

리튬 루테튬 보레이트 섬광단결정의 잔광 특성

김성환⁺

Afterglow Properties of LLBO Scintillation Crystal

Sunghwan Kim⁺

Abstract

We grew a $\text{Li}_6\text{Lu}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ single crystal as a new scintillator. And, the scintillation and thermoluminescence properties of the scintillator were determined. The emission spectrum of $\text{Li}_6\text{Lu}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ is located in the range of 370~530 nm, peaking at 416 nm and 439 nm, due to the $5d \rightarrow 4f$ transition of Ce^{3+} ions. The fluorescence decay time of the crystal is composed two components. The fast component is 34 ns (84%) and the slow component is 125 ns (16%) of the crystal. The afterglow is caused by the electron and hole traps in the crystal lattice. We determined physical parameters of the traps in the crystal. The thermoluminescence trap are composed a trap. The determined activation energy (E) and frequency factor (s) of the TL trap are 1.05 eV and $4.4 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$, respectively.

Keywords : Lithium lutetium borate, Scintillator, Thermoluminescence, After-glow, Cerium, Neutron

1. 서 론

섬광체 검출기는 유효원자번호(effective Z number)가 높고 검출기의 크기를 비교적 크게 만들 수 있어서, 의학, 물리학, 산업체 분야 등에서 방사선 검출기로 널리 사용되고 있으며[1,2], 방사선 검출효율이나 시간 특성을 개선하여 다양한 목적에 적합한 섬광체 검출기를 개발하여 활용하기 위한 많은 연구가 수행되고 있다[3,4]. 그 중에서 모체에 중성자반응단면적이 높은 Li이나 B가 첨가된 섬광체는 중성자 검출용 방사선센서로 연구 개발되고 있다[5,6]. 입사된 중성자는 모체 중 포함된 B와 Li과 각각 $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ 반응 및 $^6\text{Li}(n, \alpha)^3\text{H}$ 반응을 일으키고, 그 결과 발생한 α 입자에 의해 중성자가 간접적으로 측정된다[7]. 본 연구에서는 중성자 방사선 검출기로 활용이 가능한 Li, B와 원자번호와 밀도가 높은 Lu을 모체로 한 신소재 $\text{Li}_6\text{Lu}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 섬광체를 개발하였다. 보레이트 계열의 단결정은 밴드갭(band gap)이 커서 진성 섬광체(intrinsic scintillator)로 사용하기에 적

합하지 않기 때문에 $\text{Li}_6\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ 에 Ce^{3+} 이온을 활성화제(activator)로 도핑하였다[8]. 최근 Ce^{3+} 이온을 활성화제로 첨가한 섬광체들에 대한 연구가 많이 수행되고 있으며, Ce^{3+} 이온이 도핑된 섬광체들은 대부분 광출력(light yield)이 크고, 섬광 파장 영역이 광전자증배관(photon multiplier tube)의 양자 효율(quantum efficiency) 특성과 잘 정합되며, 섬광 감쇠 시간(scintillation decay time)이 짧은 장점이 있다[9,10]. 그러나, Ce^{3+} 이온으로 활성화된 대부분 섬광체들은 빠른 섬광 성분과 느린 잔광 성분이 일반적으로 모두 관측된다 [11]. 특히 느린 잔광 성분(after glow)은 섬광체로서의 성능과 활용에 매우 나쁜 영향을 미치는 요소이다. 섬광체에서 잔광이 많이 발생할수록 섬광체 검출기의 계측효율과 정확도가 나빠지게 되며, 잔광의 정도는 섬광체의 종류, 결정의 상태, 포획준위 등 섬광체의 물리적 특성에 영향을 받는다.

본 연구에서 초크랄스키법(Czochralski method)으로 육성된 신소재 $\text{Li}_6\text{Lu}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 섬광체의 섬광특성을 조사하고, 열형광 현상을 평가하여 섬광체의 잔광에 영향을 미치는 불순물에 의한 포획 준위의 물리적 변수를 조사하였다.

