

# 염화알칼리토금속 화합물에 도핑된 Eu<sup>2+</sup> 이온의 광발광 및 광자극발광특성

## — Luminescence and Photostimulated Luminescence of Eu<sup>2+</sup> in Alkaline Earth Chlorides —

대구보건대학 방사선과

김성환 · 김선철

### — 국문초록 —

염화알칼리토금속화합물에 Eu 이온을 첨가하여 MCl<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>(M = Ca, Sr, Ba) 형광체를 제조하고, 제조된 형광체의 광발광(photoluminescence) 및 광자극발광(photostimulated luminescence; PSL) 특성을 조사하였다. MCl<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>(M = Ca, Sr, Ba) 형광체의 광발광 및 광자극발광 파장은 주 모체의 양이온의 종류에 따라 조금씩 이동하였다. CaCl<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup> 형광체의 최적 제조조건은 Eu<sup>2+</sup> 이온의 농도가 0.5 mol%, 소결온도와 시간은 각각 745℃, 45분이었으며, 이때 발광파장범위는 365 ~ 388 nm, 피이크파장은 370 및 380 nm 이었다. BaCl<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup> 형광체의 최적 제조조건은 Eu<sup>2+</sup> 이온의 농도가 0.5 mol%, 소결온도와 시간은 각각 905℃, 45분이었으며, 이때 발광파장범위는 370 ~ 460 nm, 피이크파장은 398 nm 이었다. SrCl<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup> 형광체의 최적조건은 Eu<sup>2+</sup> 이온의 농도가 0.5 mol%, 소결온도와 시간은 각각 840℃, 45분이었으며, 발광파장영역은 380 ~ 440 nm, 피이크파장은 407 nm 이었다. MCl<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>(0.5 mol%)(M = Ba, Sr) 형광체는 약 0.25 ~ 200 mGy까지 선량 범위에서 선형성을 나타내었으며, 상온에서 SrCl<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>(0.5 mol%) 및 BaCl<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>(0.5 mol%) 형광체의 광자극발광 강도는 상온에서 120분간 각각 60%, 40% 감소하였다.

**중심 단어:** 광발광, 광자극발광, 염화알칼리토금속, Eu

## I. 서 론

광자극발광(photostimulated luminescence, PSL)형광체를 이용한 Fuji Computed Radiography System이 개발된 이후 광자극발광 형광체에 대한 연구가 더욱 활성화

되었다<sup>1-4)</sup>. 현재 외국에서는 KBr:In<sup>5)</sup>, KCl:Eu<sup>6)</sup>, RbBr:Ti<sup>7)</sup>, RbI:Ti<sup>8)</sup> 및 NaCl:Cu<sup>9)</sup> 등과 같은 알칼리 할라이드계 형광체, CaS:Eu, Sm, CaS:Ce, Sm, SrS:Eu, Sm, Ca<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>S:Eu, Sm 등의 II-VI족 화합물 형광체<sup>10-15)</sup>, Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce<sup>3+16)</sup> 및 SrCl<sub>2</sub>:Eu<sup>2+17)</sup>와 같은 형광체 등이 연구 발표되고 있다. 광자극발광 형광체는 X-선, γ-선, 전자선, α-선, β-선, 중성자선, 중이온 등 여러 가지 방사선에 대한 감도가 우수하고, 적용범위가 넓다. 광자극발광 형광체를 이용한 영상판(image plate, IP)은 X-선 필름에 비해 감도가 우수하고, 넓은 동적영역(dynamic range)을 가지며, 재사용이 가능하고, 디지털화된 영상을

이 논문은 2005년도 대구보건대학의 지원에 의하여 연구되었음.

\* 이 논문은 2006년 7월 12일 접수되어 2006년 9월 8일 채택 됨.

책임저자: 김성환, (702-722) 대구시 북구 태전동 산 7번지  
대구보건대학 방사선과  
Tel: 053-320-1319, Fax: 053-320-1449  
E-mail: kimsh@mail.thc.ac.kr

얻을 수 있어서 진단 X-선 영상, X-선 회절, 단백질 결정학, 투과전자현미경, 오토라디오 그래피 등 여러 분야에서 폭넓게 활용되고 있다.

