

Eu²⁺ 이온을 도핑한 LaCl₃ 결정의 섬광 특성

김성환^{1*}

¹청주대학교 방사선학과

Scintillation Properties of Eu²⁺ ions doped LaCl₃ Crystal

Sunghwan Kim^{1*}

¹Department of Radiological Science, Cheongju University

요약 본 Czochralski 방법으로 새로운 섬광체인 LaCl₃:Eu²⁺ 결정을 육성하고, 육성된 섬광체의 섬광 특성을 조사하였다. 육성한 LaCl₃:Eu²⁺ 결정 구조는 육방정계로서 P₆/m 공간군에 속함을 확인할 수 있었으며, 격자상수는 각각 a = b = 7.48 Å, c = 4.37 Å 이었다. 335 nm로 여기시킨 LaCl₃:Eu²⁺ 결정의 발광 스펙트럼 파장 범위는 약 370 ~ 640 nm 이었으며, 중심 파장은 430 nm이었다. 형광 감쇠 곡선은 2.82 ± 0.72 μs의 단일 성분으로 구성되었으며, ¹³⁷Cs 662 keV γ-선에 대한 에너지 분해능은 약 8.8%이었다.

Abstract In this paper, the scintillation properties of LaCl₃:Eu²⁺ crystal were investigated as new scintillator. This scintillation material was grown by a Czochralski method. LaCl₃:Eu²⁺ was determined to have a hexagonal P₆/m space group with cell parameters a = b = 7.48 Å, c = 4.37 Å. Under 335 nm UV excitation, the crystal shows a broad emission band between 370 nm and 640 nm wavelength range, peaking at 430 nm. At room temperature, the crystal exhibits one exponential decay time component. The component of scintillation time profile of the crystal emission decays with a 2.82 ± 0.72 μs time constant. The energy resolution of the crystal was measured to be 8.8% (FWHM) for ¹³⁷Cs 662 keV γ-rays.

Key Words : Czochralski method, Europium, LaCl₃, Scintillator

1. 서론

무기섬광체는 의학, 물리학, 원자력, 산업체 등의 분야에서 방사선 검출에 널리 활용되고 있으며[1-3], 1948년 Hofstadter에 의해 NaI:Tl 섬광체가 개발된 이후[4] 지난 수십 년 동안 많은 종류의 섬광체가 연구 개발되어 사용되고 있다[5-7]. 그러나 현재까지 개발된 물질 중에서 광출력, 밀도, 형광감쇠시간, 에너지분해능, 물리적 내구성, 흡습성, 내방사성과 경제성 등에 있어서 모두 우수한 특성을 지닌 섬광체는 존재하지 않는다. 이전부터 많이 사용되어 온 CsI:Tl, NaI:Tl의 할라이드계열 섬광체는 흡습성이 강하여 공기 중의 습기에도 많은 영향을 받으며, 비교적 최근에 개발된 PbWO₄ 섬광체는 밀도(ρ = 8.46 g/cm³)와 유효원자번호(Z_{eff} = 76)가 높고, 내방사선 특성(> 10⁶ rad)이 우수하여, 고에너지물리학 실험 등에 흔히

사용되지만, 광출력이 250 phs/MeV로 매우 낮은 단점이 있다[8]. 또한 높은 광출력(26,000 phs/MeV)과 빠른 시간 특성(40 ns), 높은 원자번호, 밀도(7.4 g/cm³) 등의 장점으로 PET (positron emission tomography)에 널리 활용되고 있는 LSO 섬광체[9]는 물질 내에 자연존재비에 따라 존재하는 Lu 방사성 핵종에 의한 백그라운드와 주재료인 Lu이 매우 고가이며, 결정성장 온도 조건(2,150°C)이 매우 높아서 경제성이 아주 떨어지는 단점이 있다.

이에 비하여 할라이드 계열의 섬광체들은 일반적으로 흡습성이 강하여 그동안 별다른 관심을 받지 못하였다. 그러나 1999년 LaCl₃:Ce³⁺[10]와 2001년 LaBr₃:Ce³⁺[11] 섬광체가 개발되었으며, 비록 흡습성을 강하지만 이들 섬광체는 매우 높은 광출력과 우수한 에너지분해능, 빠른 시간 특성 등을 보여주면서, 할라이드 계열에 대한 섬광체 연구가 많은 관심을 가지게 되었다[12-14].

