

Rb₂LiCeCl₆ 할라이드 섬광체의 열형광 특성

김성환^{1*}

¹청주대학교 방사선학과

Thermoluminescence of Rb₂LiCeCl₆ Halide Scintillator

Sunghwan Kim^{1*}

¹Cheongju University, Department of Radiological Science

요약 본 논문에서는 신소재 Rb₂LiCeCl₆ 할라이드 섬광체를 개발하고, 개발된 섬광체의 섬광 및 열형광 특성에 대하여 조사하였다. Rb₂LiCeCl₆의 섬광스펙트럼은 Ce³⁺ 이온의 4f → 5d 전이에 따라 파장범위가 350 ~ 410 nm, 피크 파장은 368 nm 및 378 nm이었다. 섬광감쇠시간 특성은 71 ns의 빠른 시간 특성 성분(85%)과 405 ns의 느린 성분(15%)의 2개로 구성되며, 잔광에 기여한 포획준위의 물리적 변수를 열형광 측정법에서 분석한 결과, 포획 준위의 활성화에너지, 발광차수 및 주파수 인자의 평균값은 각각 0.75 eV, 1.48 및 3.0 × 10⁸ s⁻¹이었다.

Abstract We developed a new Rb₂LiCeCl₆ scintillator and determined the scintillation and thermoluminescence properties of the scintillator. The emission spectrum of Rb₂LiCeCl₆ is located in the range of 350 ~ 410 nm, peaking at 368 nm and 378 nm, due to the 4f → 5d transition of Ce³⁺ ions. The fluorescence decay time of the crystal is composed two components. The fast component is 71 ns (85%) and the slow component is 405 ns (15%) of the crystal. The after-glow is caused by the electron and hole traps in the crystal lattice. We determined physical parameters of the traps in the crystal. The determined activation energy(E), kinetic order(m) and frequency factor(s) of the trap are 0.75 eV, 1.48 and 3.0 × 10⁸ s⁻¹, respectively.

Key Words : after-glow, scintillator, thermoluminescence

1. 서론

섬광체는 의료기기, 방사선 측정기기 등에 폭넓게 사용되는 방사선 센서로[1-3] 전자공학의 발달과 더불어 우수한 수광 소자가 개발됨에 따라 다양한 분야에서의 그 활용도가 더욱 증가하고 있다[4,5]. 섬광체는 산업체에서 주로 두께 센서, 높이 센서, 면적 센서, 화학반응 모니터 링용 센서, 비파괴검사용 센서 등으로 많이 활용되고 있으며, 의료기기에서는 전산화단층촬영장치, 양전자단층 촬영장치 등 각종 영상 기기에 사용되고 있다.

섬광체는 방사선 검출 효율이 높고 잔광이 없으며, 빠른 섬광시간특성을 가져야 하므로 보다 우수한 특성을 가진 섬광체를 개발하기 위한 많은 연구들이 수행되고 있다[6,7]. 최근 많이 연구되고 있는 Ce³⁺ 및 Pr³⁺ 이온을 활성제로 첨가한 섬광체들은 대부분 광출력이 크고, 섬광

파장 영역이 광전자증배관의 양자 효율 특성과 잘 정합되며, 섬광감쇠시간이 짧은 장점이 있다[8,9]. 그러나, Ce³⁺ 이나 Pr³⁺ 이온으로 활성화된 대부분 섬광체들은 빠른 섬광 성분과 느린 잔광 성분이 일반적으로 모두 관측된다. 섬광체에 X-선이나 γ -선, 하전입자 등과 같은 이온화 방사선을 조사하면 가전자대의 전자가 전도대로 여기된 후 10⁻⁸초 정도의 아주 짧은 시간 이내 정공과 재결합 중심에서 결합하면서 섬광체의 에너지 밴드 갭에 해당하는 파장의 빛을 방출하는데, 이를 섬광(scintillation)이라고 한다. 하지만 일부 여기된 전자는 섬광체 내부에 존재하는 공격자, 격자간 원자, 불순물 등과 같은 격자결함에 기인하는 금지대 내의 국소화된 전자포획준위 (electron trap)에 포획되며, 포획된 전자는 서서히 발광하게 되고 이를 잔광(after-glow)이라고 한다. 잔광이 많이 발생할수록 섬광체 검출기의 계측효율과 정확도가 나빠지게 되는

이 논문은 2012-2013학년도에 청주대학교 보건의료과학연구소가 지원한 학술연구조성비(특별연구과제)에 의해 연구되었음.

