

## SrCl<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>,Na<sup>+</sup> X-선 영상저장 형광체의 발광특성

김성환 · 김 완 · 강희동 · 도시홍\*<sup>†</sup> · 서효진\* · 김영국\*\* · 김도성\*\*\*

경북대학교 물리학과  
\*부경대학교 물리학과  
\*\*경남대학교 응용수리학과  
\*\*\*대구대학교 물리교육학과

## Luminescence in SrCl<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>,Na<sup>+</sup> X-ray Storage Phosphor

Sung-Hwan Kim, Wan Kim, Hee-Dong Kang, Sih-Hong Doh\*<sup>†</sup>, Hyo-Jin Seo\*,  
Young-Kook Kim\*\* and Do-Sung Kim\*\*\*

Department of Physics, Kyungpook National University

\*Department of Physics, Pukyong National University

\*\*Division of Applied Mathematics and Physics, Kyungnam University

\*\*\*Division of Science Education, Daegu University

(2003년 4월 17일 받음, 2003년 5월 15일 최종수정본 받음)

**Abstract** Photoluminescence(PL), photostimulated luminescence(PSL) and thermoluminescence(TL) in SrCl<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>,Na<sup>+</sup> phosphor powder were measured, and the activation energies(trap depth) of traps associated with TL and PSL were investigated. The PL and PSL in the studied sample is due to the 4f<sup>6</sup>5d→4f<sup>7</sup> transition of Eu<sup>2+</sup>. TL glow curve is single peak, and its peak temperature is about 377.2 K. The PL, PSL and TL emission spectra of the phosphors are located in the range of 380~440 nm, peaking at 408 nm. The activation energy of the PSL trapping center is 0.78 eV and that of the TL trapping center is 0.79 eV. We, thus, suggest that the trapping centers giving rise to the PSL are identical to those giving rise to the TL.

**Key words** activation energy, photoluminescence, photostimulated luminescence, thermoluminescence

### 1. 서 론

광자극발광(photostimulated luminescence, PSL)이란 물질에 1차 여기광으로 X-선, 전자선, 자외선 등의 방사선을 조사한 후, 2차 여기광으로 가시광선이나 적외선을 그 물질에 조사했을 때 2차 여기광보다 파장이 짧고, 1차 여기광의 자극에 대응한 제 3의 광을 방출하는 발광현상이다. 광자극발광은 형광체 내에 있는 공격자, F중심, 격자간 원자 혹은 불순물 등과 같은 격자결함에 의한 전자트랩, 정공트랩 및 발광중심들에 기인하며, 이 기구는 열발광과 매우 유사하다. 열발광(thermoluminescence, TL)은 절연체 혹은 반도체에 방사선(X-선, 하전입자선, 자외선 등)을 조사한 후 가열하면 방사선 조사 과정에서 시료가 흡수한 에너지의 일부를 빛으로 방출하는 현상이다. 이 때 열발광량은 흡수한 방사선량에 비례하며, 열발광 현상을 방사선측정에 이용한 것이 열형광 선량계(thermoluminescent dosimeter, TLD)이다.<sup>1,2)</sup> 형광체들 중에서 열발광은 나타나어도 광자극발광이 나타나지 않는 것이 많다. 또한 동일한 형광체에 대한 광자극발광과 열발광의 스펙트럼 및 각각의 트랩준위나 발광광의 총합은

일반적으로 일치하지 않는다.

