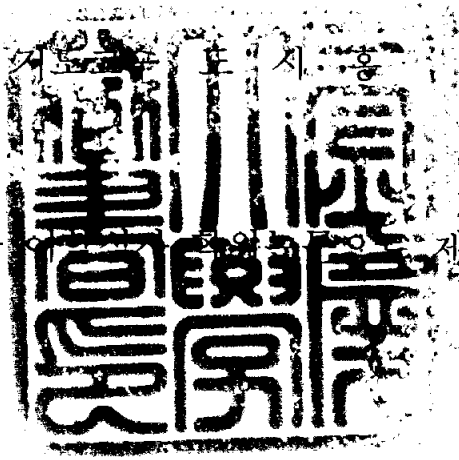


이학석사 학위논문

$\text{BaFBr:Eu}^{2+}, \text{AM} (\text{AM} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+)$

형광체의 제조와 광자극발광 특성

이 논문을 제출함.



2003년 2월

부경대학교 대학원

물리학과

홍용호

홍용호의 이학석사 학위논문을 인준함

2002년 12월 21일

주 심 이학박사 강 갑 중 

위 원 이학박사 김 무 준 

위 원 이학박사 도 시 홍 

목 차

I. 서 론	1
II. 이 론	3
1. BaFBr:Eu ²⁺ , AM(AM=Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Cs ⁺)형광체의 광자극발광 기구	3
2. BaFBr의 결정구조	5
3. Eu ²⁺ 의 발광	6
4. F중심과 1가 불순물 영향	7
4-1. F중심	7
4-2. 1가 불순물과 산소의 영향	8
5. 광발광	9
6. Fading특성	10
III. 형광체의 제조 및 측정방법	12
1. BaFBr:Eu ²⁺ , AM(AM=Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Cs ⁺)형광체 분말의 제조	12
2. 광자극발광과 광발광 스펙트럼 측정	15
IV. 실험결과 및 논의	18
1. 최적제조 조건	18
2. 광발광 스펙트럼	23
3. 광자극발광 스펙트럼과 발광강도	24
4. 선량의존성	26
5. Fading특성	27
V. 결 론	28
참고문헌	30
영문초록	33

I. 서론

광자극발광(Photostimulated Luminescence, PSL)이란 물질에 1차 여기광으로 방사선(X-선, 전자선, 자외선 등)을 조사한 후, 2차 여기광으로 가시광선이나 적외선을 그 물질에 조사했을 때 2차 여기광보다 파장이 짧고, 1차 여기광의 자극에 대응한 제 3의 광을 방출하는 발광 현상이다. 광자극발광 형광체를 접착제와 함께 플라스틱 필름 위에 도포하여 제작한 방사선 영상센서를 영상판(Image Plate, IP)이라 한다. 영상판은 방사선에 대한 有感面積이 넓고, 可역성이 좋으며, 동적영역(dynamic range)이 10^5 이상으로 넓고, $100\ \mu\text{m}$ 이하의 높은 位置分解能을 가진다. 그리고 8~10 keV의 X-선에 대하여 거의 100 %의 검출효율을 가지며, 위치검출의 왜곡이 적고, X-선 촬영시 환자에 대한 피폭선량의 저감화와 컴퓨터에 의해 디지털화가 가능 하므로 현재 X-선 촬영분야에서는 X-선 필름이 영상판(IP)으로 대체되고 있는 실정이다.^{1~7)}

광자극발광 현상은 1898년에 Philip E. Lenard에 의해 발견되었고, 1986년부터 광자극발광 현상을 응용한 computed radiography(CR)가 상용화된 이후, 의학, 생명과학, 고고학, 광물학, 중성자 및 극미약방사선 측정, 방사선영상분야, 산업분야 등에서 응용할 수 있는 유용성이 밝혀짐에 따라 여러가지 형태의 광자극발광 형광체의 개발과 발광기구에 대한 연구가 진행되고 있다.^{8~9)} 현재 외국에서는 BaFBr:Eu^{2+} , $\text{KBr:In}^{10)}$, $\text{KCl:Eu}^{11)}$, $\text{RbBr:Tl}^{12)}$, $\text{RbI:Tl}^{13)}$ 및 $\text{NaCl:Cu}^{14)}$ 등과 같은 할라이드계 형광체, SrS:Eu , Sm , $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S:Eu}$, CaS:Eu , Sm , CaS:Ce , Sm 등의 II-VI족 화합물 형광체^{15~19)} 및 $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Ce}^{3+}$ ²⁰⁾

와 같은 산화물 형광체등이 연구되고 있다.

또한 현재 가장 우수한 특성을 지닌 BaFBr:Eu²⁺ 형광체의 특성을 개선하기 위한 연구도 진행되었다. 예로서 S. Schweizer 등²¹⁾은 BaFBr:Eu²⁺ 형광체를 파장이 긴 적외선으로 여기시키기 위하여 BaFBr:Eu²⁺에 Ca²⁺ 혹은 Sr²⁺ 이온을 첨가하였고, S. K. Ruan 등²²⁾은 BaFBr_{1-x}I_x:Eu²⁺, Ce³⁺ 형광체의 제조, 구조 및 특성을 조사하였으며, W. Zhao 등²³⁾은 BaFCl:Pr³⁺ 형광체의 광자극발광 특성을 조사하였다. 그 외에 BaFCl_{0.8}Br_{0.2}:Sm²⁺, Sm³⁺,²⁴⁾ BaF(Cl, Br):Sm²⁺,²⁵⁾ BaFBr:Eu²⁺, Eu³⁺²⁶⁾ 형광체 등이 발표되었다.

본 실험에서는 BaFBr:Eu²⁺, AM (AM=Li⁺, Na⁺, K⁺, Cs⁺) 형광체의 최적제조 조건을 확립하여, 알칼리금속 이온의 종류와 농도에 따른 광자극발광 스펙트럼과, 발광강도 및 선량의존성을 측정하고, 최적제조 조건에서 제조한 형광체의 광발광 및 fading 특성을 측정하였다.

II. 이론

1. BaFBr:Eu²⁺,AM(AM=Li⁺,Na⁺,K⁺,Cs⁺)형광체의 광자극발광 기구

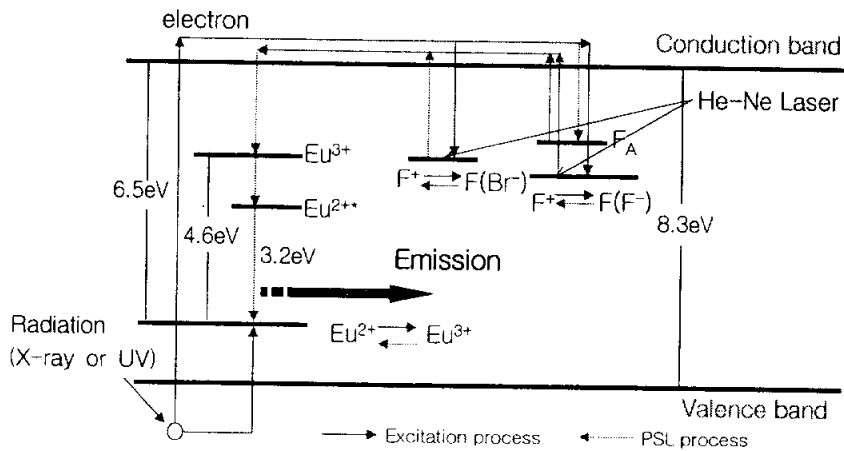


그림 1. BaFBr:Eu²⁺,AM(AM=Li⁺, Na⁺, K⁺, Cs⁺)형광체의
광자극발광 기구

그림 1 은 BaFBr:Eu²⁺,AM(AM=Li⁺, Na⁺, K⁺, Cs⁺)형광체의 에너지 준위도이다. BaFBr에 Eu²⁺ 이온과 알칼리금속 이온(AM=Li⁺, Na⁺, K⁺, Cs⁺)을 첨가하면 Eu²⁺와 알칼리금속 이온은 Ba²⁺자리에 치환되어 들어간다. 그리고 Ba²⁺이온자리에 들어간 Eu²⁺이온은 발광중심을 만든다. 그리고 Ba²⁺이온자리에 치환되어 들어간 알칼리금속이온은 전하보상의 원리에 의해 더욱 많은 Br⁻와 F⁻이온 공격자를 만든다. 그