*Corresponding Author : Sunghwan Kim(Cheongju Univ.)

Tel: +82-43-229-7992 email: kimsh@cju.ac.kr

Received January 6, 2014

Revised January 28, 2014

Accepted February 5, 2014

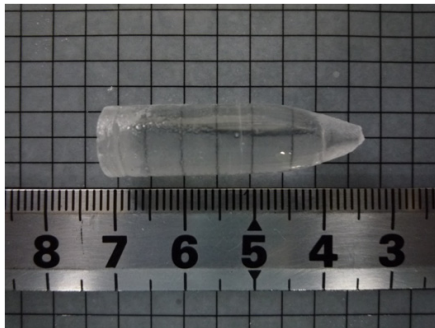
데 잔광의 양이나 시간 특성은 섬광체의 종류, 결정의 상태, 포획준위의 물리적 특성에 영향을 받는다.

본 논문에서는 신소재 $Rb_2LiCeCl_6$ 섬광체를 브리지만 법으로 육성하고, 육성된 섬광체의 섬광특성을 조사하였다. 아울러 열형광현상을 조사하여 섬광체의 잔광에 영향을 미치는 불순물에 의한 포획 준위의 물리적 변수를 조사하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 $Rb_2LiCeCl_6$ 섬광체의 육성과 시료 제작

$RbCl$ (Sigma Aldrich, 99.99%), $LiCl$ (Sigma Aldrich, 99.99%) 및 $CeCl_3$ (Sigma Aldrich, 99.99 %)를 몰비 2 : 1 : 1로 정량하여, 내경 10 mm 석영관에 넣은 후 밀봉한 후 브리지만법으로 $Rb_2LiCeCl_6$ 섬광체를 육성하였다. $Rb_2LiCeCl_6$ 섬광체는 흡습성이 매우 높아서, 공기 중의 습기에 많은 영향을 받기 때문에 섬광체 육성시 시료 내에 습기 유입과 시료의 산화를 방지하기 위하여 오일 확산 펌프로 앰플 내의 진공도가 약 10^{-6} Torr가 될 때까지 공기를 배기하였다. 결정 육성시 온도 기울기는 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{cm}$, 앰플의 하강속도는 0.25 mm/h 이었다. 시료가 든 앰플을 서서히 하강시킴으로써 결정을 육성하였으며, 결정을 안정화하기 위하여 육성을 마친 후 10시간에 걸쳐 서서히 상온까지 온도를 내리면서 열처리를 실시하였다. Fig. 1은 브리지만법으로 육성된 $Rb_2LiCeCl_6$ 섬광체의 사진으로 직경 1 cm, 길이 3.5 cm이다.



[Fig. 1] Grown $Rb_2LiCeCl_6$ scintillator by Bridgman method (in cm)

육성된 $Rb_2LiCeCl_6$ 섬광체의 섬광특성을 평가하기 위하여 다이아몬드 와이어 절단기를 이용하여 지름 10 mm, 두께 5 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 섬광결

정을 $5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$, 두께 1 mm로 절단하여 시료로 제작하였다.