청주대학교 방사선학과(Department of Radiological Science, Cheongju University)
08-430, Cheongju University, 298 Daesungno, Cheongwon-gu, Cheongju 360-764, Korea

⁺Corresponding author: kimsh@cju.ac.kr

(Received : Nov. 17, 2014, Revised : Nov. 28, 2014, Accepted : Nov. 28, 2014)

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

2. 연구 방법

2.1 $\text{Li}_6\text{Lu}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 섬광체의 육성과 시료 제작

Li_2O (Sigma Aldrich, 99.99%), Lu_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



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

$\text{Li}_6\text{Lu}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 섬광체를 육성하였다. 결정 육성시 시료의 증발을 막기 위하여 초크랄스키 챔버 내 아르곤 기체의 압력을 1.5 기압으로 유지하였으며, 성장계면의 온도변화를 최소화하기 위하여 백금 도가니 외부에 석영관, 알루미늄관 및 알루미늄 뚜껑으로 감싸서 결정성장 계면 주위의 온도 기울기를 최소화 하였다. 인상속도와 결정회전속도는 육성하는 단결정의 지름에 따라 다르지만 본 실험에서는 각각 2 mm/h 및 8 rpm으로 결정하였다. 단결정의 직경은 온도로 제어하였으며, 백금도가니 직경의 1/2 정도로 하였다. 또한 결정성장 초기에 결합의 전파방지와 결정성장축으로의 성장을 유도하기 위해 목을 만들었다. Fig. 1은 육성된 $\text{Li}_6\text{Lu}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 섬광체의 사진으로 직경 1.5 cm, 길이 2 cm이다.

육성된 $\text{Li}_6\text{Lu}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 섬광체의 섬광특성을 평가하기 위하여 다이아몬드 와이어 절단기로 지름 10 mm, 두께 10 mm의 원통형으로 절단한 후, 섬광체의 표면을 산화알루미늄 분말(Al_2O_3 , Buehler, No. 40-6301-016)이 도포된 광택용 천(Buehler, No. 40-7218) 위에서 표면을 연마하였다. 열형광 특성을 평가하기 위하여 육성된 섬광결정을 5 mm×5 mm, 두께 1 mm로 절단하여 시료로 제작하였다.

2.2 $\text{Li}_6\text{Lu}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 섬광체의 특성 평가

육성된 $\text{Li}_6\text{Lu}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 섬광체의 섬광스펙트럼(emission spectrum)은 분광분석기(QE65000 fiber optic spectrometer, Ocean Optics Inc.)를 사용하여 측정하였으며, 섬광감쇠시간 특성은 광전자증배관(Photonis, XP2260)와 400MHz FADC (Flash Analog to Digital Converter)를 이용하여 단일 광자계수법으로 측정하였다[12]. 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[13]. X선 선원은 텅스텐 타겟의 X선 발생장치(DRGEM. Co.)를 사용하였으며, 관전압 100 kV 및 관전류 1 mA에 대하여 특성을 조사하였다. 열형광 특성은 열형광관독기(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.

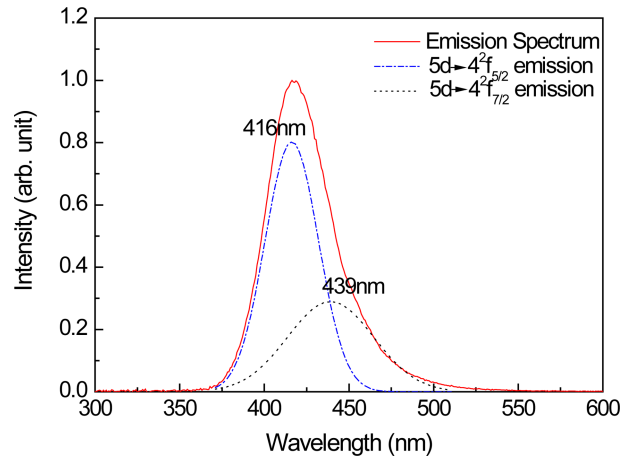


Fig. 2. Emission spectrum of the $\text{Li}_6\text{Lu}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ scintillator excited by 100 kV X-ray.

