

A Study on the Luminescence Properties of $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$

Seongjin Jin

Department of Radiation Oncology, Inje University Haeundae Paik Hospital

$\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 형광 특성 연구

진성진

인제대학교 해운대백병원 방사선종양학과

Abstract

$\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ phosphors were synthesized by solid-state reaction method. The structural characteristic was investigated by X-ray powder diffraction analysis. The emission and excitation spectra of the Ce^{3+} ions doped $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ phosphors were obtained under the UV excitation. The emission spectra of $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ shows the band at 410 nm corresponding to the ${}^2\text{F}_{5/2}$ and ${}^2\text{F}_{7/2}$ states of Ce^{3+} . The red shift of Ce^{3+} emission is found as the Ce^{3+} concentration increases, which could be explained by the change in crystal-field symmetry and strength with increasing Ce^{3+} concentration. Fluorescence decay time of Ce^{3+} was about 20 ns. When the concentration of Ce^{3+} increases life time was slightly reduced.

Keyword : lithium gadolinium silicate, luminescence, spectrum, life time

요 약

본 연구는 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 형광체를 고상법으로 합성하여 X선 회절 실험으로 결정화 정도와 인회석 구조를 확인하였다. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 Ce^{3+} 이온의 농도 변화에 따른 여기 및 방출 스펙트럼과 수명시간을 측정하였다. 여기 스펙트럼에서 Ce^{3+} 이온의 농도 증가에 따라 276 nm ($\text{Gd}^{3+} {}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_J$ 전이) 형광 세기가 감소하는 에너지 전달을 확인하였다. 방출 스펙트럼에서 Ce^{3+} 이온의 농도 증가에 따라 결정장의 변화에 의해 410 nm ($\text{Ce}^{3+} {}^2\text{F}_{5/2}$ and ${}^2\text{F}_{7/2}$) 방출 밴드의 파장이 장파장 쪽으로 이동하는 특성을 확인하였으며 314 nm에서 Gd^{3+} 에서 Ce^{3+} 로의 에너지 전달로 인해 Gd^{3+} 형광 방출 세기가 감소하는 것을 확인하였다. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 Ce^{3+} 의 수명시간은 약 20 ns로 짧은 특성을 나타내었고 Ce^{3+} 의 농도가 증가하면 수명시간이 수 ns 감소하였다.

중심단어: 리튬 가돌리늄 실리케이트, 형광체, 스펙트럼, 수명시간

I. INTRODUCTION

Ce^{3+} 이온이 첨가된 실리케이트 화합물은 높은 밀도와 비교적 높은 형광수율, 짧은 수명시간의 특징을 나타낸다^{[1]-[4]}. 실리케이트와 Gd^{3+} 이온이 모체로 사용

된 $\text{GdSiO}:\text{Ce}$ 형광체는 방사선 검출기에 사용되는 BGO 형광체 보다 짧은 수명시간의 특징을 가진다. 감마선 측정용 $\text{NaI}:\text{Tl}$ 형광체에 비하여 $\text{GdSiO}:\text{Ce}$ 형광체는 밀도가 높고, 에너지 분해능이 뛰어나 전리방사선 검출기용 형광체로 연구 개발되었다^[5,6]. 특히 의료분

야의 PET (Positron Emission computed Tomography)의 감마선 검출체로 사용되고 있다^{[7],[8]}. 의료분야 엑스선 검출 화합물중 GdOS:Tb 형광체는 높은 발광효율로 방사선 진단영역에서의 형광스펙트럼 측정에 대한 연구가 이루어져 있고^[9], $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{Bo}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 형광체는 모체의 Li 원소로 인해 중성자 검출기로 연구되고 있는 방사선 센서이다^{[10],[11]}. Li가 첨가된 형광체는 열중성자 반응단면적이 높은 리튬에 의해 ${}^6\text{Li}(n,\alpha){}^3\text{H}$ 반응의 알파선 생성에 의한 중성자 측정이 가능하다^[12].

