

논문 2002-11-02

X-선 저장 BaFBr_{1-x}I_x:Eu²⁺,Na⁺ 형광체의 제조 및 특성

천종규*, 김성환*, 김찬중*, 김완*, 강희동*, 김도성**, 서효진***, 도시홍***

**Preparation and Properties of the X-ray Storage
Phosphors BaFBr_{1-x}I_x:Eu²⁺, Na⁺**

Jong-Kyu Cheon*, **Sung-Hwan Kim***, **Chan-Jung Kim***, **Wan Kim***,
Hee-Dong Kang*, **Do-Sung Kim****, **Hyo-Jin Seo*****, **Sih-Hong Doh*****

요 약

X-선 저장 형광체 BaFBr_{1-x}I_x:Eu²⁺,Na⁺의 조성 조건을 조사하고, 제조한 형광체의 광자극발광 강도, 스펙트럼, fading 특성 및 선량의존성을 조사하였다. 그리고 이 특성을 상업적으로 시판하고 있는 일본 富士사진필름회사 제품 영상판(ST-III)의 특성과 비교하였다. BaFBr_{1-x}I_x:Eu²⁺,Na⁺ 형광체의 최적 제조 조건은 EuF₃ 0.5mol%, NaF 4.0mol% 그리고 조성비 x=0.3 이었으며, 소결온도는 수소 분위기에서 950°C 이었다. 조성비 x=0일 때 BaFBr_{1-x}I_x:Eu²⁺,Na⁺ 형광체의 스펙트럼영역은 365~420 nm 이었고, 최대 발광강도는 390 nm 이었다. x≠0일 때 스펙트럼의 파장영역과 피아크 파장은 조성비 x가 증가할수록 장파장쪽으로 이동하였다. X-선 조사선량과 PSL 강도 사이에는 좋은 직선성을 나타내었다. 형광체의 fading 특성은 x=0.3일 때 가장 좋았으며, I⁻ 이온의 농도가 증가할수록 저하되는 경향을 나타내었다. 또한 BaFBr_{1-x}I_x:Eu²⁺ 격자상수는 I⁻ 이온의 농도가 증가할수록 커졌다.

Abstract

The forming conditions of X-ray storage phosphors BaFBr_{1-x}I_x:Eu²⁺,Na⁺ have been investigated, and measured the PSL emission spectra and its intensity, fading characteristics and does dependence of the prepared phosphors. These characteristics were compared with those of commercial image plate (ST-III) obtained from Fuji Photo Film Co. The optimal preparing conditions of BaFBr_{1-x}I_x:Eu²⁺,Na⁺ phosphor were 0.5 mol% of EuF₃, 4.0 mol% of NaF and composition ratio x = 0.3, and the sintering temperature were 950 °C in H₂ atmosphere. When the composition ratio x was equal to 0, the spectral range of the luminescence of BaFBr_{1-x}I_x:Eu²⁺,Na⁺ phosphor was 365~420 nm, and its maximum luminescence intensity appeared at 390 nm. When composition ratio x was not equal to 0, the wavelength ranges and peak of the spectra were shifted to the longer wavelength with the growth of composition ratio x. A good linearity was shown between the PSL intensity and X-ray irradiation dose. The phosphor sample with x=0.3 exhibited better fading characteristics than that of other BaFBr_{1-x}I_x:Eu²⁺ phosphor samples, and the fading characteristics of the PSL intensity at room temperature were shown poorer with increasing I⁻ ion concentration. The lattice constant of the phosphor becomes larger with increasing the I⁻ ion concentration.

I. 서 론

* 경북대학교 물리학과(Dept. of Physics,
Kyungpook National University)

** 대구대학교 과학교육학부(Division of
Science Education, Taegu University)

*** 부경대학교 물리학과(Dept. of Physics,
Pukyong National University)

<접수일자 : 2001년 12월 4일>

광자극발광(photostimulated luminescence : PSL) 형광체를 접착제와 함께 폴리에스터 필름 위에 도포하여 제작한 방사선 영상센서를 영상판(imaging plate : IP)이라 한다.

영상판을 이용한 CR 시스템(computed radio-graphys system)이 의료진단, autoradio-graphy, 방사선 계측 및 X-선 회절 등의 분야뿐만 아니라 고고학, 광물학, 핵융합 등 과학과 공업의 넓은 분야에 응용할 수 있음이 밝혀짐에 따라 여러 가지 광자극발광 형광체의 개발^[1~4]과 발광기구에 대한 연구가 진행되었다^[5~8].

현재 상업적으로 가장 많이 사용되고 있는 형광체는 BaFBr:Eu²⁺이다. 비록 CsBr:Ga^{+[9]}, KCl:Eu²⁺^[10], Ba₅SiO₄Br₆:Eu²⁺^[11], SrS:Eu, SmCe³⁺^[12] 및 RbBr:Tl^[13] 등이 제안되었지만 이들 중 어느 것도 진단 X-선 영상, X-선 회절, 단백질 결정학, autoradiography 등의 응용분야에서 BaFBr:Eu²⁺ 보다 우월하지 않았다.