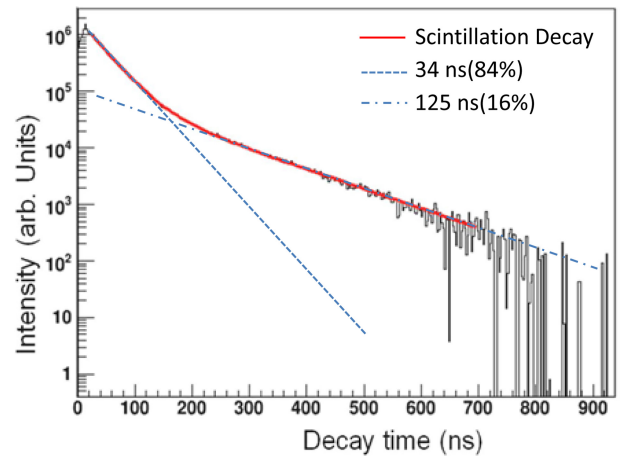


Fig. 3. Fluorescence decay time spectrum of the $\text{Li}_6\text{Lu}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ scintillator excited by 662 keV γ -ray.

3. 결과 및 고찰

3.1 $\text{Li}_6\text{Lu}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 섬광체의 섬광특성

3.1.1 섬광스펙트럼

Fig. 2는 육성된 $\text{Li}_6\text{Lu}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 섬광체의 X선에 대한 섬광스펙트럼이다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 섬광스펙트럼은 Ce^{3+} 이온의 $5d \rightarrow 4f$ 천이에 따른 416 nm 및 439 nm의 두 개의 피크로 구성되며, 섬광파장범위는 370~530 nm 이었다. 섬광스펙트럼이 2개의 피크 파장을 나타내는 것은 Ce^{3+} 이온의 4f 준위가 $^2F_{5/2}$ 와 $^2F_{7/2}$ 두 개의 에너지 준위로 나누어져 있기 때문이다[14].

3.1.2 섬광감쇠시간 특성

Fig. 3은 $\text{Li}_6\text{Lu}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 섬광체의 ^{137}Cs 662 keV 감마선에

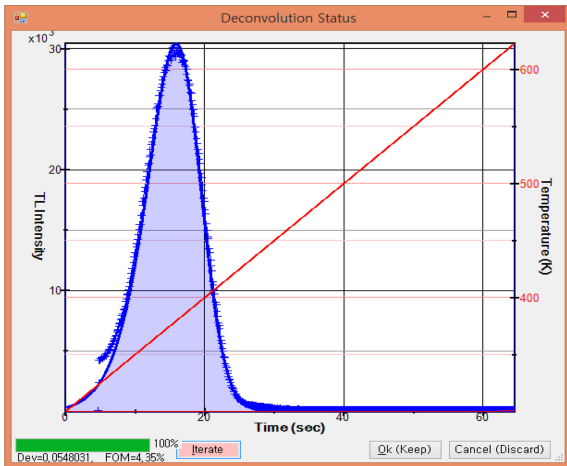


Fig. 4. Analysis of thermoluminescence glow curve of the $\text{Li}_6\text{Lu}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ scintillator by using TolAnal.

대한 섬광감쇠시간(scintillation decay time) 특성을 측정하는 것으로 2개의 시간 특성 성분으로 구성된다. 34 ns의 빠른 시간 특성 성분이 약 84%이고, 125 ns의 느린 성분이 약 16%이었다. 개발된 $\text{Li}_6\text{Lu}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 섬광체는 매우 빠른 시간 특성을 가지므로 양전자단층촬영(positron emission tomography; PET), 비행시간측정법(time of flight; TOF) 등의 분야에 충분히 활용가능 할 것으로 사려된다.

3.2 $\text{Li}_6\text{Lu}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 섬광체의 열형광특성

3.2.1 열형광곡선

Fig. 4는 온도 측정범위 50~350°C에 대하여 가온률 5°C/s로 측정된 $\text{Li}_6\text{Lu}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 섬광체의 열형광곡선(glow curve)을 전용 해석 프로그램으로 분석한[15] 결과이다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 열형광곡선은 단일 열형광 피크로 구성되며, 피크 온도가 107°C이었다. $\text{Li}_6\text{Lu}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 섬광체의 열형광 포획준위의 활성화에너지(activation energy) 및 주파수 인자 (frequency factor)는 각각 1.05 eV 및 $4.4 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ 이었다. 활성화에너지(E)는 전도대로부터 전자포획준위(electron trap level)의 깊이를 나타내는 값으로 활성화 에너지가 클수록 포획된 전자가 포획준위에 오래 붙잡혀있다는 것을 의미하며[16], 포획준위의 활성화 에너지가 낮을 수록 섬광체의 잔광에 많은 영향을 미친다.