러므로 광자극발광에 기여하는 F-중심과 F_A -중심등의 색중심이 더욱 많이 생성된다. F-중심은 음이온 (Br^- 혹은 F^-) 빈자리에 한 개의 전자가 포획되어 만들어 지며, F_A -중심은 F-중심에서 모격자의 양(+)이온(Br^{2+})자리에 불순물 이온이 있는 경우이다. ²⁷⁾

광자극발광 기구의 금지대 폭은 약 8.3 eV이고 $F(Br^-)$ 중심과 $F(F^-)$ 중심의 활성화 에너지는 각각 2.1 eV와 2.5 eV이다. $BaFBr:Eu^{2+}, AM$ ($AM=Li^+, Na^+, K^+, Cs^+$)형광체에 X-선, 전자선, 자외선 등의 방사선을 조사하면 방사선의 전리작용에 의해 주로 Br^- 4p 전자가 전도대로 해방되어 전자와 정공이 발생한다. 대다수의 전자와 정공은 곧 재결합 하지만 일부 전자와 정공은 여기자를 생성한다 즉 전자는 F^+ 중심인 Br이온이나 F이온 공격자(할로젠 공격자)에 포획되어 F중심($F(Br^-)$ 와 $F(F^-)$ 중심)을 형성한다. 그리고 정공은 결정 중의 발광중심인 Eu^{2+} 이온에 포획되어 Eu^{3+} 이온으로 된다. 형광체에 He-Ne레이저광(633 nm, 35mW)을 조사하면 F중심에 포획된 전자는 에너지를 흡수하여 전도대로 여기된 후 Eu^{3+} 에 포획된 정공과 재결합 한 후 여기상태인 Eu^{2+*} 를 만들며, Eu^{2+*} 가 기저상태로 천이할 때 청색(390 nm)의 광을 방출한다. 이것은 $e + Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+*} \rightarrow Eu^{2+} + h\nu$ (2분자 반응형)으로 표시할 수 있다. ²⁸⁾

2. BaFBr의 결정구조

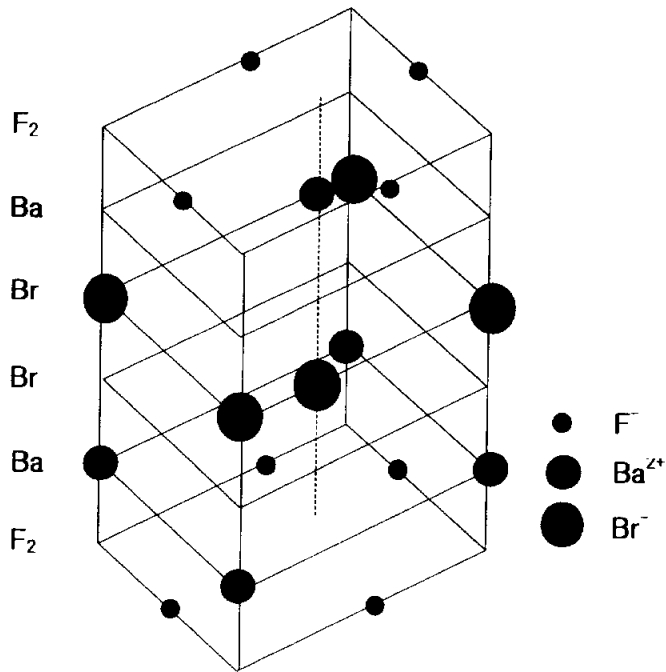


그림 2. BaFBr형광체의 결정구조

BaFBr의 결정구조는 그림 2에 표시한 바와 같이 정방정계(正方晶系)에 속하는 PbFCl형 결정이다. 이것은 C-축을 따라 F^- , Ba^{2+} , Br^- , Br^- , Ba^{2+} , F^- 층으로 구성된 matlockite구조를 가지며 공간군은 $P\frac{m}{4}mm$ 에 속한다. 이 층들은 C-축과 수직을 이루고 있으며 Fluorin 기호 F_2 는 F 층에 있는 이온수를 의미하고 Br^- 층 또는 Ba^{2+}

층 내에 있는 이온수의 2배가 된다. 또한 이웃한 F^- 이온들 사이의 거리는 Br^- 이온층과 Ba^{2+} 이온층 사이의 거리보다 $\sqrt{2}$ 배 작다.²⁹⁾ 그리고 활성제로 첨가한 Eu^{2+} 와 알칼리금속이온(Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+)의 일부는 Ba^{2+} 자리에 치환되어 Ba^{2+} 자리를 점유한다.³⁰⁾

3. Eu^{2+} 의 발광

2가 또는 3가 희토류 원소가 도핑된 많은 종류의 모체에서 $4f \rightarrow 5d$ 천이에 기인한 강하고, 넓은 파장범위의 형광현상이 알려져 있다.³¹⁾ 발광에 기여하는 5d 궤도가 모체의 결정격자에 강하게 상호작용하기 때문에 모체의 종류에 따라 발광파장영역이 가시광선에서 근자외선 범위(390~640 nm)의 넓은 범위에서 나타나는 것이 알려져 있다.³¹⁾ Eu^{2+} 의 경우 기저상태에 있는 Eu^{2+} 이온의 전자상태는 $4f^7$ 이고 $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d$ 천이에 의해 폭이 넓은 3개의 흡수대가 4.5 eV 부근에서 나타난다. $4f^6 5d$ 상태로부터 $4f^7$ 상태로의 천이에 의해서 3.2 eV의 형광을 방출하며, 발광의 시작상태는 $4f^7$ 로부터 여기된 $6P_{7/2}$ 와 $4f^6 5d$ 상태의 혼합으로 되어있다. 발광이 끝난 상태에서 $4f^7$ 의 $8S_{7/2}$ 상태로부터의 천이가 금지되어 있다. 이 $6P_{7/2}$ 상태의 에너지는 허용천이의 시작상태인 $4f^6 5d$ 보다 약간 높다. 이 때문에 Eu^{2+} 이온의 발광은 시작상태의 d성분을 반영하는 반치폭이 넓다. 또한 허용천이성분 때문에 발광수명이 $0.8\mu s$ 로 비교적 짧고, 결정의 온도가 상승하면 에너지가 약간 높은 $6P_{7/2}$ 상태의 혼합비율이 증가하고 감쇠시간이 길게 된다. 이것은 보통 온도상승과 함께 비복사천이 확률이 증가하기 때문에 발광수명이 짧게 되는 것과 반대 현상이다. 즉 전자수가 1개

적은 Eu^{3+} 은 $4f^6$ 로 되고 $f \rightarrow f$ 전이만 된다.³¹⁾ 표 1은 Eu^{2+} 이온 혼합물의 모체에 따른 Eu^{2+} 의 발광분포를 나타내었다.³²⁾

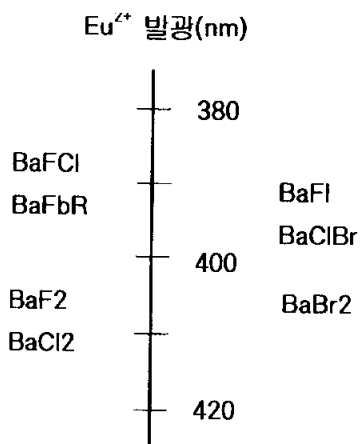


표 1 모체에 따른 Eu^{2+} 의 발광분포

4. F중심과 1가 불순물 영향

4-1. F중심

F중심은 한 개의 전자가 음이온 빈자리에 포획되어 만들어진다. 완전히 주기적인 격자 안에 있는 한 개의 음이온 빈자리는 고립된 양전하와 같은 효과를 나타내므로, 여기에 전자가 포획된다. F중심은 할로젠화 알칼리 결정 안에 있는 가장 간단한 전자포획중심이며,

