

2002 추계 학술발표회 논문집

한국 원자력학회

란타게열 활성체를 첨가한 LiBO₂ 섬광체의 제작 및 발광특성 연구

Study on the fabrication and photoluminescence characteristics of LiBO₂ glass scintillators with the lanthanides activators

신상원, 황주호, 최석호

경희대학교

경기도 용인시 기흥읍 서천 1

S.Yu. Sumarokov

Institute for Single Crystals

60 Lenin avenue, Kharkov, 61001, Ukraine

요약

LiBO₂에 란타게열의 원소들을 활성체로 첨가하여 'LiBO₂:Lanthanides' 유리 섬광체를 제작하였다. 제작된 유리 섬광체의 최적의 가열 조건을 도출하였고, 광발광(photoluminescence, PL) 특성을 분석하였다. 유리 섬광체의 투명도가 최적의 되는 가열 조건은 온도가 1000℃, 시간이 40 min으로 나타났고, PL 측정 결과 란타게열의 원소 중 Pr, Nd, Gd, Ho, Er, Tm, Yb, Lu은 활성체로서의 적용이 불가능한 것으로 나타났다. Eu(III)는 810 nm에서 피크파장을 나타냈고, Ce(III)는 760 nm에서, Tb(III)는 535 nm에서 피크를 형성하였다. 섬광체 제작에 환원제로서 설탕과 Ar 환원 분위기를 적용할 경우에 발광강도가 향상되었는데, 활성체의 종류에 따라 최적의 환원조건은 각각 다르게 나타남을 알 수 있었다. Tb(III)과 Ce(III)은 Ar 환원 분위기 및 환원제로 설탕을 첨가했을 경우에서, Eu(III)은 환원조건을 적용하지 않을 경우에 가장 좋은 발광강도를 나타냈다.

Abstract

LiBO₂ glass scintillators were fabricated, and lanthanides(except Pm) oxides or chlorides were used as an activator. For the fabrication of LiBO₂ glasses, optimum heating conditions were obtained, and the photoluminescence of the glasses was measured by the monochromator. For the best transparency of the glass samples, optimum heating temperature and time are 1000 °C and 40 min, respectively. The result of photoluminescence analysis shows that Pr, Nd, Gd, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu are not good as activator. Because emission spectrum of samples with them was equal to that of sample without activator. In the case of samples with Europium, the peak of emission spectrum of Eu(III) is 810 nm. And Samples with Ce(III) are 760 nm, and Tb(III) are about 535 nm. Samples with Ce(III) and Tb(III) have the best PL intensity with added sugar in Ar reduction atmosphere, and sample with Eu(III)

has the best intensity without a reducing process.

I. 서론

저속 중성자의 측정에 이용되는 섬광체는 리튬을 함유하고 있는 유리 또는 결정형태의 섬광체가 주류를 이루고 있다. 저속중성자 검출은 ${}^6\text{Li}(n,\alpha)\text{T}$ 와 ${}^{10}\text{B}(n,\alpha){}^7\text{Li}$ 의 발열반응이 널리 이용되고 있다.[1] $\text{LiI}(\text{Eu})$ [2], $\text{LiF}(\text{W})$ [3], LiH [4] 등이 저속중성자 검출용 섬광체로 제안되고 있지만, 제작상의 어려움과 높은 제작 비용, 흡습성, 긴 감쇄 시간, 낮은 광출력을 가지는 단점을 보유하고 있다. 따라서, 기존의 제작방법이나 조건을 벗어나 상대적으로 간단한 방법과 새로운 물질을 이용하여 무기 섬광체를 제작하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 1999년 A.B Blank는 신 섬광물질인 LiPO_3 에 Bi^{3+} 를 활성체로 첨가하여 저속 중성자 검출에 적용가능한 유리 섬광체를 개발하였다[5]. 2001년 본 연구실에서 다가의 란타네원소 산화물을 활성체로 첨가한 리튬 인산염 유리 섬광체 제작 및 발광특성연구를 국내 최초로 시도하였으며, 중성자 검출 가능성을 확인할 수 있었다.