그러나 BaFBr:Eu²⁺ 형광체를 모든 분야에 응용할 수 없으므로 응용목적에 적합한 형광체를 개발하기 위한 연구도 진행되었다. BaFBr:Eu²⁺ 형광체를 파장이 긴 적외선으로 여기시키기 위하여 S. Schweizer 등^[14]은 BaFBr:Eu²⁺에 Ca²⁺ 혹은 Sr²⁺ 이온을 첨가하였고, S. K. Ruan 등^[15]은 BaFBr_{1-x}I_x:Eu²⁺, Ce³⁺ 형광체의 제조, 구조 및 특성을 조사하였으며, W. Zhao 등^[16]은 BaFCl:Pr³⁺ 형광체의 광자극 발광특성을 조사하였다. 그 외에 BaFCl_{0.8}Br_{0.2}:Sm²⁺, Sm³⁺^[17], BaF(Cl, Br):Sm²⁺^[18], BaFBr:Eu²⁺, Eu³⁺^[19] 형광체 등이 발표되었다.

본 연구에서는 BaFBr:Eu²⁺ 형광체의 광자극 발광강도를 높이기 위하여 Na⁺를 활성제로 첨가하였고, 그리고 Br⁻이온보다 전자친화력이 큰 I⁻이온을 첨가하여 BaFBr_{1-x}I_x:Eu²⁺, Na⁺ 형광체를 제작하였다. 그리고 I⁻이온농도 변화에 대한 형광체의 광자극발광 스펙트럼, 발광강도 및 격자상수의 변화 등을 조사하였다. 또한 2차원 방사선 선량계로의 사용 가능성을 조사하기 위하여 광자극발광 강도의 선량의존성 및 fading 특성을 평가하였고, 일본富士사진필름회사 제품의 영상판(ST-III)의 특성과 비교하였다.

II. 형광체의 제작 및 측정

1. 형광체 분말의 제조

그림 1은 BaFBr_{1-x}I_x:Eu²⁺, Na⁺ 형광체의 제조과정을 나타낸 흐름도이다. BaF₂, BaBr₂ · 2H₂O 및 BaI₂ · 2H₂O를 각각 mole 비 1 : (1-x) : x로 혼합하고, 활성제로 EuF₃, NaF를,

촉매로 NH₄Br을 첨가하여 중류수에서 혼합하였다. 이 혼합물을 80~90°C 온담(溫淡) 속에서 마그네틱 스틸러(magnetic stirrer)를 사용하여 습식혼합한 후 80°C에서 건조하였다. 건조된 고체상태의 혼합물을 분쇄 혼합한 후 950°C의 수소분위기에서 소결한 다음 굽냉하였다. 그리고 소결한 형광체는 45~75 μm의 입자크기로 분쇄하였다.

BaFBr:Eu²⁺, Na⁺ 혼합물을 대기중에서 소결하면 Eu가 Eu³⁺이온으로 첨가되므로, Eu를 Eu²⁺이온으로 첨가시키기 위하여 수소분위기에서 소결하였다. 그리고 이 혼합물을 수소분위기에서 소결할 때 Ba²⁺이온자리에 Eu²⁺이온이 효율적으로 치환되도록 하기 위하여 NH₄Br 혹은 NH₄F^[20]를 촉매로 사용하지만 본 연구에서는 NH₄Br를 사용하였다.

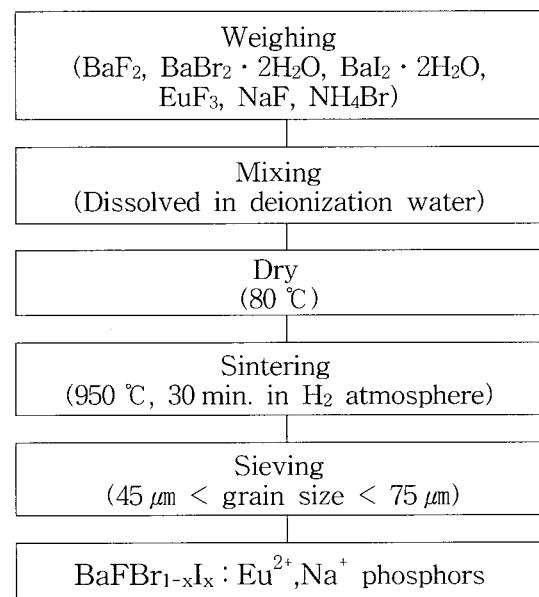


그림 1. BaFBr_{1-x}I_x:Eu²⁺, Na⁺ 형광체의 제작과정.

Fig. 1. Preparation process of BaFBr_{1-x}I_x:Eu²⁺, Na⁺ phosphors.

2. 측정방법

그림 2는 광자극발광 스펙트럼을 측정하기 위한 장치의 개략도이다. 가전자대의 전자를 전도대로 여기시킨 다음 트랩준위에 포획시키기 위하여 1차 여기광으로 Nd-YAG 레이저(Spectron Laser Sys. : SL800, 3rd harmonics 355

nm 5 mW)를 사용하였다. 그리고 포획된 전자를 재여기시켜 광자극발광을 발생시키기 위하여 2차 여기선원으로 He-Ne 레이저 (633 nm 35 mW)를 사용하였다.