F중심의 광학적 흡수는 그 중심의 구속적인 들뜬 상태로 전기쌍극자 전이를 하는 것에 기인된다.³³⁾ BaFBr:Eu²⁺의 결정의 F중심은 대부분 BaF₂의 BaBr₂ mole비의 차이, 결정화 과정에서 생기는 격자결함 또는 모체의 최외각 전자수가 다른 불순물의 전하보상으로 인해 생성된다. 즉 BaFBr:Eu²⁺의 결정에는 Br⁻ 이온 혹은 F⁻이온의 결핍으로 인하여 만들어진 빈공간에 전자가 포획되어 F(Br⁻)중심과 F(F⁻)중심이 만들어진다. 각각의 F중심에 포획된 전자는 주위의 이온에 의해 만들어진 Madelung potential 내에서 운동하는 수소원자 형태의 속박상태를 만든다. 기저상태는 1s상태이고 광흡수에 의해 여기된 상태는 2p상태이다. F중심의 주변은 대칭성이 낮기 때문에 전자의 2p상태는, Br 이온 자리에서는 C_{4v}로, F 이온 자리에서는 D_{2d}로 분열한다. 광흡수로 인해 2p상태로 여기된 전자는 적외선 영역의 발광을 동반하여 기저상태(1s)로 복사 천이한다.³⁴⁾

4-2. 1가 불순물과 산소의 영향

BaFBr:Eu²⁺형광체에 Na⁺, K⁺ 또는 Cs⁺와 같은 1가 금속이온을 첨가하면, 1가 금속이온이 Ba²⁺ 자리에 치환된다. 전하보상효과에 의하여 F중심으로서 역할을 하는 Br 공격자가 증가하여 PSL 강도가 증가한다. 그리고, F(Br⁻) 중심에 비하여 F(Br⁻,Na⁺) 중심의 광학적 흡수밴드가 역 0.2 eV 정도 더 낮은 red-shift가 나타난다. 이것은 Br⁻이온반경에 비하여 Na⁺ 이온반경이 더 작기 때문에 F_A(Br⁻,Na⁺) 중심이 공격자로 이동하여 공격자 직경이 감소하기 때문으로 보고되고 있다.³⁵⁾

BaFBr:Eu²⁺형광체 소결과정 중에 미지의 원소이온이나 O²⁻ 이

온의 혼입으로 원치않는 불순물 중심이 생성된다. 또한 1가 금속이온을 고의로 첨가함으로써 1가 금속이온에 의한 불순물 중심이 생성되기도 한다.³¹⁾

일반적으로 O^{2-} 이온은 Ba와 함께 혼입되거나 소결과정 중 기체의 분위기에 의해 격자내로 침투하여 불순물 중심을 이룬다. BaFBr:Eu²⁺ 형광체에는 O^{2-} 이온은 F⁻ 이온 위치에 들어가고 이에 수반되는 전하보상 때문에 Br⁻ 이온 결핍이 생겨 F(Br⁻)중심 생성에 기여한다. 또한 O^{2-} 가 정공을 포획하여 O⁻ 가 됨으로써 정공 포획중심으로서의 역할을 한다. 그러나 결정중으로 O^{2-} 이온의 침투는 Eu³⁺ 이온을 만드는데 기여함으로써 결과적으로 BaFBr:Eu²⁺ 형광체의 발광효율을 떨어뜨리게 된다.³⁶⁾

BaFBr:Eu²⁺ 형광체에 Na⁺, K⁺ 또는 Cs⁺와 같은 1가 금속이온을 첨가하여 발광효율을 높이기도 한다. 이러한 1가 금속이온은 Ba²⁺ 위치에 자리잡고 전하보상에 의한 할로젠이온 결핍을 만들어 F중심의 역할을 한다.³¹⁾

5. 광발광(Photoluminescence)

광발광(photoluminescence; PL)은 형광체에 X-선, UV 등의 방사선을 조사하였을 때, 여기과장보다 긴 파장의 빛을 방출하는 현상으로서 결정의 밴드구조 모델과 반도체 초격자(superlattice), 양자 우물(quantum well)의 크기 및 구조와 다른 특성 등을 측정하는데 많이 사용하고 있다.³³⁾ 광발광이 발생하기 위한 여기광의 파장대역은 형광체의 광흡수대역에 해당하며, 이를 여기스펙트럼이라 한다. 여

기광의 파장과 루미네센스의 파장사이에는 보통 Stokes의 법칙이 성립한다.³⁷⁾ Stokes법칙이란 광루미네센스의 파장은 일반적으로 흡수된 빛의 파장과 같거나 그보다 길다고 하는 법칙이다.³⁷⁾

형광체가 방사선에 의해서 여기된 후 여기전자는 BaFBr:Eu²⁺형광체의 결정이나 분자의 진동 또는 회전 운동과의 상호작용에 의한 비방사 내부전이(nonradiative internal relaxation)가 일어나서 여기전자는 기저상태로 이동하게 된다. BaFBr:Eu²⁺형광체에서는 여기상태에서 기저상태로 전이하는 동안 에너지의 일부 또는 전부를 빛의 형태로 방출하게 된다. 이때 방출되는 빛의 파장은 입사광의 파장보다 길며, BaFBr:Eu²⁺형광체 발광은 전자와 정공의 결합에 의한 것이다. 방사선(X-ray or UV 등)에 의해 전도대로 여기되어 자유로워진 전자는 F중심에 포획되어 PSL에 관여 할 수도 있지만, 곧바로 정공과 결합한 후 PL을 방출한다.³³⁾

6. Fading 특성

Fading은 광자극발광 물질에 저장되어 있는 영상정보가 시간이 지남에 따라 소실되는 현상을 말한다. BaFBr계 형광체에서 fading이 일어나는 원인은 다음과 같다.^{38~40)} 첫째로 BaFBr계 형광체에서 PSL에 관한 중요한 전자 포획 중심은 F(Br⁻)중심이다. 이 F(Br⁻)중심은 실온에서 결정중(Br⁻층 내)을 확산하므로 응집이나 혹은 정공 포획 중심과의 재결합에 의해 감소한다. 둘째로 결정중의 표면의 轉移나 결합 및 미지의 불순물에 의해 포획된 정공이 실온에서 열여기에 의해 조금씩 해방되어 F(Br⁻)의 전자와 재결합 할 수 있다. 이

경우 정공은 Br^- 층내를 돌아 다니므로 $\text{F}(\text{Br})$ 와 재결합 하고 $\text{F}(\text{F}^-)$ 와는 재결합하지 않는다. 이러한 과정에 의해 $\text{F}(\text{Br})$ 중심의 농도는 시간에 따라 감소한다. 정공이 Br^- 층 내를 움직이고 F^- 층 내에 오지 않는 것은 $\text{F}(\text{F}^-)$ 중심의 여기상태는 전도대의 밑바닥보다 상당히 낮은곳에 있고, 실온에서도 전도대로 열 여기 되지 않기 때문이다. 따라서 발광에 기여하기 위해서는 전자를 한번 Br 공격자에 주어 $\text{F}(\text{Br}^-)$ 를 형성한 후 재 여기되도록 하는 과정이 필요하다.^{38~40)}

또 다른 fading의 원인으로서의 형광체에 X-선을 조사하면 적외선 영역으로부터 가시광선 영역에 걸쳐서 폭넓은 흡수가 배경(background)으로 나타난다. 이 흡수는 $\text{F}(\text{Br})$ 중심이나 $\text{F}(\text{F}^-)$ 중심이 복수개 집합한 중심이거나, 또는 그것들과 불순물, 결함, 전이 등과 의 복합체에 의한 것이다. 이 복합중심을 여기하여도 Eu^{2+} 발광이 관측되므로 영상판에서는 신호로서 읽혀진다. 이들의 복합중심 가운데 실온에서 불안정한 색중심(color center)은 fading의 원인이 된다.^{38~40)}

