

LiPO₃:Ce³⁺ 유리 섬광체의 섬광특성

Scintillation Characteristics of LiPO₃:Ce³⁺ Glass scintillators

신상원, 황주호

경희대학교

경기도 용인시 기흥읍 서천 1리

요약

LiPO₃에 Cerium를 활성체로 0.5, 0.75, 1.0, 1.25 및 1.5wt% 첨가한 LiPO₃:Ce³⁺ 유리 섬광체를 제작하였다. 제작된 유리 섬광체는 투명도가 최적이 되는 가열 조건인 온도 950℃, 시간 90분을 적용하였고, Sugar 1wt%를 환원제로 첨가하였다. 제작된 LiPO₃:Ce³⁺의 격자구조는 monoclinic 구조였으며, 격자상수 a₀값은 16.490 Å, b₀값은 5.427 Å, c₀값은 13.120 Å 이었다. 분광타원분석(Spectroscopic ellipsometry, SE)을 통한 LiPO₃:Ce³⁺의 광 굴절률은 1.45 ~ 1.5로 나타났고, Bandgap 에너지는 2.342eV로 나타났다. 자외선 및 가시광선 분광 분석법(UV-VIS Spectrophotometry)을 통한 LiPO₃:Ce³⁺의 흡수 스펙트럼의 파장범위는 350~375nm이었으며, 흡수 단으로 여기시킨 발광스펙트럼의 파장범위는 400~450nm 및 750~900nm 였고, 중심파장은 각각 417nm 및 791nm로 나타났다. 활성체로 첨가한 Cerium의 농도가 0.75wt%일때 발광강도가 가장 좋았으며, Cerium 농도가 증가할수록 발광강도가 증가하다가 감소하는 경향을 보였다.

Abstract

LiPO₃:Ce³⁺ glass scintillators doped with 0.5, 0.75, 1.0, 1.25 and 1.5wt% cerium as an activator were fabricated. For the best transparency of the LiPO₃ glasses, optimum heating conditions were investigated. Optimum heating temperature and time is 950 °C and 90 min with 1wt% sugar add as reductant. The lattice structure of LiPO₃:Ce³⁺ glass scintillator was monoclinic, its lattice constants(a₀, b₀, c₀) being 16.490 Å, 5.427 Å and 13.120 Å. Photo-Refractive index of LiPO₃:Ce³⁺ measured by SE(Spectroscopic ellipsometry) was 1.45 ~ 1.5 and its bandgap energy was 2.342 eV. The absorption spectral range of LiPO₃:Ce³⁺ measured by UV-VIS Spectrophotometry was 350~375nm and the spectral ranges of photoluminescence(PL) were 400~450nm and 750~900nm, its maximum PL intensity appeared at 417nm and 791nm. LiPO₃:Ce³⁺ glass scintillator doped with 0.75wt% cerium showed the best PL intensity. The PL intensity increased until cerium content reaches 0.75wt% above which it decreased.

I. 서론

방사선이 조사되었을 때 빛을 발하는 물질을 섬광체(Scintillator)라 한다. 섬광체는 고체, 액체 및 기체 섬광체로 나눌 수 있다, 고체 섬광체는 유기 섬광체(organic scintillator)와 무기 섬광체(inorganic scintillator)로 나눈다. 섬광체에서 발생한 광자(photon)를 계수하여 방사선을 측정하는 검출기를 섬광검출기(scintillation detector)라 한다.

중성자의 검출에 이용되고 있는 하전입자 반응은 일반적으로 고속 중성자 검출에는 흡열반응이 또 열중성자 검출에는 발열반응이 이용되고 있다. 발열반응에 가장 많이 이용되고 있는 원소는 붕소(Boron,10B)와 리튬(Lithium,6Li), 그리고 헬륨(Helium,3He)이 있다. 이들 반응의 열중성자에 대한 반응 단면적은 다른 원소들에 비해 상당히 높아서 여러 가지 형태의 중성자 검출기로 이용되고 있다. 헬륨(He)의 경우 기체상으로 헬륨가스를 충전시킨 비례계수관의 형태로만 이용이 되고 있으며, 리튬(Lithium, Li)의 경우 박막형태나 무기 섬광체(결정, 유리 등)의 형태로서 다양한 방법으로 중성자 검출기에 적용되고 있다.[1] 열중성자 측정(Thermal neutron detection)에 이용된 섬광체는 리튬을 함유하고 있는 유리 또는 결정형태의 섬광체가 주류를 이루고 있으며, 1950년대부터 각 국의 연구기관과 대학 등에서 리튬을 함유한 유리 섬광체에 대한 연구가 이루어지기 시작하였다. 우수한 열중성자 검출기(thermal neutron detector)는 (1)중성자 검출 효율이 크고, (2)감마선 민감도가 낮으며, 자체적으로 낮은 백그라운드를 가지고, (3)짧은 pulse pair resolution(ppr)을 가지고, (4) 광출력이 크며, (5)방사선 조사 및 시간에 따라 특성이 변하지 않아야 한다.[2]

