

엘파소라이트 섬광형 단결정의 열형광 특성

김성환^{1*}

¹청주대학교 방사선학과

Thermoluminescence Properties of Elpasolite Scintillation Single Crystal

Sunghwan Kim^{1*}

¹Department of Radiation Science, Cheongju University

요약 본 논문에서는 Cs₂NaCeBr₆ 엘파소라이트 단결정의 섬광 및 열형광 특성에 대하여 조사하였다. Cs₂NaCeBr₆의 형광 스펙트럼은 Ce³⁺ 이온의 4f→5d 전이에 따라 파장범위가 300 ~ 450 nm, 피크 파장은 377 nm 및 400 nm이었다. 형광감쇠 시간 특성은 140 ns의 빠른 시간 특성 성분(94%)과 880 ns의 느린 성분(6%)의 2개로 구성된다. 잔광에 기여한 포획준위의 물리적 변수를 열형광측정법에서 측정한 결과, 포획준위의 활성화에너지, 발광차수 및 주파수 인자는 각각 0.67 eV, 1.71 및 $2.51 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ 이었으며, 이는 여기된 전자의 재포획율보다는 재결합율이 더 우세하기 때문인 것으로 사료된다.

Abstract In this paper, we determined the scintillation and thermoluminescence properties of Cs₂NaCeBr₆ elpasolite scintillation crystal. The emission spectrum of Cs₂NaCeBr₆ is located in the range of 300 ~ 450 nm, peaking at 377 nm and 400 nm. And, the fluorescence decay time of the crystal is composed two components. The fast component is 140 ns (94%), and the slow component is 880 ns (6%) of the crystal. The after-glow is caused by the electron and hole traps in the crystal lattices. We determined thermoluminescence parameters of the traps in the crystal. The determined activation energy(E), kinetic order and frequency factor of the traps are 0.67 eV, 1.71 and $2.51 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ respectively. In this crystal, re-combination rate is more dominant phenomenon than the re-trapping rate.

Key Words : Cs₂NaCeBr₆, elpasolite, scintillation, thermoluminescence, after-glow

1. 서론

1948년 Hofstadter에 의해 NaI(Tl)섬광체가 개발된 이후[1] 섬광형 방사선 센서는 의학, 물리학, 원자력, 산업체 등 여러 분야에서 방사선 측정 및 계측에 폭넓게 활용되고 있다[2,3]. 최근 전자공학의 발달과 더불어 APD (avalanche photodiode), SiPM (silicon photomultiplier) 등 우수한 수광 소자가 개발에 따라 섬광형 방사선 센서의 중요성과 활용도는 더욱 증가하고 있으며[4,5] 산업체에서는 두께 센서, 높이 센서, 면적 센서, 화학반응 모니터 링용 센서, 비파괴검사용 센서 등으로 섬광체 방사선 센서를 많이 활용하고 있다. 이들 센서의 방사선 검출 효율과 측정 정확도를 높이기 위해서는 형광량이 많고 잔광

이 없는 빠른 형광시간특성을 가진 섬광체가 필요하다. 최근 많이 연구되고 있는 Ce³⁺ 및 Pr³⁺ 이온이 활성제로 첨가된 섬광체들은 대부분 광출력이 크고, 형광 파장 영역이 광전자증배관의 양자 효율 특성과 잘 정합되며, 형광감쇠시간이 짧은 장점이 있다[6-9]. 하지만 이들 3가 이온들을 도핑한 단결정들은 대부분 육방정계나 단사정계의 구조를 가지기 때문에 단결정의 성장이 어렵고, 성장된 단결정 또한 쉽게 특정 결정면으로 잘 깨어지는 특성이 있다. 이러한 점을 해결하는 방법 중 하나로 3가 희토류 양이온과 1가 알칼리 양이온을 포함한 엘파소라이트 구조의 단결정 섬광체에 대한 연구가 수행되고 있는데, 이 단결정들은 광출력이 크면서 결정구조가 정방정계나 입방정계의 구조를 가지기 때문에 단결정의 육성에 유리

본 논문은 2010-2011년도에 청주대학교 이 지원한 학술연구조성비(특별연구과제)에 의해 연구되었음.