본 연구에서는 새로운 신소재 광자극발광 형광체를 개발하기 위하여 염화알칼리토금속을 모체로, 희토류원소 Eu로 활성화한 광자극발광 형광체를 제조하였다. 제조된 형광체의 광발광 및 광자극발광 특성을 조사하였다.

## II. 실험방법 및 재료

### 1. 형광체의 제조 및 측정

$MCl_2 : Eu^2 (M = Ca, Sr, Ba)$  형광체를 제조하기 위하여  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ ,  $SrCl_2 \cdot 6H_2O$  및  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 에 활성화제로  $EuCl_2$ 를 첨가하였다. 각 혼합물을 80~90℃의 온담(溫淡)속에서 마그네틱 스틸러(magnetic stirrer)로 약 2시간 정도 혼합한 후 80℃에서 3일간 완전히 건조한 다음, 고체상태의 혼합물을 수소환원분위기에서 소결한 후 급냉하였다. 소결된 형광체는 수정 mortar로 분쇄하여 입자크기가 45~75 μm인 분말시료를 만들었다(그림 1).

제조된 형광체의 광발광 스펙트럼은 형광분광광도계(Hitachi, F-4500)를 사용하여 측정하였으며, 광자극발

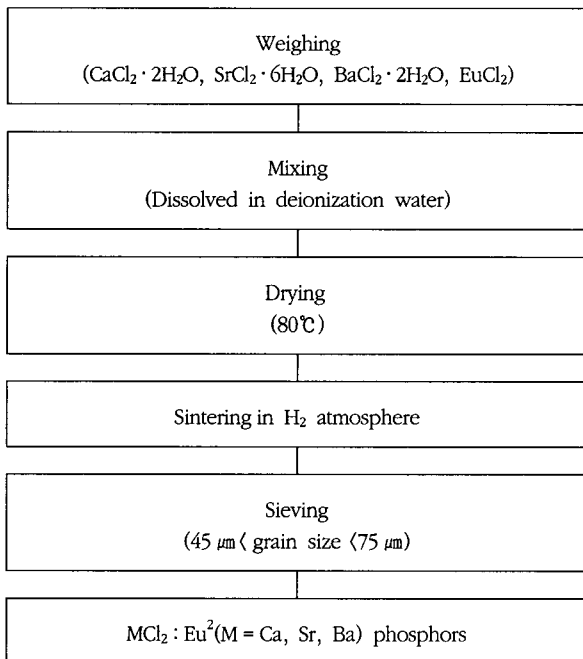


Fig. 1. Preparation process of  $MCl_2 : Eu^2 (M = Ca, Sr, Ba)$  phosphors.

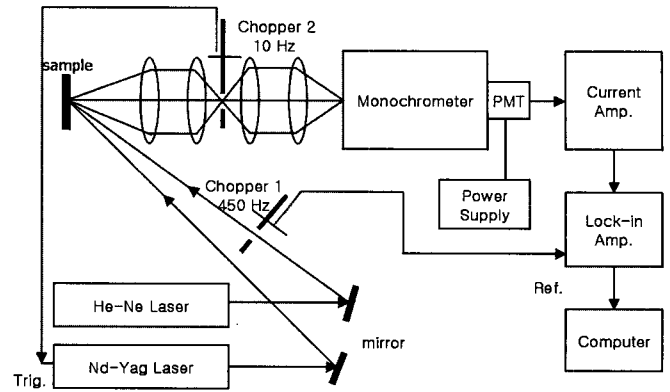


Fig. 2. Block diagram of photostimulated luminescence measuring system.

광스펙트럼을 그림 2와 같은 시스템을 사용하여 측정하였다. 광자극발광을 측정하기 위하여 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 광자극발광을 발생시키기 위한 2차 여기선원으로 He-Ne 레이저(633 nm, 35 mW)를 사용하였다. Nd-YAG 레이저에 의한 광발광을 초퍼로 제거하고, He-Ne 레이저에 의한 광자극발광만을 monochromator (SPEX, ARC, 22.5 cm)에 입력시켰다. 분광된 광자극발광 신호를 광전자증배관(Hamamatsu, R928)에서 전기적 신호로 변환한 후, 전류증폭기(Keithely, 427)와 Lock-in Amp. (Stanford SR530)에서 증폭되어 컴퓨터에 입력·저장하였다<sup>18)</sup>.