이러한 관점에서 무기 섬광체에 대한 관심이 고조되었다. 이론적으로 섬광체는 입사 이온 방사선을 빛으로 변환할 수 있는 가스, 액체 또는 고체 형태를 가진다. 방출된 빛은 광전증배관이나 광다이오드에 의해 검출 될 수 있다. 섬광 효율은 흡수된 중성자 대 방출된 광자의 수로 나타낸다. 검출 효율은 섬광효율과 섬광물질과 연결된 광 검출기(light detector)의 특성에 의존한다. 검출 효율은 높이기 위해서는 광전증배관이나 광다이오드와 같은 광 검출기의 양자효율(quantum efficiency)가 있는 파장범위에서 섬광 빛이 방출되어야 한다. 더구나 광전증배관이 적용되었을 경우 섬광물질은 광전증배관의 입사창과 직접 연결할 경우가 있다. 이때 광 굴절률이 일치해야 한다. 오늘날 열중성자 검출에 사용되는 섬광체는 LiF-ZnS:Ag GS20:Ce(Ce³⁺ doped aluminosilicate glass containing lithium oxide)이다. 이들의 특성은 중성자 검출가능성을 처음 나타내었던 Li:Eu와 비교하여 표 1에 정리하였다.

Table 1. Comparison of the characteristics of two most commonly used thermal neutron scintillation materials with those of Li:Eu

Characteristics	Li:Eu[3][4]	LiF-ZnS:Ag[3][4]	GS-20:Ce[3][4]
density(g/cm ³)	4.06	2.36	2.4
refractive index	1.96		
scint. efficiency(photons/neutron)	~51000	~160000	~7000
decay time(ns)	1200	200	19 & 58
λ_{em} max.(nm)	470	450	397

※ LiF-ZnS:Ag 는 Nucleat Enterprises Ltd의 NE422, NE426에서 보고된 값의 평균값

※ GS20:Ce 는 Nucleat Enterprises Ltd의 NE905, NE908, NE912에서 보고된 값의 평균값

섬광 효율면에서 LiF-ZnS:Ag가 가장 좋았으며, 가장 낮은 감마선 민감도와 감마선 Background를 가진다. 그러나 GS-20:Ce에 비해 ppr이 큰 것으로 나타났다. GS-20:Ce의 경우 낮은 열중성자 섬광효율을 나타내었으며, 자체의 감마선 박그라운드, 감마선 민감도가 높은 것으로 보고되고 있다. LiF:Eu 의 섬광효율은 중간이지만, 감쇠시간(decay time) 이 상당히 느리고, 흡습성이 강한 단점을 가지는 것으로 보고되고 있다.

이처럼 섬광체 물질들은 각각 일장일단이 있으므로 한 가지 섬광체 물질이 모든 응용분야에 이상적으로 적합하게 사용될 수 없다. 섬광체의 특성, 즉 밀도, 원자번호, 광출력, 감쇠시간(decay time), 출력과장, 역학적·화학적 안정성, 방사선 손상(radiation hardness), 광학적 성질 및 가격 중에서 섬광체를 응용하려는 분야에 따라 중요시해야 할 섬광체 특성이 다르므로, 응용분야에 적합한 섬광체의 개발이 필요하다. 지금은 몇몇 외국기업에서 리튬함유 무기 섬광체를 제작하여 판매하고 있으나 제작상의 어려움을 내포하고 있어서 특정장비나 기술을 가지고 있지 않으면 제작이 힘들고, 비싼 가격으로 판매되고 있는 단점을 가지고 있다. 기존의 제작방법이나 조건을 벗어나 상대적으로 간단한 방법과 새로운 물질을 이용하여 무기 섬광체를 제작하는 연구가 활발히 진행되고 있는데, terbium-lithium glass[5], ${}^6\text{Li}^{158}\text{Gd}({}^{11}\text{B}_3\text{O}_3)$ [6], $\text{LiPO}_3(\text{Bi})$ glass[7] 등 다양한 기본물질(base material)에 대한 시도가 있었다. 또한 $\text{Li}_3\text{YF}_4:\text{Ce}^{3+}$ [8], $\text{LiBaF}_3:\text{Ce}^{3+}$ [9] 등과 같이 ${}^6\text{Li}$ -based materials에 대한 활성체연구를 위해 란타게열원소의 환원형태인 Ce^{3+} 를 첨가한 특성연구도 진행되었다.

