

The scintillation properties of HgMoO_4

J. K. Son , H. J. Kim*

Department of Physics, Kyungpook National University, Daegu 41566, Korea

The various kinds of scintillators are being used for the basic sciences such as particle and nuclear physics experiment, applied fields such as radiation detection and medical imaging, and industrial field. Currently, the scintillator researches are being conducted continuously in many fields. In this study, we synthesized the HgMoO_4 scintillator which is made by the sintering process of mercuric oxide (HgO) and molybdenum oxide (MoO_3). The synthesized powder HgMoO_4 has the strong luminescence by ultraviolet light. We measured the X-ray induced emission spectrum and luminescence decay time which is induced by laser. Furthermore, we compared the scintillation properties of the HgMoO_4 with the X-ray emission spectrum, light yield and decay time of the CaMoO_4 .

PACS number: 29.40.Mc, 42.70.-a, 81.20.ka

Keywords: HgMoO_4 , Scintillators, Scintillation properties, CaMoO_4

*E-mail: hongjooknu@gmail.com

HgMoO₄의 섬광 특성 연구

손주경, 김홍주*

경북대학교 물리학과, 대구 41566

다양한 종류의 섬광체가 입자 및 핵물리 실험 등의 기초과학 분야, 응용 분야인 방사선 검출 및 의료영상, 산업분야에서 사용되고 있다. 현재에도 섬광체 연구가 많은 분야에서 꾸준히 진행되고 있다. 본 연구에서는 소결 (Sintering) 과정을 통하여, 분말 형태의 산화수은 (HgO)과 산화몰리브덴 (MoO₃)을 HgMoO₄섬광체로 합성하였다. 합성된 분말인 HgMoO₄는 자외선에서 발광 현상이 있었다. 그리고 X-선에 의한 발광 스펙트럼과 레이저를 이용한 형광 감쇠시간을 측정하였다. 뿐만 아니라, HgMoO₄에 대한 섬광 특성을 CaMoO₄의 X-선 발광 스펙트럼, 섬광량 및 감쇠시간과 상호 비교하였다.

PACS number: 29.40.Mc, 42.70.-a, 81.20.ka

Keywords: HgMoO₄, 섬광체, 섬광체 특성, CaMoO₄

*E-mail: hongjooknu@gmail.com

I. 서론

섬광체는 방사선이나 고에너지의 입자가 입사되면 가전자대에서 전도대로 여기된 전자가 전도대에서 가시광선이나 전자기파 형태로 방출하며 가전자대로 떨어지게 된다. 이러한 원리의 섬광체는 방사선이나 산업 및 다양한 분야에서 사용되고 있다. 현재까지 다양한 섬광체가 개발되었음에도, 섬광체는 물질의 종류나 조성비에 따라 그 특성이 확연히 달라지기에 여전히 이에 대한 연구와 개발이 꾸준히 진행되고 있다. 특히, 입자 및 핵물리 실험분야에서는 해당되는 실험에 적합한 특성에 갖는 기존의 섬광체를 선택하거나, 성공적인 실험을 위하여 섬광체를 직접 개발을 하기도 한다. 따라서 각 분야와 해당 목적에 부합하며, 활용도가 높은 섬광체의 연구와 개발이 중요하다 [1,2].

섬광체는 단결정, 다결정, 유기 또는 무기 화합물 등의 여러 종류의 섬광체가 존재 한다. 그 중 단결정 성장을 위해서 분말 상태의 원료를 전처리 과정 중, 용융점 아래 온도에서 열을 이용한 전처리를 소결 (Sintering) 이라 한다. 그리고 이 소결 과정을 통해 분말형태로 합성된 원료가 단결정체로 성장 하기 전, 섬광체로서 특성을 보여 주기도 한다. 그리하여 단결정 성장 전에 몇 가지 실험을 통해서 섬광체의 특성을 조사하고, 차후 단결정 성장 후 나타나는 섬광 결정에 대한 특성도 예상을 해볼 수가 있다.

현재 ‘AMoRE’ (Advanced Molybdenum based Rare process Experiment) 실험에서는 CaMoO_4 섬광결정을 사용하여, 안정동위원소 몰리브덴 (^{100}Mo)에 대한 ‘중성미자 미방출 이중베타붕괴 ($0\nu\beta\beta$)’에 대한 연구를 수행하고 있다. 차세대 이중베타붕괴 연구를 위하여 CaMoO_4 섬광체보다 섬광량이 많은 섬광체를 개발한다면, 차세대 이중베타붕괴연구 검출기로 사용할 수 있을 뿐만 아니라, 입자물리 분야를 포함하여 기존의 여러 분야에서 사용되던 섬광체를 대체하는 물질로도 쓰일 수 있다 [3].

그리하여 몰리브덴 (^{100}Mo)이 이중베타붕괴 후보 중 하나이며 동위원소 자연존재비(Natural abundance) 또한 9.6%로 높기에, 몰리브덴 (Mo)을 함유한 섬광체 개발을 모색하였다 [4]. 그 중 ‘G. Blasse’ 그룹의 HgMoO_4 에 대한 연구 결과에서 몰리브덴을 함유하고 있으면서, HgMoO_4 가 발광 (Luminescence) 현상이 있는 것을 확인하였다. 그러나 이에 대한 섬광량의 크기를 가능 할 수 없었고, 다른 연구에서 형광감쇠시간에 대한 결과를 찾아 볼 수가 없었다 [5].