### 2. 결정구조

$CaCl_2$ 는 rutile 결정구조<sup>19)</sup>를 가지며 격자상수는  $a = 6.261$ ,  $b = 6.429$ ,  $c = 4.167$ 인 Pnmm 공간군에 속하며, orthorhombic 구조를 가진다.  $SrCl_2$ 는 fluorite 결정구조<sup>20)</sup>를 가지며, 격자상수는  $a = 6.977$ 로서 Fm3m 공간군에 속하며, cubic 구조이다.  $BaCl_2$ 는 Pnmm 공간군에 속하는  $PbCl_2$ 의 orthorhombic 결정구조와 Fm3m 공간군에 속하는  $CaF_2$ 의 cubic 결정구조 두 가지<sup>21)</sup>로 나타난다. 격자상수는 cubic 일 때  $a = 7.311$ 이며, orthorhombic 일 때  $a = 7.872$ ,  $b = 9.425$ ,  $c = 4.732$ 이다.

### 3. 형광체의 최적 제조조건 결정

$MCl_2 : Eu^{2+} (M = Ca, Sr, Ba)$  형광체의 활성화제  $Eu^{2+}$  이

온의 최적 농도를 결정하기 위하여  $\text{Eu}$  이온의 농도를 0.1~1.0 mol%까지 변화하면서 광자극발광강도를 측정하였다. 실험결과 광자극발광강도는  $\text{CaCl}_2:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{BaCl}_2:\text{Eu}^{2+}$  및  $\text{SrCl}_2:\text{Eu}^{2+}$  모두  $\text{Eu}^{2+}$  이온의 농도가 0.5 mol% 일 때 최대 광자극발광강도를 나타내었으며, 그 이상의 농도에서는 일반적인 발광현상에서 나타나는 quenching 현상에 의해 광자극발광강도가 감소하였다<sup>22)</sup>.

한편  $\text{MCl}_2:\text{Eu}^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) 형광체의 최적소결 온도는  $\text{CaCl}_2:\text{Eu}^{2+}$ 의 경우 745°C,  $\text{SrCl}_2:\text{Eu}^{2+}$ 의 경우 850°C,  $\text{BaCl}_2:\text{Eu}^{2+}$ 의 경우 905°C이었다. 이때 최대 광자극발광 강도를 나타내었으며 최적 소결시간은 모두 45 분이었다.

소결온도와 시간에 따라  $\text{MCl}_2:\text{Eu}^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) 형광체의 광발광이나 광자극발광 스펙트럼의 파장범위나 피크파장의 변화는 없었다.

### III. 실험결과 및 고찰

#### 1. 광발광 및 광자극발광 스펙트럼

그림 3(a)는 최적조건으로 제조한  $\text{MCl}_2:\text{Eu}^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) 형광체의 광발광 스펙트럼을 나타낸 것이며, 그림 3(b)는 광자극발광스펙트럼을 나타낸 것이다. 광발광 및 광자극발광 파장범위는 각각 동일하였으며,  $\text{CaCl}_2:\text{Eu}^{2+}$  형광체 발광파장의 범위는 365~388 nm, 피이크파장은 370 및 380 nm이었으며,  $\text{SrCl}_2:\text{Eu}^{2+}$  형광체 발광파장의 범위는 380~440 nm, 피이크파장은 407 nm,  $\text{BaCl}_2:\text{Eu}^{2+}$  형광체 발광파장의 범위는 370~460 nm, 피이크파장은 398 nm이었다.  $\text{MCl}_2:\text{Eu}^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) 형광체의 광자극발광 스펙트럼의 파장범위나 피이크파장은 활성제  $\text{Eu}^{2+}$  이온의 농도와 관계없이 일정하였으며, 2차 여기광(파장 633 nm)의 스펙트럼과 잘 분리되었다.

