

고해상도 방사선 영상을 위한 Gd₂O₃:Eu³⁺ 나노 형광체 제조 및 광학적 특성

김소영¹, 강상식², 박지균³, 차병열², 최치원⁴, 이형원⁵, 남상희⁵

¹인제대학교 의용공학과, ²(재)김해시 차세대 의생명융합산업지원센터
³(주)리스텨 R&D 센터, ⁴인제대학교 의료영상과학대학원, ⁵인제대학교 의료영상연구소
(Received October 27, 2006. Accepted January 10, 2007)

Fabrication of Gd₂O₃:Eu³⁺ Nano Phosphor and Optical Characteristics for High Resolution Radiation Imaging

So-yeong Kim¹, Sang-sik Kang², Ji-koon Park³, Byung-youl Cha², Hyung-won Lee⁵, Sang-hee Nam⁵

¹Biomedical Engineering, Inje Univ, Gimhae, Korea

²Gimhae Biomedical Industry Supporting Center, Gimhae, Korea,

³R&D Center of LISTEM, Seoul, Korea

⁴Medical Imaging & Science, Inje Univ., Gimhae, Korea

⁵Medical Imaging Research Center, Inje Univ., Gimhae, Inje Univ., Gimhae, Korea

Abstract

In this paper, we have synthesized Gd₂O₃:Eu³⁺ nano phosphor particle using a low temperature solution-combustion method. We have investigated the structure and the luminescent characteristic as the sintering temperature and europium concentration. From XRD(X-ray diffraction) and SEM(scanning electron microscope) results, we have verified that the phosphor particle was fabricated a spherical shape with 30~40nm particle size. From the photoluminescence results, the strong peak exhibits at 611 nm and the luminescent intensity depends on europium concentration. Gd₂O₃:Eu fine phosphor particle has shown excellent luminescent efficiency at 5 wt% of europium concentration. The phosphors calcinated at 500 °C have possessed the x-ray peaks corresponding to the cubic phase of Gd₂O₃. As calcinations temperature increased to 700 °C, the new monoclinic phase has identified except cubic patterns. From the luminescent decay time measurements, mean lifetimes were 2.3~2.6 ms relatively higher than conventional bulk phosphors. These results indicate that Gd₂O₃:Eu nano phosphor is possible for the operation at the low x-ray dose, therefore, the application as medical imaging detector.

Key words : Gd₂O₃:Eu³⁺, low temperature solution-combustion method, nano phosphor, x-ray detector

1. 서론

방사선 영상 진단기기에 이용되고 있는 형광체는 방사선을 빛으로 변환시켜 인체 내부의 구조를 가시화시키는데, 이러한 형광체 입자의 크기는 영상의 해상력을 평가하는 중요한 요소가 된다.

최근 europium (Eu) 활성제를 이용하는 나노 형광체가 형광램프, PDP (Plasma Display Panel) 등의 디스플레이 분야에 적용하기 위한 연구가 진행되고 있다. 지금까지 나노 형광체에 대한 광학

적 특성을 향상시키기 위해서 형광체 분말 제조 방법 및 활성제에 의한 발광 특성 등의 많은 연구가 진행되어 왔다. 이러한 나노 크기의 형광체 입자들은 기존의 벌크(bulk) 형태의 형광체와 전기적, 광학적 및 구조적 특성들이 다소 다르다는 연구들이 보고되었다[1]. 매우 작은 크기의 입자들의 전기적 및 광학적 특성 변화는 작은 입자 내에 존재하는 양자 허용 상태의 감소에 의한 밴드갭의 증가와 표면 및 계면 효과를 향상시키는 부피에 대한 표면적의 비가 높기 때문에 나타나는 양자 크기 효과(quantum size effect)에 기인한다고 보고되고 있다[2, 3]. 이러한 효과와 작은 크기의 입자들로 이루어진 형광체 소자는 발광효율을 향상시킬과 동시에 발광한 빛 광자의 산란을 감소시킴으로써 높은 해상력의 영상을 획득할 수 있다.