*교신저자 : 김성환(kimsh@cju.ac.kr)

접수일 11년 12월 20일

수정일 (1차 12년 01월 12일, 2차 12년 01월 17일)

게재확정일 12년 02월 10일

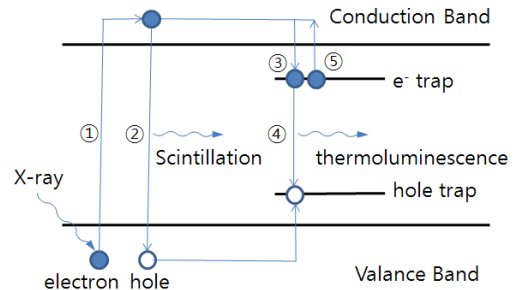
한 장점이 있다[10]. Srivastava 등에 의해 2008년에 개발된 Cs₂NaCeBr₆ 단결정 섬광체는 Ce³⁺ 이온의 4d → 5f 전이에 따른 높은 광출력 특성을 보이고 있다[11]. 하지만 형광감쇠시간은 일반적으로 Ce³⁺ 이온의 빠른 특성과 일부 느린 잔광 성분이 관측된다. 잔광은 섬광체 방사선 센서의 검출효율과 측정 정확도를 떨어뜨리기 때문에, 잔광을 줄여 섬광체 방사선 센서의 성능을 향상시키기 위한 연구가 수행되고 있다. 이러한 잔광의 발생은 섬광체 내에 존재하는 불순물의 포획준위에 기인하는 것으로 알려져 있다.

본 논문에서는 Cs₂NaCeBr₆ 단결정 섬광체를 브리지만 법으로 육성하고, 육성된 섬광체의 섬광특성을 조사하였다. 아울러 섬광체의 잔광에 영향을 미치는 불순물의 포획준위에 대한 활성화에너지 (E), 발광차수 (m), 주파수인자 (s)의 물리적 특성을 조사하였다.

2. 이론

섬광체에 X-선이나 γ-선, 하전입자 등과 같은 이온화 방사선을 조사하면 그림 1에서 보는 바와 같이 ① 가전자대의 전자가 전도대로 여기된 후, ② 정공과 재결합중심에서 결합하면서 섬광체의 에너지 밴드 갭에 해당하는 파장의 빛을 방출하는데, 이를 섬광(scintillation)이라고 하며, 10⁻⁸초 이내의 아주 짧은 시간 이내에 대부분의 섬광이 방출된다. 하지만 ③ 일부 여기된 전자는 섬광체 내부에 존재하는 공격자, 격자간 원자, 불순물 등과 같은 격자결함에 기인하는 금지대 내의 국소화된 전자포획준위 (electron trap)에 포획되며, 동시에 전자의 여기로 인하여 생긴 가전자대의 정공은 정공포획준위 (hole trap)에 포획된다. ④ 포획된 일부 전자는 외부에서 주어진 열에너지에 의해 다시 재여기되고, 정공포획준위에 포획된 전자와 재결합중심에서 결합하면서 빛을 발생하게 되는데 이를 열형광(thermo-luminescence)라고 한다. 이때 전도대에 대한 포획준위의 깊이가 깊으면, 포획된 전자는 비교적 오랜 시간 동안 포획준위에 붙잡히게 되며, 이를 측정하여 방사선량을 평가하기도 한다. 하지만 대부분 섬광체에서는 포획준위의 깊이가 얇기 때문에 상온에서 섬광에 비해서는 느리지만 비교적 빠른 시간 동안 포획된 전자들이 재결합 후 형광을 하게 된다. 이런 형광이 잔광(after-glow)으로 발생하며, 잔광이 많이 발생할수록 섬광체 검출기의 계측효율과 정확도가 나빠지게 된다. 잔광의 양이나 시간 특성은 섬광체의 종류, 결정의 상태 등에 따라 차이가 나지만 ⑤ 포획준위의 깊이(활성화에너지)가 깊고, 에너지 준위가 높을수록 잔광은 적게 나타난다.