III. 형광체의 제조 및 측정방법

1. BaFBr:Eu^{2+} , AM (AM= Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+) 형광체 분말의 제조

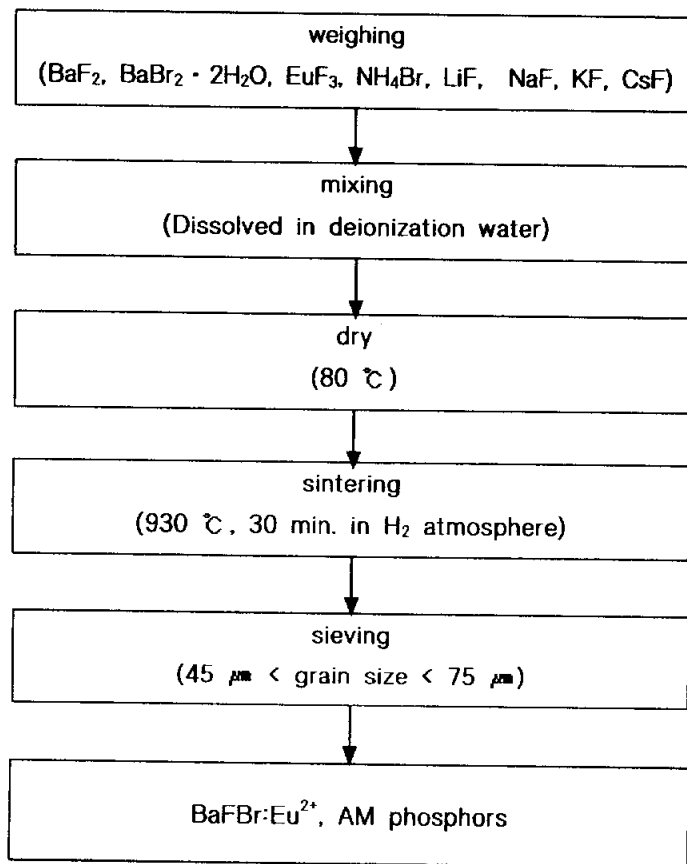


그림 3. BaFBr:Eu^{2+} , AM (AM= Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+) 형광체의 제조과정

그림 3은 $\text{BaFBr}:\text{Eu}^{2+}$, AM ($\text{AM}=\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+$) 형광체를 제조하기 위한 흐름도이다. 이온교환수에 BaF_2 와 $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 mole 비 1:1로 혼합하고, 활성제로 EuF_3 와 알칼리금속 LiF , KF , NaF 및 CsF 를 첨가하였다. 그리고 NH_4Br 를 flux로 첨가하였다. 이 혼합물들을 $80\sim 90^\circ\text{C}$ 의 온담(溫淡)속에서 마그네틱 스티러(magnetic stirrer)로 약 2시간 정도 습식혼합 한 후 80°C 에서 완전히 건조하였다. 건조한 고체상태의 혼합물은 930°C 의 수소분위기에서 소결한 후 급랭하였다. 소결한 형광체는 수정 mortar로 분쇄하여 입자크기가 $45\sim 75\mu\text{m}$ 인 분말만 선별하여 시료로 사용하였다.

소결은 분말 혼합물을 결정화시킴과 동시에 활성제를 모체로 침투시킴으로써 발광중심으로서 필요한 전자적, 기하학적 상태를 부여하는 역할을 한다. 또한 원료에 존재하는 선천적 격자결함을 소멸시키며, 동시에 F 중심과 같은 발광에 관여하는 후천적 결함을 생성한다. 또한 소결분위기는 형광체의 광자극발광 강도에 중요한 영향을 미친다. 일반적으로 대기중(산화적 분위기)에서 소결하였을 때는 p형, 수소 분위기(환원적 분위기)에서 소결하였을 때는 n형 반도체 또는 그것과 유사한 특성을 가지게 된다. $\text{BaFBr}:\text{Eu}^{2+}, \text{AM}$ ($\text{AM}=\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+$)형광체의 경우 Eu이온은 수소분위기에서 Eu^{2+} 형으로 도우핑 되지만, 대기 중에서는 Eu^{2+} 뿐만 아니라 Eu^{3+} 로도 도우핑 되므로 본 실험에서는 수소분위기에서 소결하였다.

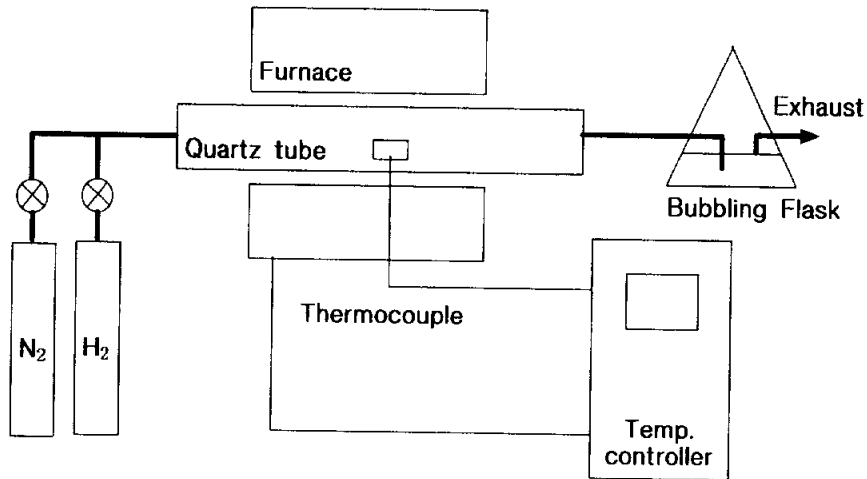


그림 4. 형광체 제조를위한 소결장치도

그림 4는 분말상태의 혼합물을 소결하기위해 사용한 소결장치도이다. 전기로 내부에 튜라이트관이 삽입되어 있고 그 주위에 열선이 감겨져 있다. 열전대는 튜라이트 노심관에 위치하고 전기로의 자동 온도 제어장치에 연결되어 있다. 시료의 소결은 수소분위기에서 실시하였다. 질소는 시료를 수소분위기에서 소결전에 석영관 내부에 있는 산소를 배기하기 위한 목적으로 사용하였다. 또한 외부의 공기가 노심관 내에 유입되면 안전상의 문제와 시료의 grain size의 불균일성이 발생할 우려가 있어 삼각 플라스크에 물을 담아 버블링을 행하여 노심관 내부의 기압이 외부 기압보다 높게 고안하였다.

시료의 열처리 방법에는 급냉과 서냉이 있으며, 급냉은 높은 온도에서 존재하던 다량의 공격자들 즉 F중심들이 결정내의 난알경계, 전이 등으로 이동하여 사라질 충분한 시간이 허용되지 않으므로 F

중심의 농도가 큰 형광체를 제조할 수 있다. 광자극 발광강도는 F중심의 농도가 클수록 크다. 그러므로 본 연구에서는 급냉 방식을 채택하였으며 소결된 형광체를 수정 mortar로 분쇄하고 소결된 형광체 분말의 표면적 균일화를 위하여 입자크기 $45\sim75\mu\text{m}$ 의 분말로 만들었다.