본 연구에서는 주물질로 두 개(${}^6\text{Li}$ 와 ${}^{10}\text{B}$)의 광 변환체를 가지는 리튬붕산염(Lithium metaborate)에 다가의 란타네원소 산화물을 활성체로 첨가한 유리섬광체에 대한 연구를 수행하였다. 이를 위해 제작의 최적조건을 도출하여 리튬 붕산염 유리 섬광체를 제작하였고, 중성자 검출에의 적용 가능성을 평가하기 위한 기초단계로서 monochromator를 이용하여 제작된 섬광체 시료의 광발광 특성에 대한 분석을 진행하였다.

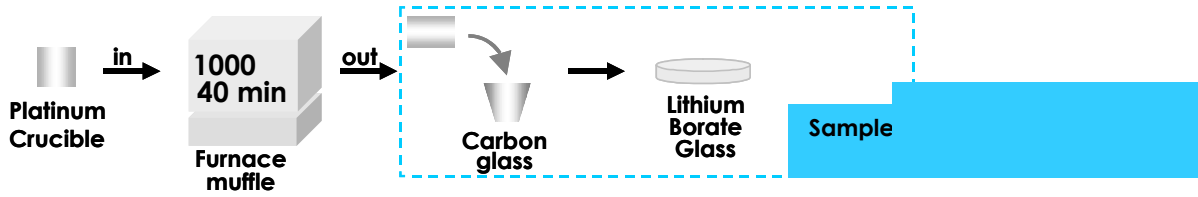
II. 본론

1. 리튬 붕산염(LiBO_2) 유리 섬광체 제작

Li_2BO_2 분말형태의 시약은 수분이 함유되어 있기 때문에 500°C 에서 30분간 가열한 뒤 냉각시켜 분쇄기를 사용하여 수분이 제거된 LiBO_2 분말형태의 시약을 얻는다. LiBO_2 유리형성 영역이 매우 좁기 때문에 H_3BO_3 을 첨가해야 한다[6]. 앞서 언급했듯이 간편한 제작방법을 얻기 위해서 액화온도와 담금질 온도에 따른 최적 조건 도출 실험을 수행하였다. 또한 첨가제인 H_3BO_3 와 LiBO_2 의 최적 혼합비를 도출한 결과 7:3의 비율로 1000°C 온도에 40분간 가열하여 얻은 유리 섬광체의 투명도가 가장 좋은 것으로 나타났다. 최적 조건을 이후 제작된 모든 시료에 적용하였다.

분말형태의 시약을 정량하여 고온에 대한 저항성이 좋고 시약과 반응을 하지 않는 백금도가니나 탄소도가니에 넣고, 1000°C 온도를 유지하는 전기로에 넣어 가열시킨다. 이 때 분말형태의 시약은 액화되고, 액화된 시약이 냉각되면 유리형태가 된다. 일정시간 동안 가열된 액화시약은 상온에서 냉각시키고, 다시 약 300°C 에서 2 ~ 4 시간 가열한 뒤 냉각시켜 물리적인 강도를 높여주는 작업을 한다. 이 열처리 작업은 크기가 큰 유리 섬광체를 제작할 경우에 적용되어 냉각 중에 결함이 발생하는 것을 막아주는 역할을 하게 된다.

LiBO_2 유리 섬광체 시료 제작과정을 그림 1.에 나타내었다. 란타네원소(rare-earth elements)를 활성체로 한 유리 섬광체를 제작하는 과정으로서, 주 물질과 첨가된 활성체에 대한 성분조건은 표 1.에 정리하였다.