전도대 아래에 있는 포획준위의 깊이, 즉 활성화에너지 (activation energy; E)가 전자포획준위에서 전자 1 개가 단위시간당 이탈할 확률 p는 Maxell- Boltzman 분포에 따라 $p = s \cdot \exp(-E/kT)$ 로 주어지며, 여기서, s는 진동수인자 (frequency factor), k는 Boltzman 상수, T는 절대온도이다. 시료의 온도를 높이면 처음에는 재결합율의 증가로 열형광강도가 증가하여 최대치를 이룬 후 포획된 전자수가 감소함에 따라 점차 열형광강도가 감소한다. 이때 온도에 대한 열형광강도를 그린 것을 열형광강도 곡선(glow curve)이라 하며, 하나 이상의 피크를 형성한다. 여러 개의 피크를 가진 열형광강도 곡선은 활성화에너지가 다른 여러 개의 포획준위에 의한 피크들이 중첩되어 나타나는 것이며, 이 피크들을 초기상승법, 피크형상법, 가온율법 등으로 해석하여 활성화에너지, 발광차수, 주파수특성 등의 열형광의 물리적 변수를 규명함으로써 섬광체의 잔광현상에 영향을 미치는 포획준위에 대한 물리적 특성을 이해할 수 있다[12].



[그림 1] Cs₂NaCeBr₆ 단결정의 섬광 및 열형광 에너지밴드 개략도

[Fig. 1] Schematic energy band diagram of scintillation and thermoluminescence of Cs₂NaCeBr₆ crystal

3. 실험방법

3.1 Cs₂NaCeBr₆ 단결정의 육성과 시료 제작

본 연구에서는 브리지만법으로[13] Cs₂NaCeBr₆ 섬광 단결정을 육성하였다. CsBr (Sigma Aldrich, 99.99%), NaBr(Sigma Aldrich, 99.99%) 및 CeBr₃(Sigma Aldrich, 99.99 %)를 몰비 2 : 1 : 1 로 정량하여, 내경 10 mm 석영관에 넣은 후 밀봉하였다. 이때 시료 내에 습기 유입과 시료의 산화 방지 및 앰플 내의 압력 증가에 의한 파손 방지를 위하여 오일 확산 펌프로 앰플 내의 진공도가 약 10⁻⁶ Torr가 될 때까지 공기를 배기하였다. 양질의 결정을 육성하기 위하여 석영관의 한쪽 끝을 뾰족하게 가공하였

으며, 결정 육성시 이 빠족한 부분이 결정의 종자 역할을 하게 된다. 결정 육성시 온도 기울기는 20°C/cm, 앰플의 하강속도는 0.18 mm/h 이었다. 시료가 든 앰플을 서서히 하강시킴으로써 결정을 육성하였으며, 결정을 안정화하기 위하여 결정이 육성을 마친 후 15시간에 걸쳐 서서히 상온까지 온도를 내리면서 열처리를 실시하였다. 브리지 방법으로 육성된 Cs₂NaCeBr₆ 섬광체는 섬광특성을 평가하기 위하여 다이아몬드 절단기를 이용하여 지름 10 mm, 두께 5 mm의 원통형으로 절단한 후, 섬광체의 표면을 산화알루미늄 분말(Al₂O₃, Buehler, No. 40-6301-016)이 도포된 광택용 천(Buehler, No. 40-7218) 위에서 표면을 연마하였으며, 열형광 측정용 시료는 5 mm × 5 mm, 두께 1 mm로 절단하였다. Cs₂NaCeBr₆ 단결정은 강한 흡습성이 있으므로 공기 중의 습기에 의한 영향을 최소화하기 위하여 결정의 절단과 연마 가공시에 미네랄 오일을 사용하였다. 또한 특성 평가시 섬광체에서 발생한 빛을 집속하기 위하여 시편과 동일한 크기의 테프론 홀더를 가공하여 시편의 옆면과 윗면을 감쌌다.