본 연구에서는 Li가 포함된 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 형광체를 모체로 하여 Ce^{3+} 이온을 활성제로 첨가하여 고상법으로 합성하였고, 활성제의 농도 변화에 따른 여기 및 방출 스펙트럼을 측정하여 형광특성과 수명시간을 분석하여 방사선 센서로의 사용가능성을 연구하고자 한다.

II. MATERIAL AND METHOD

1. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 합성

본 연구에서는 모체 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 에 활성제 Ce^{3+} 이온을 첨가하여 고상법에 의해 합성하였다. 원료물질로 SiO_2 (Sigma-Aldrich, 99.5%), Li_2CO_3 (Sigma-Aldrich, 99.99%), Gd_2O_3 (Sigma-Aldrich, 99.99%), CeO_2 (Sigma-Aldrich, 99.9%)을 사용하였다. 순수한 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 형광체에 Ce^{3+} 농도를 0.05, 0.1, 0.5, 2.0, 7.0 mol%로 측량해 첨가하였다. 각 mol%에 따른 재료의 정량을 옥사발로 분쇄, 혼합하여 알루미늄나 도가니에 넣고 전기로를 이용하여 350°C로 5시간 하소 후 자연냉각 하였다. 이 시료를 다시 분쇄, 혼합하여 650°C로 5시간 하소하여 자연냉각 후 다시 분쇄, 혼합하여 1,100°C로 10시간 하소하여 Ce^{3+} 이온이 첨가된 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 형광체를 합성하였다. 합성된 형광체의 구조와 결정성을 조사하기 위하여 Philips (Netheland), X'Pert-MPD System을 사용하여 X선 회절 측정을 하고 결과는 JCPDS 카드를 이용하여 확인하였다.

2. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 형광 측정

합성된 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 형광 특성을 측정하기 위하여 제논 아크 (Xe-arc) 램프를 여기 광원

으로 한 PII (Photon technology international - U.S.A.)를 사용하였다.

여기 스펙트럼은 합성된 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 형광체를 분쇄하여 여기 스펙트럼 측정용 홀더에 샘플을 넣고 챔버 내에 홀더를 고정하였다. 외부의 빛이 유입되지 않게 챔버 문을 닫은 후 빛의 양을 조절하면서 필터를 사용하여 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 315, 410 nm 형광을 관찰하였다. 방출 스펙트럼은 여기 스펙트럼 276, 300 nm로 여기하여 측정하였다. Nd-YAG (Spectron laser systems, model: SL800) 레이저를 이용하여 레이저 분광을 측정하였다. PMT (Photomultiplier tube, Hamamatsu R92, 185~900 nm)로 전기신호를 증폭시켜 오실로스코프 (LeCroy model: 9310)로 측정하여 컴퓨터로 전송하였다. 수명시간 측정시 시료에 조사되는 색소 레이저의 파장을 266, 355 nm로 고정하고, 단색기를 조정하여 형광의 수명시간을 측정하였다. 입력 신호의 보정을 위하여 백그라운드 신호를 측정하였다. 측정시 오실로스코프에 임피던스 50 Ω을 사용하여 신호를 증폭하였다. 파장측정기의 파장 값은 진공 속에서의 파장이므로 공기 중 파장으로 환산하였다.