한편, Gd₂O₃:Eu 형광체는 방사선에 대한 효율이 높고 광센서(CMOS, CCD) 등과의 광 스펙트럼 일치가 우수한 것으로 보고되고 있다. 따라서 본 연구에서는 고해상도 방사선 영상을 위하여 저

이 논문은 2006년도 정부(과학기술부)의 재원으로 한국과학재단의 지원을 받아 수행된 연구임(과제번호: R01-2006-000-11062-0).

Corresponding Author: 남상희
경남 김해시 어방동 인제대학교 의용공학과 방사선영상연구소
Tel : +82-55-320-3296 / Fax : +82-55-325-7931
E-mail : nsh@bme.inje.ac.kr

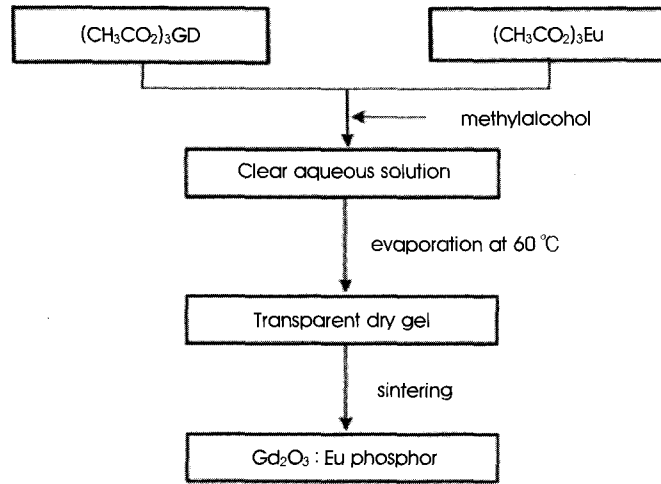


그림 1. Gd₂O₃:Eu³⁺ 나노 형광체 제조 개략도
 Fig. 1. Fabrication schematic diagram of Gd₂O₃:Eu³⁺ nano phosphor

은 액상법을 이용하여 Gd₂O₃:Eu³⁺ 나노 방사선 형광체 입자를 제조하였으며, 발광 특성을 연구하였다. 합성된 Gd₂O₃:Eu³⁺ 형광체 입자의 Europium(Eu) 농도와 열처리 조건이 제조된 Gd₂O₃:Eu³⁺ 형광체의 발광특성에 미치는 영향을 제시하고자 한다.

II. 실험방법

Gd₂O₃:Eu³⁺ 나노 형광체 입자는 모체물질로서 Gadolinium acetate hydrate(99.9%, Aldrich)와 활성제로 Europium acetate hydrate (99.999% Aldrich)를 원료로 하여 액상반응법(Liquid phase

reaction process)을 이용하여 합성하였다. 그림 1은 Gd₂O₃:Eu³⁺ 나노 분말 제조 공정의 개략도를 보여준다. 준비된 Europium acetate hydrate 시료와 Gadolinium acetate hydrate를 각각 준비된 100 ml와 200 ml의 methyl alcohol에 0.217 g과 3.5 g의 양을 섞는다. 교반되어진 용액이 완전히 섞여질 수 있도록 상온에서 magnetic bar를 이용하여 3~4 분간 교반시킨 후, 교반되어진 두 용액을 하나의 용기에 용합하여 2~3분 정도의 시간을 magnetic bar를 이용하여 다시 교반시킨다. 최종적으로 증발판(evaporator)을 이용하여 약 2시간 정도 60 °C의 온도를 가함으로써 methyl alcohol을 증발시킴으로 Gd와 Eu의 합성 분말이 생성된다. 합성