2.2 $Rb_2LiCeCl_6$ 섬광체의 섬광 특성 평가

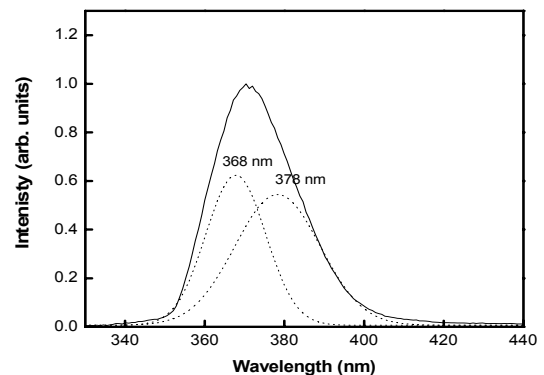
육성된 $Rb_2LiCeCl_6$ 섬광체의 섬광스펙트럼은 분광분석기(QE65000 fiber optic spectrometer, Ocean Optics Inc.)를 사용하여 측정하였으며, 섬광감쇠시간 특성은 광전자증배관(Photonis, XP2260)와 400 MHz FADC (flash analog to digital converter)를 이용하여 단일 광자계수법으로 측정하였다[10]. LINUX (LINUS' miniX) 기반의 컴퓨터에서 USB(universal serial bus)를 통하여 FADC를 제어하고 측정 데이터 획득을 하였으며, 획득된 원시 데이터의 파고스펙트럼 분석 및 함수 해석은 ROOT를 이용하여 시행하였다[11]. X선 선원은 텅스텐 타겟의 X선 발생장치(DRGEM. Co.)를 사용하였으며, 관전압 100 kV 및 관전류 1 mA에 대하여 특성을 조사하였다. 열형광 특성은 열형광판독기(Neo TL Analyzer, Neosis Co.)을 사용하여 측정하였으며, 측정된 열형광곡선의 포획준위 변수는 전용 해석 프로그램(TolAnal ver. 1.3.0, KAERI & GNU)과 피크형상법 및 가운올법으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 $Rb_2LiCeCl_6$ 섬광체의 섬광특성

3.1.1 섬광 스펙트럼

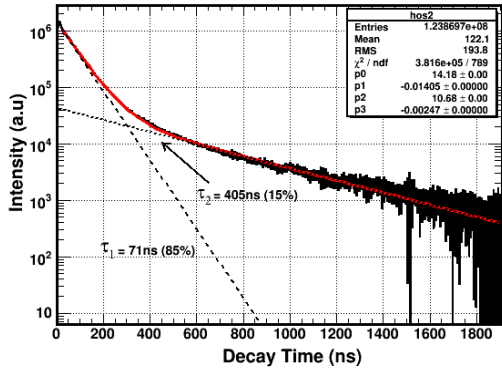
Fig. 2는 육성된 $Rb_2LiCeCl_6$ 섬광체의 X선에 대한 섬광 스펙트럼이다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 섬광스펙트럼은 Ce^{3+} 이온의 $4f \rightarrow 5d$ 전이에 따라 368 nm 및 378 nm의 두 개의 피크로 구성되며, 섬광파장범위는 350 ~ 410 nm 이었다. 이는 Ce^{3+} 이온의 $4f$ 준위가 $^2F_{5/2}$ 와 $^2F_{7/2}$ 두 개의 에너지 준위로 나누어져 있기 때문이다[12].



[Fig. 2] Emission spectrum excited by X-ray of the $Rb_2LiCeCl_6$ scintillator

3.1.2 섬광감쇠시간 특성

Fig. 3은 Rb₂LiCeCl₆ 섬광체의 ¹³⁷Cs 662 keV 감마선에 대한 섬광감쇠시간 특성을 측정된 것으로 2개의 시간 특성 성분으로 구성된다. 71 ns의 빠른 시간 특성 성분이 약 85%이고, 405 ns의 느린 성분이 약 15%이었다.



[Fig. 3] Fluorescence decay time of the Rb₂LiCeCl₆ scintillator

3.2 Rb₂LiCeCl₆ 섬광체의 열형광 특성

3.2.1 피이크형상법에 의한 열형광곡선 해석

피이크형상법은 Fig. 4(a)와 같이 단일 열형광강도 곡선의 피이크에서 피이크의 중심온도 T_g, 및 피이크의 매개변수인 ω, τ 및 δ값으로 포획준위의 물리적 변수를 결정하는 방법이다[13]. ω는 열형광 피이크의 반치폭, τ는 반치폭 중 저온쪽 1/2값이며, δ는 고온쪽 1/2값이다. Chen[14]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.