그림 2에서 보는 바와 같이 He-Ne 레이저를 초퍼 1에 의해 450 Hz로 변조시켰다. 그리고 lock-in amp.는 초퍼 1에 동기시켰으므로 lock-in amp.에서는 He-Ne 레이저에 동기되어 일어나는 광자극발광(PSL) 신호만을 증폭한다. 한편 Nd-YAG 레이저는 10 Hz의 초퍼 2에 동기시켰다. 이때 초퍼 2와 Nd-YAG 레이저의 발진동기 위상이 서로 180° 가 되도록 하여 Nd-YAG 레이저의 빛과 광발광(photoluminescence : PL)은 초퍼 2의 날개에 가려져서 분광기(SPEX, ARC, 22.5cm)에 입사되지 않도록 하였다. 그리고 분광기에서 분광된 광자극발광 신호는 광전자증배관(Hamamatsu R928)에서 전기적 신호로 변환된 후 전류증폭기(Keithely 427)에서 증폭시켰으며, lock-in amp. 출력신호는 컴퓨터에 입력시켜 저장하였다.

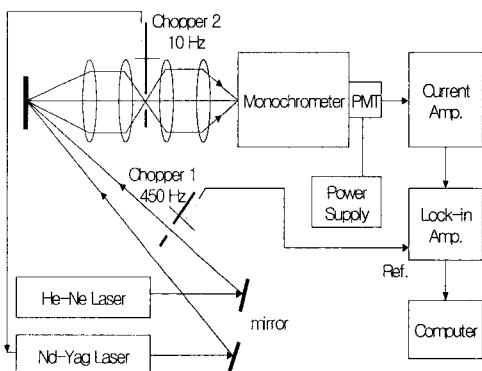


그림 2. 광자극발광 측정 시스템.

Fig. 2. System of PSL measurement.

III. 결과 및 논의

1. 최적제작조건

(1) 소결온도

소결온도는 모체를 결정화시키고 활성체를 BaFBr_{1-x}I_x 형광체에 확산시키는 데 중요한 역할을 한다. 본 실험에서는 여러 가지 예비실험을 행한 후 활성체 EuF₃와 NaF를 각각 0.5

mol%와 4 mol%, 촉매 NH₄Br을 5 mol% 그리고 Br과 I의 조성비를 x = 0.3으로 고정하였다. 그리고 최적소결온도를 구하기 위하여 시료를 700 ~ 1000°C 범위에서 소결하였다. 이 때 소결분위기는 수소분위기(환원분위기)였으며, 소결시간은 30분이었다.

그림 3은 BaFBr_{0.7}I_{0.3}:Eu²⁺,Na⁺ 형광체의 소결온도 변화에 대한 발광강도를 나타낸다. 그림 3에서 보는 바와 같이 950°C 까지는 소결온도가 높을수록 광자극발광 강도가 증가한 후, 시료의 용융점인 960°C 이상에서는 급격히 감소하였다. 따라서 본 실험에서는 소결온도를 950°C로 정하였다.

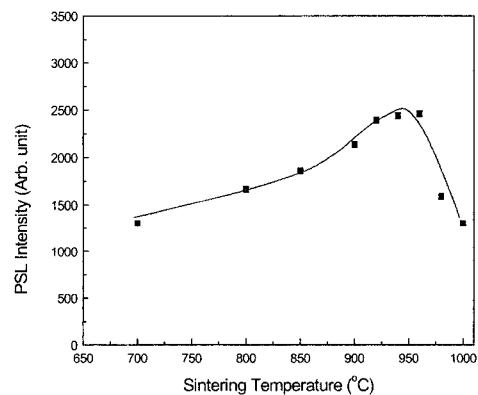


그림 3. BaFBr_{0.7}I_{0.3}:Eu²⁺,Na⁺ 형광체의 소결온도에 따른 광자극발광 강도.

Fig. 3. PSL intensity of BaFBr_{0.7}I_{0.3}:Eu²⁺,Na⁺ phosphors vs. sintering temperature.

(2) Na⁺ 이온농도

Na⁺이온의 최적농도를 구하기 위하여 BaFBr_{1-x}I_x:Eu²⁺,Na⁺ 형광체에서 I의 조성비는 x = 0.3, 활성체 EuF₃는 0.5 mol%, 촉매 NH₄Br은 5.0 mol%로 고정하고, 혼합한 시료에 NaF를 1 ~ 5 mol% 첨가하여 950 °C의 수소 분위기에서 30분간 소결하였다.

그림 4는 NaF의 농도변화에 대한 광자극발광 강도의 변화를 나타낸다. 그림 4에서 보는 바와 같이 광자극발광 강도는 NaF의 농도가 증가함에 따라 증가하였으며, NaF의 농도가 4 mol% 일 때 최대 광자극발광 강도를 나타내었다. 그리고 4 mol% 이상부터는 광자극발광 강도가 저하되었다. 이것은 BaFBr_{1-x}I_x에 Na⁺이온이 첨가되었을 때 Na⁺이온은 Ba²⁺자리에 치환되므로

전기적으로 중성이 되기 위해 음이온 공격자들이 생성되어 더욱 많은 F 중심을 만들므로 Na^+ 이온의 농도 증가함에 따라 광자극발광 강도가 증가하였다. 그러나 Na^+ 이온은 $\text{BaFBr}_{1-x}\text{I}_x$ 결정에서 불순물로 작용하기 때문에 Na^+ 이온 농도가 너무 많으면 NaF 가 석출되기도 하고 결정에 영향을 주기 때문에 발광효율을 저하시킨다. 따라서 본 실험에서는 NaF 의 최적농도를 4 mol%로 결정하였다.