본 연구에서는 우크라이나의 Institute for Single Crystals 연구원과의 이전 공동연구결과[10]를 바탕으로 발광 메커니즘 분석 및 성능향상을 위한 실험으로 LiPO_3 에 활성체인 Cerium의 농도를 변화시켜 $\text{LiPO}_3:\text{Ce}^{3+}$ 유리 섬광체를 제작하고, 실제 중성자 검출실험을 위한 기초연구 일환으로 제작된 유리 섬광체의 흡수곡선, 광 굴절률, bandgap 에너지측정 및 발광스펙트럼을 측정하였다.

II. 본 론

1. $\text{LiPO}_3:\text{Ce}^{3+}$ 유리 섬광체 제작

본 연구에서는 99.999%의 LiPO_3 (Aldrich)분말을 사용하였고, 활성체는 순도 99.999%의 CeCl_3 (Aldrich)를 0.5, 0.75, 1.0, 1.25 및 1.5wt% 첨가하였다. 유리 섬광체 제작과정은 CsI과 같은 단결정 육성에 비해 상대적으로 간편하다. 분말형태의 Base-material(LiPO_3), Activator(CeCl_3) 및 환원제인 설탕을 정량하고, 고온에 저항성이 좋고, 시약과 반응하지 않는 탄소도가니(glassy carbon crucible)에 균일혼합한 뒤, 전기로에 넣어 가열시킨다. 이때 최적의 가열조건은 이전 연구에서 투명도가 최적으로 나타난 950°C , 시간 90분을 적용하였다.

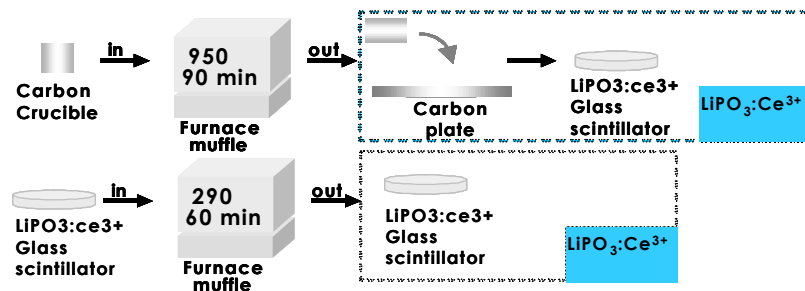


Fig 1. Fabrication process of LiPO_3 glass scintillator

가열시간이 60분을 경과하면, 추가적인 혼합작업을 10분 간격으로 3회 진행한다. 가열시간 90분이 경과되면 분말형태의 시약은 액화되고, 액화된 시약을 탄소판(Carbon plate)에 부어 냉각시키면 유리형태가 된다. 290℃에서 1 시간 가열한 뒤 냉각시켜 물리적인 강도를 높여주는 작업을 수행한다. 이 열처리 작업은 크기가 큰 유리 섬광체를 제작할 경우에 적용되며 냉각 중에 결함(crack)이 발생하는 것을 막아주는 역할을 한다.

모든 샘플의 base material은 10 g의 LiPO_3 이며, 가열동안 대기 중의 산소와 반응하여 산화되는 현상을 막기 위하여 sugar 1wt%를 첨가하였다. 일반적으로 환원 분위기를 형성하기 위해 Ar 가스와 sugar를 사용하는데, 이전 연구에서 Cerium을 활성체로 첨가한 LiPO_3 유리섬광체에 Ar 분위기와 sugar를 환원제로 적용했을 경우 발광강도가 오히려 떨어지는 경향을 보였기 때문에 sugar만을 환원제로 첨가하여 제작하였다. 제작된 유리섬광체는 활성체의 농도에 관계없이 무색투명하였다. 제작된 유리섬광체 시편은 지름 25mm, 길이 5mm의 원통형으로 제작하였고, 이런 형태로 제작하기 위하여 두랄루민으로 제작된 링을 사용하였다. 두랄루민은 고온에서 잘 견디며, 중성자에 대해 비교적 투명하기 때문에 유리 섬광체 제작에 이용되었다.

