

2001년 추계학술대회발표 논문집
한국원자력학회

X선 저장 형광체 $\text{SrCl}_2:\text{Eu}^{2+}$ 의 PL 및 PSL 특성

Photostimulated Luminescence and Photoluminescence of X-ray Storage Phosphors $\text{SrCl}_2:\text{Eu}^{2+}$

김성환, 천종규, 김찬중, 김 완, 강희동
경북대학교
대구광역시 북구 산격동 1370번지

김도성
대구대학교
경상북도 경산시 진량읍 내리리 15번지

도시홍, 서효진
부경대학교
부산광역시 남구 대연3동 599-1번지

요 약

$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 에 활성화제로 EuF_3 를 첨가한 후, 소결법으로 $\text{SrCl}_2:\text{Eu}^{2+}$ PSL 형광체를 제작하였다. 활성화제인 EuF_3 의 최적 농도는 0.5 mol%, 최적소결온도와 시간은 수소 환원분위기에서 각각 840 °C, 45분이었다. 제작된 형광체의 감도, 발광 스펙트럼, 선량의존성, fading 특성 등을 측정하여 용 영상판(ST-III, Fuji Photo Film Co.)의 특성과 비교하였다. $\text{SrCl}_2:\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 PL 및 PSL 스펙트럼 파장범위는 모두 380~440 nm이었으며, 최대 피이크 파장은 407 nm이었다. $\text{SrCl}_2:\text{Eu}^{2+}$ PSL 형광체의 선량의존성은 2.5 mGy~200 mGy 영역에서 우수한 직선성을 나타내었으며, 상온에서 Fading은 20분에 60%이었다.

Abstract

In this study, Eu^{2+} was used as an activator in order to enhance the sensitivity and efficiency of $\text{SrCl}_2:\text{Eu}^{2+}$ PSL phosphors were prepared by sintering method. The sensitivity, emission spectrum and dose response of prepared PSL phosphors were measured and these characteristics were compared with the characteristics of commercial image plate(ST-III) obtain from Fuji Photo Film Co. The spectral ranges of PL and PSL of $\text{SrCl}_2:\text{Eu}^{2+}$ phosphors were 380~440 nm, and their peak emission appeared at 407 nm. The dose response of the PSL phosphors were linear within 2.5 mGy ~ 200 mGy of 100 kV X-ray. The fading of the phosphors at room temperature was approximately 60% after 20 min.

I. 서론

광자극발광(Photostimulated luminescence: PSL) 형광체를 이용한 영상판(image plate, IP)은 X-선 필름에 비해 감도가 우수하고, 넓은 동적영역(dynamic range)을 가지며, 재사용이 가능하고, 디지털화된 영상을 얻을 수 있어서 진단 X-선 영상, X-선 회절, 단백질 결정학, 투과전자현미경, 오토라디오 그래피 등 여러 분야의 폭넓게 활용되고 있다. 특히 1986년 Fuji Photo Film Co.에서 CR(computed radiography) system이 개발됨에 따라 PSL 형광체에 대한 연구가 더욱 많이 진행되게 되었다^[1-4]. 현재 전세계적으로 KBr:In^[5], KCl:Eu^[6], RbBr:Tl^[7], RbI:Tl^[8] 및 NaCl:Cu^[9] 등과 같은 알칼리 할라이드계 형광체, CaS:Eu, Sm, CaS:Ce, Sm, SrS:Eu, Sm, Ca_xSr_{1-x}S:Eu, Sm 등의 II-VI족 화합물 형광체^[10-15] 및 Y₂SiO₅:Ce³⁺^[16]와 같은 산화물 형광체 등에 관한 연구가 진행중이며, BaFBr:Eu²⁺ 형광체로 제작한 영상판은 상용화되어 사용되어지고 있다.

본 연구에서는 SrCl₂:Eu²⁺ PSL 형광체의 최적제작조건을 결정하고, 제작된 PSL 형광체의 PL 및 PSL 발광스펙트럼, fading 특성, 선량의존성 등을 조사하였다.

II. 실험

1. SrCl₂:Eu²⁺ PSL 형광체의 제작

그림 1은 SrCl₂:Eu²⁺ 형광체를 제작하기 위한 흐름도이다. 이온 교환수에서 SrCl₂ · 6H₂O에 활성제로 EuF₃를 첨가하였다. 이 혼합물을 80~90 °C의 온담(溫淡)속에서 마그네틱 스티러(magnetic stirrer)로 약 2시간 정도 습식혼합한 후 80 °C에서 3일간 완전히 건조한 다음, 고체상태의 혼합물을 수소분위기에서 소결한 후 급랭하였다. 소결된 형광체는 수정 mortar로 분쇄하여 입자크기가 45~75 μm인 분말만 선별하였다.