*교신저자 : 김성환(kimsh@cju.ac.kr)

접수일 11년 01월 04일

수정일 11년 02월 09일

게재확정일 11년 02월 10일

본 연구에서 근래에 많이 연구되고 있는 LaCl₃ 할라이드 모체에 Eu를 도핑한 새로운 섬광체로서 LaCl₃:Eu²⁺ 결정을 Czochralski법으로 육성하고, 육성된 결정의 결정 구조를 해석하였다. 육성된 LaCl₃:Eu²⁺ 섬광체의 여기 및 발광 스펙트럼, 형광감쇠특성, 파고스펙트럼, 에너지 분해능 등 섬광 특성을 평가하여, 새로운 방사선 센서로서의 활용 가능성에 대하여 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 LaCl₃:Eu²⁺ 결정의 육성

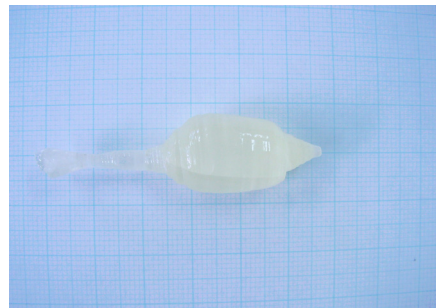
본 연구에서는 LaCl₃에 EuCl₂를 혼합한 후 Czochralski 방법[15]으로 LaCl₃:Eu²⁺ 결정을 육성하였다. LaCl₃와 EuCl₂ 분말은 매우 흡습성이 높으므로 실험하는 동안에 공기로부터 유입된 불순물(H₂O, CO₂ 등)과 분말에 포함되어 있는 음이온 불순물 등을 제거하기 위하여 원료 분말을 온도 80 °C, 10⁻² torr의 진공 속에서 6시간 건조시킨 후 용융하였다. 또한 결정 육성시 LaCl₃:Eu²⁺의 증발을 막기 위하여 챔버 내 아르곤 기체의 압력을 1.5 기압으로 유지하였다.

성장 계면의 온도 기울기가 크면 결정 내에 공격자, 격자 간 원자, 전위 및 void 등 여러 가지 격자결함이 많이 발생되며, 결정의 품질을 저하시킨다. 그러므로 본 연구에서는 성장 계면의 온도변화를 최소화 하기 위하여 백금 도가니 외부에 석영관, 알루미늄관 및 알루미늄 뚜껑으로 감싸서 결정 성장 계면 주위의 온도 기울기를 작게 하였다. 인상 속도와 결정 회전속도는 육성하는 결정의 지름에 따라 다르지만 본 연구에서는 각각 3 mm/h 및 15 rpm으로 하였다. 결정의 직경은 온도로 제어하였으며, 백금도가니 직경의 1/2 정도로 하였다. 또한 결정 성장 초기에 결함의 전파 방지와 결정 성장 축으로의 성장을 유도하기 위해 목을 만들었다. 사용한 백금도가니의 크기는 직경 30 mm, 높이 30 mm, 두께 1 mm 이었다. 그림 1은 본 연구에서 사용한 Czochralski 고주파유도 가열식 결정 육성장치로서 고주파 출력은 5 kW 이고, 출력진동수는 10 ~ 500 kHz 이다.



[그림 1] Czochralski 결정 육성 시스템

그림 2는 본 연구에서 육성한 LaCl₃:Eu²⁺ 결정의 사진이다. LaCl₃:Eu²⁺ 결정은 흡습성이 매우 높으므로, 공기 중의 습기로부터 보호하기 위하여 미네랄 오일에 Al₂O₃ (grain size 0.02 μm) 분말을 섞은 후 polishing cloth (Buehler, No. 40-7218) 위에서 시편의 모든 면을 연마하였다. 입사 방사선에 의해 결정 섬광체 내에서 발생한 빛을 광전자 증배관에 집속시키고, 광 손실을 최대한 막기 위하여 γ-선 에너지 스펙트럼 측정용 시편의 옆면과 윗면은 PTFE (polytetrafluoroethylene) 테이프를 반사체로 사용하여 6번 감았다. 또한 LaCl₃:Eu²⁺ 결정 섬광체가 광전자 증배관의 창과 직접 접촉함으로써 인해 생길 수 있는 결정 섬광체 표면의 손상을 막고, 습기를 방지하기 위하여 시편의 밑면을 시판하고 있는 염화 비닐 수지로 1회 감았다. 이 염화 비닐 수지의 광흡수는 200~800 nm 사이에서 약 2% 정도였으며, 특정 파장에서의 흡수피는 없었다.