2. 시편제작 및 측정

흡수곡선, 광 굴절률 및 bandgap 에너지 측정을 위한 시편 표면작업은 100~1200 mesh abrasive cloth를 이용하여 섬광체 표면을 연마한 후, polishing cloth 위에서 6 micron Polishing compounds를 사용하여 연마하였다.

제작된 섬광체의 흡수곡선은 분광광도계(HITACH U3000)로 측정하였고, 광 투과율과 bandgap 에너지 측정은 분광타원분석(Spectroscopic ellipsometry, V-VASE)을 통하여 측정하였다. Spectral range는 193~1700nm 이고, automated angle은 20°~90° 이다.

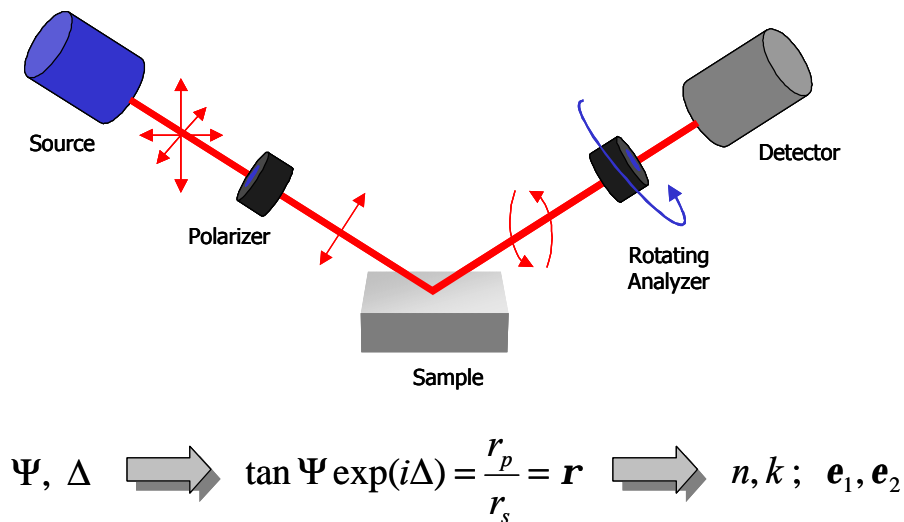


Fig. 2 Process of Spectroscopic ellipsometry measurement

유리섬광체의 광발광 측정은 325 nm의 He-Cd 레이저광을 이용하여 상온에서 측정하였다. 발광된 빛은 렌즈를 이용하여 집광되었으며, 1m의 monochromator와 GaAs 광전자증배관을 사용하여 그 스펙트럼을 분석하였다. 측정신호의 잡음을 줄이기 위해서 표준방법인 'Lock-in 측정법'을 사용하였으며, Chopper의 주파수 속도는 300ms이고, 레이저빔의 직경은 약 0.3 mm, 빛의 세기는 약 20 mW이었다.