영상판(imaging plate, IP)은 광자극발광(photostimulated luminescence, PSL) 형광체를 필름 위에 도포한 방사선 영상 센서이다. 영상판은 1980년 초 computed radiography<sup>3)</sup>에 응용되었고, 80년대 후반부터는 X-선에 의한 단백질 결정구조 해석, 투과전자현미경, 오토라디오그래피 등에 응용<sup>4,5)</sup>되어 이들 분야의 비약적인 발전에 공헌하였다. 따라서 현재 외국에서는 KBr:In<sup>6)</sup>, KCl:Eu<sup>7)</sup>, RbBr:Ti<sup>8)</sup>, RbI:Ti<sup>9)</sup> 및 NaCl:Cu<sup>10)</sup> 등과 같은 알카리 할라이드계 형광체, CaS:Eu,Sm, CaS:Ce,Sm, SrS:Eu,Sm, Ca x Sr1-x S:Eu,Sm등의 II-VI족 화합물 형광체<sup>11-15)</sup> 및 Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce<sup>3+</sup><sup>16)</sup>와 같은 산화물 형광체 등이 연구되고 있다. 또한 이 형광체들의 발광기구에 대한 연구도 많이 발표되었다.<sup>17,18)</sup> T. Kimura등은 BaFBr:Eu<sup>2+</sup> 형광체로 제작한 영상판(BAS-UR)의 열발광과 광자극발광 특성을 조사하였고,<sup>19)</sup> V. X. Quang등은 Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(F,Cl):Eu에 대한 열발광과 광자극발광 특성을 발표<sup>20)</sup>한바 있다.

본 연구에서는 형광체의 광자극발광에 관여하는 트랩들과 열발광에 관여하는 트랩들 사이의 관계를 규명하기 위하여 고상반응법으로 제작한 SrCl<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>,Na<sup>+</sup> 형광체 분말의 광발광, 광자극발광 및 열발광 스펙트럼을 측정 비교하였다. 그리고 광자극발광에 관계하는 트랩과 열

<sup>†</sup>E-Mail : shdoh@mail.pknu.ac.kr

발광에 관계하는 트랩의 활성화에너지를 구하여 비교하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. SrCl<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>,Na<sup>+</sup> 형광체의 제작

SrCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O를 이온교환수에 용해시킨 후 활성제로 EuF<sub>3</sub>와 NaF를 첨가하고, 이 혼합물을 80~90°C의 온담(溫湯)속에서 마그네틱 스티러(magnetic stirrer)로 약 2시간 정도 혼합한 후 80°C의 건조기 속에서 완전히 건조시켰다. 고체상태의 이 혼합물은 수소분위기에서 소결한 후 급냉하였다. 소결한 형광체는 유봉으로 분쇄하여 입자크기가 45~75 μm인 분말만을 선별하여 시료로 사용하였다.

SrCl<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>형광체의 최적제조조건은 앞의 실험 결과<sup>21)</sup>에서 EuF<sub>3</sub>는 0.5 mol%, NaF는 0.1 mol%이었고, 소결온도와 소결시간은 각각 850°C, 45분이었다

열발광 특성을 측정하기 위한 시료는 Fig. 1과 같이 외경이 1.0 mm, 내경이 0.8 mm, 길이 10 mm인 유리세관에 SrCl<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>,Na<sup>+</sup>형광체를 20 mg씩 정량하여 담은 후 유리세관을 밀봉하여 제작하였다.

### 2.2. 측정 및 X-선 조사

Fig. 2는 광자극발광 스펙트럼을 측정하기 위한 개략

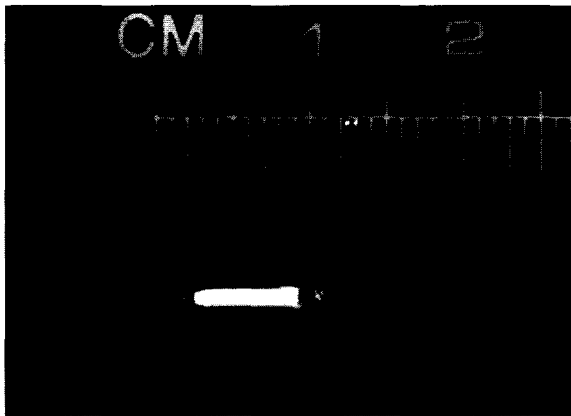


Fig. 1. Sample used in TL measurements.