[그림 1. LiBO₂ 유리섬광체 제작과정]

모든 섬광체 시료의 주 물질은 LiBO₂이며, 제작에 소요된 시약의 총량은 15 g이다. 활성체로 첨가된 란탄계열 산화물은 모두 1wt%이다. 활성체 중에 Eu, Ce, Tb는 가열동안 대기 중의 산소와 반응하여 산화되는 현상을 막기 위하여 Ar 환원 분위기를 형성하고, 설탕을 시약에 첨가하였다. 여기서 Ar 분위기와 설탕은 환원제 역할을 하게 되는데, 활성체가 산화되는 현상을 막아주고, 발광 특성을 향상시키는 역할을 한다. Ar 환원 분위기를 형성하여 유리 섬광체를 제작할 경우, 전기로 가열시키기 전에 시약이 들어있는 탄소도가니를 넣고, 약 2 시간 동안 전기로 내에 Ar을 주입하여 대기상태가 충분히 Ar 대기가 되도록 한 후 약 1 시간 동안 온도를 1000°C로 상승시킨 뒤 이 온도에서 1 시간을 가열하여 섬광체를 제작하였다. 제작된 대부분의 시료는 무색의 투명한 유리 형태로 나타났으나, 일부에서는 활성체의 시약 색에 따라 약간의 색깔을 띄기도 하였다. 란탄계열원소들은 활성체 이외에도 유리제품의 착색제로 사용된다.

표 1. Fabrication conditions of glass samples

Sample Number	Activator	Remarks	Sample Number	activator	Remarks
No.1	blank	-	No. 15	Lu ₂ O ₃	-
No. 2	Bi ₂ O ₃	0.5 wt %, red	No. 16	Yb ₂ O ₃	-
No. 3	Bi ₂ O ₃	1.0 wt %, more red than no 2	No. 17	Tm ₂ O ₃	-
No. 4	Bi ₂ O ₃	2.0 wt %, red more red than no2,3	No. 18	Er ₂ O ₃	-
No. 5	Bi ₂ O ₃	0.5 wt %, NaNO ₃	No. 19	Ho ₂ O ₃	Slight yellow
No. 6	Bi ₂ O ₃	1.0 wt %, NaNO ₃	No. 20	Dy ₂ O ₃	-
No. 7	Bi ₂ O ₃	2.0 wt %, NaNO ₃	No. 21	Tb ₂ O ₃	-
No. 8	Bi ₂ O ₃	3.0 wt %, NaNO ₃ , black	No. 22	CeCl ₃	Sugar, slight yellow
No. 9	CeO ₂	Yellow	No. 23	EuCl ₂	Sugar, slight yellow
No. 10	Pr ₂ O ₃	Green	No. 24	Tb ₄ O ₇ (,)	-
No. 11	Nd ₂ O ₃	Blue	No. 25	CeCl ₃	Sugar, Ar gas, yellow
No. 12	Sm ₂ O ₃	-	No. 26	EuCl ₂	Sugar, Ar gas, yellow
No. 13	Eu ₂ O ₃	-	No. 27	Tb ₄ O ₇ (,)	Sugar, Ar gas
No. 14	Gd ₂ O ₃	-	-	-	-

* Base material : LBPO₂, fraction of activated elements : 1%

** Conditions : 1000°C, 40 min

*** Total amount of reagents : 15 g

표 1.과 같이 각기 다른 제작조건 하에서 제작된 유리 섬광체 시료의 발광 특성을 분석하기 위해 manochromator를 이용하여 발광파장을 측정하였다.