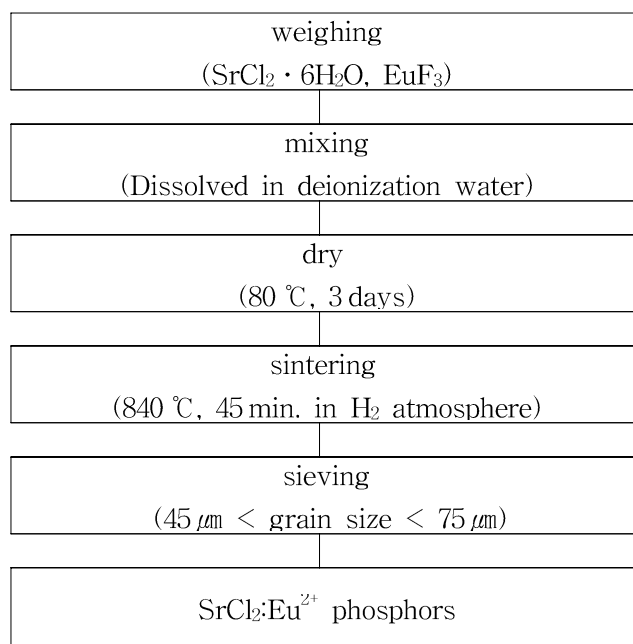


Fig. 1. Fabrication process of PSL phosphor.

소결은 분말 혼합물을 결정화시킴과 동시에 활성제를 모체 중으로 침투시킴으로써 발광중심으로서 필요한 전자적, 기하학적 상태를 부여하는 역할을 한다. 또한 원료에 존재하는 선천적 격자 결함을 소멸시키며, 동시에 F 중심과 같은 발광에 관여하는 후천적 결함을 생성한다. 또한 소결분 위기는 형광체의 PSL 강도에 중요한 영향을 미친다. 일반적으로 대기 중(산화적 분위기)에서는 p형, 수소 분위기(환원적 분위기)에서는 n형 반도체 또는 그것과 유사한 특성을 가지게 된다. SrCl₂:Eu²⁺ 형광체의 경우 Eu 이온은 수소분위기에서는 Eu²⁺형으로 dope되지만, 대기 중에서는 Eu²⁺ 뿐만 아니라 Eu³⁺도 dope되므로 본 실험에서는 수소 환원분위기에서 소결하였다.

SrCl₂:Eu²⁺ 형광체의 활성제의 최적농도를 결정하기 위하여 EuF₃의 농도를 0 ~ 1.0 mol%로 변화하면서 형광체를 제작하여 PSL 강도를 측정하였다. 그림 2는 SrCl₂에 첨가한 활성제 EuF₃의 농도에 따른 PSL 강도변화를 나타낸다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 SrCl₂:Eu²⁺ 형광체는 Eu²⁺의 농도가 0.5 mol% 일 때 최대강도를 나타내었다. 따라서 SrCl₂:Eu²⁺ 형광체의 활성제 EuF₃의 최적 농도는 0.5 mol%로 결정하였다.

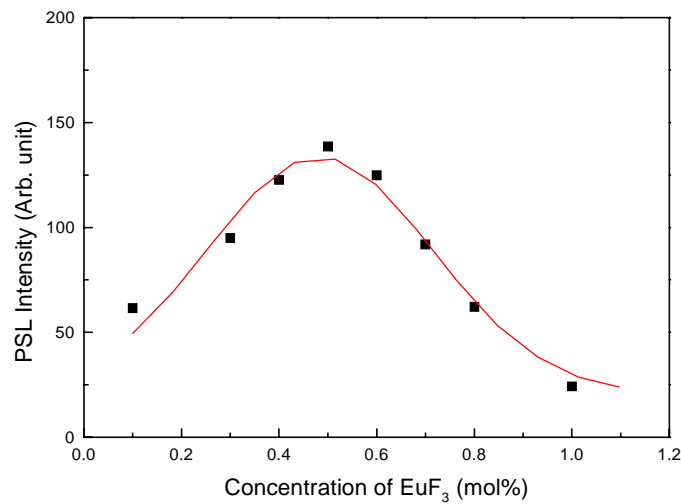


Fig. 2. PSL intensity of SrCl₂:Eu²⁺ as a function of Eu²⁺ concentrations.