3.2.2 열형광강도의 선량의존성

Fig. 5는 $\text{Li}_6\text{Lu}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 섬광체 열형광 강도의 선량의존성을 측정하는 것이다. 약 20~550 mR의 실험 범위에서 선형성을 보였으며, 이는 $\text{Li}_6\text{Lu}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 섬광체를 사용하여 열형광선량계로 환경방사선 모니터링 및 방사선 작업종사자용 선량계로 충분히 사용가능하다.

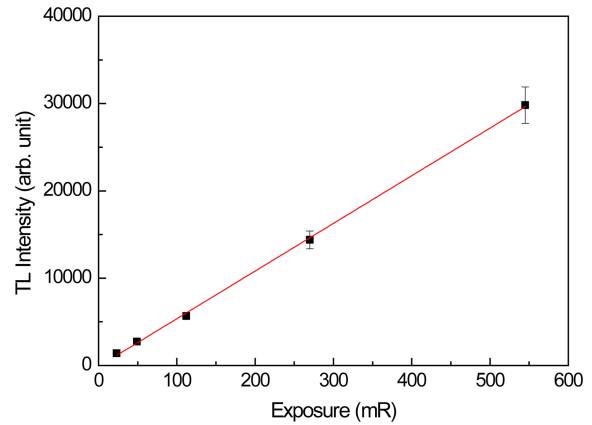


Fig. 5. Dose dependence of the $\text{Li}_6\text{Lu}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ scintillator.

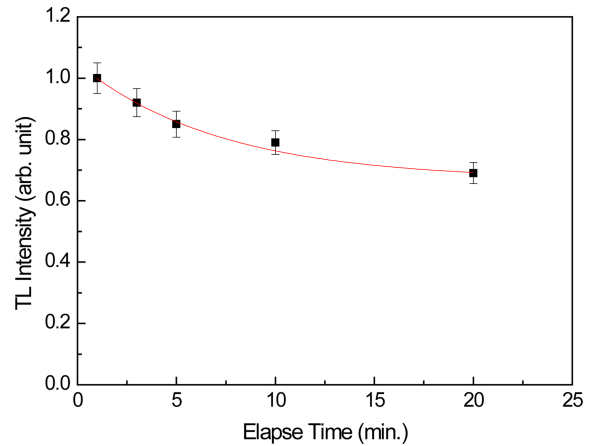


Fig. 6. TL fading characteristics of the $\text{Li}_6\text{Lu}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ scintillator.

Fig. 6은 $\text{Li}_6\text{Lu}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 섬광체에 100 kV X선을 약 200 mR 조사한 후 측정시간에 따라 열형광 강도의 감쇠특성을 평가한 것이다. 섬광체에 방사선이 입사하게 되면 가전자대의 전자가 입사된 방사선의 에너지에 의해 여기 되었다가 발광중심에서 정공과 재결합하면서 섬광을 발생시킨다. 이때 여기된 전자 중 일부가 불순물에 의한 포획준위에 포획되었다가 상온에서 시간이 경과함에 따라 정공과 재결합하면서 잔광이 발생한다. 열형광 감쇠(fading)은 시간에 따라 포획된 전자밀도에 관련되며, 섬광체의 활성화에너지가 약 1.05 eV로 비교적 낮기 때문에 상당한 시간 동안 감쇠가 나타남을 확인할 수 있다. 상온에서 열형광강도의 감쇠시간상수는 약 7.2분으로 $\text{Li}_6\text{Lu}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 섬광체 방사선센서로 사용시 비교적 오랜 시간 동안 잔광이 존재하므로 이에 대한 고려가 반드시 필요함을 확인하였다.

4. 결 론

중성자 검출용 신소재 $\text{Li}_6\text{Lu}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 섬광체를 육성하고 섬

광 및 열형광특성을 평가하였다. 개발된 $\text{Li}_6\text{Lu}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 섬광체는 구성 성분이 중성자 반응 단면적이 크고, 밀도 및 원자번호가 크기 때문에 중성자뿐만 아니라, X선이나 감마선 측정에도 유용하다. 섬광 파장 범위가 370~530 nm로 광전자증배관이나 실리콘 포토다이오드 등의 양자효율 특성과 잘 정합하며, 형광 감쇠 시간의 34 ns의 빠른 시간 특성을 보여 빠른 시간특성 평가에 응용 가능하다. 하지만 상당히 오랜 시간 동안 잔광 성분이 존재하므로 섬광체를 활용할 때 이에 대한 고려가 필요한 것으로 사려된다.