$$E_{\omega} = [2.52 + 10.2 (\mu_g - 0.42)] \frac{kT_g^2}{\omega} - 2kT_g \quad (1)$$

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

$$E_{\delta} = [0.976 + 7.3 (\mu_g - 0.42)] \frac{kT_g^2}{\delta} \quad (3)$$

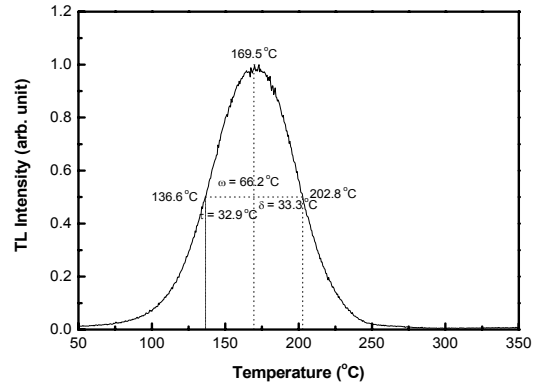
$$m = e^{(-2.962 + 7.064\mu_g)} \quad (4)$$

$$s = e^{\left(\frac{E}{kT}\right)} \frac{\beta E}{kT_g^2} \left(1 + \frac{2kT_g}{E}\right)^{-1} \quad (5)$$

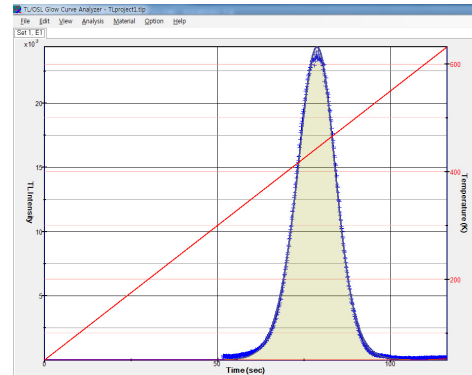
여기서, k는 Boltzman 상수, T는 절대온도, T_g는 열형광 곡선의 피이크 온도, μ_g(=ω/δ)는 대칭인자, β는 가온율이다.

피이크형상법으로 결정된 Rb₂LiCeCl₆ 섬광체 포획준위의 활성화에너지, 발광차수 및 주파수 인자는 각각 0.78 eV, 1.48 및 2.3 × 10⁸ s⁻¹이었다. 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 재결합율과 재포획율을 나타내는 값이다. 재포획율이 높을수록 발광차수는 1에 가까워지고, 재결합율이 높을수록 발광차수는 2에 접근하며, 재포획률이 높을수록 잔광이 오래 나타나게 된다.

Fig. 4(b)는 측정된 Rb₂LiCeCl₆ 섬광체의 열형광곡선을 전용 해석 프로그램으로 분석한 결과로 [15]활성화에너지와 주파수인자는 각각 0.73 eV 및 3.7 × 10⁸ s⁻¹이었으며, 피이크형상법으로 결정된 값과 유사한 결과이다.



(a)



(b)

[Fig. 4] Analysis of thermoluminescence glow curve of the Rb₂LiCeCl₆ scintillator (a) by peak shape method (b) by glow curve fitting method