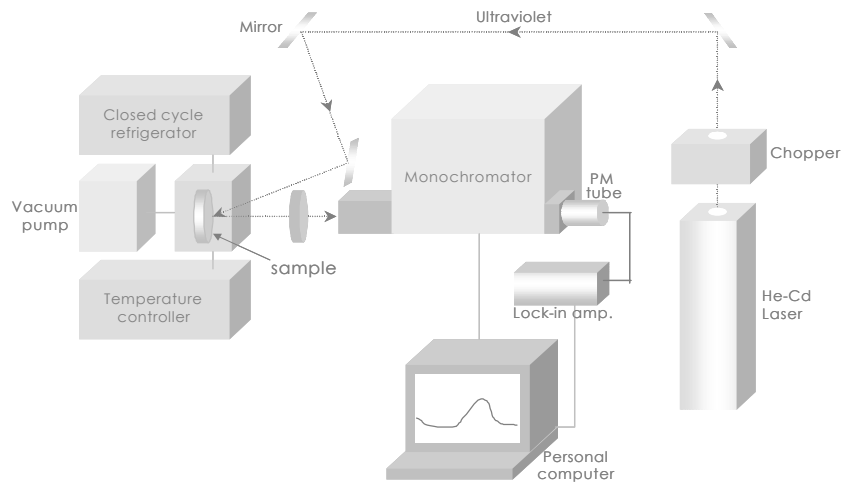


Fig. 2 Equipment of photoluminescence measurement

III. 실험결과 및 고찰

1. XRD 분석

LiPO₃에 활성체로 Ce³⁺를 첨가하여 제작한 유리섬광체의 격자상수와 구조를 확인하기 위하여 XRD(X-ray diffraction)법으로 결정분말의 X선 회절상을 측정하였다. X선원은 Nickel 필터를 통과시켜 얻은 CuK_{α1} 과 CuK_{α2} 이였고, CuK_{α2}를 제거한 CuK_{α1}의 파장은 1.54056 Å이며, 이때 필라멘트의 전류는 300mA, 가속전압은 40KeV 이었다. 주사속도는 15 deg/min로 하였으며, 2 θ 각은 10°에서 90°까지 하였다. Ce³⁺를 0.1wt% 첨가하여 제작한 LiPO₃ 유리섬광체 분말에 대한 회절무늬는 그림 3과 같이 (010), (202), (212) 및 (-312) 등에서 피크가 나타났다. 이 Miller 지수(hkl)값들은 JCPDS Card를 통해 조사해본 결과 제작된 LiPO₃:Ce³⁺ 유리섬광체의 격자구조는 Monoclinic 형태를 가지는 것으로 확인되었다. 그리고 XRD 분석을 통해 계산된 격자상수 a₀ 값은 16.490 Å, b₀ 값은 5.427 Å, c₀ 값은 13.120 Å 이었다.