III. RESULT

1. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 형광특성

Fig 1은 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 0.5 mol% 형광체의 여기 및 방출 스펙트럼이다. 여기 스펙트럼은 방출파장 410 nm (Ce^{3+} $5d \rightarrow {}^2F_{7/2}$) 형광을 관찰하였다. Gd^{3+} 이온의 255 nm (${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6D_1$ 전이) 피크가 관찰되고, 276 nm (${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_1$), 314 nm (${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6P_1$) 피크는 Ce^{3+} 밴드에 중첩되어 있다. Ce^{3+} 이온의 넓은 선평의 밴드는 ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^5d^1(T_{2g})$ 및 ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^5d_1(\text{Eg})$ 밴드로의 전이에 의해 중심 파장이 300, 360 nm 밴드를 나타내고 360 nm 밴드에서 최대값을 가진다. 방출 스펙트럼은 300 nm (Ce^{3+} ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^5d$)로 여기하여 측정하였다. Ce^{3+} 이온의 $5d_1(\text{Eg}) \rightarrow {}^2F_{7/2}$ 전이에 의해 410 nm에서 강한 형광 세기를 나타내었다.

Ce^{3+} 이온은 여기 상태에서 5d 준위가 결정장의 영향을 많이 받기 때문에 스펙트럼의 변화가 크게 나타난다. Fig 2의 Ce^{3+} 이온 전자 배치 좌표도에서 5d 준위는 중심에서 ΔR 만큼 벗어나 있기 때문에 넓은 선평

의 방출 스펙트럼이 나타난다. $5d^1$ 밴드는 결정장에 의해 E_g 와 T_{2g} 로 분리되는데 Fig 2의 300, 360 nm의 두 여기 밴드가 각각 E_g 와 T_{2g} 에 해당한다.

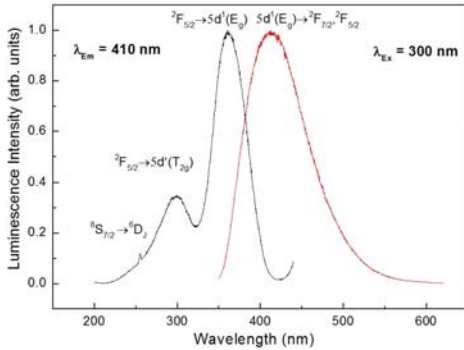


Fig 1. Emission & Excitation spectra of the $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ (Ce^{3+} 0.5 mol%) $\lambda_{\text{em}}=410$ nm, $\lambda_{\text{ex}}=300$ nm.

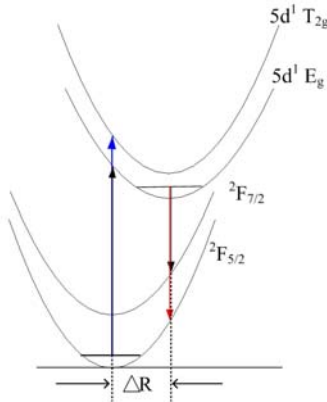


Fig 2. Configurational coordinate diagram of Ce^{3+} .

Fig 3의 (a)는 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 Ce^{3+} 이온의 방출파장 410 nm 형광을 관찰한 여기 스펙트럼이다. Ce^{3+} 의 $2F_{5/2} \rightarrow 5d^1(T_{2g})$ 및 $2F_{7/2} \rightarrow 5d^1(E_g)$ 전이에 의해 중심파장 300, 360 nm의 넓은 밴드가 관찰되고, Ce^{3+} 이온 농도 0.5 mol% 에서 가장 강한 형광 세기를 나타내고 농도가 증가할수록 농도소광에 의해서 형광 세기가 약해진다. 이것은 Ce^{3+} 농도가 2.0 mol% 이상 증가하면 이온 간의 거리가 가까워져 에너지 전달이 쉽게 일어나고, 소광중심으로 에너지가 이동하게 되어 형광의 세기가 약해지기 때문이다. Gd^{3+} 이온의 $8S_{7/2}$

$\rightarrow 6D_j$, $8S_{7/2} \rightarrow 6I_j$, $8S_{7/2} \rightarrow 6P_j$ 전이에 의한 피크들이 각각 255, 276, 314 nm에서 관찰된다. Ce^{3+} 이온 농도 0.05 mol%에서 관찰되는 Gd^{3+} 276, 314 nm 피크는 Ce^{3+} 농도가 증가하면 300 nm 부근의 Ce^{3+} 이온의 넓은 형광 밴드에 중첩된다. 360 nm 부근의 Ce^{3+} 이온의 형광을 규격화한 스펙트럼에서 Ce^{3+} 이온의 농도가 증가하면 스펙트럼 밴드가 장파장 쪽으로 이동하였다. 이것은 Ce^{3+} 이온의 농도가 증가하면 Ce^{3+} 주변의 격자가 뒤 틀림이 일어나서 결정장의 세기가 증가하기 때문이다.