본 연구는 산화수은 (HgO)과 산화몰리브덴 (MoO_3)을 직접 합성하여 분말형태의 섬광체 HgMoO_4 를 준비하였고, 합성된 섬광체를 토대로 발광 스펙트럼과 형광감쇠시간 측정을 위한 실험을 수행하였다. 그리고 분말형태의 CaMoO_4 섬광체도 실험 함으로서, HgMoO_4 와 상대적인 섬광량의 크기를 가능하였고, 형광감쇠시간

에 대한 결과도 비교하였다.

II. HgMoO_4 의 성장 특성 실험

1. HgMoO_4 섬광체 준비과정

본 연구에서 사용된 HgMoO_4 는 산화수은 (HgO , 99.998%)과 산화몰리브덴 (MoO_3 , 99.95%)을 합성하여 분말형태의 섬광체를 얻었다. 우선 증류수로 세척된 길이 30 cm * 외경 10 mm 의 석영관에 산화수은을 약 5g 을 넣고, 분자비 (Molar ratio) 비율이 1 대 1 이 되는 몰 질량 (Molar mass)을 고려하여, 이에 해당되는 약 3.323g 의 산화몰리브덴을 석영관에 넣었다. 다음으로 분말이 담겨진 석영관을 기름 확산 펌프 (Oil Diffusion Pump)를 사용하여, 6×10^{-6} Torr 의 진공 상태까지 낮추었다. 이후, 산소용접 장비를 이용하여 용접 장비의 불꽃이 석영관 내부의 있는 분말에 영향을 안 미치게, 분말을 제외한 빈 공간이 길지 않도록 적절한 높이에서 석영관을 밀봉을 하였다. 진공상태로 밀봉된 석영관 내에는 산화수은과 산화몰리브덴 분말이 두 부분으로 뚜렷하게 나뉘어져 있기에, 산화수은의 붉은색 분말과 산화몰리브덴의 녹색 분말이 섞이도록 직접 손으로 흔들고 나서, 재차 진동형 회전믹서기에서 분말을 섞었다. 녹색바탕 (산화몰리브덴)에 붉은 점 (산화수은)들이 균일하게 퍼져있는 분말이 섞인 석영관을 풍후드 (Fume hood) 내의 시야가 확보된 자체 제작한 전기로 (Electric Furnace)에 넣었다. 전기로의 상승 온도 속도를 $60 \text{ }^\circ\text{C/h}$ 로 설정하고, 분말의 색이 변화하는지를 육안으로 확인하면서, $560 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 석영관내의 분말이 옅은 주황색으로 변화 하는 것을 확인 하였다. 그리하여 온도를 $560 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 1 시간 가량 유지하여, 분말을 소결시켰다. 이후, 석영관 내에서 소결된 옅은 노란색의 분말을 얻었다. Fig. 1 은 소결된 분말의 사진이다 [6].

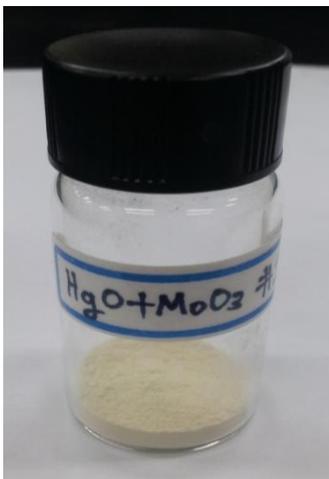


Fig. 1. (Color online) The picture of synthesized powder HgMoO_4 (pale yellow) in vial.