[그림 2] 육성한 LaCl₃:Eu²⁺ 결정

2.2 LaCl₃:Eu²⁺ 결정의 특성평가

육성한 LaCl₃:Eu²⁺ 결정의 격자상수와 결정구조를 확인하기 위하여 XRD(X-ray diffraction) 법으로 결정 분말의 X-선 회절상을 측정하였다. X-선원은 Ni 필터를 통과시켜 얻은 Cu K_{α1} 과 Cu K_{α2} 이었고, 해석 프로그램 (RINT 2000, Rigaku)을 사용하여 Cu K_{α2} 의 효과를 제거한 후 격자상수를 구하였다. 이때 X-선 발생장치의 가속 전압은 40 kV, 전류는 30 mA 이었으며, 주사속도는 분당 2° 로, 2θ각은 5° 에서 80° 까지 측정하였다.

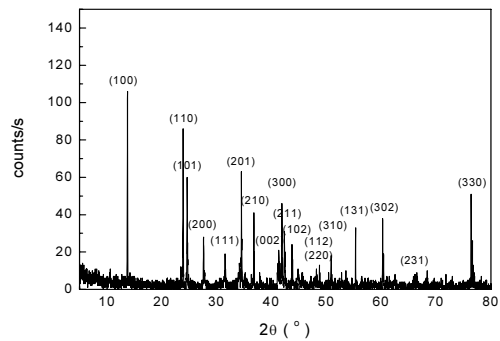
육성한 섬광체의 여기 및 발광 스펙트럼은 Luminescence Spectrometer (AMINCO-Bowman Series 2) 로 측정하였으며, γ-선 파고스펙트럼은 펄스파고 분광분석법으로 측정하였다. 분광분석법 측정시 고전압 전원으로 3120 (Canberra), 주 증폭기는 TC245 (Tennelec), MCA card는 Oxford WIN-MCA, 그리고 광전자 증배관은 R374 (Hamamatsu Inc.)를 사용하였다. 측정된 파고스펙트럼에서 육성된 LaCl₃:Eu²⁺ 결정의 γ-선 에 대한 에너지분해능을 조사하였다.

형광감쇠시간을 측정하기 위하여 육성한 섬광결정을 광전자증배관(374, Hamamatsu Inc.)과 결합시키고, 광전자증배관의 양극에서 나온 출력을 직접 오실로스코프 (LeCroy, 9350AM, 500 MHz)의 입력 채널에 연결한 후, 이를 트리거로 사용하여 파형을 측정하였다. 이렇게 측정된 신호는 오실로스코프의 summed average 기능을 이용하여 1,000 번을 측정한 후 평균한 파형을 컴퓨터에서 fitting 하여 형광감쇠시간을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 LaCl₃:Eu²⁺의 결정구조

그림 3은 본 연구에서 육성한 LaCl₃:Eu²⁺ 결정을 분쇄하여 분말상태로 만든 후 측정된 X-선 회절무늬이다. 그림에서 보는 바와 같이 (1 0 0), (1 1 0), (1 0 1), (2 0 0), (1 1 1), (2 0 1), (2 1 0), (0 0 2), (3 0 0), (2 1 1), (1 0 2), (2 0 2), (3 1 0), (2 2 1), (1 3 1), (3 0 2), (2 2 2), (4 1 0), (2 3 1), (3 1 2), (4 1 1), (3 3 0), (5 0 1) 및 (2 3 2) 면 등에서 피크를 확인할 수 있었다. 이 Miller 지수 (h k l) 값들은 JCPDS 카드의 값과 잘 일치하였고, 육성한 LaCl₃:Eu²⁺ 결정은 UCl₃ 와 같은 육방정계 결정구조를 가지며, P₆3/m 공간군에 속함을 확인할 수 있었다. 그리고, XRD 분석을 통해 계산한 격자상수는 각각 a = b = 7.48 Å, c = 4.37 Å 이었다.