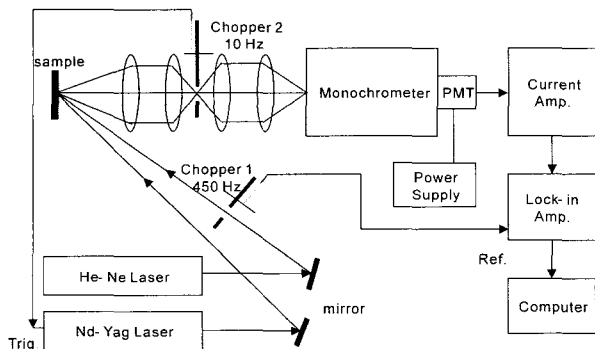


Fig. 2. Schematic diagram of PSL measuring system.

도이다. 1차 여기광으로 Nd-YAG 레이저(Spectron Laser Sys., SL800, 3rd harmonics 355 nm, 5 mJ)를, 2차 여기광으로 He-Ne 레이저(633 nm, 35 mW)를 사용하였다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 He-Ne 레이저를 광단절기(light chopper) 1에 의해 450 Hz로 변조시키고, lock-in amp.는 광절단기 1에 동기 시켰으므로, Lock-in Amp에서는 He-Ne 레이저에 동기되어 일어나는 광자극발광(PSL)만을 증폭한다. 한편 Nd-YAG 레이저는 10 Hz의 광단절기 2에 동기시켰다. 이때 광절단기 2와 Nd-YAG 레이저의 발진동기위상이 서로 180°가 되도록 하여 Nd-YAG 레이저 빛과 PL이 광절단기 2의 날개에 가려져서 단색화장치(SPEX, ARC, 22.5 cm)에 입사되지 않도록 하였다. 단색화장치에서 분광된 광자극발광 신호는 광전자 증배관(Hamamatsu, R928)에서 전기적 신호로 변환시킨 후 전류증폭기(Keithely, 427)에서 증폭하였다. 그리고 lock-in amp.의 출력신호는 컴퓨터에 저장하였다.

X-선에 대한 선량의존성은 X-선 발생장치(Varian, Ximatron C series X-ray unit)와 6 MV X-선 발생용 선형가속기(Siemens Co.,MD67)를 사용하였으며, FS(field size)와 SSD(source to surface distance)는 각각 10×10 cm<sup>2</sup>와 100 cm로 하였다. 흡수선량 분포는 이온챔버(Capintec, PR-06C)와 전위계(Capintec Exposure and Exposure Rate Meter, 192X)로 측정하였으며, 열발광 glow곡선은 TLD reader(Harshaw 2000)로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 발광스펙트럼

Fig. 3은 실온에서 측정한 SrCl<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>(0.5 mol%), Na<sup>+</sup>(0.1 mol%) 형광체 분말의 여기 및 발광스펙트럼이다. Fig. 3(a)에서 보는 바와 같이 이 형광체의 여기스펙트럼은 325 nm에서 최대치를 나타내었다. Fig. 3(b)는 형

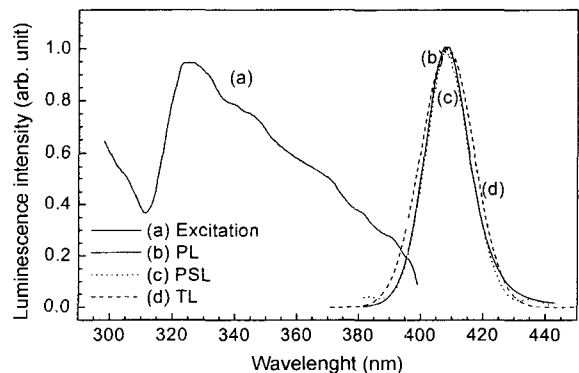


Fig. 3. (a) Excitation spectrum of 408 nm luminescence. (b) PL emission spectrum (solid curve) under the excitation with 355 nm light and (c) PSL emission spectrum (dotted curve) obtained by stimulation with 632.8 nm laser after UV irradiation. (d) TL emission spectrum (dashed curve) after UV irradiation. The intensities are normalized to 1.0 for peak maxima.