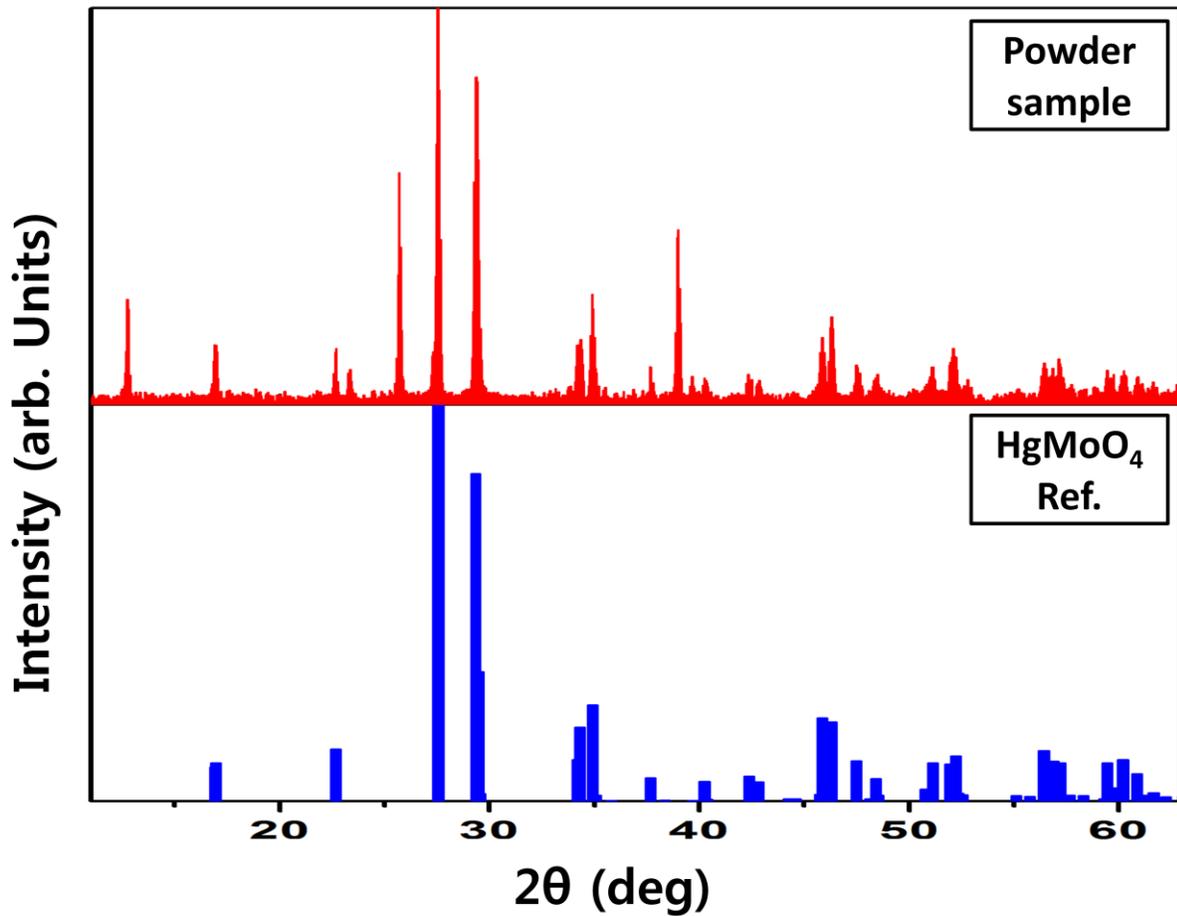


Fig. 2. The XRD pattern of reference data and synthesized powder sample.

소결된 분말이 HgMoO_4 임을 확인하기 위하여, XRD 패턴 분석 (PANalytical Co.)을 하였다. Fig. 2 는 소결된 분말의 샘플과 HgMoO_4 의 참고자료이다 [7]. 소결된 분말은 상당수 피크 (Peak)가 참고자료와 일치하였지만, 참고자료에는 없는 몇몇 피크가 존재하였다. 참고자료와 동일한 피크를 제외한 나머지 피크는, 산화몰리브덴 (MoO_3)의 XRD 패턴 피크와 일치하는 것을 확인하였고, 합성된 HgMoO_4 속에 산화몰리브덴이 남아있는 것으로 판명되었다 [8,9,10]. 산화몰리브덴은 발광하지 않으므로 섬광특성 실험에는 영향을 주지 않기에, 이렇게 합성된 분말을 사용하여 실험을 수행하였다.

2. 실험 장치 구성

합성된 HgMoO_4 분말을 바이알 (vial)병에 담고 Fig. 3 에서 보는 바와 같이, 4 W 의 365 nm 자외선 (VL-4.LC Vilber Lourmat Co.) 램프 위에 직접 조사하였다. 아래의 그림에서 보듯이 뚜렷한 주황색의 발광 현상을 볼 수 있다 [11].

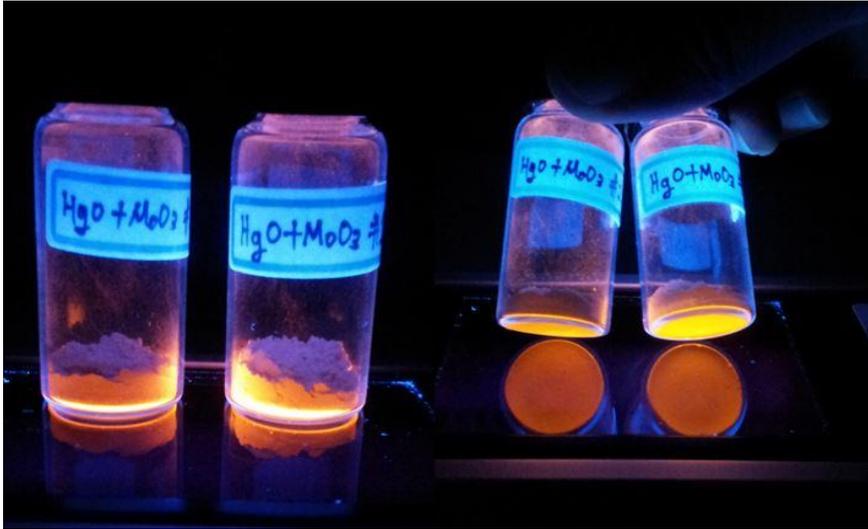


Fig. 3. (Color online) The picture is 365 nm ultraviolet light incident at HgMoO_4 .

HgMoO_4 섬광체의 X-선에 대한 발광 스펙트럼을 조사하기 위하여, 지름 4mm, 깊이 2mm 의 홈이 파져 있는 지름 15mm, 두께 4mm 의 테프론 홀더 (Teflon holder)에 분말을 담아 샘플을 준비하였다. 그리고 이 샘플을 X-선 발생장치 (DRGEM Co.)에 부착하고, 광섬유 스펙트로미터 (Optical Fiber Spectrometer) (QE65000 Ocean Optics Co.)에 연결하였다. X-선의 출력 조건을 100 kV, 1.0 mA 로 설정하여 샘플에 조사하였다. 아래의 Fig. 4 는 측정 실험의 개요도이다 [12,13].

