실험 범위에서 선형성을 보였으며, 이는 $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 섬광체를 사용하여 열형광선량계로 방사선량 평가에 사용가능함을 의미한다.

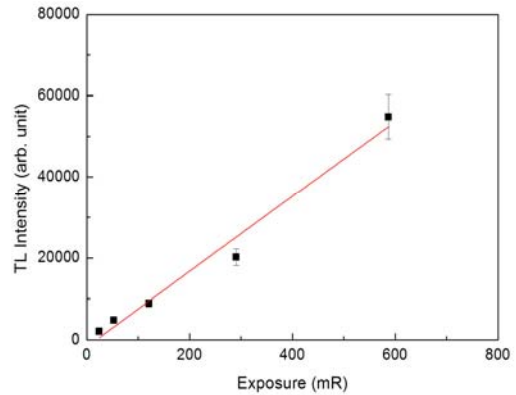


Fig. 6. Dose dependence of the $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ scintillator.

그림 7은 $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 섬광체에 100 kV X선을 200 mR 조사한 후 측정시간에 따라 측정된 열형광 강도의 fading 특성을 측정된 것이다. 본 섬광체의 활성화에너지가 약 0.96 eV로 상온에서 상당히 많은 감쇠가 나타났으며, 시간이 경과함에 따라 급격히 열형광강도가 감소함을 확인할 수 있다. 상온에서 열형광강도의 fading 감쇠시간은 5.6 min이었으며 섬광체로 $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 사용시 잔광 성분에 대한 고려가 반드시 필요함을 확인하였다.

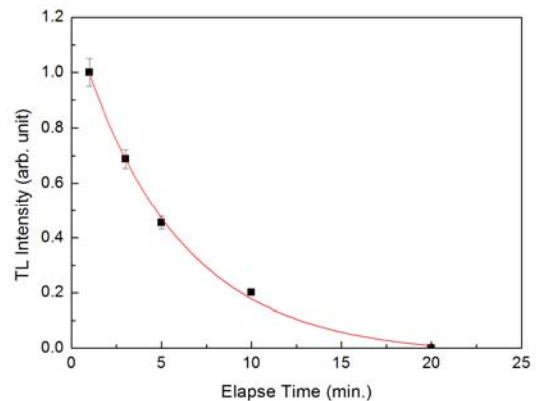


Fig. 7. TL fading characteristics of the $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ scintillator.

IV. CONCLUSION

$\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 섬광체를 육성하고 X선에 대한 섬광 및 열형광특성을 평가하였다. 육성된 섬광체는 X선

에 대한 섬광 파장 범위가 370 ~ 500 nm로 광전자증배관이나 실리콘 포토다이오드 등의 양자효율 특성과 잘 정합하며, 형광 감쇠 시간의 60 ns의 빠른 시간 특성을 보여, X선 검출용 방사선 센서로 충분한 가능성을 확인하였다. 다만 약 46% 정도의 느린 시간 성분과 잔광 성분이 존재하므로 이에 대한 고려가 필요한 것으로 판단된다. 본 연구를 통하여 섬광체의 섬광과 잔광 현상을 열형광 분석법으로 해석함으로써 섬광체의 섬광 메카니즘과 방사선센서에 대한 기초 지식을 이해하는데 도움이 될 것이며, 산업체나 의료분야에서 방사선 센서의 개발과 활용에 기여할 수 있을 것으로 사료된다. 아울러 개발된 $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 섬광체의 구성 성분이 중성자 반응단면적이 큰 Li 과 B를 포함하고 있으므로 향후 중성자에 대한 특성 평가를 통하여 중성자 검출기로서 활용이 기대된다.

Reference

- http://root.cern.ch/drupal/content/users-guide, 2013.
- [9] Kunkely H, Vogler A, "Can halides serve as a charge transfer acceptor? Metal-centered and metal-to-ligand charge transfer excitation of cerium(III) halides", *Inorganic Chem. Comm.*, Vol. 9, pp.1-3, 2006.
- [10] Chung KS, Choe HS, Lee JI, Kim JL, "An algorithm for the de-convolution of the optically stimulated luminescence glow curves involving the mutual interactions among the electron traps", *Rad. Meas.*, Vol. 46, pp.1598-1601, 2011.
- [11] Chen R, "Glow curves with general order kinetics", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 116, pp.1254-1257, 1969.
- [1] Shekhovtsov AN, Tolmachev AV, Dubovik MF, Dolzhenkova FF, Korshikova TI, Grinyov BV, Baumer VN, Zelenskaya OV, "Structure and growth of pure and Ce^{3+} -doped $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ single crystals", *J. Crys. Growth* Vol. 242, pp.167-171, 2002.
- [2] Singh AK, Tyagi M, Singh SG, Desai DG, Sen S, Nayak BK, Urfier M, Melcher CL, Gadkari SC, "Cerium doped lithium gadolinium borate: A neutron scintillator", *Proc. of the DAE Symp. on Nucl. Phys.* Vol. 58, 2013.
- [3] Ogorodnikov IN, Poryvay NE, Sedunova IN, Tolmachev AV, Yavetskiy RP, "Thermally stimulated recombination processes and luminescence in $\text{Li}_6(\text{Y,Gd,Eu})(\text{BO}_3)_3$ crystals", *Physics of the Solid State*, Vol. 53, pp.263-270, 2011.
- [4] Shendrik R, Radzhabov EA, Nepomnyashchikh AI, "Scintillation properties of pure and Ce^{3+} -doped SrF_2 crystals", *Rad. Meas.*, Vol. 56, pp.58-61, 2013.
- [5] Sreebunpeng K, Chewpraditkul W, Nikl M, "Luminescence and scintillation properties of advanced $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Pr}^{3+}$ single crystal scintillators", *Rad. Meas.*, Vol. 60, pp.42-45, 2014.
- [6] Carel W.E van Eijk, "Development of inorganic scintillators", *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. Sec. A*, Vol. 392, pp.285-290, 1997.
- [7] Bollinger LM, Thomas GE, "Measurement of the time dependence of scintillation intensity by a delayed-coincidence method", *Rev. Sci. Instr.*, Vol. 32, pp.1044-1050, 1961.
- [8] Brun R, Rademakers F, ROOT user guide, CERN,