3.2.2 가온율법에 의한 열형광곡선 해석

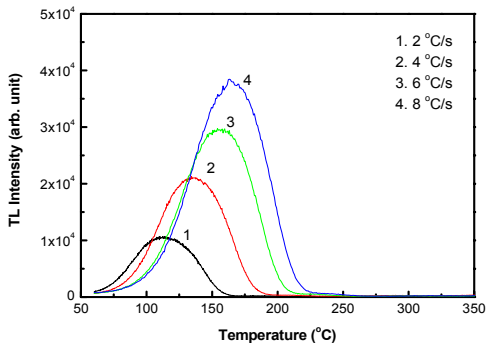
다른 두 개의 가온율 β₁, β₂에서 측정된 열형광곡선의

피크 온도를 각각 T_{g1} , T_{g2} 라 하고, 가온율의 변화에 따른 열형광곡선을 측정한다. Fig. 5(a)는 가온율을 각각 2, 4, 6, 8 °C/s로 가온율을 변화하면서 측정한 열형광곡선이다. 열형광 강도는 식(6)에서 보는 바와 같이 가온율에 대한 함수이므로, 가온율이 증가할수록 피크의 위치가 고온 쪽으로 이동하면서 열형광 강도는 증가한다. Fig. 5(a)의 열형광곡선의 가온율에 따른 $1/T_g$ 와 $\ln(\beta/T_g)$ 의 함수를 피팅하여 얻은 기울기 (E/k)로 부터 활성화에너지 E를 식(8)로 결정할 수 있다(Fig. 5(b))[16]. 가온율법으로 결정된 전자포획준위의 활성화에너지는 0.74 eV로 앞선 2 가지 방법에서 결정한 값과 비슷한 결과를 얻었다.

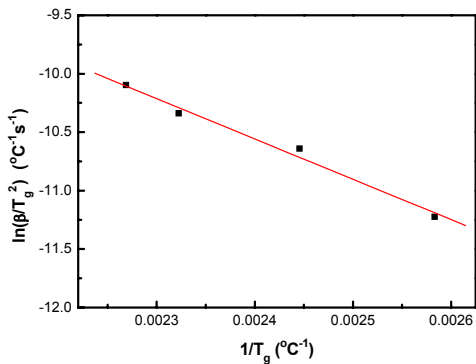
$$\beta_1 = s \cdot \frac{kT_{g1}^2}{E} \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT_{g1}^2}\right) \quad (6)$$

$$\beta_2 = s \cdot \frac{kT_{g2}^2}{E} \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT_{g2}^2}\right) \quad (7)$$

$$E = \frac{kT_{g1}^2 T_{g2}^2}{T_{g1} - T_{g2}} \ln \left[\frac{\beta_1 \left(\frac{T_{g1}}{T_{g2}} \right)^2}{\beta_2} \right] \quad (8)$$



(a)



(b)

[Fig. 5] Analysis of thermoluminescence glow curve of $Rb_2LiCeCl_6$ scintillator by heating rate method (a) glow curves according to heating rates (b) analysis by heating rate method

세 가지 방법으로 분석된 $Rb_2LiCeCl_6$ 섬광체의 잔광에 영향을 미치는 포획준위의 활성화에너지는 평균 0.75 eV이며, 발광차수는 1.48로 여기된 전자의 재포획율이 좀 더 우세한 특성을 보였다.

4. 결론

$Rb_2LiCeCl_6$ 섬광체의 섬광스펙트럼의 파장범위는 350 ~ 410 nm, 피크 파장은 368 nm 및 378 nm이었다. 섬광감쇠시간 특성은 2개의 성분으로 구성되며, 71 ns의 빠른 시간 특성 성분은 약 85 %이고, 405 ns의 느린 성분은 약 15%이었다. 열형광분석법에서 결정한 $Rb_2LiCeCl_6$ 섬광체에서 전자포획준위의 활성화에너지, 발광차수 및 주파수 인자의 평균값은 각각 0.75 eV, 1.48 및 $3.0 \times 10^8 s^{-1}$ 이었다. $Rb_2LiCeCl_6$ 섬광체 포획준위의 활성화에너지는 0.75 eV로 상온에서 잔광에 영향을 미치며, 발광차수는 1.48로 여기된 전자의 재포획율보다는 재결합율이 더 우세한 것으로 판단된다. 본 연구를 통하여 $Rb_2LiCeCl_6$ 섬광체에서 발생하는 잔광에 기여하는 여기 전자 포획준위에 대한 물리적 변수를 결정할 수 있었다. 이러한 결과는 섬광체의 섬광과 잔광 현상을 열형광분석법으로 해석함으로써 섬광체의 섬광 메커니즘과 방사선센서에 대한 기초 지식을 이해하는데 도움이 될 것이며, 산업체나 의료분야에서 방사선 센서의 개발과 활용에 기여할 수 있을 것으로 사려된다.