2. 광자극발광과 광발광 스펙트럼 측정

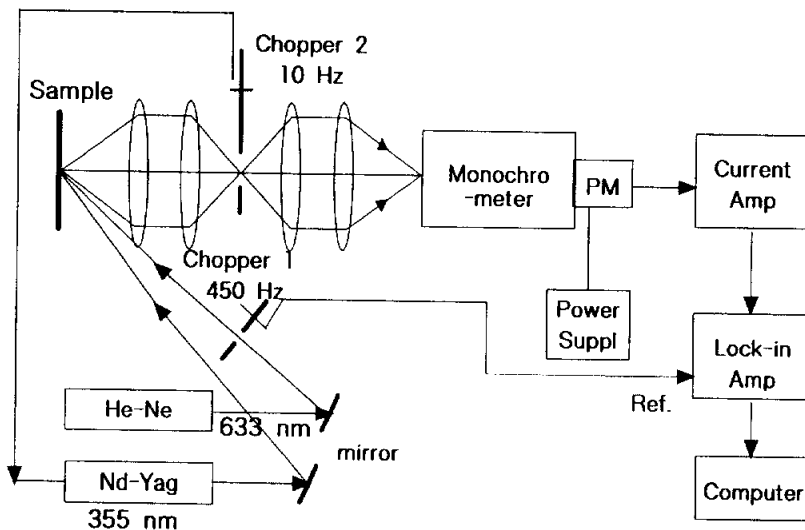


그림 5. 광자극발광 측정 시스템

그림 5는 형광체들의 광자극발광 특성을 측정하기 위한 개략도이다. 1차 여기광은 Nd-YAG 레이저(spectron Laser Sys, SL 800, 3rd harmonics 355 nm, 5mW)를, 2차 여기광은 He-Ne 레이저(633 nm, 35 mW)를 사용하였다. 그림 5에서 보는 바와 같이 He-Ne 레이저를 초퍼 1에 의해 450 Hz로 변조시키고, lock-in amp는 초퍼 1에 동기시켰으므로, lock-in amp에서는 He-Ne 레이저에 동기되어 일어나는 광자극발광(PSL)만을 증폭한다. 한편 Nd-YAG 레이저는 10 Hz의 초퍼 2에 동기시켰다. 이 때 초퍼 2와 Nd-YAG 레이저의 발진 동기위상이 서로 180 °가 되도록하여 Nd-YAG 레이저 빛과 Nd-YAG 레이저에 의해 형광체에서 나오는 빛(photoluminescence: PL)은 초퍼 2의 날개에 가려져서 분광기(SPEX, ARC, 22.5 cm)에 입사되지 않도록 하였다. 분광기에서 분광된 광자극발광 신호는 광전자증배관(Hamamatsu, R928)에서 전기적 신호로 변환시킨 후 전류증폭기(Keithley, 427)에서 증폭하였다. 그리고 lock-in amp의 출력신호는 컴퓨터에 입력하여 저장하였다.

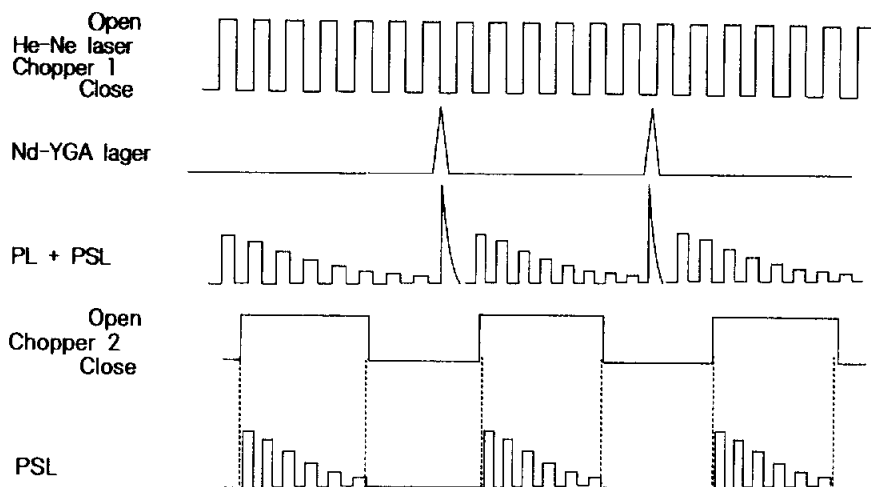


그림 6. 광자극발광신호의 측정원리

그림 6은 광자극발광 신호의 측정원리를 나타낸 것이다. Nd-YAG 레이저에 의한 광발광량이 초퍼 2에 의해 완전히 배제되는 것을 알 수 있다.

광발광(PL) 스펙트럼은 Fluorescence Spectrophotometer(F-4500, Hitachi) 장비로 측정하였다.

III. 실험결과 및 논의

1. 최적제조 조건

Eu 농도에 따른 BaFBr:Eu^{2+} 형광체의 광자극발광 강도는 Eu^{2+} 이온의 농도가 0.5 mol%일 때 최대이었으므로⁴¹⁾, 본 연구에서는 Eu^{2+} 이온의 농도를 0.5 mol%로 고정하고 LiF는 2~12 mol%, NaF는 1~9 mol%, KF는 1~5 mol%, 그리고 CsF는 1~9 mol%까지 변화시켰다. 그림 7은 Li^+ 이온농도변화에 대한 BaFBr:Eu^{2+} , Li^+ 형광체의 광자극발광 강도를 나타낸 것이다. 제조한 형광체들의 광자극발광 강도의 상대적 크기는 알칼리금속 이온을 첨가하지 않은 BaFBr:Eu^{2+} 형광체를 기준으로 하여 규격화 하였다. 그림 7에서 보는 바와 같이 BaFBr:Eu^{2+} , Li^+ 형광체의 광자극발광 강도는 Li^+ 이온을 첨가하지 않은 경우의 약 50 %정도 였으며, Li^+ 이온 농도의 증가에 따라 천천히 감소하는 경향을 나타내었다.

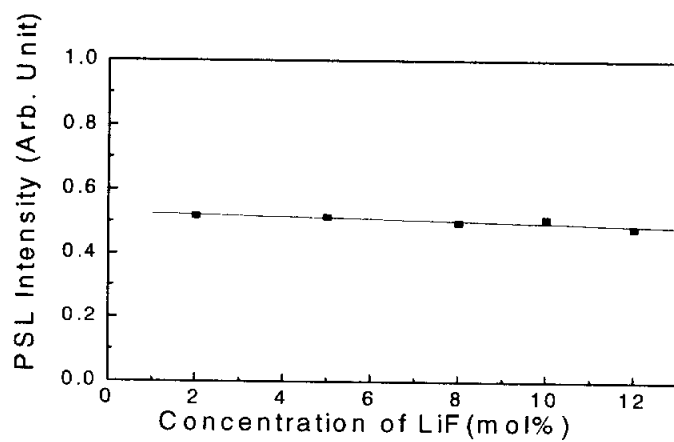


그림 7. Relative PSL intensity dependence on Li^+ amount in BaFBr:Eu^{2+} , Li^+ phosphors.

그림 8은 BaFBr:Eu^{2+} , Na^+ 형광체의 Na^+ 이온 농도의 변화에 따른 상대적 광자극발광 강도이다. 그림 8에서 보는 바와 같이 BaFBr:Eu^{2+} , Na^+ 형광체는 Na^+ 이온의 농도가 1~8 mol% 범위내에서 Na^+ 이온의 첨가에 의해 BaFBr:Eu^{2+} 의 광자극발광 강도보다 전반적으로 증가하였다. 그리고 Na^+ 이온의 농도가 4 mol%일 때 최대 광자극발광 강도를 나타내었으며, 4 mol% 이상부터는 감소하였다. Na^+ 이온 농도가 4 mol%일 때 BaFBr:Eu^{2+} , Na^+ 형광체의 광자극발광 강도는 BaFBr:Eu^{2+} 형광체의 약 1.8배이었다.

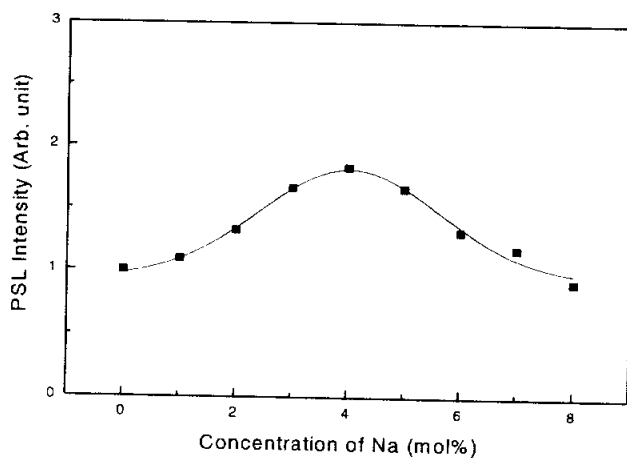


그림 8. Relative PSL intensity dependence on Na^+ amount in BaFBr:Eu^{2+} , Na^+ phosphors.

그림 9는 K^+ 이온을 첨가한 $BaFBr:Eu^{2+}$, K^+ 형광체의 K^+ 이온농도에 따른 상대적 광자극발광 강도이다. 그림 9에서 보는 바와 같이 광자극발광 강도는 K^+ 이온 농도의 증가에 따라 증가하여 K^+ 이온의 농도가 1.5 mol%일 때 최대 광자극발광 강도를 나타내었으며, 이후부터는 감소하였다. 이것은 활성제를 최적농도 이상 첨가하면 일반적인 발광현상에서 나타나는 quenching 현상에 기인하여 광자극발광 강도가 감소하는 것으로 생각된다.^{38~40)} K^+ 이온 농도가 1.5 mol%일 때 $BaFBr:Eu^{2+}$, K^+ 형광체의 광자극발광 강도는 $BaFBr:Eu^{2+}$ 형광체의 약 1.7배 이었다.