그림 3은 SrCl₂에 Eu²⁺를 0.5 mol% 첨가한 후 소결온도를 700~870 °C로 변화시켜 제작한 형광체의 PSL 강도 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 소결온도가 840 °C일 때 최대 PSL 강도를 나타내었다. 따라서 SrCl₂:Eu²⁺ 형광체의 최적소결온도는 840 °C로 결정하였다.

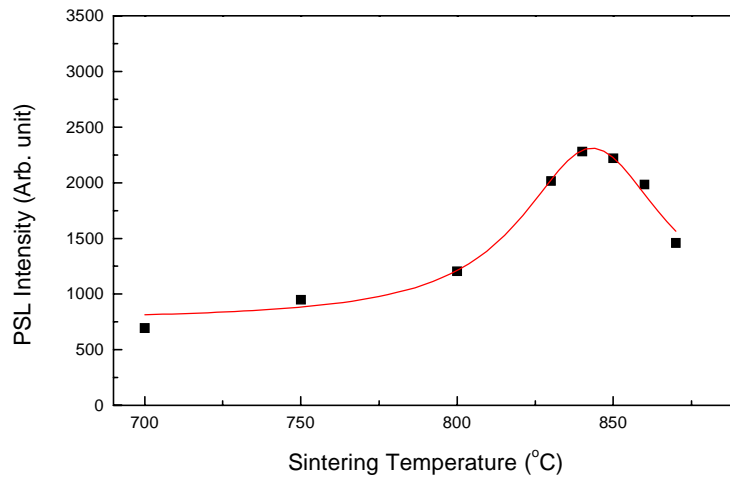


Fig. 3. PSL intensity of $\text{SrCl}_2:\text{Eu}^{2+}$ as a function of sintering temperature.

그림 4는 SrCl_2 에 Eu^{2+} 를 0.5 mol% 첨가한 후 소결온도가 840 °C일 때 소결시간을 20~120 분으로 변화시켜 제작한 형광체의 PSL 강도 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 소결시간이 45 분일 때 최대 PSL 강도를 나타내었다. 따라서 $\text{SrCl}_2:\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 최적소결시간은 45분으로 결정하였다.

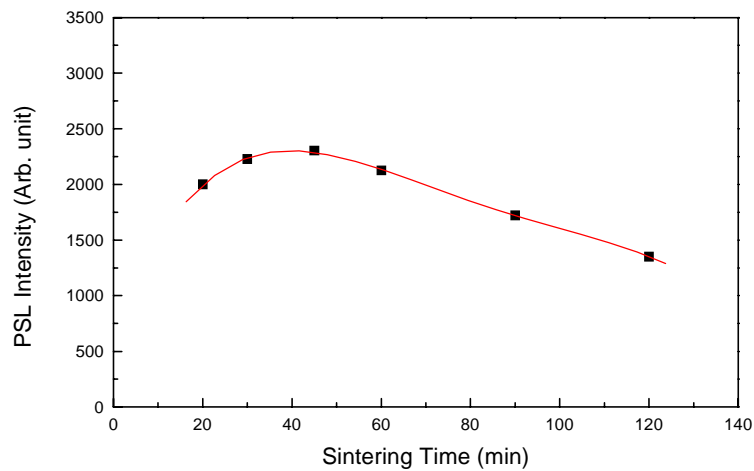


Fig. 4. PSL intensity of $\text{SrCl}_2:\text{Eu}^{2+}$ as a function of sintering time.

2. 광자극발광 측정

가전자대의 전자를 전도대로 여기시킨 다음 트랩준위에 포획시키기 위한 1차 여기광으로 Nd-YAG 레이저(Spectron Laser Sys, SL800, 3rd harmonics 355 nm, 5 mW)를 사용하였고, 포획된 전자를 재여기시켜 PSL을 발생시키기 위한 2차 여기선원으로 He-Ne 레이저(633 nm, 35 mW)를 사용하였다. Nd-YAG 레이저에 의한 PL을 초퍼로 제거하고, He-Ne 레이저에 의한 PSL만을 monochrometer(SPEX, ARC, 22.5 cm)에 입력시켰다. 분광된 PSL 신호를 광전자증배관