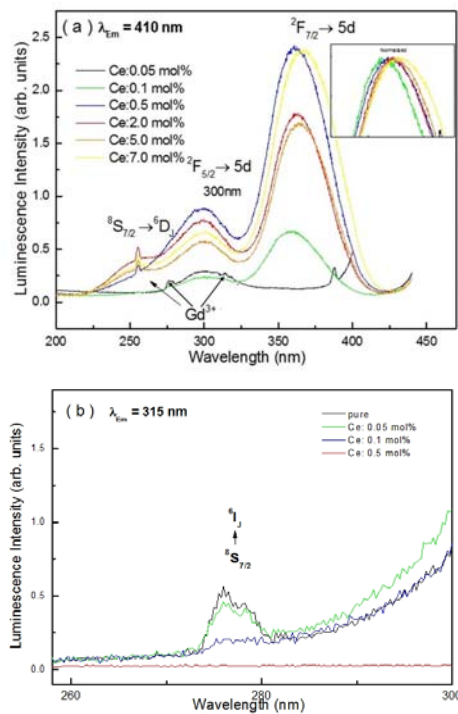


Fig 3. Excitation spectra of the $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ (a) $\lambda_{\text{em}}=410$ nm, (b) $\lambda_{\text{em}}=315$ nm

Fig 3의 (b)는 Ce^{3+} 이온 농도가 0~0.5 mol%로 낮은 경우 315 nm 형광을 측정된 여기 스펙트럼이다. 276 nm (Gd^{3+} $8S_{7/2} \rightarrow 6I_j$ 전이) 피크가 Ce^{3+} 이온이 첨가되지 않았을 때 강한 피크가 나타나고 Ce^{3+} 의 농도가 증가할수록 피크가 감소된다. 이는 Gd^{3+} 에서 Ce^{3+} 로의 에너지 전달에 의한 것이다.

Fig 4의 (a)는 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 Ce^{3+} 농도 변화에 따른 300 nm ($\text{Ce}^{3+} \ ^2F_{5/2} \rightarrow 5d$)로 여기한 방출 스펙트럼이다. Ce^{3+} 이온의 $5d \rightarrow \ ^2F_{7/2}, \ ^2F_{5/2}$ 전이에 의해 중심파장이 410 nm인 350 ~ 500 nm의 넓은 형광 밴드가 나타난다. Ce^{3+} 이온 농도 0.5 mol%의 형광 강도가 가장 강하고 Ce^{3+} 농도가 2.0 mol% 이상 증가하면 농도소광에 의해 형광세기가 약해진다. Fig 4의(b)는 Fig 4의 (a)를 규격화(normalize)한 것이다. Ce^{3+} 농도 증가에 따라 Ce^{3+} 주변 격자 뒤틀림으로 결정장의 세기가 증가하여 밴드가 장파장 쪽으로 이동한다. Fig 4의 (c)는 Ce^{3+} 이온의 농도 0.5 mol% 이하에서 276 nm ($\text{Gd}^{3+} \ ^8S_{7/2} \rightarrow \ ^6I_1$)로 여기한 방출 스펙트럼이다. 314 nm ($\text{Gd}^{3+} \ ^6P_J \rightarrow \ ^8S_{7/2}$) 스펙트럼은 Gd^{3+} 에서 Ce^{3+} 로의 에너지 전달에 의해 Ce^{3+} 이온이 첨가되지 않았을 때 강한 피크가 나타나고 Ce^{3+} 농도가 증가하면 피크 세기가 약해진다. Fig 5, 6은 각각 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 Ce^{3+} 농도에 따라 355 nm와 266 nm로 여기한 Ce^{3+} (440nm) 형광 감쇄곡선이다.