$\text{Eu}^{2+}$  이온의 여기 및 발광현상은  $4f^7$ 의 기저상태와  $4f^65d$ 의 여기상태간의 에너지 천이에 기인하며(그림 4), 여기 및 발광에 기여하는  $\text{Eu}^{2+}$  이온 주위의 결정장에 크게 영향을 받는다<sup>23)</sup>. 따라서 모체의 양이온의 원자번호와 이온반경 등에 따라 주위 결정장이 변화함으로써 발광파장범위와 피이크파장의 변화가 나타난다.

제조된  $\text{MCl}_2:\text{Eu}^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) 형광체 중  $\text{CaCl}_2:\text{Eu}^{2+}$  형광체는 흡습성이 너무 커서 공기 중의 습기에 쉽게 녹아버리므로, 영상판용 광자극 형광체로 사용하기에 매우 어렵다. 따라서 광자극 발광형광체로 사용 가능

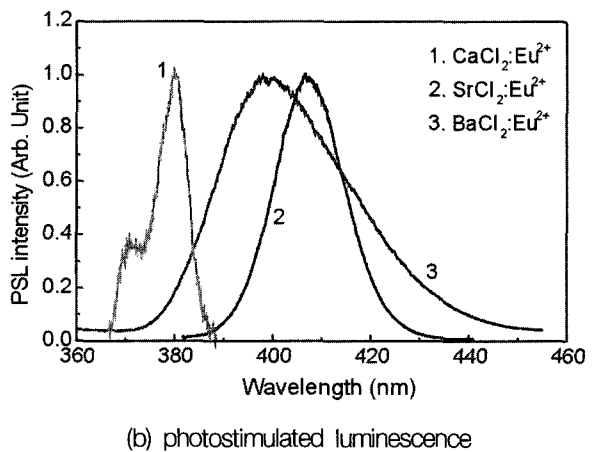
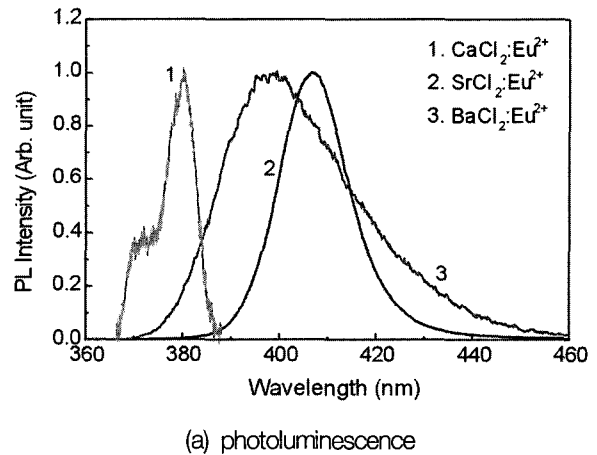


Fig. 3. Emission spectra of  $\text{MCl}_2:\text{Eu}^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) phosphors.

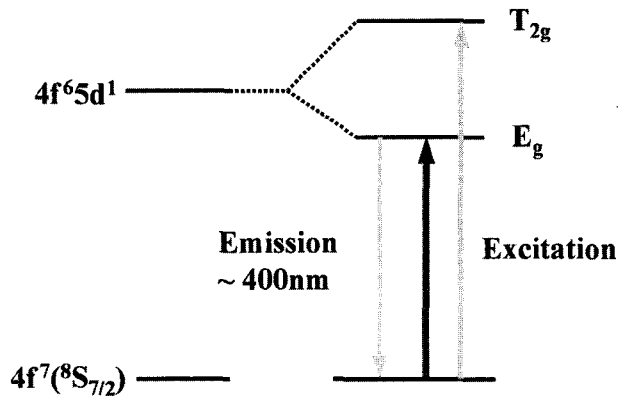


Fig. 4. Excitation and emission of  $\text{Eu}^{2+}$  in energy band.

성이 충분한  $\text{MCl}_2:\text{Eu}^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$ ) 형광체에 대한 선량의존성과 감쇠특성을 조사하였다.