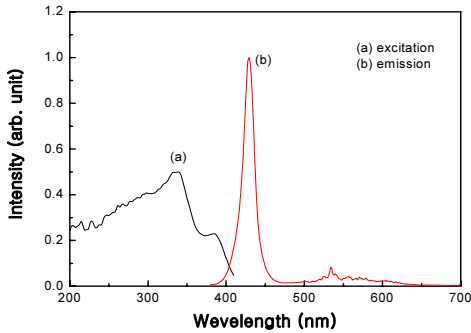


【그림 3】 LaCl₃:Eu²⁺의 XRD 회절 패턴

3.2 LaCl₃:Eu²⁺의 여기 및 발광 스펙트럼

Eu를 포함한 희토류 원소가 도핑된 섬광체의 발광현상은 희토류 원소의 4f 전자에 대한 전기 및 광학적 특성에 의해 영향을 받는다. 하지만 Eu이온은 다른 희토류 원소와 달리 2가 Eu이온과 3가 Eu이온에 의한 발광현상이 매우 많은 차이를 보인다. 600 nm 부근의 적색발광은 intra-4f 천이 즉 4f → 4f 천이에 의한 Eu³⁺ 발광에 기인하는 반면, Eu²⁺ 발광은 모체에 따라 5d → 4f 천이에 따른 적색부터 근자외선까지 넓은 영역의 발광을 한다[16].

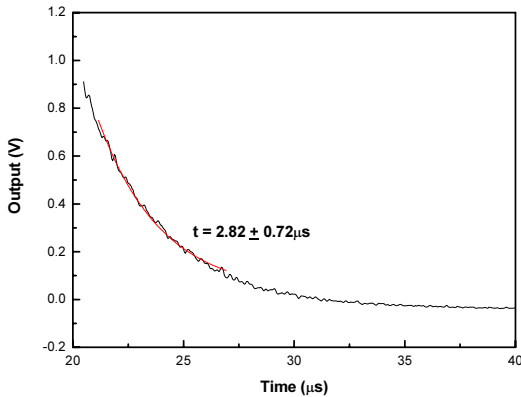
그림 4(a)는 상온에서 측정된 LaCl₃:Eu²⁺의 430 nm 발광파장에 대한 여기 스펙트럼으로서 파장범위가 200 ~ 400 nm, 피크 파장은 약 335 nm이었다. 여기서스펙트럼의 335 nm에서 나타난 강한 흡수는 Eu²⁺ 이온의 4f⁷(⁸S_{7/2})의 기저상태에서 4f⁶5d¹의 여기 준위로의 천이에 기인하며, 4f⁶5d¹ 전자 상태는 이웃한 화합물의 이온 리간드에 의한 강한 상호작용의 결과로 넓은 흡수영역으로 나타난다 [17]. 그림 4(b)는 상온에서 측정된 LaCl₃:Eu²⁺의 335 nm의 여기광에 대한 발광스펙트럼으로서 파장 범위는 약 370 ~ 640 nm 이었으며, 피크 파장은 430 nm이었다. 발광스펙트럼에서 폭넓은 발광 파장은 여기된 Eu²⁺ 이온의 최외각전자와 모체 물질인 LaCl₃간의 강한 상호작용에 의한 결과로 설명할 수 있으며, Eu²⁺ 이온의 4f⁶5d¹ → 4f⁷ 천이에 의한 발광 스펙트럼이다. 이에 비하여 Eu³⁺ 이온의 가시영역의 발광은 4f⁶ 전자들의 내부천이(f → f 천이)로 결정되며, 4f 전자들은 평균 궤도반경이 큰 전자들로 차폐되어 있어서 결정장의 영향을 작게 받으므로 장파장 영역에서 Eu³⁺ 이온의 발광은 좁은 선폭을 갖는다. 따라서 LaCl₃:Eu²⁺ 섬광체의 발광현상은 주로 Eu²⁺ 이온에 의한 것임을 확인 할 수 있었다. LaCl₃:Eu²⁺ 섬광체의 Stoke's shift는 약 95 nm이었다.



[그림 4] LaCl₃:Eu²⁺의 (a) 여기 및 (b) 발광스펙트럼

3.3 LaCl₃:Eu²⁺의 형광감쇠특성

그림 5는 LaCl₃:Eu²⁺ 섬광체의 ¹³⁷Cs 662 keV γ -선에 대한 형광감쇠곡선이다. 측정된 LaCl₃:Eu²⁺ 섬광체의 형광감쇠곡선은 하나의 성분으로 구성되었으며, 약 $2.82 \pm 0.72 \mu\text{s}$ 이었다.