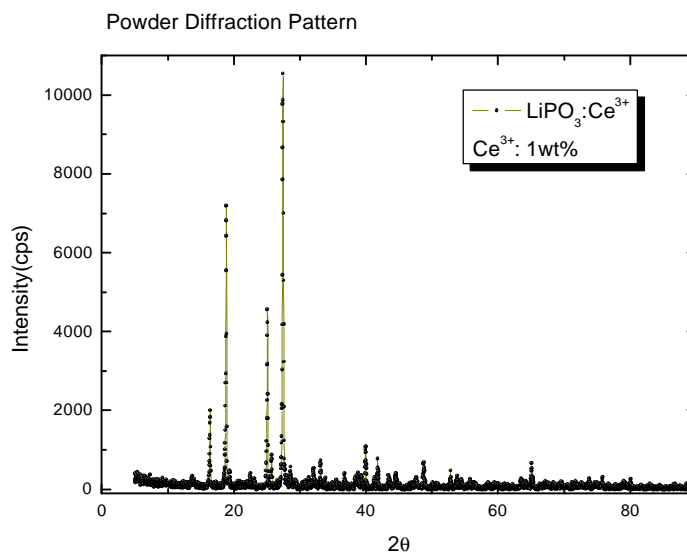


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of LiPO₃:Ce³⁺

2. 광 투과율 및 Bandgap 에너지

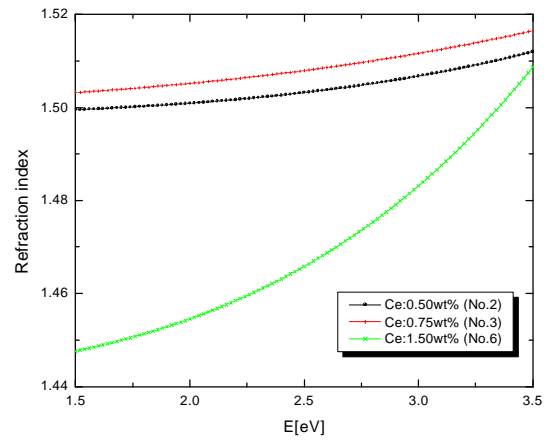


Fig. 4 Photo-Refractive index of $\text{LiPO}_3:\text{Ce}^{3+}$

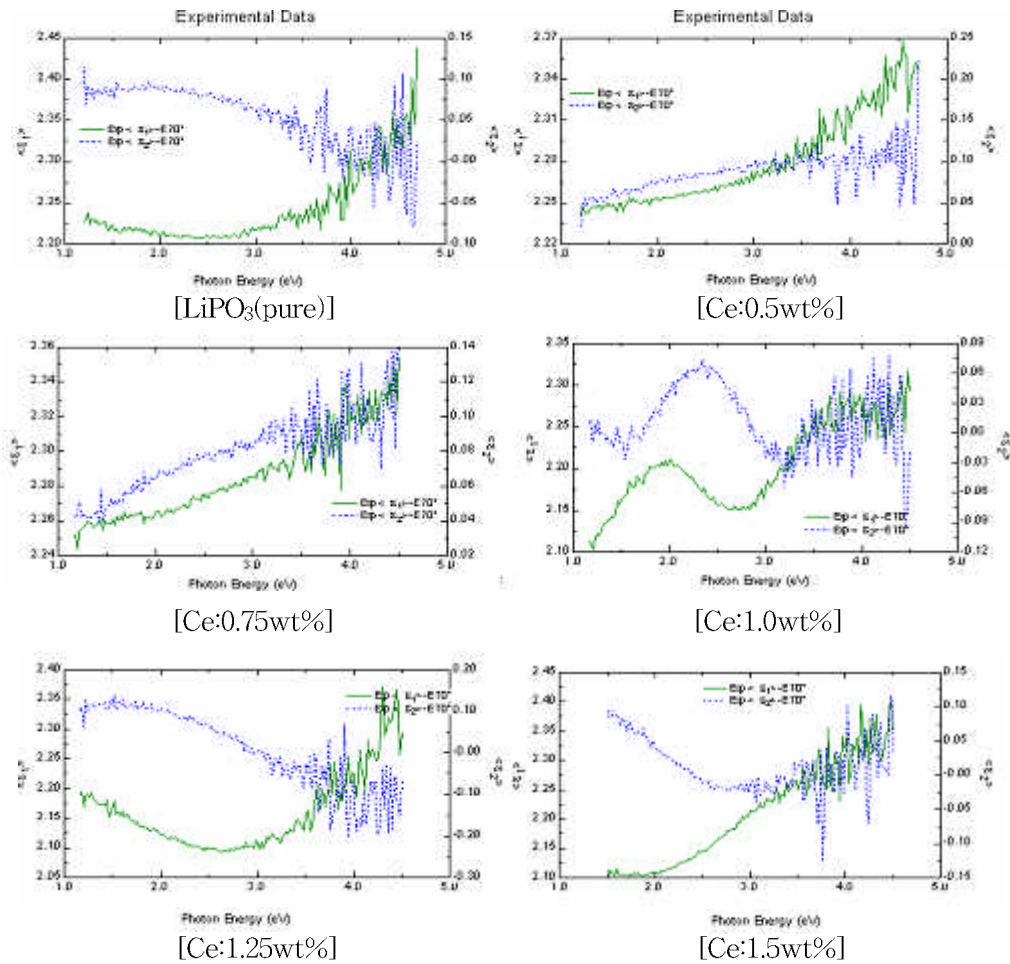


Fig. 5 Bandgap energy spectral of $\text{LiPO}_3:\text{Ce}^{3+}$

그림 4, 5는 Spectroscopic ellipsometry(SE)를 통한 $\text{LiPO}_3:\text{Ce}^{3+}$ 의 광 굴절률과 Bandgap 에너지

를 나타내고 있으며, SE는 박막의 두께, 굴절률 및 반도체의 bandgap 에너지측정에 응용되고 있다. 섬광체의 이상적인 조건에서 섬광물질은 전환된 빛(scintillation light)에 대해 투명해야 하고, 굴절지수(Refractive index)가 약 1.5에 근사한 값이어야 한다.[11] 본 연구에서 제작된 $\text{LiPO}_3:\text{Ce}^{3+}$ 의 광 굴절률은 1.45 ~ 1.5로 나타났다.

섬광체의 발광현상은 섬광체 내의 전자가 여기 되었다가 원상태로 되돌아오는데 따르는 광자의 방출로 일어나는 현상이다. 이 전자의 천이과정은 밴드 모델을 써서 설명될 수 있다. 이때 band gap 에너지는 이러한 섬광 메커니즘 해석에 있어 중요한 정보가 된다. [12]

SE 측정 결과 Ce 1.0wt%를 첨가한 시료에서만 피크를 형성하였고, 약 2.342 eV 값을 가지는 것으로 측정되었다. SE는 반도체분석에 주로 이용되는데, Photon energy 측정 범위는 1~5eV이며, Si(Li)의 bandgap 에너지는 약 3.6eV 이다. Ce 1.0wt%를 첨가한 시료에서만 피크를 형성한 것은 활성체의 농도가 증가할수록 LiPO_3 의 bandgap 에너지가 저에너지영역으로 이동하는 함에 따라 측정이 되지 않은 것으로 생각된다.