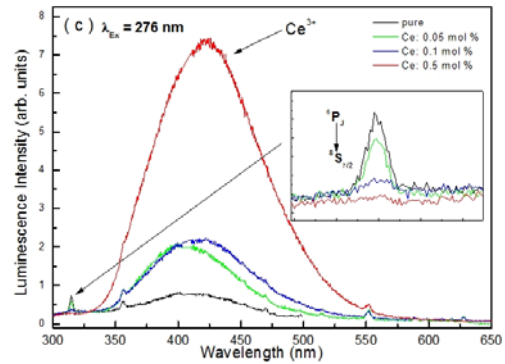


Fig. 4. Emission spectra of the $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ (a) $\lambda_{\text{EX}}=300$ nm, (b) normalized-(a), (c) $\lambda_{\text{EX}}=276$ nm.

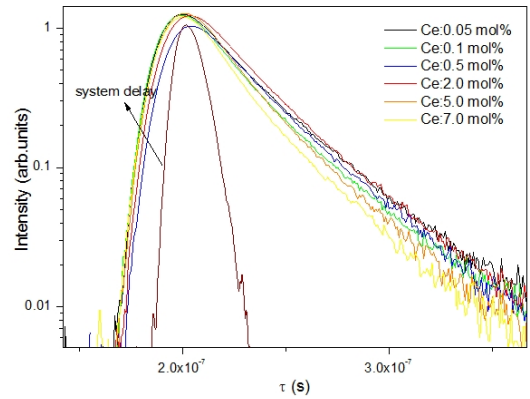
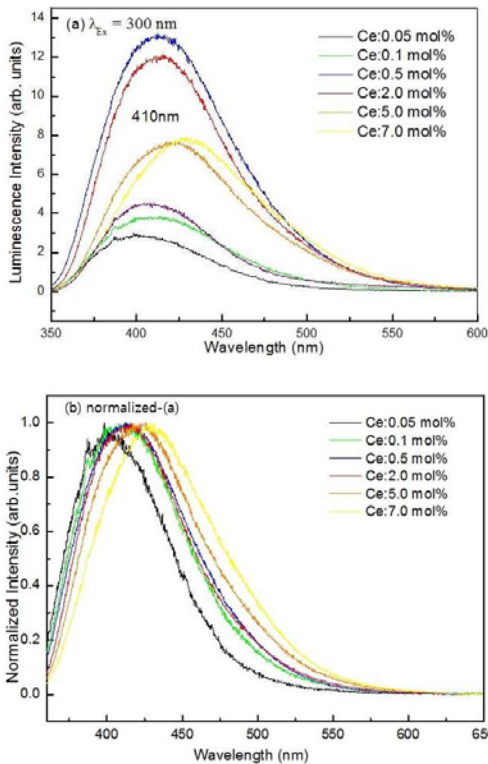


Fig. 5. Decay curve of the $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ ($\lambda_{\text{EX}} = 355$ nm, $\lambda_{\text{EM}} = 440$ nm).

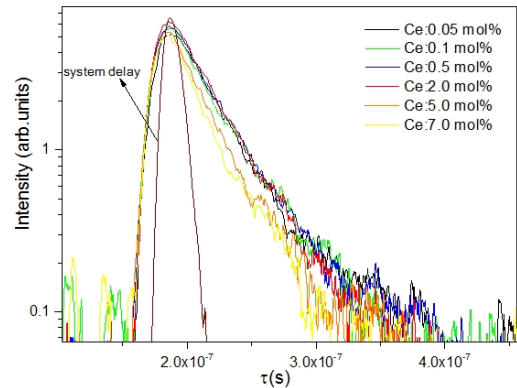


Fig. 6. Decay curve of the $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$. ($\lambda_{\text{EX}} = 266$ nm, $\lambda_{\text{EM}} = 440$ nm).