[그림 5] LaCl₃:Eu²⁺의 형광감쇠곡선

3.4 LaCl₃:Eu²⁺의 파고스펙트럼과 에너지분해능

그림 6은 육성한 LaCl₃:Eu²⁺ 섬광 결정과 광전자증배관 R374 (Hamamatsu Inc.)으로 제작한 LaCl₃:Eu²⁺ 섬광검출기의 ¹³⁷Cs γ -선(662 keV)에 대한 파고스펙트럼으로서 662 keV γ -선의 광전피크와 콤프턴 에지를 확인 할 수 있다. LaCl₃:Eu²⁺ 섬광검출기의 662 keV γ -선에 대한 에너지분해능은 약 8.8% 이었다. 주 증폭기의 인가전압이 -670 V 일 때 가장 에너지 분해능이 좋았으며, 주 증폭기의 펄스형성시간은 12 μs 이었고, 증폭이득은 5 이었다.

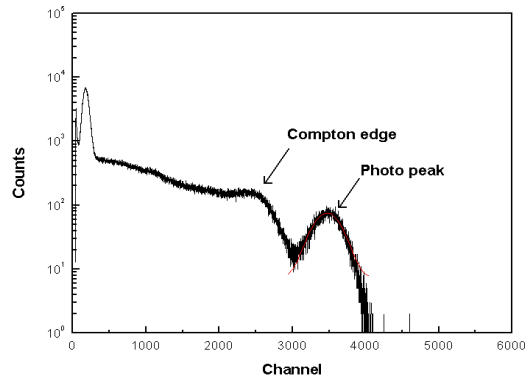
에너지분해능의 이론적인 한계는 방사선에 의해 섬광

체에서 발생한 광자의 프아송 통계 분포에 의해 결정되며, 섬광체의 결정성, 광수집의 효율성, 광전자증배관 광음극의 균일성 등에 영향을 받으며 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$R = \frac{\Delta E}{E} = 2.35 \sqrt{\frac{1 + \nu(M)}{N_{pnc}}} \quad (1)$$

여기서 $\nu(M)$ 은 광전자증배관 증폭률의 변동을 의미하며, N_{pnc} 는 섬광체에서 발생한 광자의 수를 의미한다.

최근 할라이드계열 섬광체들 중에서 에너지분해능이 우수한 섬광체들이 개발되고 있으며, 특히 LaCl₃:Eu²⁺ 섬광체의 ¹³⁷Cs 662 keV γ -선에 대한 에너지분해능이 2.9%로 매우 우수한 성능을 보이고 있다[18]. 이에 비하여 본 연구에서 개발한 LaCl₃:Eu²⁺ 섬광체의 에너지분해능은 다소 부족하지만, 일반적인 섬광체의 에너지분해능과 비슷한 결과이며, 섬광체 결정 성장 조건을 최적화를 통하여 섬광체의 결정성이 향상된다면 더 우수한 에너지분해능을 보여줄 것이다.



[그림 6] LaCl₃:Eu³⁺ 섬광체의 파고스펙트럼

4. 결론

Czochralski 방법으로 LaCl₃:Eu²⁺ 결정을 육성하고 섬광 특성을 조사하였다. 육성한 LaCl₃:Eu²⁺ 결정은 UCl₃ 육방정계 결정구조를 가지고, P₆3/m 공간군에 속함을 확인할 수 있었으며, 격자상수는 각각 a = b = 7.48 Å, c = 4.37 Å 이었다. 335 nm로 여기 시킨 발광 스펙트럼의 파장 범위는 약 370 ~ 640 nm 이었으며, 중심 파장은 430 nm 이었다. 형광 감쇠 곡선은 2.82 μs 의 단일 성분으로 구성되었으며, ¹³⁷Cs 662 keV γ -선에 대한 에너지 분해능은

약 8.8%이었다.

본 연구에서 육성한 $\text{LaCl}_3:\text{Eu}^{2+}$ 결정은 기존 섬광체들에 비하여 특별히 우수한 특성은 보이지 않지만, 발광 파장범위, 형광감쇠 시간특성, 에너지 분해능 등 측정된 기본적인 섬광특성이 새로운 방사선 센서용 섬광체로서 충분한 가능성을 보였다.

참고문헌

[1] Carel W. E. van Eijk, "Inorganic scintillators in medical imaging detectors", Nucl. Instrum. Meth., Phys. Res. Sec. A, Vol. 509, Iss. 1-3, pp.17-25, 2003.

[2] Rainer Novotny, "Inorganic scintillators—a basic material for instrumentation in physics", Nucl. Instrum. Meth., Phys. Res. Sec. A, Vol. 537, Iss. 1-2, pp.1-5, 2005.