3.2 Cs₂NaCeBr₆ 단결정의 섬광 및 열형광 특성 측정

육성한 Cs₂NaCeBr₆ 단결정 섬광체의 여기 및 형광스펙트럼은 스펙트로메터(Perkin Elmer, LS35)를 사용하여 측정하였으며, 형광감쇠시간 특성은 광전자증배관(Photonis, XP2260)와 400 MHz FADC (flash analog to digital converter)를 이용하여 단일 광자계수법[14]으로 측정하였다. FADC의 제어 및 데이터 획득은 USB(universal serial bus)를 통하여 LINUX (LINUS' miniX) 기반의 컴퓨터에 설치된 ROOT에서 제작된 분석 프로그램을 이용하였으며, 획득된 원시 데이터의 파고스펙트럼 분석 및 합수 해석에 ROOT를 이용하여 시행하였다[15]. 열형광 특성은 열형광관독기(Harshaw Chemical Co., TLD4500)을 사용하였다.

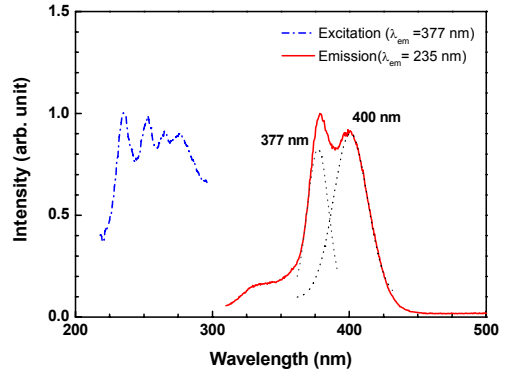
4. 실험결과 및 고찰

4.1 Cs₂NaCeBr₆ 단결정의 섬광특성

4.1.1 형광 및 여기 스펙트럼

그림 2는 육성된 Cs₂NaCeBr₆ 단결정의 여기 및 형광스펙트럼이다. 그림 2에서 보는 바와 같이 형광스펙트럼은 Ce³⁺ 이온 4f → 5d 천이에 따라 377 nm 및 400 nm의 두 개의 피이크로 구성되며, 형광파장범위는 300 ~ 450 nm 이었다. 이는 Ce³⁺ 이온의 4f 준위는 ²F_{5/2}와 ²F_{7/2} 두

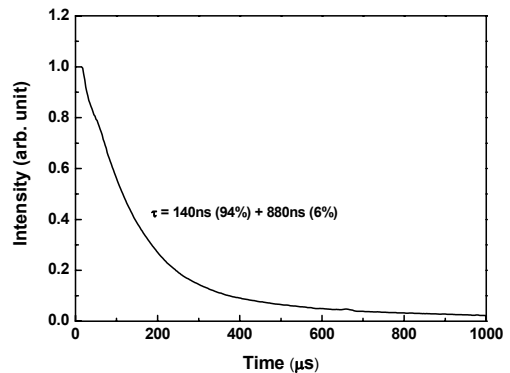
개의 에너지 준위로 나누어져 있기 때문이다[16]. 여기 스펙트럼의 파장범위는 220 ~ 350 nm이며, 피이크 파장은 235 nm, 253 nm, 265 nm 및 277 nm이었다.



[그림 2] Cs₂NaCeBr₆ 단결정의 여기 및 형광 스펙트럼
[Fig. 2] Excitation and emission spectra of Cs₂NaCeBr₆ crystal

4.1.2 형광감쇠시간 특성

그림 3은 Cs₂NaCeBr₆ 단결정의 ¹³⁷Cs 662 keV 감마선에 대한 형광감쇠시간 특성을 측정 한 것으로 2개의 시간 특성 성분으로 구성된다. 140 ns의 빠른 시간 특성 성분이 약94%이고, 880 ns의 느린 성분이 약6%이었다.