Table1. Emission decay times for $Ce^{3+}(440nm)$ ($\lambda_{Ex} = 355$ nm and 266 nm)

Ce^{3+} concentration (mol%)	$\lambda_{Ex} = 355$ nm τ (ns)	$\lambda_{Ex} = 266$ nm τ (ns)
0.05	27.8	28.9
0.1	25.1	31.2
0.5	28.3	30.1
2.0	27.7	29.6
5.0	23.1	25.8
7.0	21.4	16.2

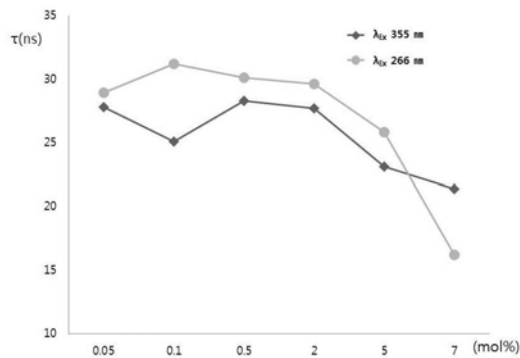
Fig 7. Emission decay times for $Ce^{3+}(440nm)$ ($\lambda_{Ex} = 355$ nm and 266 nm).

Table 1은 Fig 5, 6의 $LiGd_9(SiO_4)_6O_2:Ce^{3+}$ 형광체의 Ce^{3+} 농도변화에 따른 355, 266 nm로 여기한 Ce^{3+} (440nm) 형광의 평균수명시간을 측정된 값이다. 약 20 ns의 수명시간으로 Ce^{3+} 이온의 짧은 수명시간의 특징을 나타낸다. Ce^{3+} 이온의 농도가 증가하면 수 ns 수명시간이 증가하다 0.5 mol%이상 농도가 증가하면 수명시간이 수 ns 감소하는 경향이 나타난다[Fig7].

IV. CONCLUSION & DISCUSSION

실리케이트 화합물은 공유결합성이 강하고 온도에 대한 안정성, 뛰어난 형광 특성으로 방사선 검출기로 개발되어 사용되고 있다. 형광체의 기본 요건은 형광 효율이 높고 안전성이 좋아야 한다. Ce^{3+} 이온은 단위 시간당 방출 광자 생산효율이 높은 고효율의 형광체

이다. 고상법을 이용하여 $LiGd_9(SiO_4)_6O_2:Ce^{3+}$ 형광체를 합성하고 활성제 농도 변화에 따라 분광학적 특성을 연구하였다. $LiGd_9(SiO_4)_6O_2:Ce^{3+}$ 형광체의 여기 스펙트럼에서 Ce^{3+} 이온 농도 증가에 따라 에너지 전달에 의한 276 nm ($Gd^{3+} \ ^8S_{7/2} \rightarrow \ ^6I_1$ 전이) 형광 세기가 감소하였다. 방출 스펙트럼에서 Ce^{3+} 농도가 증가하면 방출 밴드가 장파장 쪽으로 이동하여 농도 증가에 따른 결정장의 변화를 확인하였고, Ce^{3+} 이온의 농도 증가에 따라 314 nm Gd^{3+} 형광 방출 세기가 감소하여 Gd^{3+} 에서 Ce^{3+} 로 에너지 전달을 볼 수 있었다. Ce^{3+} 의 수명시간은 약 20 ns로 짧았으며 Ce^{3+} 의 농도가 증가하면 수명시간이 수 ns 감소하였다. UV 방출 스펙트럼이 350 ~ 550 nm 범위로 광전자 증배관의 특성에 잘 일치하고, 형광감쇄시간이 20 ns로 빠른 시간특성을 나타내어 방사선 검출용 센서로서의 가능성을 확인하였다. 중성자 반응단면적이 큰 Li를 포함하고 있으므로 중성자 검출기로의 활용도 가능하리라 판단된다. 이후 엑스선 및 감마선등 방사선에 대한 형광 측정 실험을 통하여 산업체 및 의료분야 방사선 센서로의 활용에 기대 할 수 있을 것으로 판단된다.