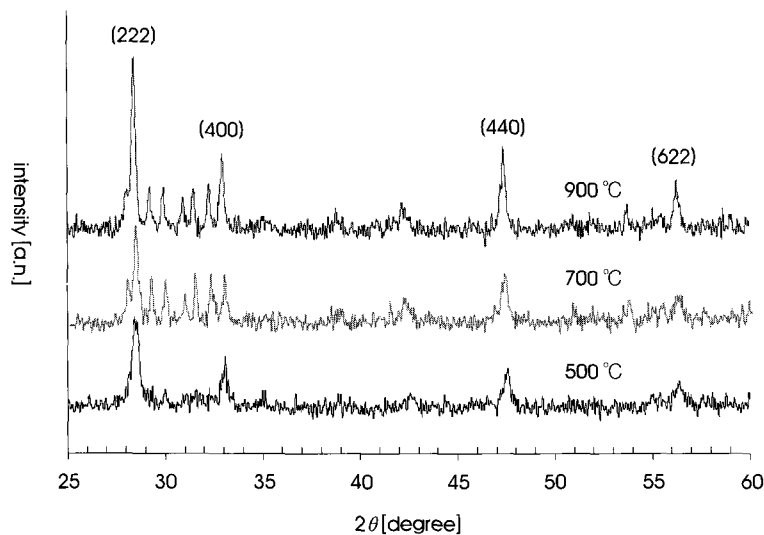


그림 2. Gd₂O₃:Eu³⁺ 형광체 입자의 소결온도에 따른 XRD
 Fig. 2. X-ray diffraction of Gd₂O₃:Eu³⁺ phosphor particle as sintering temperature

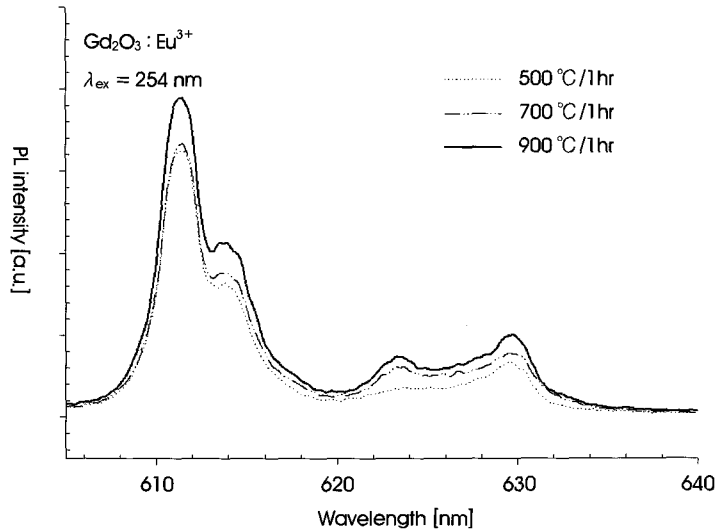


그림 3. $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 의 소결온도에 따른 발광 스펙트럼
 Fig. 3. Photoluminescence spectrum $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ phosphor particle as sintering temperature

된 Gd-Eu 화합물은 Eu가 각각 5 wt%, 10 wt%와 15 wt%가 첨가된 분말이며, 소결은 산소분위기에서 500, 700, 900 °C에서 1시간 동안 유지하여 나노 결정체를 제조하였다. 합성된 형광체 입자의 결정상 및 입자크기를 조사하기 위하여 Rigaku 사의 X선 회절 분석기(X-ray diffraction system, DMAX-III A)를 이용하였으며, 분석범위는 2θ 가 20° ~ 80°로 하였다. 또한, 입자의 모양과 크기와 형광체의 분포를 조사하기 위하여 Jeol 사의 주사전자현미경(Scanning electron microscope, JSM-6500F)을 이용하였다. 준비된 형광체 시료를 캡톤 필름에 부착시킨 후, Electron gun으로 전자선을 조사하여 미소점에서의 신호 변화를 확인함으로써 SEM 영상을 획득할 수 있었다. 이 때, 형광체 분말을 ion sputter법으로 코팅 처리 후 측정함으로써, Charge-up 현상의 방지하였다.

합성된 나노 형광체의 발광 특성은 PL spectrometer(FS900 CDT)를 이용하여 Eu 농도와 소결조건에 따른 발광 스펙트럼 및 잔광시간을 측정하여 조사하였다. 발광 스펙트럼의 측정은 제논(Xe) 램프로부터 발생되는 254 nm의 자외선을 형광체에 여기시킨 후, 방출된 빛을 분광기(monochromator)와 광증폭기(PMT)를 통해 획득하였다.