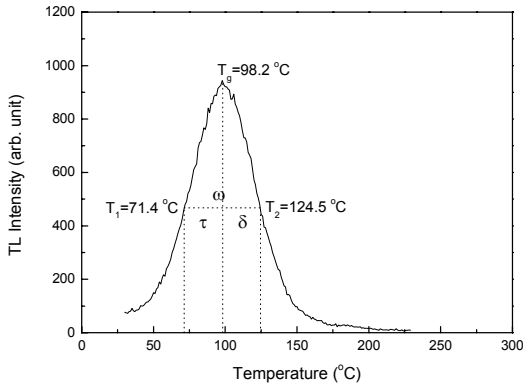
[그림 3] Cs₂NaCeBr₆ 단결정의 형광감쇠시간 특성
[Fig. 3] Fluorescence decay time of Cs₂NaCeBr₆ crystal

4.2 Cs₂NaCeBr₆ 단결정의 열형광 특성

4.2.1 열형광강도 곡선(Glow curve)

그림 4는 육성된 Cs₂NaCeBr₆ 단결정 시편에 X선을 조사한 후 가온률 4°C/s 로 측정 한 온도에 따른 열형광강도 곡선이다. 그림 4에서 보는 바와 같이 Cs₂NaCeBr₆ 단결정은 단일 열형광 피이크를 가지며, 피이크 온도(T_g)는

98.2°C이었다. 반치폭인 ω 값은 53.1°C 이었고, 피이크 중심에서 반치폭의 저온쪽 절반값인 τ 값(=T_g-T₁)은 26.8°C, 고온쪽 절반값인 δ 값(=T₂-T_g)은 25.3°C이었으며, 대칭인자 μ_g (=δ/ω)는 0.495이었다.



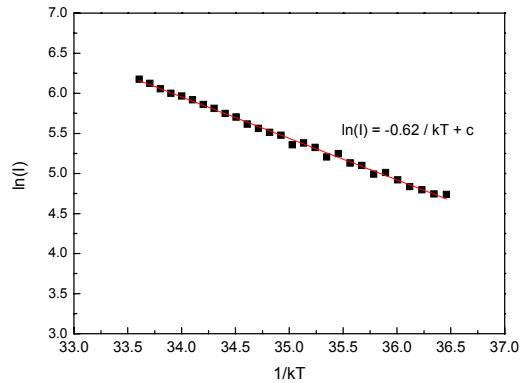
[그림 4] Cs₂NaCeBr₆ 단결정의 열형광 곡선
[Fig. 4] Glow curve of Cs₂NaCeBr₆ crystal

4.2.2 초기상승법에 의한 포획준위의 활성화에너지 결정

Garlick-Gibson 등은 열형광강도 곡선에서 포획준위의 활성화에너지를 결정하기 위하여 초기상승법이라는 방법을 제안하였다[12]. 초기상승법은 열형광강도 곡선의 초반부에서 열형광강도 I(T)가 발광차수와 관계없이 나타나는 현상을 이용하여 1차, 2차 및 일반 차수의 모든 열형광강도곡선의 활성화에너지를 아래의 식으로 결정할 수 있다.

$$\ln [I(T)] = -\frac{E}{kT} + C$$

여기서, T는 절대온도, I(T)는 온도에 따른 열형광강도, E는 포획 준위의 활성화에너지, k는 Boltzman 상수이다. 이 식으로부터 1/T에 대한 ln [I(T)]의 그래프를 그려서 얻은 직선의 기울기를 구함으로써 활성화에너지를 측정할 수 있다. 초기상승법은 발광차수와 관계없이 활성화에너지를 측정할 수 있으나, 사용할 수 있는 열형광강도 곡선의 초기상승부가 최대강도의 5% 이내이므로 피이크의 높이가 낮은 경우에는 적용하기 어렵다. 그림 5는 Cs₂NaCeBr₆ 단결정의 열형광곡선 중 피이크의 초기상승 부분에 대하여 피팅한 것으로 그림에서 보는 바와 같이 x축을 1/(kT)로, y축을 ln(I)로 두고 선형 피팅하였다. 이때 피팅한 선형함수의 기울기가 활성화에너지이며, 초기상승법으로 결정된 Cs₂NaCeBr₆ 단결정 내 포획 준위의 활성화에너지는 0.62 eV 이었다.