Reference

- [1] Shi C, Han Z, Huang S, Zhang G, Zimmerer G, Beker J, Kamada M, Lu L, Yen WM, "Temperature effects of Ce^{3+} emissions from $Gd_2SiO_5:Ce$ and their high excitation states", J Elect Spectrosc Related Phenomena, Vol. 101, pp. 633-635, 1999.
- [2] Sokolnicki J, Guzik M, "Synthesis and photoluminescence of nanocrystalline lutetium pyrosilicate doped with Ce^{3+} " Optic Mater, Vol. 31, pp. 826-830, 2009.
- [3] Sokolnicki J, "Enhanced luminescence of Tb^{3+} due to efficient energy transfer from Ce^{3+} in a nanocrystalline $Lu_2Si_2O_7$ host lattice", J. Phys. Condens. Matter, Vol. 22, pp. 275301, 2010.
- [4] Li Y, You B, Zhang W, Yin M, "Luminescent properties of $\beta-Lu_2Si_2O_7:RE^{3+}$ (RE=Ce, Tb) nanoparticles by sol-gel method", J. Rare Earths, Vol. 26, pp. 455-458, 2008.
- [5] Dorenbos P, Eijk van CWE, Bos AJJ, Melcher CL, "Afterglow and thermoluminescence properties of $Lu_2SiO_5:Ce$ scintillation crystals", J. Phys. Condens. Matter, Vol. 6, pp. 4167-4180, 1994.
- [6] Pustovarov VA, Shulgin BV, Smirnov SA, Zinin EI, "Research of energy transfer in $Y_2SiO_5:Ce, Tb$ single crystals by time

- resolved luminescence spectroscopy”, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, Vol. 405, pp. 396-399, 1998.
- [7] Kobayashi M, Ishii M, “Excellent radiation-resistivity of cerium-doped gadolinium silicate scintillators”, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, Vol. 61, pp. 491-496, 1991.
- [8] Ishibashi H, Shimizu K, Susa K, Kubota S, “Cerium doped GSO Scintillators and its application to Positron sensitive detectors” IEEE Trans. Nucl. Sci, Vol. 36, No. 1, pp. 170-172, 1989.
- [9] Je JY, “ Fluorescence Characteristics of $\text{GdOS}:\text{Tb}^{3+}$ intensifying screen According to increase of Tube Voltage”, J. Korea Soc. Radiol, Vol 8, No. 5, pp. 261-264, 2014.
- [10] Shekhovtsov AN, Tolmachev AV, Dubovik MF, Dolzhenkova FF, Korshikova TI, Grinyov BV, Baumer VN, Zelenskaya OV, “Structure and growth of pure and Ce^{3+} -doped $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ single crystals”, J. Crys. Growth Vol. 242, pp.167-171, 2002.
- [11] Kim SH, Lee JI, “Thermoluminescence Properties of $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ Scintillation Single Crystal”, J. Korea Soc. Radiol, Vol 8, No. 7, pp. 455-459, 2014.
- [12] Singh AK, Tyagi M, Singh SG, Desai DG, Sen S, Nayak BK, Urffer M, Melcher CL, Gadkari SC, “Cerium doped lithium gadolinium borate: A neutron scintillator”, Proc. of the DAE Symp. on Nucl. Phys. Vol. 58, pp. 960-961, 2013.