광체를 325 nm로 여기시켰을 때의 광발광 스펙트럼이고, Fig. 3(c)는 자외선(1차 여기광)으로 시킨 후 632.8 nm의 He-Ne 레이저(2차 여기광)로 여기시켰을 때의 광자극발광 스펙트럼이다. 그리고 Fig. 3(d)는 자외선을 조사한 후 가열하여 얻은 열발광 스펙트럼이며, 이들 스펙트럼의 파장범위는 모두 380~440 nm이었고, 피이크 파장은 408 nm로 동일하였다. 이것은 광발광, 광자극발광 및 열발광의 발광중심이 동일함을 의미한다. 또한 이 발광들은 Eu<sup>2+</sup>이온들의 4f<sup>6</sup>5d → 4f<sup>7</sup> 천이<sup>22)</sup>에 기인된 것으로 생각된다. 그리고 Eu<sup>2+</sup>이온과 Na<sup>+</sup>이온의 첨가량을 변화시켜도 이들 발광스펙트럼의 파장범위와 피이크 파장은 변하지 않았다.

3.2. 광자극발광 트랩의 활성화 에너지

Fig. 4는 SrCl<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>,Na<sup>+</sup> 형광체의 광자극발광에 관여하는 트랩들의 활성화에너지를 구하기 위하여, 형광체에 X-선을 조사한 후 어둡고 온도가 30, 35, 40, 45 및 50°C인 곳에서 일정 기간동안 보관하면서 광자극발광 강도의 감쇠특성을 측정하고 각 온도에서 감쇠곡선의 기울기를 1/T에 대해 최소자승법으로 fitting한 그림이다. 이 직선의 기울기로부터 구한 광자극발광에 관계하는 트랩의 활성화에너지는 약 0.78 eV이었다.

3.3. 열발광 포획개변수

Fig. 5는 제작한 SrCl<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>(0.5 mol%),Na<sup>+</sup>(0.1 mol%)

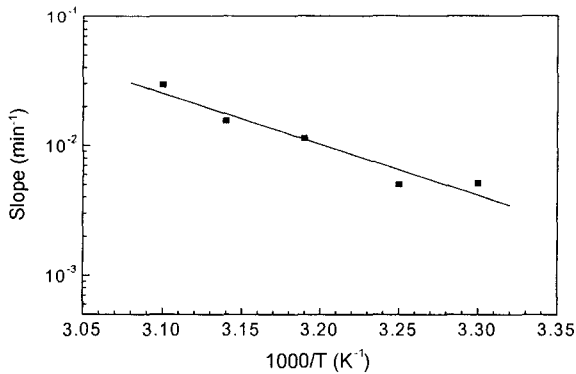


Fig. 4. Slope of PSL decay curve versus 1/T.

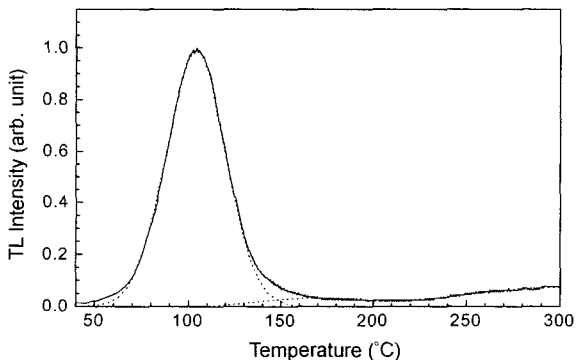


Fig. 5. TL glow curve of SrCl<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>,Na<sup>+</sup> phosphor.

형광체에 X-선을 조사한 후 실온에서 300°C까지 선형 가온을 4°C/s로 가열하여 측정하고 얻은 열발광 glow 곡선이다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 glow 곡선은 단일 피이크였으며, 피이크 온도는 약 377.1 K이었다. 열발광 glow 곡선의 피이크는 금지대 내에 있는 트랩준위에 대한 정보를 가지고 있으며, 이 트랩들은 공격자, F중심, 격자간원자 혹은 불순물 등과 같은 격자결함들이다. 그리고 glow 곡선에서 열발광 강도는 트랩의 밀도에 비례하며, glow 피이크의 수는 트랩준위에 관계된다. 본 실험에서는 활성화에너지를 정확히 결정하기 위하여 glow 곡선에서 배경강도(background)를 빼주었다.