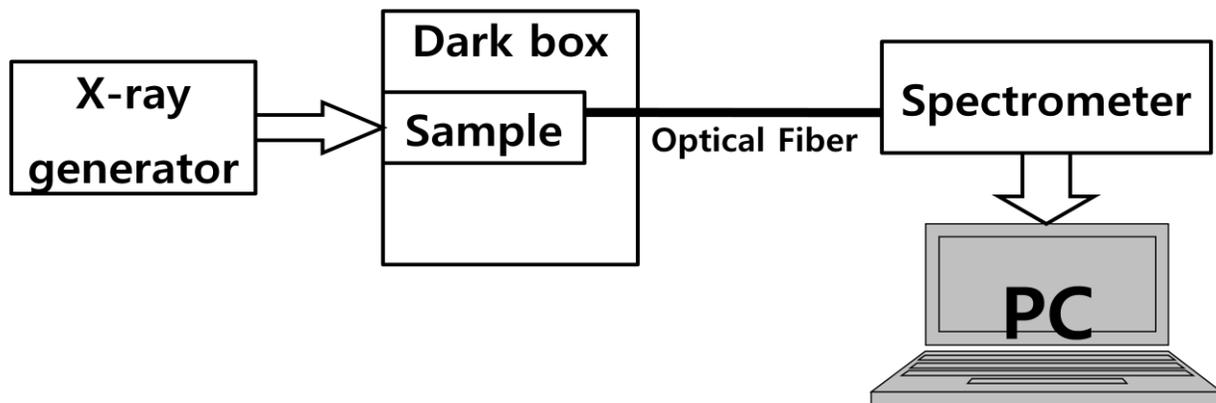


Fig. 4. The schematic diagram for measuring the X-ray induced spectra.

HgMoO₄ 섬광체의 형광 감쇠 시간을 측정하기 위해서, 우선 두께 3 mm 의 석영판 사이에 합성된 분말을 넣어 샘플을 준비하였다. 2 인치 광전증배관 (Photomultiplier Tube, PMT) (H7195 Hamamatsu Co.)과 샘플 사이에 두께 3 cm 의 아크릴을 함께 부착 하였다. 그리고 어둠상자 (Dark box)를 설치하여, 외부에서 PMT 에 들어가는 빛을 차단하였다. 그리하여 파장 266 nm 의 펄스형 (Pulsed type) 레이저 (MPL-F-266 CNI Optoelectronics Technology Co.)를 샘플에 조사하였고, PMT 에는 고전압 전원장치 (High Voltage Power Supply) (ORTEC 566)를 이용하여, -1200 V 의 전압을 인가하였다. CaMoO₄ 분말의 경우는 -900 V 의 전압을 인가하였다. 그리고 오실로스코프 (Oscilloscope) (LeCroy waverunner 64Xi-A)를 PMT 에 연결하여 전기적 신호를 받았다. 이후, 오실로스코프에서 획득한 데이터를 PC 프로그램 (Oringinpro 8)을 이용하여 형광감쇠 시간을 구하였다. 아래의 Fig. 5 는 위 설명의 실험 개요도이다.

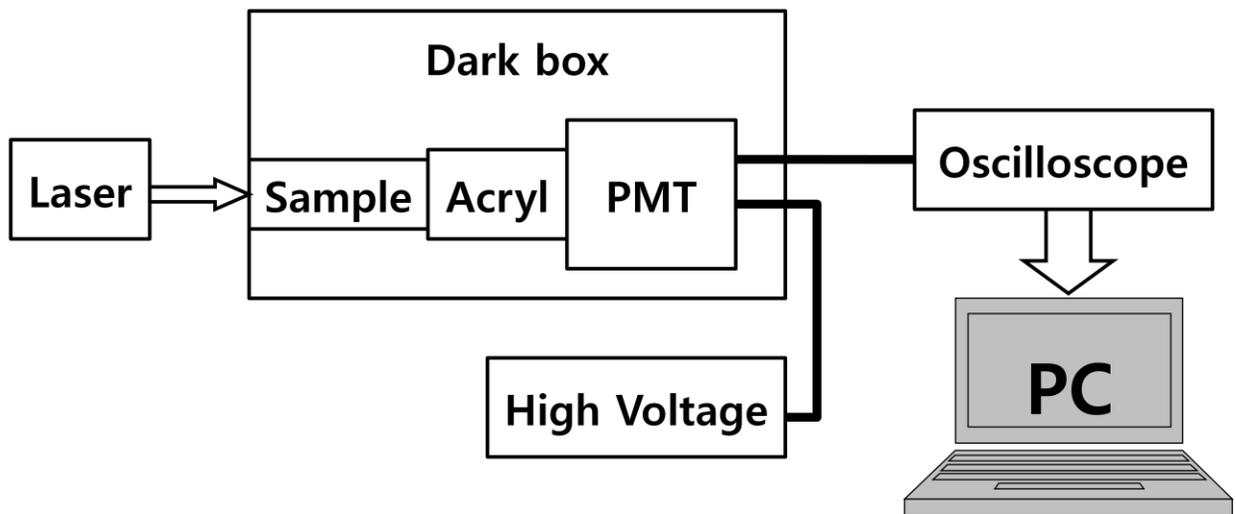


Fig. 5. The schematic diagram for measuring the decay time.