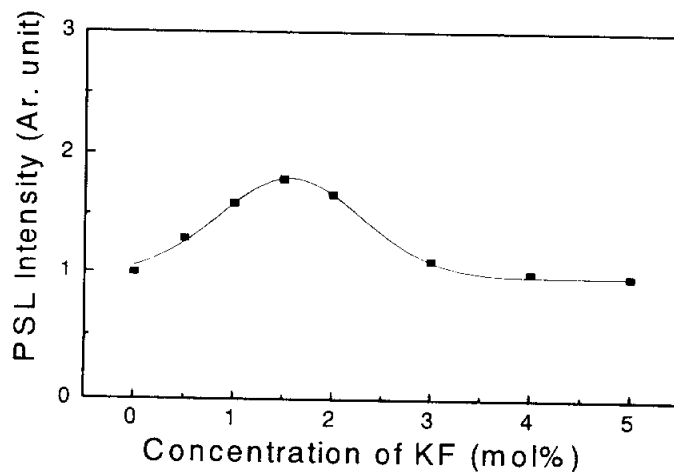


그림 9. Relative PSL intensity dependence on K^+ amount in $BaFBr:Eu^{2+}$, K^+ phosphors.

그림 10은 BaFBr:Eu²⁺, Cs⁺ 형광체의 Cs⁺이온농도의 변화에 따른 상대적 광자극발광 강도를 나타낸 것이다. 그림 10에서 보는 바와 같이 실험 범위 내에서 BaFBr:Eu²⁺, Cs⁺ 형광체의 광자극발광 강도는 Cs⁺이온의 첨가에 의해 BaFBr:Eu²⁺ 형광체의 광자극발광 강도보다 전반적으로 증가하였다. 그리고 BaFBr:Eu²⁺, Cs⁺ 형광체의 광자극발광 강도는 Cs⁺이온 농도의 증가에 따라 증가하여 Cs⁺이온 농도가 7 mol%일 때 BaFBr:Eu²⁺, Cs⁺ 형광체의 광자극발광 강도는 BaFBr:Eu²⁺ 형광체의 약 2.3배 이었다.

그림 8~10에서 BaFBr:Eu²⁺, K⁺, BaFBr:Eu²⁺, Na⁺ 및 BaFBr:Eu²⁺, Cs⁺ 형광체의 광자극발광 강도가 BaFBr:Eu²⁺의 광자극발광 강도 보다 큰 것은 K⁺, Na⁺ 및 Cs⁺이온의 이온반경이 Ba²⁺이온반경의 크기와 비슷하므로 치환이 잘되며, 또한 전하보상 원리에 의해 더욱 많은 Br⁻와 F 이온공격자가 생성되므로 광자극발광에 기여하는 색중심이 많이 생성되었기 때문인 것으로 생각된다.

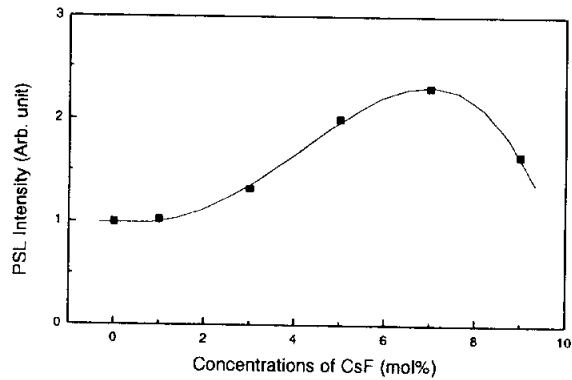


그림 10. Relative PSL intensity dependence on Cs⁺ amount in BaFBr:Eu²⁺, Cs⁺ phosphors.

2. 광발광 스펙트럼

그림 11은 Eu²⁺를 0.5 mol%로 고정하고,⁴¹⁾ 알칼리금속 이온 Na⁺, K⁺, 혹은 Cs⁺를 각각 4, 1.5 및 7 mol% 첨가한 BaFBr:Eu²⁺, Na⁺, BaFBr:Eu²⁺, K⁺ 및 BaFBr:Eu²⁺, Cs⁺ 형광체의 광발광 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림 11에서 보는 바와 같이 알칼리금속 이온을 첨가한 모든 형광체의 발광 파장 범위와 피크 파장은 동일 하였으며 그 값은 각각 360~430 nm와 390 nm이었다.

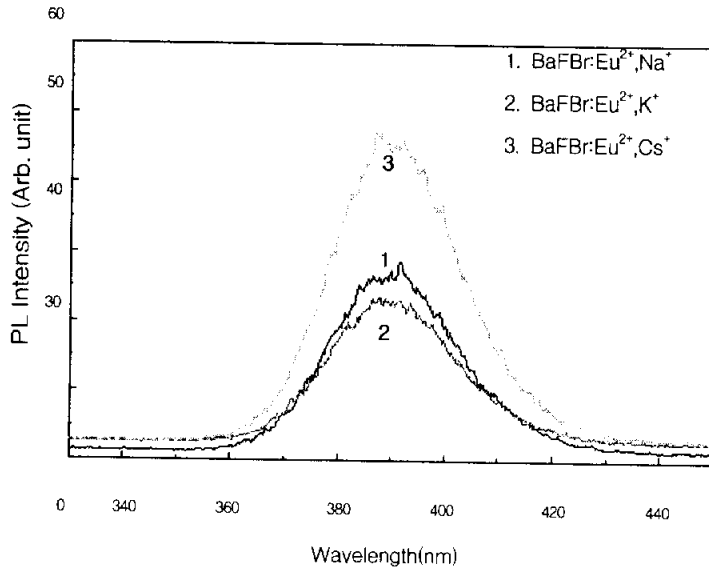


그림 11. BaFBr:Eu²⁺,AM(AM=Na⁺, K⁺, Cs⁺)의 광발광 특성.

3. 광자극발광 스펙트럼과 발광강도

그림 12는 Eu²⁺를 0.5 mol%로 고정하고,⁴¹⁾ 알칼리금속 이온 Li⁺, Na⁺, K⁺, 혹은 Cs⁺를 각각 2, 4, 1.5 및 7 mol% 첨가한 BaFBr:Eu²⁺, Li⁺, BaFBr:Eu²⁺, Na⁺, BaFBr:Eu²⁺, K⁺ 및 BaFBr:Eu²⁺, Cs⁺ 형광체와 알칼리금속 이온은 첨가하지 않은 BaFBr:Eu²⁺ 형광체의 광자극발광 스펙트럼을 나타낸 것이다. BaFBr:Eu²⁺ 형광체의 광자극발광은 4f⁷ → 4f⁶5d 천이에 기인된다.⁴²⁾ 그림 12에서 보는 바와 같이 알칼리금속 이온을 첨가한 모든 형광체의 광자극발광 스펙트럼의 파장 범위와 피크 파장은 BaFBr:Eu²⁺ 형광체와 동일하였으며 각각 360~430

nm와 390 nm이었다. 또한 이 스펙트럼은 BaFBr:Eu²⁺의 광발광 스펙트럼(그림 11.)과 동일하였다. 이것은 BaFBr:Eu²⁺, Li⁺, BaFBr:Eu²⁺, Na⁺, BaFBr:Eu²⁺, K⁺ 및 BaFBr:Eu²⁺, Cs⁺ 형광체의 광자극발광과 광발광이 4f⁷→4f⁶5d 천이에 기인되었음을 의미한다. 그리고 알칼리 금속 이온들은 BaFBr:Eu²⁺ 형광체에서 광자극발광 강도에만 영향을 주며, 발광 파장에는 영향을 주지 않음을 의미한다.