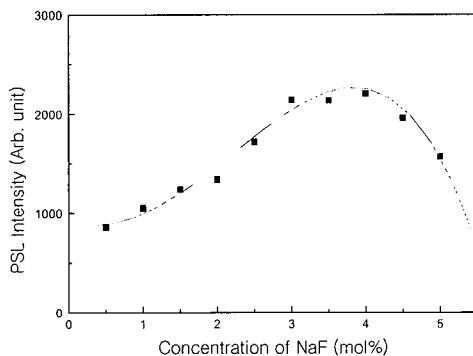


그림 4. $\text{BaFBr}_{0.7}\text{I}_{0.3} : \text{Eu}^{2+}, \text{Na}^+$ 형광체의 Na^+ 농도에 따른 광자극발광 강도.

Fig. 4. PSL intensity dependence on Na^+ amount in $\text{BaFBr}_{0.7}\text{I}_{0.3} : \text{Eu}^{2+}, \text{Na}^+$ phosphor.

(3) I 농도

형광체의 최적 I농도를 결정하기 위하여 NaF 를 4 mol%로 고정하고 조성비 x 값을 변화하여 Br 과 I 의 mole비를 변화시켰다. 그림 5는 x 값의 변화에 대한 광자극발광 스펙트럼을 나타낸 것이고, 그림 6은 x 값의 변화에 대한 광자극발광 강도를 나타낸다. 그림 6에서 보는 바와 같이 I^- 의 농도가 증가함에 따라 발광강도가 증가하다가 $x = 0.3$ 일 때 최대의 광자극발광 특성을 보였으며 그 이후부터는 감소하는 경향을 나타내었다. 그림 7은 x 값에 대한 광자극발광의 피이크 파장의 변화를 나타낸다. 그림 5와 그림 7에서 보는 바와 같이 I^- 이온이 참가되지 않은 $x = 0$ 인 경우 광자극발광 스펙트럼의 파장범위는 약 365 ~ 420 nm 였으며, 중심파장은 약 390 nm이었다. 그리고 $x \neq 0$ 인 경우 형광체의 광자극발광 스펙트럼의 파장범위와 중심파장은 I^- 이온의 농도가 증가할수록 장파장쪽으로 이동하였으며, $x = 0 \sim 0.4$ 에서 발광 스펙트럼의 중심파장은 390 nm에서 약 406 nm로 급격히 변화하였지

만 $x = 0.5$ 부터는 거의 변하지 않았다(그림 7). $x = 0.5$ 일 때 파장범위는 370 ~ 440 nm 였으며, 중심파장은 약 407 nm이었다. I^- 이온 농도의 증가에 따라 광자극발광 강도가 증가하고, 발광스펙트럼이 장파장쪽으로 이동하는 것은 Br^- 이온의 전자친화력(3.5)보다 작은 I^- 이온(전자친화력 3.1)이 형광체 내에서 발광중심인 Eu^{2+} 의 여기 준위($4f^6\ 5d$)에 영향을 미쳐서 발광 스펙트럼을 장파장 쪽으로 이동시키는 역할을 하며, 또한 $\text{F}(\text{I})$ 중심을 생성하여 발광강도에 기여하기 때문인 것으로 생각된다. 그리고 Eu^{3+} 의 $f \rightarrow f$ 천이에 기인되어 약 610~630 nm 부근에서 나타나는 반치폭이 좁은 발광스펙트럼은 나타나지 않았다. 본 실험에서는 I 의 조성비를 발광 강도가 가장 크고, 2차 여기광의 파장(633 nm)과 잘 분리되는 $x = 0.3$ 으로 정하였다.

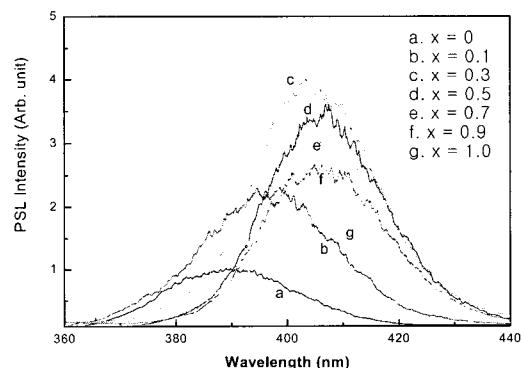


그림 5. 조성비 x 에 따른 $\text{BaFBr}_{1-x}\text{I}_x : \text{Eu}^{2+}, \text{Na}^+$ 형광체의 광자극발광 스펙트럼.

Fig. 5. PSL spectra of $\text{BaFBr}_{0.7}\text{I}_{0.3} : \text{Eu}^{2+}, \text{Na}^+$ phosphor as a function of composition ratio x .

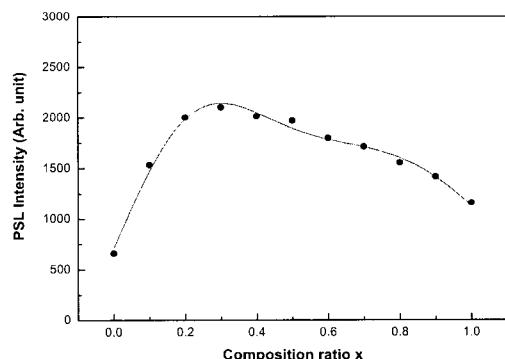


그림 6. 조성비 x 의 변화에 대한 광자극발광 강도.
Fig. 6. PSL intensity vs. composition ratio x .