(Hamamatsu, R928)에서 전기적 신호로 변환한 후, 전류증폭기 (Keithely, 427)와 Lock-in Amp.(Stanford SR530)에서 증폭되어 컴퓨터에 입력·저장하였다.^[18]

III. 실험결과 및 고찰

1. PSL 스펙트럼과 여기광 스펙트럼

그림 5는 $\text{SrCl}_2:\text{Eu}^{2+}$ 형광체 및 IP(ST-III, Fuji Co.)의 PSL 스펙트럼과 1차 여기광(파장 355 nm) 및 2차 여기광(파장 633 nm)의 스펙트럼을 나타낸 것이다. IP(ST-III, Fuji Co.)의 PSL 스펙트럼 파장 범위는 360~450 nm, 피이크 파장은 약 405 nm인데 비하여, $\text{SrCl}_2:\text{Eu}^{2+}$ 형광체 발광파장의 범위는 380~440 nm, 최대 피이크 파장은 407 nm이었으며, IP에 비하여 피이크의 중심과 발광파장의 범위가 장파장 쪽으로 이동하였다. 또한 2차 여기광(파장 633 nm)의 스펙트럼과 잘 분리되므로 이 형광체를 이용하여 제작한 영상판(image plate)의 영상을 관독할 때 2차 여기광의 영향을 쉽게 제거할 수 있으므로 안정된 X-선 영상을 얻을 수 있다.

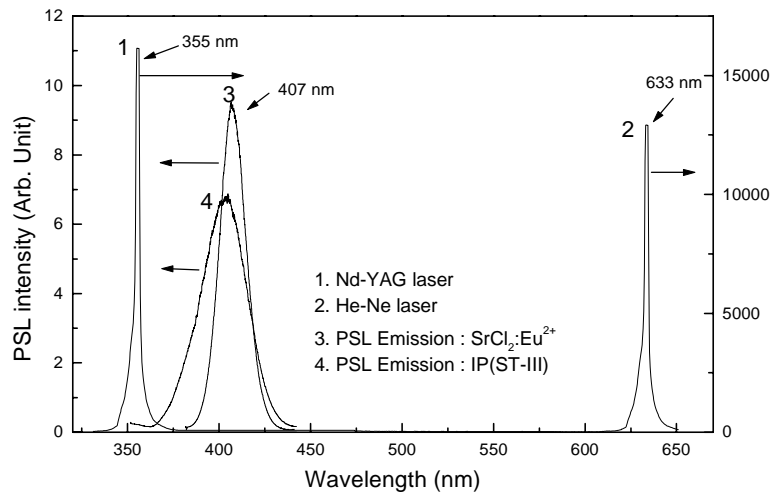


Fig. 5. PSL emission and excitation spectra of $\text{SrCl}_2:\text{Eu}^{2+}$ and IP (ST-III, Fuji Co.).

그림 6은 $\text{SrCl}_2:\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 PL 스펙트럼이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 발광파장범위가 380~440 nm, 피이크 파장이 407 nm로 PSL 스펙트럼과 동일한 특성을 나타내고 있다.

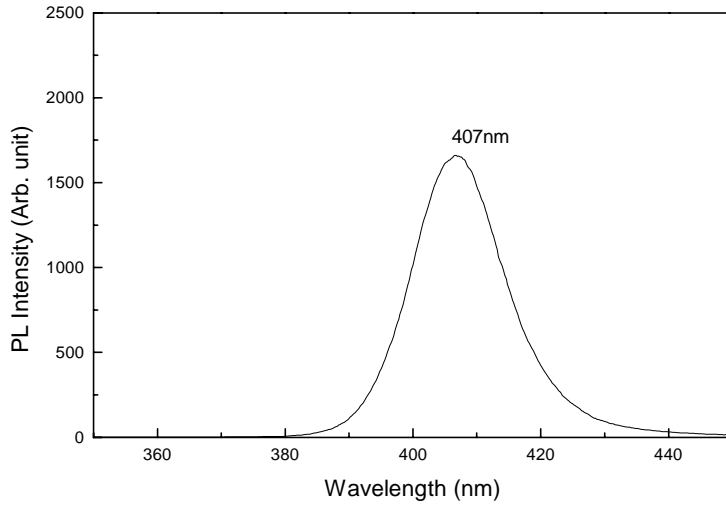


Fig. 6. PL spectrum of SrCl₂:Eu²⁺.