2. LiBO₂ 유리 섬광체 시료의 발광스펙트럼 측정

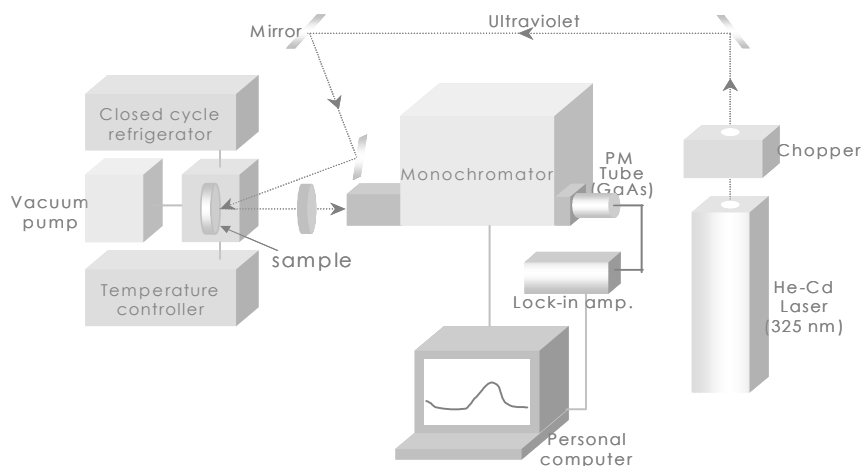
발광 물질, 즉 형광체(phosphor)와 섬광체(scintillator)라고 하는 것은 외부에너지를 흡수하여 가시광을 방출하는 물질을 통틀어 말하며, 가시광을 방출하는 현상을 발광(luminescence)이라고 한다. 이때 형광체에 흡수되는 외부에너지의 형태에 따라 광발광(photoluminescence), 전계 발광(electroluminescence), 음극선 발광(cathodoluminescence) 등으로 구분한다. 광발광은 광자, 빛(특히 가시광선)을 이용하여 에너지를 방출하게 되고, 전계 발광은 전기장을 걸어줌으로써 빛에너지를 방출하며, 음극선 발광은 음극선, 전자를 이용하여 에너지를 방출한다.

광발광(Photoluminescence)은 수 십 볼트 혹은 더 작은(즉 자외선 복사) 광자의 흡수에 의해 빛이 생성되는 것을 의미한다. 응용 면에서 중요한 전계 발광, 음극선 발광, X선 발광, 발광중심의 성질과 발광과정 등의 기초로서, 또 물질의 에너지대 구조나 불순물의 전자 상태를 알기 위해 연구되어지고 있다. 여기과정은 물질의 고유 광흡수에 의한 전자와 정공의 생성, 포함된 불순물(혹은 활성체)에 기인한 불순물흡수에 의한 여러 전이차이이다. 발광과정은 역전이 혹은 완화과정을 거치거나 중간상태를 통한 천이이다. 따라서, 발광스펙트럼은 여기스펙트럼보다 장파장 측에서 관측된다. 방사발광은 고에너지 입자들 혹은 복사를 가진 인광 물질의 충격에 의해 빛(가시광)을 발생하는 현상으로 입사되는 에너지는 여러 가지 방사선이 가지는 에너지이다[7].

이러한 발광현상은 섬광체가 가지는 주요 특성 중의 하나로서 특정 섬광체의 고유의 발광스펙트럼을 측정함으로써 섬광검출기에 적용할 경우, 섬광체의 발광스펙트럼에 적합한 광전증배관(PMT) 또는 광다이오드(Photo-diode)를 이용하여야 한다[8].

많은 형광체(phosphor)와 섬광체(scintillator)에는 활성체를 첨가하여 발광 특성을 향상시켜 주게 되는데, 이러한 활성체로 많이 이용되고 있는 물질이 바로 란타넘 계열의 원소이다. 그 중에서도 특히 Eu[9][10], Ce[11], Tb[9][10][11]이 가장 많이 이용되고 있고, 이들 활성체를 첨가한 물질의 발광특성에 대한 연구가 상당히 진행되어 왔다.

그림. 2는 섬광체 시료의 광발광특성을 측정하는 'PL 측정장치'를 보여주고 있다. PL은 325nm He-Cd 레이저광을 이용하여 상온에서 측정하였다. 발광된 빛은 렌즈를 이용하여 집광되었으며, 1 m monochromator와 GaAs photomultiplier를 사용하여 그 스펙트럼을 분석하였다. 측정신호의 잡음을 줄이기 위해서 표준방법인 'Lock-in 측정법'을 사용하였으며, 레이저빔의 직경은 약 0.3 mm, 빛의 세기는 약 20 mW이었다.



[그림. 2 Equipment of photoluminescence measurement]

PL을 측정하여 그 크기를 비교할 때 'Voltage'로 표시되는 sensitivity가 있는데, 이 값이 작을수록 PL의 크기가 작다는 것을 의미한다.