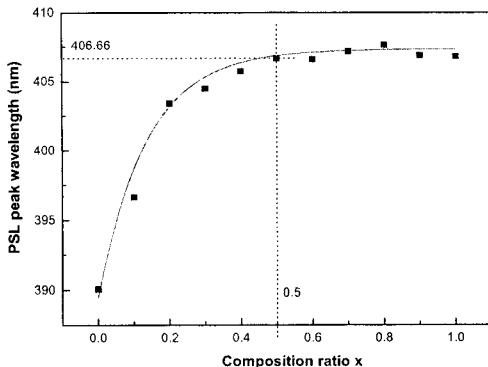


그림 7. 조성비 x값에 따른 광자극발광의 피아크 파장의 이동.

Fig. 7. Shift of the PSL peak wavelength as a function of various composition ratio x.

그림 8은 최적제작조건으로 제작한 BaFBr_{0.7}I_{0.3}:Eu²⁺,Na⁺의 광자극발광 스펙트럼과 발광강도를 일본 Fuji사진필름회사 제품의 영상판(ST-III)과 비교한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 제작한 형광체의 발광강도는 ST-III와 거의 같거나 약간 우수하였다. 그리고 제작한 형광체의 광자극발광 스펙트럼의 파장범위는 370 ~ 440 nm였으며, 중심파장은 약 407 nm 이었다. 영상판 ST-III의 광자극발광 스펙트럼의 파장범위는 360 ~ 440 nm이었고, 중심파장은 약 403 nm이었다.

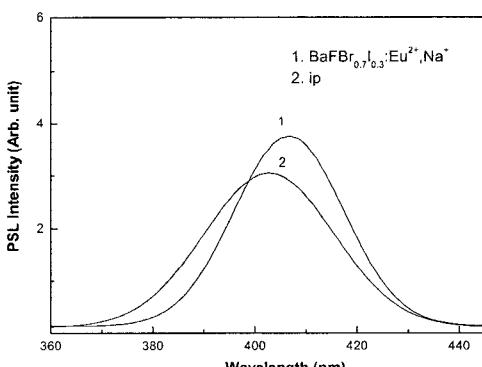


그림 8. BaFBr_{0.7}I_{0.3}:Eu²⁺,Na⁺ 형광체와 영상판(ST-III)의 광자극발광 강도의 비교.

Fig. 8. Comparison of the PSL intensity of BaFBr_{0.7}I_{0.3}:Eu²⁺,Na⁺ phosphor and IP(ST-III).

2. 선량의 존성

넓은 선량 영역에서 광자극발광 강도의 선형성은 여러 가지 피사체들의 흡수특성의 작은 차이

를 세밀히 감지할 수 있게 하는 동시에 자동적인 영상처리 시스템을 가능하게 한다. 이러한 형광체의 특성은 어떠한 X-선 영상조건하에서도 언제나 안정된 디지털 영상을 얻을 수 있게 한다. 또한 광자극발광 강도를 디지털화할 수 있으므로 선형적인 선량의존성을 가진 형광체는 선량계로도 사용할 수 있다.

그림 9는 I 농도의 변화에 따른 X-선 선량의 존성을 나타낸 것이다. 비교를 위해 일본 Fuji사진필름회사 제품의 영상판(ST-III)의 특성도 함께 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 BaFBr_{0.7}I_{0.3}:Eu²⁺,Na⁺는 0.5~50 mGy의 X-선 조사 범위 내에서 매우 좋은 직선성을 나타내었으며, 영상판(ST-III)에 비해 손색이 없는 특성을 가지고 있음을 알 수 있다.

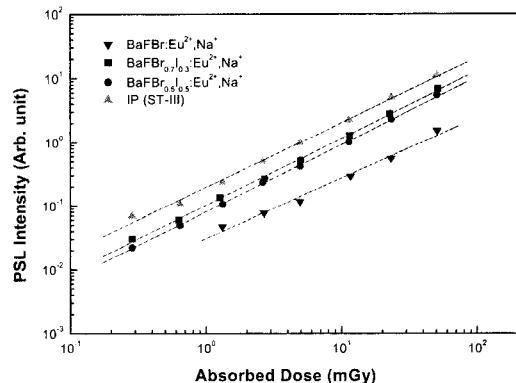


그림 9. BaFBr_{1-x}I_x:Eu²⁺,Na⁺ 형광체의 X-선 선량의 존성 및 영상판(ST-III)과의 비교.

Fig. 9. PSL intensity vs. X-ray irradiation dose in BaFBr_{0.7}I_{0.3}:Eu²⁺,Na⁺ phosphor, compared with that of commercially available imaging plate(ST-III).

3. Fading 특성

그림 10은 BaFBr_{1-x}I_x:Eu²⁺,Na⁺ 형광체의 fading 특성을 Br⁻와 I⁻이온의 조성비 x의 함수로 나타낸 것이다. Fading 특성의 비교를 위해 일본 Fuji사진필름회사제품의 영상판(ST-III)의 fading특성도 함께 표시하였다. 그림에서 보는 바와 같이 x = 0.3 일 때의 fading 특성은 영상판(ST-III)의 특성과 비슷하였다. 일반적으로 BaFBr_{1-x}I_x:Eu²⁺,Na⁺형광체의 fading 특성은 I⁻이온의 농도가 많을수록 저하되는 경향을 나타내었다.