제작한 형광체의 열발광에 관여하는 트랩들의 활성화에너지(trap준위)는 가온율법<sup>23,24)</sup>으로 구하였다. Fig. 6은 가온율법으로 활성화에너지를 구하기 위하여 가온율을 2, 4, 6, 8 및 10°C/s로 변화시키면서 측정하고 얻은 glow 곡선이다. 열발광 강도는 가온율의 증가에 따라 증가하였다. 이 glow곡선들에서 배경강도(background)를 제거한 각각의 피이크로부터 피이크 온도를 구하여 이를 대해 최소자승법으로 fitting하면 Fig. 7과 같다. 이 직선의 기울기로부터 구한 활성화에너지는 약 0.79 eV이었다. 따라서 열발광 트랩의 활성화 에너지는 광자극발광에 관계하는 트랩의 활성화에너지 값과 매우 잘 일치하였다.

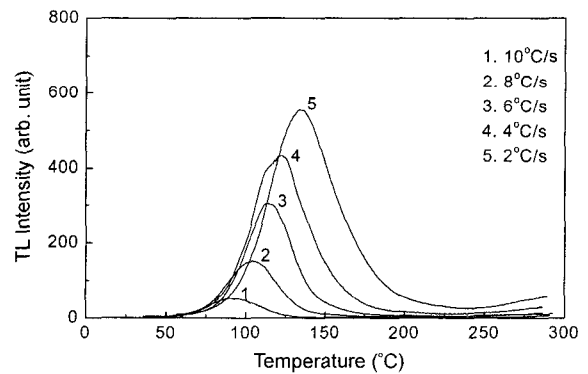


Fig. 6. TL glow curves of the phosphor measured with various heating rates : (1) 10°C/s, (2) 8°C/s, (3) 6°C/s, (4) 4°C/s, (5) 2°C/s.

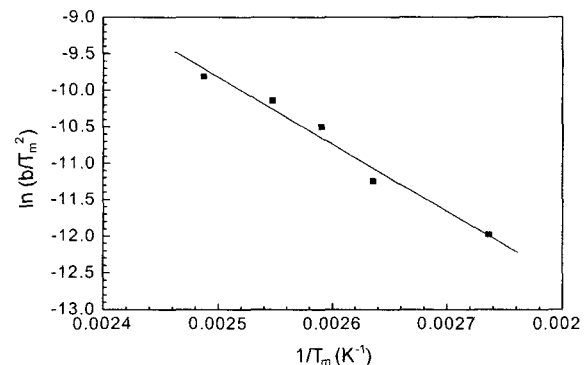


Fig. 7. Plot of ln(β/T<sub>m</sub><sup>2</sup>) as function of 1/T<sub>m</sub>.

#### 4. 결 론

제작된  $\text{SrCl}_2:\text{Eu}^{2+},\text{Na}^+$  형광체의 광발광과 광자극발광은  $\text{Eu}^{2+}$  이온들의  $4f^65d \rightarrow 4f^7$  천이에 기인되었다. 그리고 열발광 glow 곡선은 단일 피이크였으며, 피이크 온도는 약 377.1 K이었다. 광발광, 광자극발광 및 열발광의 발광 스펙트럼은 파장범위가 모두 380~440 nm 이었고, 피이크 파장은 407 nm로 동일하였다. 열발광에 관계하는 트랩 준위의 활성화에너지는 약 0.79 eV 이었고, 광자극발광에 관여하는 트랩준위의 활성화에너지는 약 0.78 eV 이었다. 따라서 열발광스펙트럼과 광자극발광스펙트럼이 거의 동일하고, 트랩의 활성화에너지 값들이 비슷한 것을 볼 때 열발광과 광자극발광에 관여하는 트랩은 동일한 것으로 생각된다.