[3] N. Grassi, G. Casini, M. Frosini, G. Tobia, and T. Marchi, "PIXE characterization of CsI(Tl) scintillators used for particle detection in nuclear reactions", Nucl. Instrum. Meth., Phys. Res. Sec. B, Vol. 266, Iss. 10, pp.2383-2386, 2008.

[4] R. Hofstadter, "Alkali halide scintillation counter", Phys. Rev., Vol. 74, pp.100 - 101, 1948.

[5] Marvin J. Weber, "Inorganic scintillator: today and tomorrow", J. Lumin., Vol. 100, pp.35-45, 2002.

[6] Carel W.E. van Eijk, "Inorganic-scintillator development", Nucl. Instrum. Meth., A480, pp.1-14, 2001.

[7] S.E. Dorenzo, W.W. Moses, J.L. Cahoon, R.C.C. Perera and J.E. Litton, "Prospects for new inorganic scintillators", Nucl. Instr. Meth., NS-37, pp.203-208, 1990.

[8] S.C. Sabharwal, D.G. Desai, Sangeeta, et. al., "Preparation and characterization of radiation hard PbWO_4 crystal scintillator", Nucl. Instrum. Meth., Phys. Res. Sec. A, Vol. 381, Iss. 2-3, pp. 320-323, 1996.

[9] Ioannis Valais, Stratos David, Christos Michail, et. al., "Investigation of luminescent properties of $\text{LSO}:\text{Ce}$, $\text{LYSO}:\text{Ce}$ and $\text{GSO}:\text{Ce}$ crystal scintillators under low-energy γ -ray excitation used in nuclear imaging", Nucl. Instrum. Meth., Phys. Res. Sec. A, Vol. 581, Iss. 1-2, pp. 99-102, 2007.

[10] O. Guillot-Noël, J. T. M. de Haas, P. Dorenbos, et. al., "Optical and scintillation properties of cerium-doped LaCl_3 , LuBr_3 and LuCl_3 ", J. of Lumin., Vol. 85, No. 1-3, pp.21-35, 1999.

[11] C.W.E. van Eijk, P. Dorenbos, E.V.D. van Loef, et. al., "Energy resolution of some new inorganic-scintillator gamma-ray detectors", Rad. Meas., Vol. 33, No. 5, pp.521-525, 2001.

[12] R. Hawrami, A.K. Batra, M.D. Aggarwal, et. al., "New scintillator materials (K_2CeBr_5 and Cs_2CeBr_5)", J. Cryst. Growth, Vol. 310, Iss. 7-9, pp.2099-2102, 2008.

[13] E.D. Bourret-Courchesne, G. Bizarri, R. Borade, et. al., " Eu^{2+} -doped Ba_2CsI_5 , a new high-performance scintillator", Nucl. Instrum. Meth., Phys. Res. Sec. A, Vol. 612, Iss. 1, pp.138-142, 2009.

[14] D.H. Gahane, N.S. Kokode, P.L. Muthal, S.M. Dhopte, and S.V. Moharil "Luminescence of Eu^{2+} in some iodides", Opt. Mat., Vol. 32, Iss. 1, pp.18-21, 2009.

[15] Czochralski, "A new method for the measurement of crystallisation rate of metals", J. Phys. Chem., Vol. 92, pp.219-221, 1918.

[16] Yanmin Qiao, Xinbo Zhang, Xiao Ye, Yan Chen, and Hai Guo, "Photoluminescent properties of $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ and $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphors prepared by solid-state reaction method", J. Rare Earths, Vol. 27, Iss. 2, pp.323-326, 2009.

[17] Nag A, and Kutty T.R.N., "The light induced valence change of europium in $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ involving transient crystal structure", J. Mat. Chem., Vol. 14, No. 10, pp.1598-1602, 2004.

[18] C.W.E. van Eijk, P. Dorenbos, E.V.D. van Loef, K. Krämer, and H.U. Güdel, "Energy resolution of some new inorganic-scintillator gamma-ray detectors", Rad. Meas., Vol. 33, Iss. 5, pp.521-525, 2001.

김성환(Sunghwan Kim)

[정회원]



- 2003년 8월 : 경북대학교 물리학과 (이학박사)
- 2010년 3월 ~ 현재 : 청주대학교 방사선학과 교수

<관심분야>

방사선검출기, 환경방사능, 방사선치료학