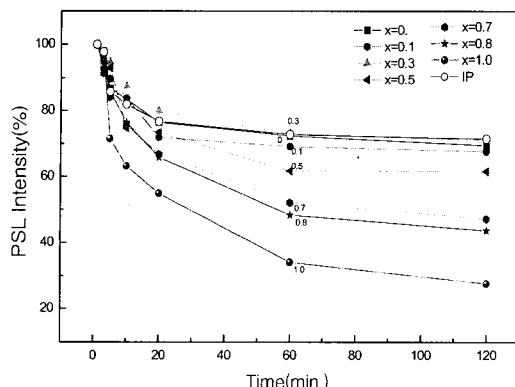


그림 10. 시판되고 있는 영상판(ST-III)의 특성과 비교한 $\text{BaFBr}_{1-x}\text{I}_x : \text{Eu}^{2+}, \text{Na}^+$ 형광체의 fading 특성.

Fig. 10. Fading characteristics of the PSL in $\text{BaFBr}_{1-x}\text{I}_x : \text{Eu}^{2+}, \text{Na}^+$ phosphors, compared with that of commercially available imaging plate(ST-III).

4. $\text{BaFBr}_{1-x}\text{I}_x : \text{Eu}^{2+}, \text{Na}^+$ 형광체의 X선 회절상

제작한 $\text{BaFBr}_{1-x}\text{I}_x : \text{Eu}^{2+}, \text{Na}^+$ ($x = 0 \sim 1.0$) 형광체의 격자상수와 결정구조를 확인하기 위하여 X-선 회절(XRD) 법으로 결정분말의 X-선 회절상을 측정하였다. XRD 측정장치(Philips X'Pert-APD)에서 발생한 X-선은 monochromator (diff. beam PW1752 curved graphite)를 이용하여 CuK_β 를 제거하고, CuK_α_1 과 CuK_α_2 를 X-선 선원으로 사용하였으며, CuK_α_1 과 CuK_α_2 의 파장은 각각 1.54056 Å, 1.54439 Å 이었고, 강도의 비율은 2:1이었다. 이때 X-선 발생장치의 가속전압은 40 kV, 전류는 30 mA이었다. 스캔속도는 분당 4.8°로 하였으며 2θ 각은 20°에서 80°까지 측정하였다.

그림 11은 I의 조성비 x를 0 ~ 1.0까지 변화시키면서 측정한 $\text{BaFBr}_{1-x}\text{I}_x : \text{Eu}^{2+}, \text{Na}^+$ 형광체

의 X-선 회절상이다. 회절무늬는 (002), (110), (102), (200), (004), (212) 및 (104) 면 등에서 피이크가 나타났고 Miller 지수 (hkl) 값들은 JCPDS 카드의 값과 잘 일치하였으므로 $\text{BaFBr}_{1-x}\text{I}_x$ 는 PbFCI 와 같은 matlockite 구조를 가지며 정방정계 공간군 $P4/nmm$ 에 속함을 확인할 수 있었다.

그림 11에서 보는 바와 같이 회절상은 x값이 커짐에 따라 θ값이 작은 쪽으로 이동하였다. 그리고 XRD 분석을 통해 계산한 격자상수는 표 1에 나타내었다. 표 1에서 보는 바와 같이 I의 조성비 x값이 커지면 격자상수 a, b 및 c가 증가하였다. 이것은 XRD회절 조건 $2dsin\theta = n\lambda$ 에서 (n : 정수, λ : X선 파장, d: 면간 거리) 면간 거리 d는 회절각 θ 에 반비례하며, 원자번호가 큰 물질일수록 면간 거리 d가 커지므로 회절각 θ 가 작아지기 때문이다. 그리고 x = 0 ~ 1.0 일 때 a와 b축의 격자상수는 4.495 ~ 4.645 Å으로 증가하였고, c축의 격자상수는 7.439 ~ 7.938 Å으로 증가하였으며, 이 값들은 JCPDS 카드의 값과 잘 일치하였다.

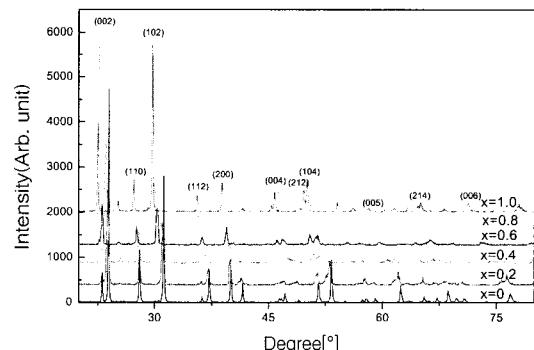


그림 11. 조성비 x에 따른 $\text{BaFBr}_{1-x}\text{I}_x : \text{Eu}^{2+}, \text{Na}^+$ 형광체의 X-선 회절상.

Fig. 11. XRD patterns of $\text{BaFBr}_{1-x}\text{I}_x : \text{Eu}^{2+}, \text{Na}^+$ phosphors with composition ratio x.

표 1. 조성비 x값에 따른 $\text{BaFBr}_{1-x}\text{I}_x : \text{Eu}^{2+}, \text{Na}^+$ 형광체의 격자상수.