#### 감사의 글

본 연구는 2003년 한국과학재단에서 지원한 방사선안전신기술 연구센터의 지원을 받아 수행한 연구결과의 일부입니다.

#### 참 고 문 헌

1. S. S. Shastry, R. C. Bhatt and K. G. Vohra, Radiat. Prot. Dosim., **6**(1/4), 335 (1983).
2. L. L. Campos and O. O. Fernandes Filho, Radiat. Prot. Dosim., **33**(1/4), 111 (1990).
3. M. Sonoda, M. Takano, J. Miyahara and H. Kato, Radiology, **148**, 833 (1983).
4. M. Thoms and von Seggern, J. Appl. Phys., **81**(9), 5887 (1997).
5. S. Ichihara, S. Hayakawa, S. Saga, M. Hoshino, S. Sakuma, M. Ikeda, H. Yamaguchi, T. Hanaichi and Y. Kamiya, J. Electron Microscop., **33**(3), 255 (1984).
6. H. Nanto, M. Miyazaki, A. Imai, H. Komori, Y. Douguchi, E. Kusano and A. Kinabara, IEEE Trans. Nucl. Sci., **47**(4), 1620 (2000).
7. H. Nanto, K. Murayama, T. Usuda, S. Taniguchi and N. Takeuchi, Radiat. Prot. Dosim. **47**, 281 (1993).
8. H. Von Seggern, A. Meijerink, J. Voigt. and A. Winnacker, J. Appl. Phys., **66**, 4418 (1989).
9. U. Rogulis, C. Dietze, Th. Pawlik, Th. Hangleiter and J.M. Spaeth, J. App. Phys., **80**(4), 2430 (1996).
10. L. D. Merkle and P. K. Bandyopadhyay, Phys. Rev. B, **39**(10), 6939 (1989).
11. W. Kong, S. Ahmed, J. Ferguson and R. Solanki, Appl. Phys. Lett., **67**(1), 7 (1995).
12. V. Tabakova, J. Lumin., **68**, 265 (1996).
13. S. P. Keller, J. E. Mapes and G. Cheroff, Phys. Rev., **108**(3), 663 (1953).
14. Y. Douguchi, T. Sato, M. Miyazaki, A. Imai, E. Kusano, A. Kinbara, S. Nasu and H. Nanto, in Proceedings of SPIE Advanced Sensors and Monitors for Process Industries and the Environment(1998), p. 286.
15. H. Nanto, H. Komori, K. Araki, Y. Douguchi, E. Kusano, S. Nasu and K. Kinbara, in Proceedings of SPIE Rare-Earth-Doped Materials and Devices V(2001), p. 248.
16. M. J. Knitel, P. Dorenbos, C. M. Combes, J. Andriessen and C. W. E. van Eijk, J. Lumin., **69**, 325 (1996).
17. K. Takahashi, J. Miyahara and Y. Shibahara, J. Electrochem. Soc., **132**, 1492 (1985).
18. T. Hangleiter, J. Phys: Condens. Matter, **2**, 6837 (1990).
19. T. Kimura, S. Nakamura, N. Itoh and K. Inabe, Phys. Stat. Sol.(a), **165**, 503 (1998).
20. V. X. Quang, N. M. Son, P. T. Yen, T. H. Mai, B. Hut<sup>3</sup>, U. Troppenz and R. H. Mauch, Phys. Stat. Sol.(a) **156**, 209 (1996).
21. S. H. Kim, C. J. Kim, W. Kim, H. D. Kang, D. S. Kim, Y. K. Kim, H. J. Seo and S. H. Doh, Sae Mulli(The Korean Physical Society), **45**(3), 184 (2002).
22. K. Takahashi, K. Kohda, J. Miyahara, Y. Kanemitsu, K. Amitani and S. Shionoya, J. Lumin., **31/32**, 266 (1984).
23. G. C. Tayler and E. Lilley, J. Phys. D : Appl. Phys. **11**, 567 (1978).
24. R. Chen and A. A. Winer, J. Appl. Phys., **41**(13), 5227 (1970).