REFERENCES

- [1] H. Kraus, F.A. Danevich, S. Henry, V.V. Kobychyev, V.B. Mikhailik, V.M. Mokina, S.S. Nagorny, O.G. Polischuk, and V.I. Tretyak, "ZnWO₄ scintillators for cryogenic dark matter experiments", *Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. Sec. A*, Vol. 600, pp. 594-598, 2009.
- [2] S. H. Shin, K. W. Jang, D. H. Cho, W. J. Yoo, J. K. Seo, B. S. Lee, J. H. Moon, S. Kim, and B. G. Park, "Measurements of relative depth dose rates for a brachytherapy Ir-192 source using an organic scintillator fiber-optic radiation sensor", *J. Sensor Sci. & Tech.*, Vol. 17, No. 6, pp. 462-469, 2008.
- [3] T. Yanagida, "Study of rare-earth-doped scintillators", *Opt Mater*, Vol. 35, pp.1987-1992, 2013.
- [4] K. T. Han, W. J. Yoo, S. H. Shin, D. Y. Jeon, J. Y. Park, B. G. Park, and B. S. Lee "Development of fiber-optic radiation sensor using LYSO scintillator for gamma-ray spectroscopy", *J. Sensor Sci. & Tech.*, Vol. 21, No. 4, pp.287-292, 2012.
- [5] J. S. Neal, L. A. Boatner, M. Spurrier, P. Szupryczynski, and C.L. Melcher, "Cerium-doped mixed-alkali rare-earth double-phosphate scintillators for thermal neutron detection", *Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. Sec. A*, Vol. 579, pp.19-22, 2007.
- [6] R. Machrafi, N. Khan, and A. Miller, "Response functions of Cs₂LiYCl₆:Ce scintillator to neutron and gamma radiation", *Rad. Meas.*, Vol. 70, pp. 5-10, 2014.
- [7] A. K. Singh, M. Tyagi, S. G. Singh, D. G. Desai, S. Sen, B. K. Nayak, M. Urffer, C. L. Melcher, and S. C. Gadkari, "Cerium doped lithium gadolinium borate: A neutron scintillator", *Proc. of the DAE Symp. on Nucl. Phys.* Vol. 58, 2013.
- [8] Ogorodnikov, N. E. Poryvay, I. N. Sedunova, A. V. Tolmachev, and R. P. Yavetskiy., "Thermally stimulated recombination processes and luminescence in Li₆(Y, Gd, Eu)(BO₃)₃ crystals", *Phys Solid State*, Vol. 53, pp. 263-270, 2011.
- [9] M. Balcerzyk, Z. Gontarz, M. Moszynski, and M. Kapusta, "Future hosts for fast and high light output cerium-doped scintillator", *J. Lumin.*, Vol. 87-89, pp. 963-966, 2000.
- [10] J. Iwanowska, L. Swiderski, T. Szczesniak, P. Sibczynski, M. Moszynski, M. Grodzicka, *et. al.*, "Performance of cerium-doped Gd₃Al₂Ga₃O₁₂ (GAGG:Ce) scintillator in gamma-ray spectrometry", *Nucl. Instr. Meth. In Phys. Res. Sec. A*, Vol. 712, pp. 34-40, 2013.
- [11] Carel W.E van Eijk, "Development of inorganic scintillators", *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. Sec. A*, Vol. 392, pp. 285-290, 1997.
- [12] L. M. Bollinger and G. E. Thomas, "Measurement of the time dependence of scintillation intensity by a delayed-coincidence method", *Rev. Sci. Instr.*, Vol. 32, pp. 1044-1050, 1961.
- [13] R. Brun and F. Rademakers, *ROOT User Guide*, CERN, 2013.
- [14] H. Kunkely and A. Vogler, "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.
- [15] K. S. Chung, H. S. Choe, J. I. Lee, and J. L. Kim, "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.
- [16] R. Chen, "Glow curves with general order kinetics", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 116, pp. 1254-1257, 1969.