본 연구에서는 HgMoO₄ 뿐만 아니라, 또 다른 섬광물질인 CaMoO₄ 을 비교 대상으로 선정하였다. 그리하여 같은 양의 CaMoO₄ 분말을 테프론 홀더에 담아 HgMoO₄ 와 동일한 조건에서 X-선 유도 발광 스펙트럼 실험을 수행하였다. 형광 감쇠시간 측정의 경우도 마찬가지로 동일한 방법으로 샘플만 CaMoO₄로 바꾸어서 감쇠시간을 측정하였다.

III. 실험 결과 및 논의

1. 자외선 및 X-선 유도 발광 스펙트럼

Fig. 1 은 석영관에서 추출한 HgMoO_4 로 분말이며, 색은 옅은 노란색이다. 그리고 Fig. 3 에서 보듯이 365 nm 파장의 자외선을 조사 했을 때, 육안으로도 발광 (Luminescence) 현상을 뚜렷하게 확인 할 수 있다. 그리고 Fig. 4 의 실험 장비를 이용하여 측정한 HgMoO_4 의 X-선 유도 발광 스펙트럼을 확인하였는데, Fig. 6 에서 보여주듯이 500 – 950 nm 범위로 분포되고, 발광 강도가 671 nm 파장에서 최대였다. 반면에 ‘G. Blasse’ 그룹은 340 nm 의 파장으로 HgMoO_4 를 여기 시켰고, 결과로 발광 스펙트럼의 범위가 480 – 680 nm 이며, 발광 강도가 575 nm 파장에서 최대였다. 그리하여 X-선으로 여기 시킨 본 연구와 340 nm 의 파장으로 여기 시킨 ‘G. Blasse’ 그룹의 발광 스펙트럼 결과가 상호 차이가 있다.

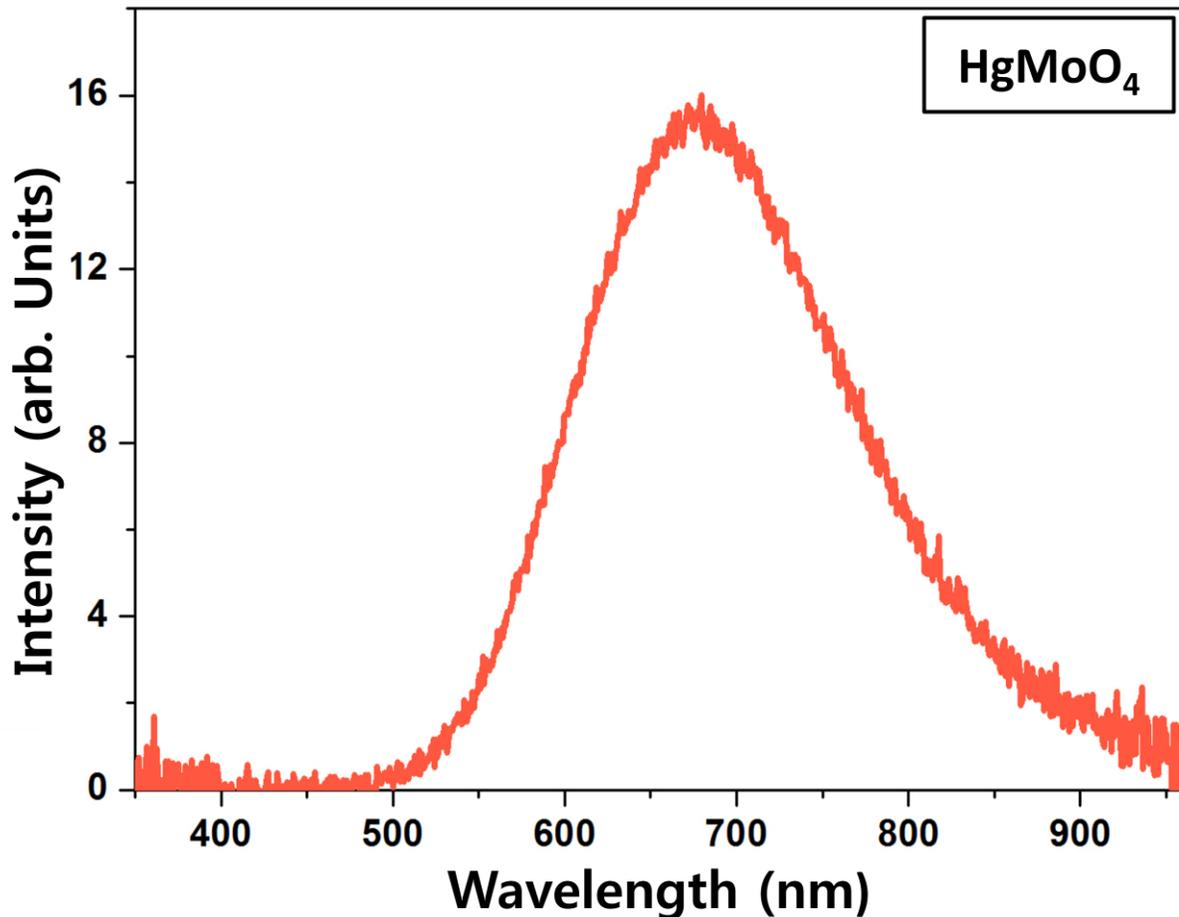


Fig. 6. The X-ray induced emission spectrum of HgMoO_4 .