Table 1. Lattice constant with composition ratio x in $\text{BaFBr}_{1-x}\text{I}_x : \text{Eu}^{2+}, \text{Na}^+$ phosphors.

x axes	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
a (= b)	4.495	4.537	4.515	4.560	4.550	4.579	4.575	4.608	4.616	4.633	4.645
c	7.439	7.466	7.490	7.510	7.586	7.650	7.741	7.766	7.821	7.892	7.938

IV. 결 론

BaFBr_{1-x}I_x:Eu²⁺,Na⁺ 형광체의 최적 제작 조건을 구하기 위하여 활성제 EuF₃를 0.5 mol%로 고정하고 NaF의 농도를 0~5 mol% 까지, Br과 I의 조성비는 x = 0~1.0 까지 변화시켰으며, 수소분위기 속에서의 소결온도는 700~1000°C 까지 변화시켰다. 그리고 제작된 형광체의 여러 가지 특성을 측정하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) BaFBr_{1-x}I_x:Eu²⁺,Na⁺ 형광체는 BaF₂, BaBr₂·2H₂O 및 BaI₂·2H₂O의 mole 비를 1:0.7:0.3로 하고, NaF의 농도를 4 mol% 첨가한 혼합물을 950 °C의 수소분위기에서 30분간 소결하였을 때 최대 광자극발광 강도를 나타내었다.
- 2) 조성비 x값에 따른 광자극발광 강도와 fading 특성은 x = 0.3일 때 가장 좋았으며, fading특성은 I⁻이온의 농도가 증가할수록 저하되는 경향을 나타내었다.
- 3) 제작한 BaFBr_{1-x}I_x:Eu²⁺,Na⁺ 형광체의 결정구조는 PbFCI과 같은 matlockite 구조를 가지며, 격자상수는 I⁻이온의 농도가 증가함에 따라 a = b = 4.495~4.645 Å, c = 7.439~7.938 Å로 증가하였다.
- 4) BaFBr_{1-x}I_x:Eu²⁺,Na⁺ 형광체의 광자극발광 스펙트럼의 파장범위는 x = 0 일 때 365~420 nm 였으며, 중심파장은 390 nm이었다. x ≠ 0 인 경우 광자극발광 스펙트럼의 파장범위와 중심파장은 I⁻이온의 농도가 증가할수록 장파장 쪽으로 이동하였다.
- 5) 선량의존성은 0.23 mGy~50 mGy까지의 X-선 조사범위 내에서 매우 좋은 직선성을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 2001년 한국과학재단에서 지원한 방사선안전신기술 연구센터의 지원을 받아 수행한 연구결과의 일부입니다.

참 고 문 헌

- [1] R. Jagannathan, M. Watanabe, M. Murase, A. Karthikeyani, Y. Kanematsu, T. Kushida, T. Yazawa and N. Kitamura,

"Melt-quenched KCl : Eu²⁺ films for photostimulated luminescence applications", J. Appl. Phys., 83(2), pp. 911~915, 1998.

- [2] Jianrong Qiu, N. Sugimoto, Y. Iwabuchi and K. Hirao, "Photostimulated luminescence in Ce³⁺-doped silicate glasses", Journal of Non-Crystalline Solids, 209, pp. 200~203, 1997.
- [3] D. A. Turnbull, S. Q. Gu and S. G. Bishop, "Photoluminescence studies of broad band excitation mechanism for Dy³⁺ emission in Dy : As₁₂Ge₃₃Se₅₅ glass", J. Appl. Phys., 80(4), pp. 2436~2441, 1996.
- [4] M. J. Knitel, P. Dorenbos, C. M. Combes, J. Andriessen and C. W. E van Eijk, "Luminescence and storage properties of LiYSiO₄ : Ce", Journal of Luminescence, 69, pp. 325~334, 1996.
- [5] A. Scacco, M. Graziani and U. M. Grassano, "Luminescence of OH-impurities in crystals of rubidium halides", Journal of Luminescence, 82, pp. 49~55, 1999.
- [6] Tran Kim Anh, Le Quoc Minh, Wieslaw Strek and Charles Barthou, "Energy transfer and dynamic Luminescence of material containing rare earth ions used in X-ray medical imaging", Journal of Luminescence, 72-74, pp. 745~747, 1997.
- [7] G. Vale, "Photostimulable energy transfer in doped nanostructures of alkali halides", Journal of Luminescence, 76-77, pp. 495~497, 1998.
- [8] A. Méndez, F. Ramos, R. Guerrero, E. Camarillo and U. Caldino Garcia, "Energy transfer mechanism in the NaBr : Sn²⁺, Mn²⁺ phosphor", J. Luminescence, 79, pp. 269~274, 1998.
- [9] U. Rogulis, S. Schweizer, S. Assmann and J.-M. Spaeth, "Photostimulated luminescence process in the X-ray storage phosphor CsBr : Ga⁺", J. Appl.