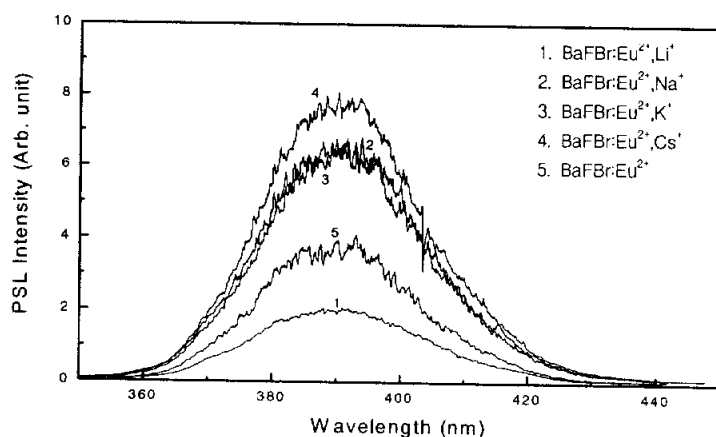


그림 12. PSL spectra of BaFBr:Eu²⁺, AM(AM=Li⁺, Na⁺, K⁺, Cs⁺) and BaFBr:Eu²⁺ phosphors.

알칼리금속 이온을 첨가한 BaFBr:Eu²⁺, AM(AM=Li⁺, Na⁺, K⁺, Cs⁺) 형광체들의 피크 파장이 390 nm이므로 2차 여기광원인 He-Ne 레이저의 파장(633 nm)과 잘 분리된다. 따라서 이 형광체를 이용하여 제작한 영상판의 영상을 판독할 때 2차 여기광의 영향을 제거할 수 있으므로 안정된 X-선 영상을 얻을 수 있다.

4. 선량의존성

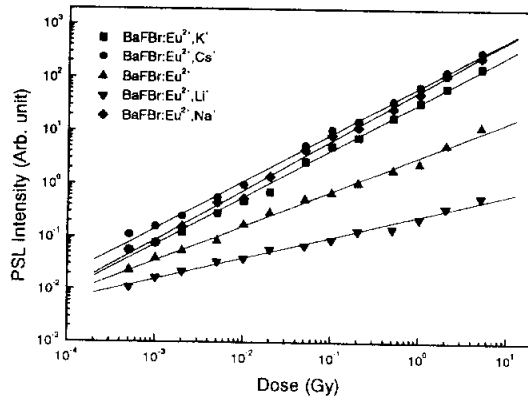


그림 13. BaFBr:Eu²⁺, AM(AM=Li⁺, Na⁺, K⁺, Cs⁺)와 BaFBr:Eu²⁺의 선량의존성

그림 13은 0.5 mGy ~ 10Gy 까지의 선량 범위내에서 BaFBr:Eu²⁺와 BaFBr:Eu²⁺,AM(AM=Li⁺, Na⁺, K⁺, Cs⁺) 형광체의 선량의존성을 나타낸 것이다. 그림 13에서 보는 바와 같이 넓은 선량 영역에서 매우 좋은 직선성을 나타내었다.

넓은 선량 영역 내에서 광자극 발광 강도의 선형성은 여러 가지 피사체들의 흡수 특성의 작은 차이를 세밀히 감지할 수 있게 하는 동시에 자동적인 영상처리 시스템 제작을 가능하게 한다. 또한 어떠한 X-선 영상 조건하에서도 안정된 디지털 영상을 얻을 수 있게 한다. 그리고 광자극발광 강도를 디지털화 할 수 있으므로 선형적인 선량 의존성을 갖는 광자극발광 형광체는 선량계로 사용할 수 있다.

5. Fading 특성

그림 14는 실온에서 BaFBr:Eu^{2+} , AM ($\text{AM}=\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+$) 형광체와 BaFBr:Eu^{2+} 형광체의 fading 특성을 나타낸다. 그림 14에서 알 수 있는 바와 같이 BaFBr:Eu^{2+} 형광체에 알칼리금속 이온을 도우핑하면 fading 특성이 저하되는 경향을 나타내었다. 그러나 $\text{BaFBr:Eu}^{2+}, \text{Na}^+$, $\text{BaFBr:Eu}^{2+}, \text{Li}^+$ 형광체의 fading 특성은 BaFBr:Eu^{2+} 와 거의 유사하였고, 30분 후 광자극발광 강도는 초기치의 60~70%이었다. 그러나 30분후 $\text{BaFBr:Eu}^{2+}, \text{Cs}^+$ 형광체의 광자극 발광 강도는 초기치의 약 38%정도였다.

본 연구에서 제조한 형광체들의 fading 특성을 측정하기 위하여 형광체에 6MV X-선 발생용 선형 가속기(Siemens Co. MD67)를 사용하여 2 Gy/min 의 선량율로 1Gy 조사하였다.

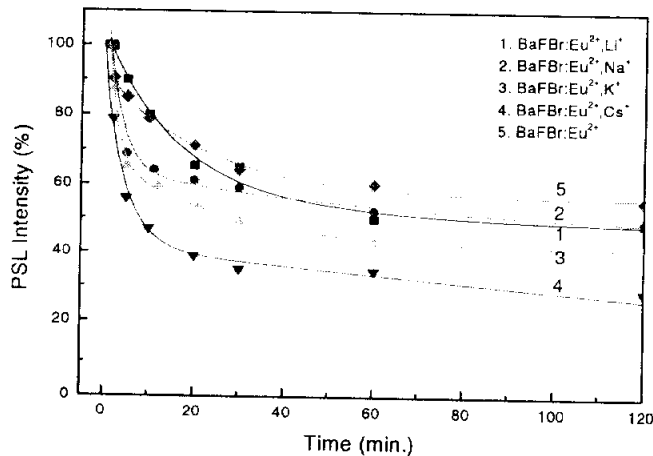


그림 14. Fading characteristics of the PSL in BaFBr:Eu^{2+} , AM ($\text{AM}=\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+$) and BaFBr:Eu^{2+} phosphors.

IV. 결론

BaFBr:Eu^{2+} , AM(AM= Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+)형광체의 최적제조 조건을 확립하고, 제조한 형광체의 광자극발광 특성을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) BaFBr:Eu^{2+} 형광체의 광자극발광 강도는 Eu^{2+} 이온의 농도를 0.5 mol%로 고정한 후 LiF는 2~12 mol%, KF는 1~5 mol%, NaF는 1~9 mol%, 그리고 CsF 1~9 mol%, 첨가 하였을 때 활성제 Na^+ , K^+ 및 Cs^+ 농도에 따른 광자극발광 강도는 각각 4 mol%, 1.5 mol% 및 7 mol%일 때 최대이었고 $\text{BaFBr:Eu}^{2+}, \text{Li}^+$ 에서는 Li농도의 증가에 따라 감소하였다. 그리고 Ba^{2+} 이온반경의 크기와 비슷한 Na^+ , K^+ , Cs^+ 이온을 도우핑한 경우에는 전반적으로 광자극발광 강도가 증가하였다. 그러나 Ba^{2+} 이온반경의 1/2정도 되는 Li이온을 도우핑한 경우 광자극발광 강도는 전반적으로 감소하였다.
- 2) 알칼리금속 이온 Li^+ , Na^+ , K^+ , 및 Cs^+ 을 도우핑한 경우 광자극발광강도는 Cs^+ , Na^+ , K^+ , 및 Li^+ 순서로 컷으며 $\text{BaFBr:Eu}^{2+}, \text{Cs}^+$, $\text{BaFBr:Eu}^{2+}, \text{Na}^+$ 및 $\text{BaFBr:Eu}^{2+}, \text{K}^+$ 의 광자극발광 강도는 BaFBr:Eu^{2+} 의 각각 2.3, 1.8 및 1.7배 정도 이었다. 그리고 $\text{BaFBr:Eu}^{2+}, \text{Li}^+$ 는 BaFBr:Eu^{2+} 의 약 0.5배 이었다.
- 3) 알칼리금속 이온을 첨가한 형광체와 알칼리금속 이온을 첨가하지 않은 BaFBr:Eu^{2+} 형광체의 광자극발광 스펙트럼과 광발광 스펙트럼은 모두 동일하였고, 발광파장 범위는 모두 360~430 nm였으며, 피이크 파장은 390 nm이었다. 이것은 $\text{BaFBr:Eu}^{2+}, \text{Li}^+$, $\text{BaFBr:Eu}^{2+}, \text{Na}^+$, $\text{BaFBr:Eu}^{2+}, \text{K}^+$

및 $\text{BaFBr}:\text{Eu}^{2+}, \text{Cs}^+$ 형광체의 발광이 $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d$ 전이에 기인됨을 의미한다. 그리고 알칼리금속 이온의 종류에 따라 광자극발광 신호가 크면 광발광 신호도 컸다. 그리고 알칼리금속 이온들은 광자극발광 강도에는 영향을 미치지만 발광 스펙트럼에는 영향을 주지 않았다.