2. 형광 감쇠 시간

형광 감쇠시간은 Fig. 5 개요도에 나타난 오실로스코프를 이용하여 실험 데이터를 획득하였다. 오실로스코프로 획득한 데이터는 PC 프로그램을 이용하여 형광 감쇠 시간을 계산 하였다. 그리하여 펄스형 레이저에 의하여 오실로스코프로 들어오는 신호를 제외한, 아래 Fig. 7 와 같이 샘플에서 나온 신호 데이터를 1 개의 지수함수 (Exponential Function)로 사용하여 피팅 (Fitting) 한 결과, HgMoO_4 의 형광 감쇠 시간은 $11.2 \mu\text{s}$ 으로 측정되었다.

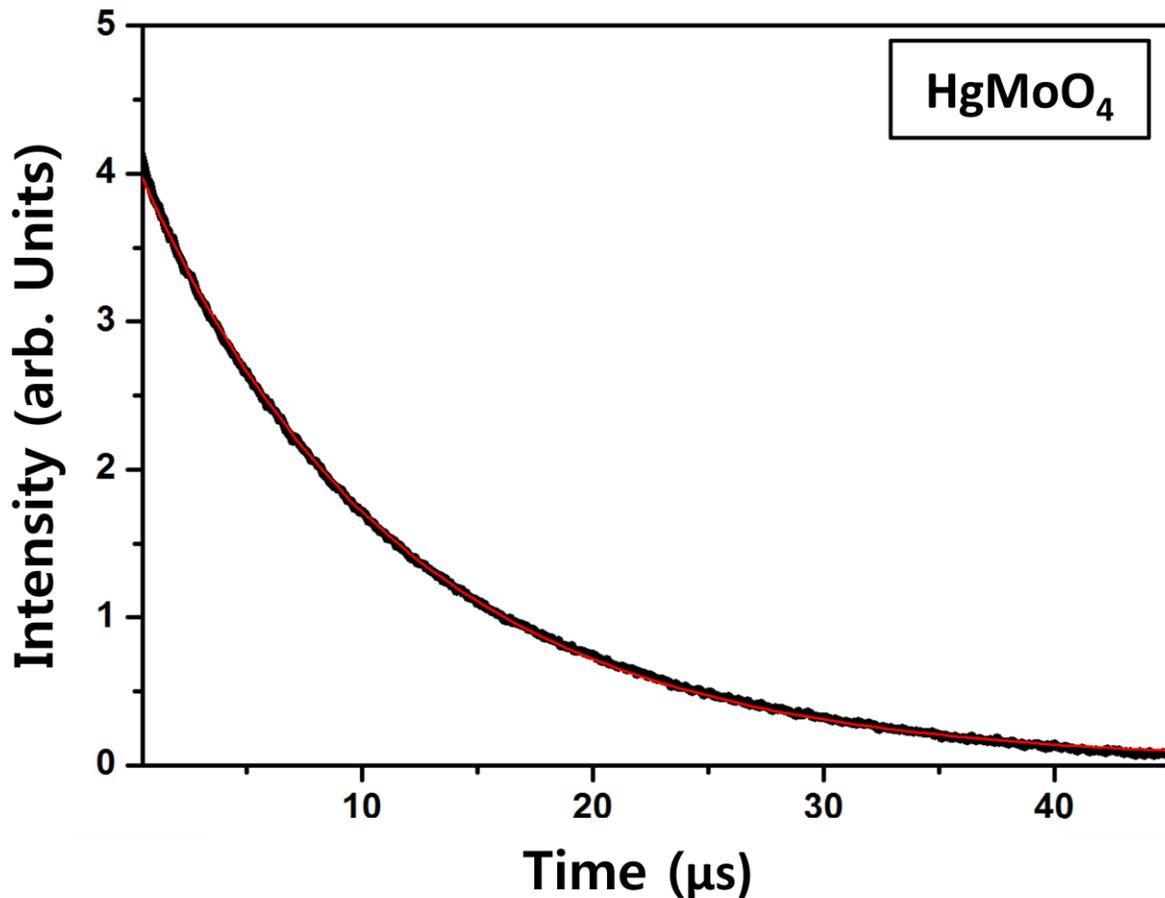


Fig. 7. The decay time graph of HgMoO_4 by laser incident .