3. 흡수곡선

그림 6는 Ce의 농도를 0.5, 0.75, 1.0, 1.25 및 1.5wt% 첨가한 LiPO_3 의 흡수곡선이다. 200~800nm 사이에서 광 흡수 스펙트럼의 파장범위는 350~375nm 이었으며, Ce의 농도가 증가할수록 광 흡수가 증가하는 경향을 보였다.

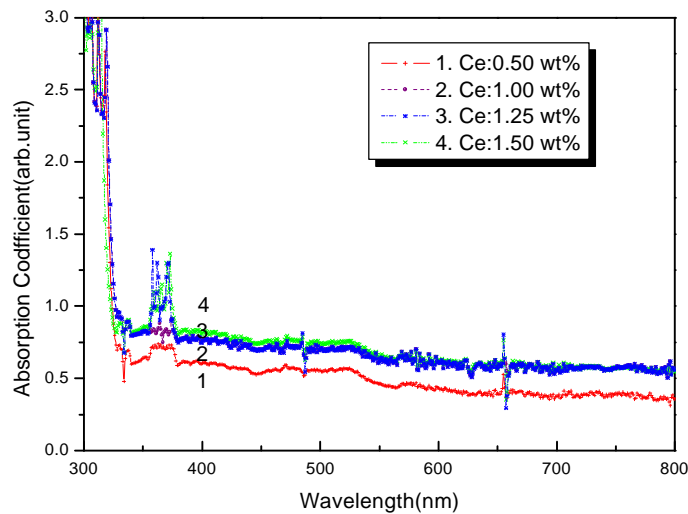


Fig. 6 Absorption spectra of $\text{LiPO}_3:\text{Ce}^{3+}$ doped with various concentrations.

4. PL 특성

그림 7은 활성체인 Ce^{3+} 의 농도를 변화시켜 제작한 LiPO_3 유리섬광체의 발광스펙트럼이다. 그래프 상의 x축은 380 ~ 900 nm 사이의 파장(wavelength)을 나타내고, y축은 광 발광강도(PL intensity)를 나타낸다. 광 발광강도는 임의의 단위를 이용하여 상대적인 강도 크기를 비교할 수 있도록 표시하였다. 그림 6에서 $\text{LiPO}_3:\text{Ce}^{3+}$ 의 흡수 파장 영역에 해당하는 325 nm의 He-Cd 레이저광을 이용하여 여기시켰을 때, $\text{LiPO}_3:\text{Ce}^{3+}$ 발광스펙트럼의 파장범위는 그림 7에서 보는바와 같이 400~450nm, 750~900nm 였고,

중심파장은 각각 417nm 및 791nm로 나타났다. 발광강도가 가장 좋게 나타난 Ce의 농도는 0.75wt%로 나타났으며, Cerium 농도가 증가할수록 발광강도가 증가하다가 감소하는 경향을 보였다.

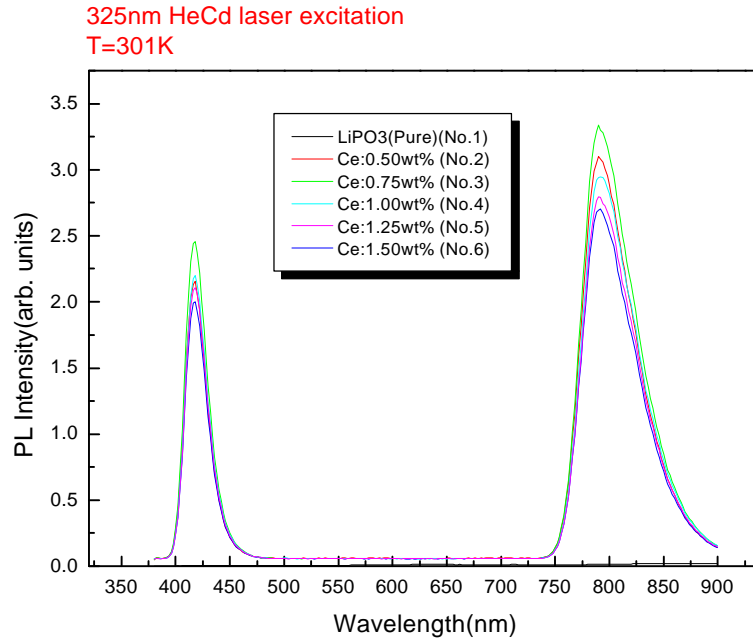


Fig. 7 Photoluminescence spectra of $\text{LiPO}_3:\text{Ce}^{3+}$ doped with various concentrations at room temperature