4) 선량의존성은 0.5mGy~10Gy까지의 조사범위에서 좋은 선형성을 나타내었다.

5) 형광체의 fading 특성은 첨가한 알칼리금속 이온들이 fading 특성을 저하 시키는 경향을 나타내었다. Na^+ 이온을 도우핑한 경우 광자극발광 강도는 30분 후 초기치의 60~70%로 감소 하였다. 그리고 Cs^+ 이온을 첨가한 경우에는 30분후 초기치의 38%정도 감소하였으며, 실험 범위 내에서 fading 특성에 가장나쁜 영향을 미쳤다.

참고문헌

- [1] R. Jagannathan et al., J. Appl. Phys. **83**, 911 (1998).
- [2] U. Rogulis, S. Schweizer, S. Assmann and J. Spaeth, J. Appl. Phys. **84**, 4537 (1998).
- [3] Tsuyoshi et al., Appl. Phys. Lett. **48**, 1117 (1986).
- [4] U. Rogulis et al., J. Appl. Phys. **87**, 207 (2000).
- [5] S. Fujine et al, Nucl. Instrum. Methods **A424**, 200 (1999).
- [6] C. Mori and A. Matsumura, Nucl. Instrum. Methods **A302**, 39 (1992).
- [7] M.A.Cawthon, Proc. Natio. Forum, **47** (1996).
- [8] P. F. Carcia et al., Appl. Phys. Lett. **72**, 1415 (1998).
- [9] G. Kanase et al, Nucl. Scie. IEEE Trans. **46**, 1952 (1992).
- [10] L. E. Trinkler, M. F. Trinkler and A. I. Popov, Phys. Stat. Sol. **180**, k31 (1993).
- [11] H. Nanto, K. Murayama, T. Usuda, S. Tanigachi and N. Takeuchi, Radiat. Prot. Dosim. **47**, 281 (1993).
- [12] A. von Seggern, A. Mederink, J. Voigt and A. Winnacker, J. Appl. Phys. **66**, 4418 (1989).
- [13] M. Thoms, H. von Seggern and A. Winnacker, J. Appl. Phys. **76**, 1800 (1994).
- [14] H. Nanto, T. Usuda, K. Murayama, H. Sokoosm, S. Nakamura, K. Inabe and N. Takeucm, Appl. Phys. Lett. **59**, 1838 (1991).
- [15] H. H. Ruter et al, Phys. Rev. Lett. **65**, 2438 (1990).
- [16] F. H. Koschnik et al, Phys. Rev. Lett. **67**, 3571 (1991).

- [17] S. V. Moharil, Bull. Mater. Sci. **17**, 25 (1994).
- [18] A. R. Lakyeshmanan et al, Radiat. Prot. Dosim. **55**, 247 (1994).
- [19] M. K. Crawford et al, J. Lumin. **48/49**, 37 (1991).
- [20] J. H. Lin et al, Metals **148**, 233 (1989).
- [21] S. Schweizer, P. Willems, R. J. R. Leblans, L. Struye, J. M. Spaeth, J. Appl. Phys. **79(8)**, 4157 (1996).
- [22] Shen-Kang Ruan, Ming-Wen Wang, Juan Du and Mian-Zeng Su, Journal of Alloys and Compounds **249**, 234 (1997).
- [23] WeiZhao, Yanming Mi, Mianzeng Su, Zengfu Song and Zongju Xia, J. Electrochem. Soc. **143(7)**, 2346 (1996).
- [24] Wei Chen and Mainzeng Su, J. Phys. Chem. Solids. **60**, 371 (1999).
- [25] H. Song, J. Zhang, S. Lu, L. Sun, S. Huang and J. Yu, Solid State Communication **99(10)**, 759 (1996).
- [26] Wei Chen and Mainzeng Su, Appl. Phys. Lett. **70(3)**, 301 (1997).
- [27] A.M. Gurvich et al., J. X-ray Scie. Tech. **6**, 48 (1996).
- [28] H. Von Seggern and T. Voigt, J. Appl. Phys. **64**, 1405 (1988).
- [29] M. Yuste and L. Taurel, J. Phys. Chem. Solids. **37**, 961 (1976).
- [30] Roger C. Baetzold, Phys. Rev. **B36**, 9182 (1987).
- [31] Yasuhiro Kondo, 放射線 **23**, 31 (1997).
- [32] L. G. van Uitert, J. Lumin. **29**, 1-9 (1984).
- [33] D. R. Vij, "Luminescence of solids", Plenum Press, New

- York and Lundon, (1998).
- [34] M. Yuste and L. Taurel, J. Phys. Chem. Solids. **37**, 961 (1976).
 - [35] A.shalaev and E.A. Radzhabov, "The influence of Alkali Impurities on the BaFBr:Eu²⁺ photostimulated luminescence",
 - [36] E. Radzhabov and A. V. Egranov, J. Phys. Condens. Matter **6**, 5639 (1994).
 - [37] 理化學 大辭典 **92**, 612 創元社 (1976).
 - [38] Wei Chen, Qiafing Song and Mianzeng Su. J. Appl. Phys. **81**, 3170 (1997).
 - [39] T. Kimera, S Makamara, N. and K. Inabe. Phys. Stat. Sol. **A165**, 503 (1998).
 - [40] Tomohiro Suxiki et al, J. Nucli. Scie. Tech. **34**, 461(1997).
 - [41] S.H. Kim et al, Sae Mulli(The Korean Physical Society) **42**, Number 5. **263** (2001).
 - [42] K. Takhasi, K. Kohda, J. Muiyahara, Y. Kanemitsu, K. Amitani and S. Shionoya, J. Lumin. **31/32**, 266 (1984).

Preparation of BaFBr:Eu²⁺,AM(AM=Na⁺, K⁺, Li⁺, Cs⁺) Phosphors and Their PSL Properties

Yong-Ho Hong

*Department of physics, Graduate School
Pukyung National University*

Abstract

BaFBr phosphors doped with Eu²⁺ and alkali metal ions (Li⁺, Na⁺, K⁺, Cs⁺) were prepared, and the kind and concentration of the dopant ions effects on the spectra and the relative intensity of the photostimulated luminescence(PSL) of the prepared phosphors have been studied. The optimal concentration of activator were 0.5 mol% EuF₃, 4.0 mol% NaF, 1.5 mol% KF and 7.0 mol% CsF, and the sintering temperature were 950 °C in hydrogen atmosphere. The PSL intensity is increased by doped Na⁺, K⁺, and Cs⁺ ions into BaFBr:Eu²⁺, but the PSL intensity is decreased by doped Li⁺ ion. The PSL intensity of BaFBr:Eu²⁺,Li⁺, BaFBr:Eu²⁺,Na⁺, BaFBr:Eu²⁺,K⁺, and BaFBr:Eu²⁺,Cs⁺ phosphors was about 0.5, 1.7, 1.8 and 2.3 times stronger than that of the BaFBr:Eu²⁺.

The emission spectra of PSL of BaFBr:Eu²⁺ and BaFBr:Eu²⁺, AM(AM=Li⁺, K⁺, Na⁺, Cs⁺) phosphors are located in the range of 360~430 nm, peaking at 390 nm, and the emission spectra of photoluminescence(PL) of these samples were identical to that of PSL. The PSL in these samples is due to the 4f⁶5d → 4f⁷ transition of Eu²⁺.

The dose dependence of the phosphors was linear in the range of 0.5 mGy ~ 10 Gy. Fading characteristics of the phosphors have been seen a tendency of declining by doped alkali metal ions.