3. HgMoO₄ 와 CaMoO₄ 의 섬광 특성 비교

Fig. 4 의 실험 장비를 이용하여 분말형태의 CaMoO₄ 를 HgMoO₄ 와 같은 조건으로 X-선에 의한 발광 스펙트럼을 측정하였다. 분말형태의 CaMoO₄ 는 Fig. 8 처럼 400 - 750 nm 범위로 분포되었다. 527 nm 의 파장에서 발광 강도가 가장 높았다. 단결정 CaMoO₄의 경우, X-선 유도 스펙트럼 파장대가 400 - 700 nm 이며, 520 nm 파장에서 발광 강도가 최대였다 [14]. 본 연구에서 사용된 분말형태의 CaMoO₄ 는 단결정과 큰 차이가 없이, X-선 발광 스펙트럼 결과가 매우 근사함을 보여준다. 그리고 각각 섬광강도 최대치를 기준으로, HgMoO₄ (671 nm)는 CaMoO₄ (527 nm)보다 섬광 강도가 약 1.94 배 더 컸다. 상대적인 섬광량을 가능하기 위해서, 스펙트로미터에서 받은 각각의 파장에 해당하는 피크 강도(Peak Intensity) 데이터를 합산하여 총 섬광량을 계산한 결과, HgMoO₄가 CaMoO₄ 보다 약 1.75 배 더 컸다. [15]

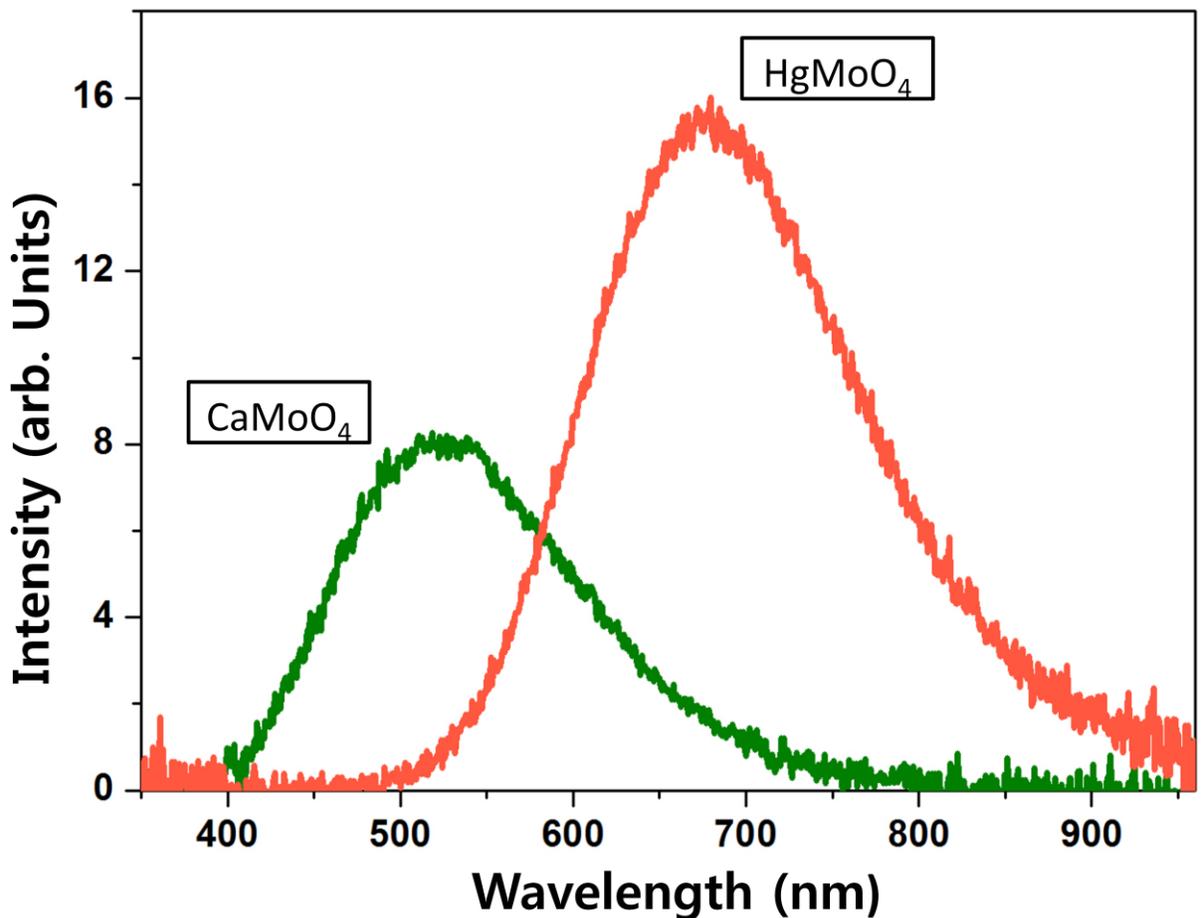


Fig. 8. The X-ray induced emission spectra of HgMoO₄ and CaMoO₄.

HgMoO₄ 와 동일하게 Fig. 5 의 실험 장비를 이용하여 CaMoO₄ 의 형광감쇠시간을 측정하였다. 오실로스코프에서 받은 데이터를 아래의 Fig. 9 처럼 지수함수를 사용하여 피팅한 결과, CaMoO₄ 섬광체의 형광 감쇠 시간은 17.1 μs 로 나왔다. 따라서 감쇠 시간 11.2 μs 의 HgMoO₄ 섬광체가 CaMoO₄ 보다 빠른 것을 알 수 있다.