[그림 5] 초기상승법에 의한 Cs₂NaCeBr₆ 단결정 포획준위의 활성화에너지
[Fig. 5] Determination of activation energy of Cs₂NaCeBr₆ single crystal by initialize method

4.2.3 피이크형상법에 의한 포획준위의 물리적 변수 결정

피이크형상법은 그림 4와 같이 단일 열형광강도 곡선의 피이크에서 피이크의 중심온도 T_g, 및 피이크의 매개변수인 ω, τ 및 δ값으로 포획준위의 물리적 변수를 결정하는 방법이다[12]. Chen[17]은 단일 열형광강도 피이크로부터 측정된 T_g, ω, δ 및 τ를 이용하여 다음과 같이 열형광의 활성화에너지(E), 발광차수(m) 및 주파수 인자(s)를 결정하였다.

$$E_{\omega} = [2.52 + 10.2 (\mu_g - 0.42)] \frac{kT_g^2}{\omega} - 2kT_g$$

$$E_{\tau} = [1.51 + 3 (\mu_g - 0.42)] \frac{kT_g^2}{\tau} - [1.58 + 4.2 (\mu_g - 0.42)](2kT_g)$$

$$E_{\delta} = [0.976 + 7.3 (\mu_g - 0.42)] \frac{kT_g^2}{\delta}$$

$$m = e^{(-2.962 + 7.064\mu_g)}$$

$$s = e^{\left(\frac{E}{kT}\right) \frac{\beta E}{kT_g^2} \left(1 + \frac{2kT_g}{E}\right)^{-1}}$$

여기서, k는 Boltzman 상수, T는 절대온도, T_g는 피이크 온도, μ_g (=ω/δ)는 대칭인자, β는 가온율이다.

피이크형상법으로 결정된 Cs₂NaCeBr₆ 단결정 포획준위의 활성화에너지, 발광차수 및 주파수 인자는 각각 0.67 eV, 1.71 및 2.51 × 10⁸ s⁻¹이었다. 초기상승법에서 결

정된 활성화에너지 보다 다소 높은 결과가 나왔지만, 초기상승법이 열형광강도곡선에 초기상승부분을 해석한 결과이므로 피이크형상법보다 측정된 결과보다 일반적으로 활성화에너지가 다소 낮게 나타난다. 활성화에너지(E)는 전도대로부터 전자포획준위의 깊이를 나타내는 값으로 활성화에너지가 클수록 포획된 전자가 포획준위에 오래 붙잡혀있다는 것을 의미하며, 섬광체의 잔광이 줄어들게 된다. 한편 발광차수는 포획된 전자가 열에너지에 의해 여기된 후 재결합률과 재포획율을 나타내는 값이다. 재포획률이 높을수록 발광차수는 1에 가까워지고, 재결합율이 높을수록 발광차수는 2에 접근한다.

Cs₂NaCeBr₆ 단결정의 잔광에 영향을 미치는 포획준위의 활성화에너지는 0.67 eV이며, 발광차수는 1.71로 여기된 전자의 재결합율이 더 미세한 특성을 보인다.