- Phys., 87(1), pp. 207~211, 2000.
- [10] H. Nanto, K. Murayama, T. Usuda, S. Taniguchi and N. Takeuci, "Optically stimulated luminescence in KCl : Eu single crystals", Radiat. Prot. Dosimetry, 47, pp. 281~284, 1993.
- [11] A. Meijerink, G. Blasse and L. Struyve, "A new photostimulable phosphor : Eu²⁺-activated bariumbromosilicate (Ba₅SiO₄Br₆)", Materials Chemistry and Physics, 21, pp. 261~ 270, 1989.
- [12] H. Nanto, Y. Hirai, M. Ikeda, M. Kadota, J. Nishishita, S. Nasu and Y. Douguchi, "A novel image storage sensor using photostimulated luminescence in SrS:Eu,Sm phosphor for electromagnetic waves such as X-ray, UV-ray and visible light", The 8th international Conference on solid-states sensors and actuators, and eurosensors IX. Stockholm, Sweden. June 25-29, pp. 175~177, 1995.
- [13] H. von Seggern, A. Mederink, J. Voigt and A. Winnacker, "Photostimulation mechanisms of X-ray irradiated RbBr : Ti", J. Appl. Phys., 66, pp. 4418~4424, 1989.
- [14] S. Schweizer, P. Willems, R. J. R. Leblans, L. Struyve, J. M. Spaeth, "Electron traps in Ca²⁺- or Sr²⁺-doped BaFBr : ²⁺X-ray storage phosphors", J. Appl. Phys., 79(8), pp. 4157~4165, 1996.
- [15] Shen-Kang Ruan, Ming-Wen Wang, Juan Du and Mian-Zeng Su, "Com-
- position, structure and properties of X-ray storage phosphors BaFBr_{1-x}I_x : Eu²⁺, Ce³⁺", Journal of Alloys and Compounds, 249, pp. 234~236, 1997.
- [16] Wei Zhao, Yanming Mi, Mianzeng Su, Zengfu Song and Zongju Xia, "Response time of photostimulated luminescence of BaFX : Eu²⁺ and BaFCl : Pr³⁺ under near-infrared light stimulation", J. Electrochem. Soc., 143(7), pp. 2346~2348, 1996.
- [17] Wei Cheu and Mainzeng Su, "Stimulated luminescence and photo-gated hole burning in BaFCl_{0.8}Br_{0.2} : Sm²⁺, Sm³⁺ phosphors", Journal of Physics and Chemistry of Solids, 60, pp. 371~378, 1999.
- [18] H. Song, J. Zhang, S. Lu, L. Sun, S. Huang and J. Yu, "Spectral hole burning and photostimulated luminescence processes in BaF(Cl, Br) : Sm²⁺", Solid State Communication, 99(10), pp. 759~762, 1996.
- [19] Wei Chen and Mainzeng Su, "Photoluminescence and photostimulated luminescence of BaFBr : Eu²⁺, Eu³⁺", Appl. Phys. Lett., 70(3), pp. 301~302, 1997.
- [20] A. M. Gurvich, C. Hall, I. A. Kamenskikh, I. H. Munro, V. V. Mikhailin and J. S. Worgan, "Phosphors for Luminescent Image Plates", Journal of X-ray Science and Technology, 6, pp. 48~62, 1996.

 著者 紹介

천종규

1974. 11. 24. 생
 2000. 2. 경산대학교 물리학과 졸업(이학사)
 2000. 3. - 경북대학교 대학원 물리학과(석사과정)

김성환

1967. 11. 5. 생
 1990. 2. 경북대학교 물리학과 졸업(이학사)
 1993. 2. 경북대학교 대학원 물리학과 졸업(이학석사)
 1997. 2. 경북대학교 대학원 물리학과 박사과정 수료
 1997. - 현재 대구보건대학 방사선과 조교수

김찬중

1974. 12. 26. 생
 2001. 2. 금오공과대학교 자연과학대학 물리학과 졸업(이학사)
 2001. 3. - 경북대학교 대학원 물리학과(석사과정)

김완

1958. 10. 30. 생
 1982. 2. 경북대학교 자연과학대학 물리학과 졸업(이학사)
 1984. 2. 경북대학교 대학원 물리학과 졸업(이학석사)
 1997. 2. 부경대학교 대학원 물리학과 졸업(이학박사)
 1986. 4. - 1997. 6 한국원자력연구소 선임연구원
 1997. 10. - 현재 경북대학교 방사선과학연구소 연구원

강희동

1944. 5. 27. 생
 1966. 2. 경북대학교 문리대 물리학과 졸업(이학사)
 1973. 2. 경북대학교 대학원 물리학과 졸업(이학석사)
 1980. 3. 프랑스 Paul Sabatier 대학 졸업(이학박사)
 1986. 2. - 1989. 3. 한국원자력연구소 책임연구원
 1989. 3. - 현재 경북대학교 물리학과 교수, 대구지방방사능측정소장, 방사선과학연구소장

김도성

1955. 11. 1. 생
 1978. 2. 경북대학교 문리대 물리학과 졸업(이학사)
 1980. 9. 경북대학교 대학원 물리학과 졸업(이학석사)
 1987. 2. 경북대학교 대학원 물리학과 졸업(이학박사)
 1981. 3. - 현재 대구대학교 과학교육학부 교수

서효진

1981. 2. 경북대학교 자연과학대학 물리학과 졸업(이학사)
 1983. 2. 부산대학교 대학원 물리학과 졸업(이학석사)
 1987. 8. 부산대학교 대학원 물리학과 졸업(이학박사)
 1991~1992. 영국 Strathclyde 대학 객원교수
 현재 부경대학교 자연과학대학 물리학과 교수

도시홍

1944. 9. 29 생
 1969. 2. 경북대학교 문리대 물리학과 졸업(이학사)
 1972. 2. 경북대학교 대학원 물리학과 졸업(이학석사)
 1988. 8. 경북대학교 대학원 물리학과 졸업(이학박사)
 1980. 11. - 현재 부경대학교 자연과학대학 물리학과 교수