References

- [1] Carel W.E. van Eijk, "Fast scintillators and their applications", *Nucl. Tracks and Rad. Meas.*, Vol.21, pp.5-10, 1993.
DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/1359-0189\(93\)90035-8](http://dx.doi.org/10.1016/1359-0189(93)90035-8)
- [2] S.F. Jackson, S.D. Monk, K. Lennox, "Testing of a scintillator and fiber optic based radiation sensor", *Rad. Meas.* Vol.59, pp.50-58, 2013.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.radmeas.2013.10.006>
- [3] Makoto Sugiyama, Yutaka Fujimoto, Takayuki Yanagida, Daisuke Totsuka, Valery Chani, Yuui Yokota, Akira Yoshikawa, "Nd-doped $Lu_3Al_5O_{12}$ single crystal scintillator for X-ray imaging", *Rad. Meas.*, Vol.55, pp.103-107, 2013.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.radmeas.2012.07.011>
- [4] Raffaele Scafè, Roberto Pani, Rosanna Pellegrini, Giorgia Iurlaro, Livia Montani, Maria Nerina Cinti,

- “Si-APD readout for LaBr₃:Ce scintillator”, *Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. Sec. A*, Vol.571, 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, pp.380-381, 2010.
- [6] B.C. Grabmaier, W. Rossner, “New scintillators for X-ray computed tomography”, *Nucl. Tracks and Rad. Meas.*, Vol.21, pp.43-45, 1993.
DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/1359-0189\(93\)90043-9](http://dx.doi.org/10.1016/1359-0189(93)90043-9)
- [7] C.W.E. van Eijk, P. Dorenbos, E.V.D. van Loef, K. Krämer, H.U. Güdel, “Energy resolution of some new inorganic-scintillator gamma-ray detectors”, *Rad. Meas.*, Vol.33, pp.521-525, 2001.
DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S1350-4487\(01\)00045-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1350-4487(01)00045-2)
- [8] R. Shendrik, E.A. Radzhabov, A.I. Nepomnyashchikh, “Scintillation properties of pure and Ce³⁺-doped SrF₂ crystals”, *Rad. Meas.*, Vol.56, pp.58-61, 2013.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.radmeas.2013.01.054>
- [9] K. Sreebunpeng, W. Chewpraditkul, M. Nikl, “Luminescence and scintillation properties of advanced Lu₃Al₅O₁₂:Pr³⁺ single crystal scintillators”, *Rad. Meas.*, Vol.60, pp.42-45, 2014.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.radmeas.2013.11.009>
- [10] L. M. Bollinger, 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.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1717610>
- [11] Rene Brun, Fons Rademakers, ROOT user guide, CERN, 2013, <http://root.cern.ch/drupal/content/users-guide>
- [12] 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.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.inoche.2005.08.017>
- [13] R. Chen, *Analysis of thermally stimulated process*, 37, Pergamon Press, Oxford, 1981.
- [14] R. Chen, “Glow curves with general order kinetics”, *J. Electrochem. Soc.*, Vol.116, pp.1254-1257, 1969.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1149/1.2412291>
- [15] K.S. Chung, H.S. Choe, J.I. Lee, J.L. Kim, “An algorithm for the deconvolution of the optically stimulated luminescence glow curves involving the mutual interactions among the electron traps”, *Rad. Meas.*, Vol.46, pp.1598-1601, 2011.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.radmeas.2011.05.071>
- [16] A.S. Pradhan, J.I. Lee, K.S. Chung, H.S. Choe, K.S. Lim, “TL glow curve shape and response of

LiF:Mg,Cu,Si-effect of heating rate”, *Rad. Meas.*, Vol.43, pp.361-364, 2008.

김 성 환(Sunghwan Kim)

[정회원]



- 1993년 2월 : 경북대학교 대학원 물리학과 (핵물리학석사)
- 2003년 8월 : 경북대학교 대학원 물리학과 (핵물리학박사)
- 2010년 3월 ~ 현재 : Chungnam National University 방사선학과 교수

<관심분야>

방사선계측, 방사선치료, 환경방사선