III. 실험결과 및 고찰

1. 유리 섬광체 시료의 광발광 특성

섬광체의 활성체로서 높은 이용율과 가능성을 내포하고 있는 란타게열 원소들을 첨가하여 광발광 특성을 조사하였다. PL측정은 상온(T=293, 300K)에서 이루어 졌고, 입사선은 He-Cd laser에서 발생하는 325 nm의 파장을 갖는 레이저였다. 이 측정에서 나타난 파장은 대부분의 경우 파장분포가 넓게 형성되었으나 Sm, Tb, Dy의 경우에는 날카로운 피크를 형성하였다.

2.1. '+3' 가의 란타게열 원소가 첨가된 섬광체 샘플의 PL 특성

그림 3과 4에서는 Eu, Ce, Tb를 제외한 란타게열 원소를 활성체로 첨가한 LiBO₂ 유리 섬광체 샘플의 발광파장을 그래프로 나타냈다. 그래프 상의 x축은 380 ~ 900 nm 사이의 파장을 나타내고, y축은 발광강도(PL intensity)를 나타낸다. 발광강도는 임의의 단위를 이용하여 상대적인 강도 크기를 비교할 수 있도록 표시하였다.

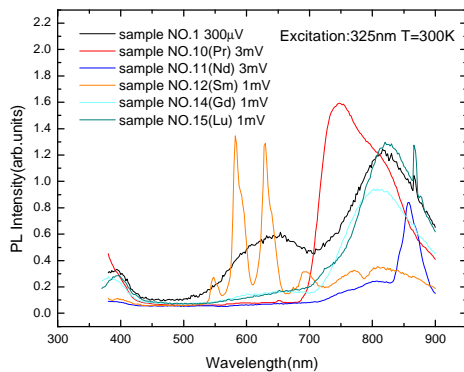


그림. 3 Photoluminescence of Blank, Pr, Nd, Sm, Gd, and Lu

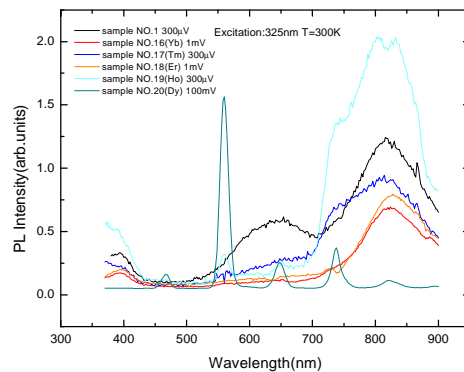


그림. 4 Photoluminescence of Blank, Ho, Er, Tm, Yb, Dy

Sm을 첨가한 NO.12의 경우, 560 ~ 650 nm 사이의 구간에서 두 개의 작은 피크가 형성되었다. Dy를 활성체로 첨가한 NO.20의 경우, 565 nm에서 날카로운 피크가 나타나는 특징을 보였다. 또한 가시광 중에 'green 영역'에 해당된다. 활성체가 첨가되지 않은 섬광체 샘플 NO.1과 (III)가의 전하를 띄는 Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy가 활성체로 첨가된 샘플의 발광스펙트럼을 보면, Sm과 Dy이 첨가된 시료를 제외한 나머지 시료는 활성체가 첨가되지 않은 샘플의 발광스펙트럼과 동일한 형태를 가졌다. 이들은 모두 830 nm에서 파장피크를 나타내는데, 이는 란타게열 원소가 활성체로서 역할을 하여 형성된 것이 아니라, 주 물질인 LiBO₂가 가지는 고유한 발광스펙트럼이다. 따라서, 란타게열 원소의 일부는 LiBO₂ 유리 섬광체에 첨가되는 활성체로서의 가능성이 없다는 결과를 나타낸다.

2.3. Europium(Eu)를 첨가한 섬광체 시료의 광발광 특성

Eu, Ce, Tb를 활성체로 첨가한 유리 섬광체의 경우에는 표 1.에서 설명한 것과 같이 제작 조건에서 환원제로 설탕을 첨가하거나, 대기 상태를 air와 Ar로 두 가지 경우를 적용하였다. 그림. 5는 유로퓸(Eu)을 활성체로 첨가하고, 각기 다른 제작 조건을 적용한 시료들의 광발광특성을 나타낸 그래프이다.