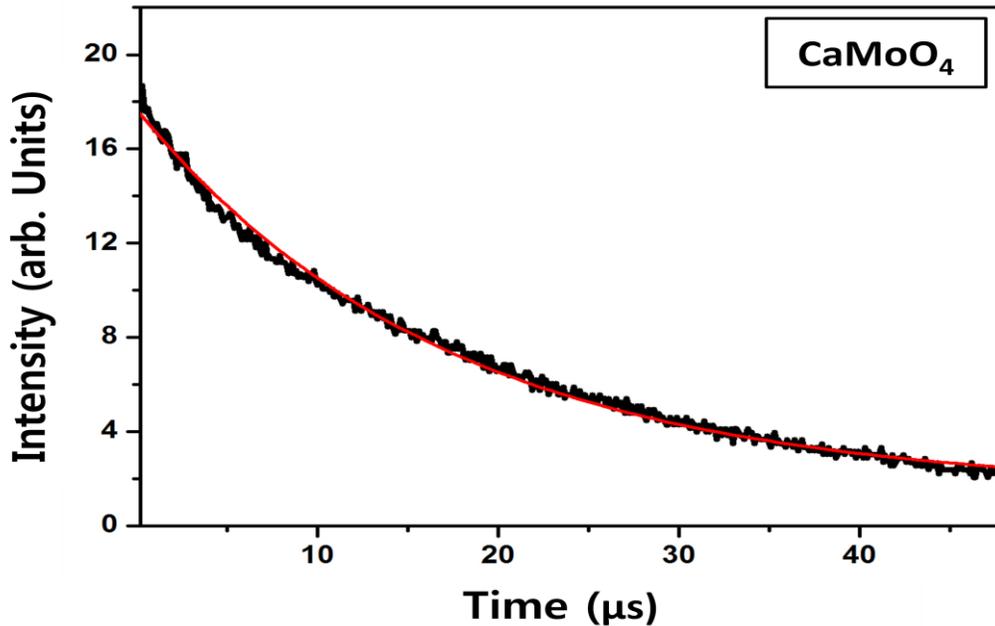


Fig. 9. The decay time graph of CaMoO₄ powder by laser incident .

IV. 결론

본 연구에서는 산화수은 (HgO) 과 산화몰리브덴 (MoO₃) 원료를 섞은 뒤, 소결과정을 통하여 분말형태의 HgMoO₄ 라는 합성된 섬광체를 얻었다. 그리고 이 섬광체에 대한 X-선 발광 스펙트럼을 알아보았다. 실험 결과, 500 - 950 nm의 발광 범위와 671 nm 파장에서 발광 강도가 가장 높았다. HgMoO₄ 섬광체의 섬광 특성을 비교하기 위해서, 또 다른 섬광물질인 분말형태의 CaMoO₄을 이용하여 섬광 특성을 측정하였다. CaMoO₄의 경우 400 - 750 nm의 발광 범위와 527 nm 파장에서 발광 강도가 가장 높았다. 각각의 스펙트럼 결과를 토대로 X-선에 의한 발광강도 최대치는, HgMoO₄ 경우 CaMoO₄ 보다 약 1.94배 컸다. 그리고 섬광량의 경우는 HgMoO₄ 경우 CaMoO₄ 보다 약 1.75배 더 컸다. 레이저의 의한 HgMoO₄의 형광 감쇠시간은 11.2 μs 임을 확인하였다. 또한, 비교 섬광체인 CaMoO₄의 경우는 17.1 μs 이며, HgMoO₄가 이보다 다소 빠른 것을 알 수 있었다.

감사의 글

이 연구는 기초과학연구원 (IBS)에 의하여 지원되었습니다.

REFERENCES

- [1] G. F. Knoll, *Radiation Detection and Measurement* (John Wiley & Sons, New York, 2000), Chap. 8.
- [2] H. L. Kim, H. J. Kim, G. H. Chae, Ullah Fawad and J.H. So, *New Phys.: Sae Mulli* **64**, 271 (2014).
- [3] J. H. So, H. J. Kim, V. V. Alenkov, A. N. Annenkov and H. Bhang *et al.*, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **59**, 2214 (2012).
- [4] Werner Rodejohann, *International Journal of Modern Physics E* **20**, 1833 (2011).
- [5] G. Blasse and G. P. M. van den Heuvel, *J. Luminescence* **9**, 74 (1974).
- [6] A. W. Sleight, M. S. Licsis, E. I. du Pont de Nemours Co., *Mat. Res. Bull.* **6**, 365 (1971).
- [7] W. Jeitschko and A. W. Sleight, *Z. Naturforsch.* **27**, 203 (1972).
- [8] Run Ping Jia and Ying Qiang Zhang, *J. Nanopart Res.* **12**, 2717 (2010).
- [9] K. Aurivillius, *Acta Cryst.* **9**, 685 (1956).
- [10] T. Leisegang, A. A. Levin, J. Walter and D. C. Meyer, *Cryst. Res. Technol.* **40**, 95 (2005).
- [11] Vilber Lourmat Co., <http://www.vilber.com/> (accessed Nov., 20, 2015).
- [12] D.H. Ha, H. J. Kim, J. M. Park and J. Kaewhao, *New Phys.: Sae Mulli* **65**, 255 (2015).
- [13] Hua Jiang, Gul Rooh, H.J. Kim, H. Park and Sunghwan Kim, *J. Ceramic Processing Research* **12**, 179 (2011).
- [14] H. J. Kim, A. N. Annenkov, R. S. Boiko, O. A. Buzanov and D. M. Chernyak *et al.*, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **57**, 1475 (2010).
- [15] G. F. Knoll, *Radiation Detection and Measurement* (John Wiley & Sons, New York, 2000), Chap. 1