3. Fading 특성

그림 7은 SrCl₂:Eu²⁺를 진단용 X-선 발생장치(DK-525, Dongkang Med. Sys.)를 이용하여 100 kV, 50 mGy의 X-선을 조사한 직후 측정된 PSL 강도와 30 °C, 50 °C 및 80 °C의 온도에서 일정시간동안 보관한 후 측정된 PSL 강도의 비를 나타낸다. 그림에서 보는 바와 같이 PSL 강도는 온도가 증가함에 따라 매우 급격히 감소하였다. 이것은 온도가 증가하면 F 중심에 포획된 전자의 이탈확률이 커지기 때문이다. 실온(30 °C)에서의 PSL 강도는 약 20분 경과하였을 때 초기치의 약 60%가 감소하였으며, 이것은 불순물, 격자간 원자 등의 격자결함에 의해 금지대 내에 생성된 얇은 포획 준위에 포획된 전자들의 영향으로 생각된다. 50 °C 및 80 °C의 온도에서 PSL 강도는 10분 경과 후 각각 75% 및 85% 감소하였다. 실온에서의 fading 특성은 X-선 조사 후 20분부터 안정적이었으며 이후 PSL 강도의 감소율은 거의 없었다.

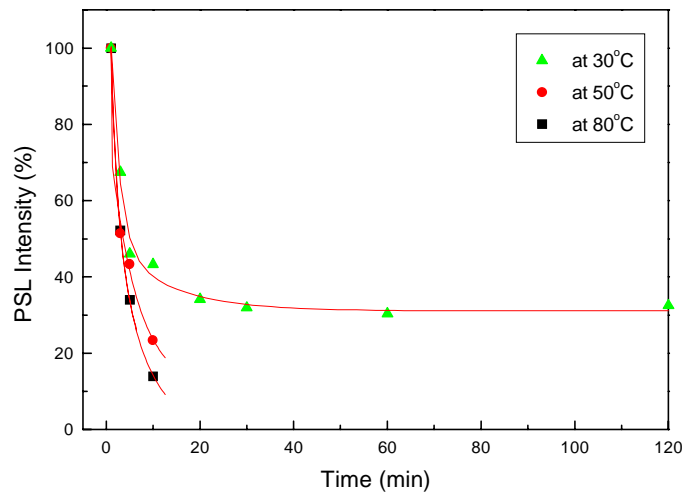


Fig. 7. Fading of SrCl₂:Eu²⁺.

4. 선량 의존성

제작한 $\text{SrCl}_2:\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 X-선에 대한 선량 의존성을 진단용 X-선 발생장치(DK-525, Dongkang Med. Sys.)를 사용하여 측정하였다. 100kV X-선에 조사된 $\text{SrCl}_2:\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 fading에 의한 효과를 최소화하기 위하여 암실에서 정확하게 1분이 경과한 후 PSL 강도를 측정하였다.

그림 8은 제작된 $\text{SrCl}_2:\text{Eu}^{2+},\text{Na}^+$ 형광체의 선량의존성을 나타낸다. 그림에서 보는 바와 같이 $\text{SrCl}_2:\text{Eu}^{2+},\text{Na}^+$ 형광체는 약 2.5 mGy ~ 200 mGy까지 선량 범위에서 선형성을 나타내었으며, 조사 선량 범위 내에서 X선의 선량증가에 대해 PSL 스펙트럼 분포와 피이크 파장은 변하지 않았다.

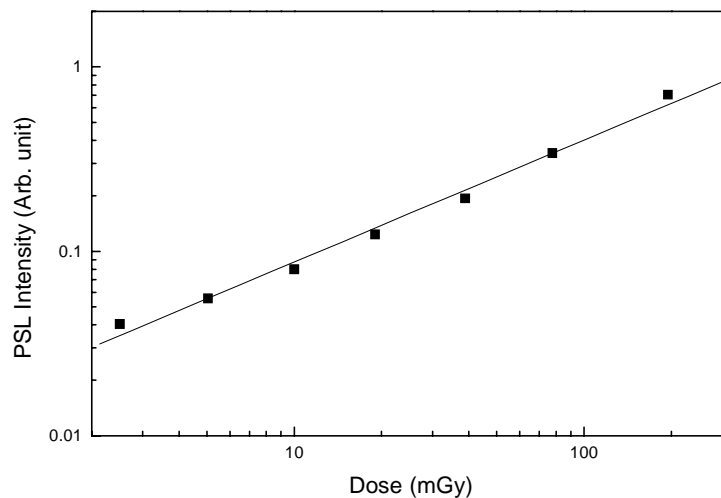


Fig. 8. Linearity of PSL intensity of $\text{SrCl}_2:\text{Eu}^{2+}$ to irradiated dose.