## 2. 선량 의존성

그림 5는 제조된  $MCl_2 : Eu^{2+}$  (0.5 mol%) ( $M = Ba, Sr$ ) 형광체의 X-선에 대한 선량 의존성을 진단용 X-선 발생장치(DK-525, Dongkang Med. Sys.)를 사용하여 측정하였다. 그림 5에서 보는 바와 같이  $MCl_2 : Eu^{2+}$  (0.5 mol%) ( $M = Ba, Sr$ ) 형광체는 약 0.25~200 mGy까지 선량 범위에서 선형성을 나타내었으며, 조사선량 범위 내에서 X-선의 선량증가에 대해 광자극발광 스펙트럼 분포와 피크파장은 변하지 않았다.

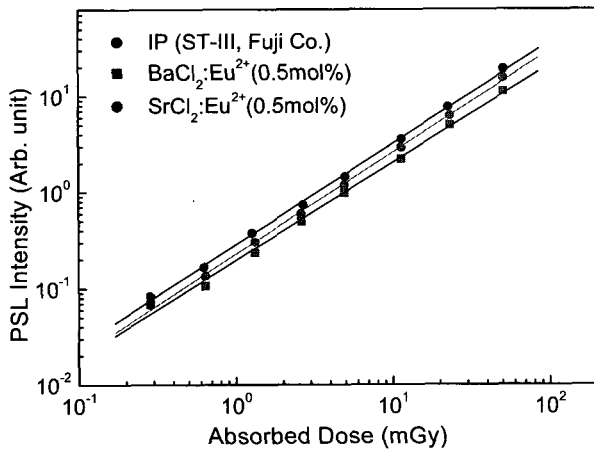


Fig. 5. Linearity of PSL intensity of  $MCl_2 : Eu^{2+}$  ( $M = Ba, Sr$ ) phosphors to irradiated dose.

## 3. Fading 특성

그림 6은  $MCl_2 : Eu^{2+}$  (0.5 mol%) ( $M = Ba, Sr$ )를 진단용 X-선 발생장치(DK-525, Dongkang Med. Sys.)를 이용하여 100 kV, 50 mGy의 X-선을 조사한 직후 상온에서

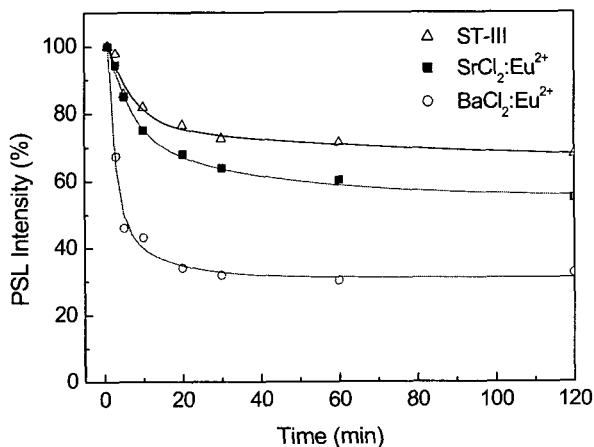


Fig. 6. Fading characteristics of  $MCl_2 : Eu^{2+}$  ( $M = Ba, Sr$ ) phosphors.

측정한 광자극발광 강도에 대한 시간의 경과에 따른 광자극발광 강도의 감쇠비를 나타낸 것이다. 방사선 조사후 광자극발광 강도는 약 120분 동안  $SrCl_2 : Eu^{2+}$  (0.5 mol%) 형광체는 약 60%,  $BaCl_2 : Eu^{2+}$  (0.5 mol%) 형광체는 약 40% 정도 감쇠하였다. 이것은 불순물, 격자간 원자 등의 격자결함에 의해 금지대 내에 생성된 얇은 포획 준위에 포획된 전자들의 영향으로 생각된다.

## IV. 결론

본 연구에서 제조한  $MCl_2 : Eu^{2+}$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ ) 형광체는 모체에 따라 다소 차이는 있지만 광발광 및 광자극발광 파장범위가 300~440 nm로 기존 영상판독기(computed radiography, CR)에 적합하기 때문에 새로운 하드웨어를 개발하지 않아도 현재 주로 사용되고 있는 영상판독기에 적용할 수 있을 것으로 생각된다. 또한  $MCl_2 : Eu^{2+}$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ )의 광자극발광 강도가 상용영상판인 ST-III에 비하여 적었지만, 추가적인 연구를 통하여 광자극발광 강도를 개선할 수 있을 것으로 사료된다. 그러나 염화물들은 일반적으로 습기에 영향을 많이 받으므로 이에 개선과 영상판으로 사용되었을 때 형광체의 입자 크기 등 공간분해능에 미치는 영향, 방사선의 에너지에 따른 특성 등 추가적인 연구가 필요하다.