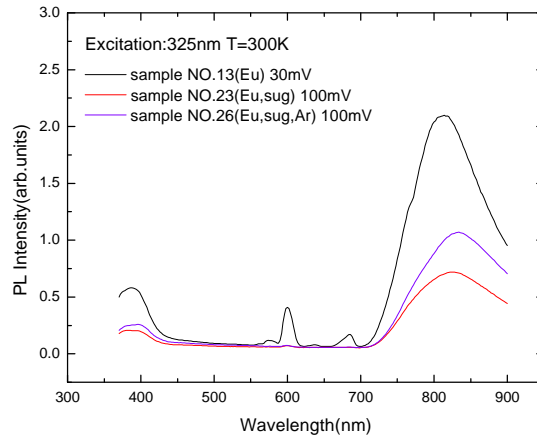


그림. 5 Photoluminescence of Eu-doped LiBO₂ glasses

Eu³⁺는 620 nm에서 피크파장을 형성하는 것으로 잘 알려져 있는데, 본 연구에서도 알려진 바와 마찬가지로 피크파장이 형성되었으나, 상대적으로 810 nm에서 강한 피크파장을 형성하였다. 그리고 환원제로 설탕을 첨가하거나, 설탕과 Ar을 동시에 적용시킨 경우, 620 nm에서 피크파장이 없어지는 것을 볼 수 있었으며, 발광강도가 훨씬 낮아지는 것으로 나타났다.

2.3. Cerium(Ce)과 Terbium(Tb)을 첨가한 섬광체 샘플의 PL 특성

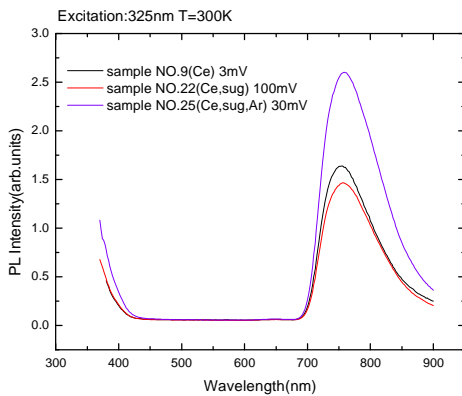


그림. 6 Photoluminescence of Ce-doped LiBO₂ glasses

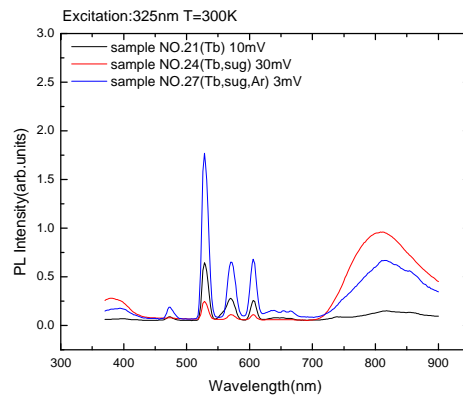


그림. 7 Photoluminescence of Tb-doped LiBO₂ glasses

Ce³⁺는 760 nm에서 피크파장이 형성되었다. 환원제로 설탕첨가와 Ar 환원분위기를 동시에 적용한 시료 NO.25가 훨씬 좋은 발광강도를 나타내었다.

Tb의 경우 가시광 중에 'green 영역'인 535, 570, 610 nm에서 피크파장을 보여주고 있다. 시료

NO.27은 환원제(설탕)와 환원대기(Ar 대기)의 영향으로 NO.21보다 발광강도가 크게 나타났다.

III. 결론 및 향후계획

본 연구에서는 리튬 붕산염(LiBO₂)에 란타계열의 원소를 1% 첨가하여 유리 섬광체의 최적의 제작조건을 도출하였고, 란타계열 원소의 활성체로서 가능성을 판단하기 위하여 monochromator를 이용하여 광발광 특성을 분석하였다.