III. 결론

본 연구에서는 $\text{SrCl}_2:\text{Eu}^{2+}$ PSL 형광체의 최적 제작조건을 결정하기 위하여 활성제 EuF_3 의 농도, 소결시간 및 소결온도를 변화하면서 형광체를 제작하여 PL 및 PSL 특성을 조사하였다.

그리고 제작한 $\text{SrCl}_2:\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 여러 가지 특성을 측정하여, 다음 결론을 얻었다.

$\text{SrCl}_2:\text{Eu}^{2+}$ PSL 형광체의 최적제작조건은 모체인 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 에 활성제로 EuF_3 는 0.5 mol% 첨가한 후, 수소 환원분위기에서 소결온도는 840 °C, 소결시간은 45분이었다. $\text{SrCl}_2:\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 PL 및 PSL 스펙트럼 파장범위는 380 ~ 440 nm이었으며, 최대 피이크 파장은 407 nm이었다.

제작된 $\text{SrCl}_2:\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 선량의존성은 2.5 mGy ~ 200 mGy 영역에서 우수한 직선성을 나타냈다. Fading 특성은 방사선 조사 후 20분에 60%감쇠를 보였으며, 이후 안정되는 현상을 보였고, 보관온도가 높을수록 PSL의 강도가 급격히 감쇠하였다.

※ 본 연구는 한국과학재단에서 지원한 방사선 안전신기술연구센터의 지원을 받아 수행한 연구결과의 일부분입니다.

참고문헌

- [1] A. Ohnishi, I. Akimoto, K. Kanno, Y. Iwabuchi and N. Mori, *Journal of Luminescence*, 72 (74), 755 (1997).
- [2] P. F. Caricia, R. S. McLean, M. K. Crawford and B. D. Jones, *Applied Physics Letters*, 72 (12), 1415 (1998).
- [3] M. Bradford, D. A. Andrews, A. Harrison, S. G. Roden and T. A. King, *Journal of Luminescence*, 72 (74), 742 (1997).
- [4] Wei Chen, Qiaqing Song and Mianzeng Su, *J. Appl. Phys.* 81 (7), 3170 (1997).
- [5] L. E. Trinrler, M. F. Trinrler, and A. I. Popov, *Phys. Stat. Sol. (h)* 180, K31 (1993)
- [6] H. Nanjo, K. Murayama, T. Usuda, S. Taniguchi, and N. Takeuchi. *Radiat. Prot. Dosimetry* 47, 281 (1993)
- [7] H. Von Seggern, A. Meijerink, J. Voigt, and A. Winnacker. *J. Appl. Phys.* 66, 4418 (1989).
- [8] M. Thoms, H. von Seggern, and A. Winnacker, *J. Appl. Phys.* 76, 1800 (1994).
- [9] H. Nanto, T. Usuda, K. Murayama, H. Sokoosm, S. Nakamura, K. Inabe and N. Takeuem, *Appl. Phys. Letters* 59, 1838 (1991).
- [10] H. H. Ruter, H. von Seggern, R. Reninger and Saile, *Phys. Rev. Letters* 65, 2438 (1990).
- [11] F. H. Koscunik, J. M. Spaetll, R. S. Eachus, W. G. McDugle and R. H. D. Nurrall, *Phys. Rev. Letters* 67, 3571 (1991).
- [12] S. V. Moharil, *Bull. Mater. Sci.* 17, 25 (1994).
- [13] A. R. Lakyeshmanan and K. G. Rajan, *Radiat. Prot. Dosimetry* 55, 247 (1994).
- [14] M. K. Crawford and L. H. Brixner, *J. Lum.* 48/49, 37 (1991).
- [15] J. H. Lin and M. Z. Su, *J. less-common Metals* 148, 233 (1989).
- [16] A. Medarink, W. J. Sehpper and G. Blasse, *J. Phys. D* 24, 997 (1991).
- [17] V. Tabakova, *J. of Luminescence*, 68, 265, (1996).
- [18] S.H. Kim et al, *Proc. of The Korea Nuclear Society Spring Meeting*, (2001).