5. 결론

Cs₂NaCeBr₆ 열파소라이트 단결정의 형광스펙트럼의 파장범위는 300 ~ 450 nm, 피이크 파장은 377 nm 및 400 nm이었다. 여기 스펙트럼의 파장범위는 220 ~ 350 nm이며, 피이크 파장은 235 nm, 253 nm, 265 nm 및 277 nm이었다. 형광감쇠시간 특성은 2개의 성분으로 구성되며, 140 ns의 빠른 시간 특성 성분이 약94%이고, 880 ns의 느린 성분이 약6%이었다. 열형광측정법에서 결정한 Cs₂NaCeBr₆ 단결정 포획준위의 활성화에너지, 발광차수 및 주파수 인자는 각각 0.67 eV, 1.71 및 $2.51 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ 이었다. Cs₂NaCeBr₆ 단결정 포획준위의 활성화에너지는 0.67 eV로 상온에서 잔광에 영향을 미치며, 발광차수는 1.71로 여기된 전자의 재포획율보다는 재결합율이 더 미세한 것으로 사려된다. 본 연구를 통하여 Cs₂NaCeBr₆ 섬광체에서 발생하는 잔광에 기여하는 여기 전자 포획준위에 대한 물리적 변수를 결정할 수 있었다. 이러한 결과는 섬광체의 형광과 잔광 현상을 열형광분석법으로 해석함으로써 섬광체의 형광 메커니즘에 대한 이해에 도움이 될 것으로 사려된다.

References

[1] R. Hofstadter, "Alkali halide scintillation counter", Phys. Rev., vol. 74, pp. 100-101, 1948.
 [2] Marvin J. Weber, "Inorganic scintillators: today and tomorrow", J. Lumin., vol. 100, Issues 1-4, pp. 35-45, 2002.

[3] C.L. Melcher, "Perspectives on the future development of new scintillators", Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. Sec. A, vol. 537, Issues 1-2, pp. 6-14, 2005.
 [4] Raffaele Scafe, et al., "Si-APD readout for LaBr₃:Ce scintillator", Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. Sec. A, vol. 571, Issues 1-2, pp. 355-357, 2007.
 [5] Vladimir Rusinov, "Scintillator strip detector with SiPM readout as detector for a TOF system", Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. Sec. A, vol. 623, Issue 1, pp. 380-381, 2010.
 [6] P. Dorenbos, et al., "Scintillation properties of RbGd₂Br₇:Ce³⁺ Crystals; Fast, efficient, and high density scintillators", Nucl. Instr. Meth., in Phys. Res. Sec. B, vol. 132, pp. 728-731, 1997.
 [7] G. Ren, et al., "Scintillation characteristics of lutetium oxyorthosilicate (Lu₂SiO₇:Ce) crystals doped with cerium ions", Nucl. Instr. Meth., in Phys. Res. Sec. A, vol. 531, pp. 560 - 565, 2004.
 [8] A. M. Srivastava, et al., "Luminescence of LuCl₃:Pr under inter configurational (4f²→4f¹5d¹) and band gap excitations", Optical Mat., vol. 31, pp. 213-217, 2008.
 [9] P. A. Rodnyi, "Progress in fast scintillators", Rad. Meas., vol. 33, pp. 605-614, 2001.
 [10] V.N. Makhov, et al., "Spectroscopy of cubic elpasolite Cs₂NaYF₆ crystals singly doped with Er³⁺ and Tm³⁺ under selective VUV excitation", Optical Mat.erials, vol. 27, Issue 6, pp. 1131-1137, 2005.
 [11] A. M. Srivastava, et al., "Scintillating materials, articles employing the same, and methods for their use," U.S. patent number: US 2008/0001086 A1, 2008.
 [12] R. Chen, et al., "Analysis of thermally stimulated process", 37, Pergamon Press, Oxford, 1981.
 [13] P. W. Bridgman, "The compressibility of thirty metals as a function of pressure and temperature", Proc. Amer. Acad. Arts Sci., vol. 58, pp. 165-242, 1923.
 [14] L. M. Bollinger, et al., "Measurement of the time dependence of scintillation intensity by a delayed-coincidence method", Rev. Sci. Instr., vol. 32, pp. 1044-1050, 1961.
 [15] <http://root.cern.ch/drupal/content/users-guide>
 [16] 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.
 [17] R. Chen, "Glow curves with general order kinetics", J. Electrochem. Soc., vol. 116, pp. 1254-1257, 1969.

김 성 환(Sunghwan Kim)

[정회원]



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

<관심분야>

방사선검출기, 방사선치료학