시약을 액화시키는 가열조건으로 시간과 온도를 조절함으로써 최적 투명도를 얻어낼 수 있는데, 본 실험에서는 1000°C, 40 min의 가열조건이 최적의 조건인 것으로 나타났다. Eu의 경우, 810 nm에서 피크파장을 형성하였고, 환원제 및 Ar 환원 분위기에서 제작한 시료의 발광강도가 오히려 낮아졌다. 그리고, Ce의 경우, 760 nm에서 발광파장을 형성하였는데, 설탕을 환원제로 첨가하고 Ar 환원분위기에서 제작된 시료의 발광강도가 가장 뛰어났다. Tb의 경우 가시광 중에 'green 영역'인 535,570 nm에서 피크파장을 보여주고 있고, Ce의 경우와 마찬가지로 설탕을 환원제로 첨가하고 Ar 환원분위기에서 제작된 시료의 발광강도가 가장 뛰어났다. 대부분의 활성체가 환원조건을 적용하였을 때 발광강도가 더욱 좋아지는 것을 알 수 있었다. Pr, Nd, Gd, Ho, Er, Tm, Yb, Lu은 활성체를 첨가하지 않은 시료 'N0.1'과 같은 피크파장을 나타내는 것으로 보아 활성체로서의 이용 가능성이 없는 것으로 나타났다. Sm이 첨가된 N0.12의 경우, 560 ~ 650 nm 사이의 구간에서 두 개의 작은 피크가 형성되었다. Dy를 활성체로 첨가한 N0.20의 경우, 565 nm에서 날카로운 피크가 나타나는 특징을 보였다

본 연구결과는 저속중성자 검출 실험에서의 적합한 광전증배관(PMT) 결합을 위해 사용할 것이고 제작된 유리 섬광체는 저속중성자 검출에 널리 이용되는 발열반응인 ⁶Li(n,α)T와 ¹⁰B(n,α)⁷L 반응을 동시에 적용할 수 있기 때문에 실제 중성자 검출시스템에 적용하여 가능성을 시험할 계획이다.

감사의 글

본 연구는 한국과학기술기획평가원에서 지원하는 외국인대상 Post-Doc. 지원사업과 방사선안전신기술연구센터의 지원에 의해서 수행한 연구결과의 일부입니다.

참고 문헌

- [1] 고성진, 김승국, 노경석, 안봉선, "방사선계측학," 청구문화사(1998).
- [2] K.Kleinknecht. Detector fur Teilchenstrahlung, Taubner Stuttgart(1987)
- [3] E.I. Vinograd, V.A Tarasov at al. Ukrain Patent No 21026A, reg, 7 August(1997).
- [4] F.F Gavrilov, S.I Tyutyunnik, S.O Choakh, Eighth All-Union Congerence on Scintillators, Kharkov(1983).
- [5] V.A. Tarasov, N.I. Shevtsov, I.I. Mirenskaya, A.B. Blank, "Lithium phosphate glasses as radiation-optical converters for detection of slow neutrons," Nucl. Instr. and Meth. A, Vol.438, pp.577-580(1999).
- [6] G.D.Chryssikos at al. J. of Non-Cryst. Solids, 244-248, 274(2000).
- [7] Kyunghee university, Department of Physics, "PL(Photoluminescence)," Internet

website, http://quanta.khu.ac.kr/expr/4_2/pi/pi.html.

- [8] William R. Leo, *Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments*, Springer-Verlag, New York, pp.197-199(1987).
- [9] Renata Reisfeld, Michael Gaft, Tsiala Saridarov, Gerard Panczer, Marina Zelner, *Materials Letters*, Vol.45, pp.154-156(2000).
- [10] S.V. Godbole, J.S. Nagpal, A.G. Page, *Radiation Measurements*, Vol.32, pp.343-348(2000).
- [11] S. Baccaro, R. Dall'Igna, P. Fabeni, M. Martini, J.A. Mares, F. Meinardi, M. Nikl, K. Nitsch, G.P. Pazzi, P. Polato, C. Susini, A. Vedda, G. Zanella, R. Zannoni, *Journal of Luminescence* Vol.87-89, 673-675(2000).