III. 결론 및 향후계획

본 연구는 이전연구에서 활성체 적용성이 우수하고, 중성자 검출실험결과 성능이 가장 좋은 것으로 나타난 $\text{LiPO}_3:\text{Ce}^{3+}$ 유리섬광체의 활성체인 Cerium의 농도를 변화시킨 $\text{LiPO}_3:\text{Ce}^{3+}$ 유리섬광체를 제작하여 성능향상 및 발광 메커니즘해석을 위한 물성분석과 발광특성분석을 수행하였다. 제작된 $\text{LiPO}_3:\text{Ce}^{3+}$ 의 격자구조는 monoclinic 구조였으며, 격자상수 a_0 는 4.568 Å, b_0 값은 5.427 Å, c_0 값은 13.120 Å 이었다. Spectroscopic ellipsometry(SE) 분석을 통한 $\text{LiPO}_3:\text{Ce}^{3+}$ 의 광 굴절률은 1.45 ~ 1.5로 나타났고, Bandgap 에너지는 2.342 eV로 나타났다. 자외선 및 가시광선 분광 분석법(UV-VIS Spectrophotometry)을 통한 $\text{LiPO}_3:\text{Ce}^{3+}$ 의 흡수 스펙트럼의 파장범위는 350~375nm였으며, 흡수단으로 여기시킨 발광스펙트럼의 파장범위는 400~450nm, 750~900nm 였고, 중심파장은 각각 417nm 및 791nm로 나타났다. 활성체로 첨가한 Cerium의 농도가 0.75wt%일때 발광강도가 가장 좋았으며, Cerium 농도가 증가할수록 발광강도가 증가하다가 감소하는 경향을 보였다.

본 연구를 바탕으로 섬광검출기 제작 및 중성자 검출 실험을 통해서 활성체 농도변화에 따른 $\text{LiPO}_3:\text{Ce}^{3+}$ 의 에너지 분해능, 형광감쇠시간, 시간분해능, 인광 특성분석 및 상용화 되고 있는 GS-Type 과의 성능 비교 분석 연구를 수행하고, 고 에너지 물리연구용 섬광체에서는 때때로 Radiation Hardness가 중요하기 때문에 조사선량 변화에 따른 LiPO_3 유리 섬광체의 방사선 손상과 회복특성 측정 연구를 수행할 계획이다.

감사의 글

본 연구는 방사선안전기술연구센터의 지원에 의해서 수행한 연구결과의 일부입니다.

참고 문헌

- [1] Glenn F. Knoll, Third edition, "Radiation detection and Measurement," JOHN WILEY & SONS, 2000.
- [2] N.J.Rhodes, M.W.Johnson, Proc, Int, Conf. Inorganic Scintillators and their Applications, Delft, Netherlands, 1995, Eds.P.Dorenbos and C.W.E. van Eijk, Delft University Press, Delft, 1996, p.73
- [3] W.R. Leo, Techniques for nuclear and particle physics experiments, Eds. Springer Verlag, 1987
- [4] R.K. Crawford, Spie 1737, 1992, p 201
- [5] G. Zanella, R. Zannoni, R. Dall'Igna, P. Polato, M. Bettinelli, Nucl. Instr. and Meth. Vol.359, pp.547-550(1995).
- [6] J.B. Czirr, G.M. MacGillivray, R.R. MacGillivray, P.J. Seddon, Nucl. Instr. and Meth. Vol.424, pp.15-19(1999).
- [7] V.A. Tarasov, N.I. Shevtsov, I.I. Mirenskaya, A.B. Blank, Nucl. Instr. and Meth. Vol.438, pp.577-580(1999).
- [8] D.J. Ehrlich, P.E. Moulton, R.M. Osgood Jr., Opt. Lett.4(6), 1979, p. 184
- [9] L. Prado, N.D. Vieira Jr., S.L.Morato, Rad. effects and defects in sol.135, 1995, p.15
- [10] S.W. SHIN, S.J.JUNG, J.H.WHANG,, Fabrication and Scintillation Characteristics of LiPO_3 glass scintillators with the lanthanides activators, the korean sensors society, 2003
- [11] S.V. Godbole, J.S. Nagpal, A.G. Page, Radiation Measurements Vol.32, pp.343-348(2000).
- [12] Cecile Combes, Scintillation properties of ^6Li -based materials for thermal neutron detection, 1999, p. 5