## 참고 문헌

1. A. Ohnishi, I. Akimoto, K. Kanno, Y. Iwabuchi and N. Mori : *J. of Lumin.*, 72 (74) 755, 1997
2. P.F. Caricia, R.S. McLean, M.K. Crawford and B.D. Jones : *Appl. Phys. Lett.*, 72 (12), 1415, 1998
3. M. Bradford, D.A. Andrews, A. Harrison, S.G. Roden and T.A. King : *J. of Lumin.*, 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. Meijer, 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, et al : 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. Lumin. 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. S.H. Kim et al : Proc. of The Korea Nuclear Society Autumn Meeting, 2001
  18. S.H. Kim et al : Proc. of The Korea Nuclear Society Spring Meeting, 2001
  19. K. Sahl : Acta Crystalloger 19, 361, 1990
  20. Structure Reports 17, 188, 1991
  21. E.B. Brackett, T.E. Pidzyrailo : Opt. Spectrose, (USSR) 60, 743, 1968
  22. A. Meijerink and G. Blasse : J. of Lumin., 43, 283, 1989
  23. G. Blasse, B.C. Gramaier : Luminescent Materials, Springer Verlag, Berlin, 1994

• Abstract

## Luminescence and Photostimulated Luminescence of $\text{Eu}^{2+}$ in Alkaline Earth Chlorides

Sung-Hwan Kim · Sun-Chil Kim

*Department of Radiology Technology, Daegu Health College*

In this study,  $\text{Eu}^{2+}$  ion was used as an activator in order to enhance the PL(photoluminescence) and PSL(photostimulated luminescence) intensity of  $\text{MCl}_2:\text{Eu}^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) phosphors and the characteristics of PL and PSL of the phosphors were investigated.

The emission of  $\text{MCl}_2:\text{Eu}^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) phosphors shows a shift wavelength when the host cation changes. The optimal preparing conditions of  $\text{CaCl}_2:\text{Eu}^{2+}$  phosphor were 0.5 mol% of  $\text{EuCl}_2$  and the sintering temperature were  $745^\circ\text{C}$ , 45 min, in  $\text{H}_2$  atmosphere. The PL and PSL spectra of  $\text{CaCl}_2:\text{Eu}^{2+}$  locate in the range of 365 ~ 388 nm, peaking at 370 and 380 nm. The optimal preparing conditions of  $\text{BaCl}_2:\text{Eu}^{2+}$  phosphor were 0.5 mol% of  $\text{EuCl}_2$  and the sintering temperature were  $905^\circ\text{C}$ , 45 min, in  $\text{H}_2$  atmosphere. The PL and PSL spectra of  $\text{BaCl}_2:\text{Eu}^{2+}$  locate in the range of 370 ~ 460 nm, peaking at 398 nm. The optimal preparing conditions of  $\text{SrCl}_2:\text{Eu}^{2+}$  phosphor were 0.5 mol% of  $\text{EuCl}_2$  and the sintering temperature were  $840^\circ\text{C}$ , 45 min, in  $\text{H}_2$  atmosphere. The PL and PSL spectra of  $\text{SrCl}_2:\text{Eu}^{2+}$  locate in the range of 380 ~ 440 nm, peaking at 407 nm. The dose response of the  $\text{MCl}_2:\text{Eu}^{2+}$  (0.5 mol%) ( $\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}$ ) phosphors were linear within 0.25 ~ 200 mGy of 100 kV X-ray and the PSL intensity of the  $\text{SrCl}_2:\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{BaCl}_2:\text{Eu}^{2+}$  phosphors faded to approximately 60 and 40 % respectively after 120 min at room temperature.

**Key Words :** Photoluminescence, Photostimulated luminescence, Alkaline earth chloride, Eu