III. 연구결과 및 고찰

합성된 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체의 발광 효율을 최적화하기 위하여 Gd-Eu 화합물의 소결 온도와 첨가물의 농도를 조절함에 따른 발광 효율을 측정하였다. 각각 500 °C, 700 °C, 900 °C에서 1시간 동안 열처리된 화합물의 구조 및 발광 파장을 분석하기 위하여 X선 회절(X-ray diffraction)을 이용하였다. 그림 2는 5 wt%의 Eu가 첨가된 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 입자의 온도에 따른 X선 회절 패턴을

나타낸다. 그림에서 보이는 것과 같이, 500 °C에서 1시간 소결한 분말은 (222), (400), 에서 X선 피크(peak)를 가졌으며, 이는 Gd_2O_3 의 입방정 구조와 잘 일치한다. 반면, 700 °C와 900 °C에서 1시간 소결한 분말은 입방정상과 함께 일부 단사정 구조의 X선 회절 패턴이 관찰되었다. 또한 소결 온도가 증가할수록 이러한 결정상의 회절 강도가 증가하는 반면, 회절폭(diffraction width)은 감소하였다. 따라서 소결 온도는 입자 크기와 발광강도에 중요한 영향을 미치는 것을 알 수 있었다[4]. 형광 분말의 입자크기는 회절 피크의 반치폭(FWHM)으로부터 다음의 Scherrer 방정식에 의해 추정하였다[5].

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta(2\theta)\cos\theta} \quad (1)$$

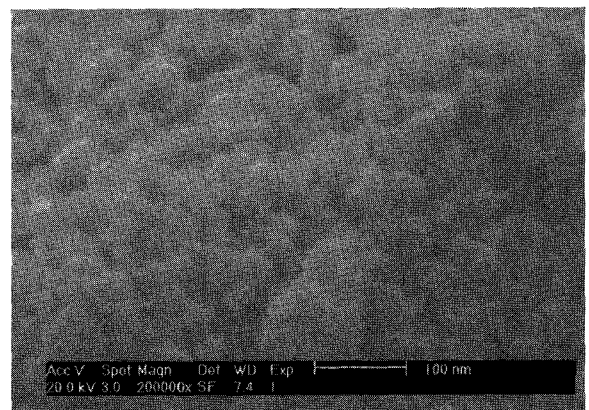


그림 4. 액상법에 의해 제조된 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체의 SEM 영상
 Fig. 4. SEM image of $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ phosphor fabricated by liquid phase reaction process

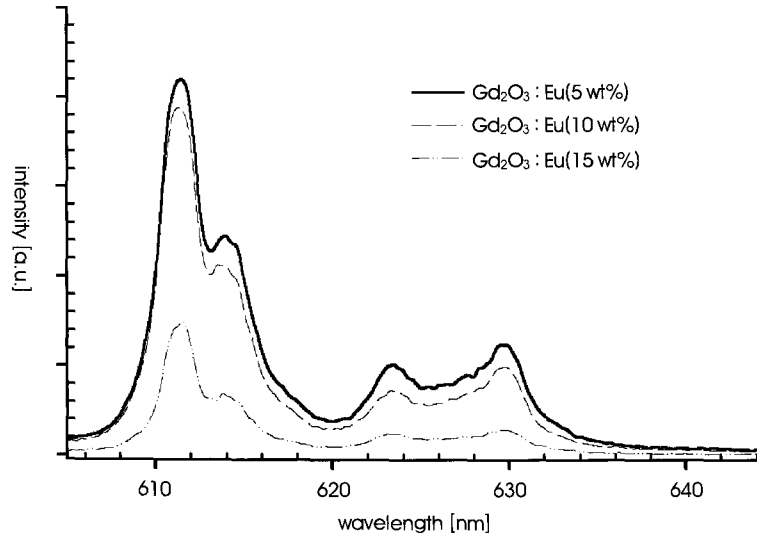


그림 5. Eu 농도에 따른 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체의 발광 스펙트럼
 Fig. 5. Photoluminescence spectrum $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ phosphor particle as the doping concentration

여기서 $\beta(2\theta)$ 는 pure diffraction width, λ 는 X-선의 파장, θ 는 회절각, 그리고 D 결정 입자의 평균 지름이다. 계산 결과, 형광체 분말은 30 nm ~ 40 nm 정도의 지름을 가졌으며, 소결온도가 증가할수록 직경이 다소 증가함을 확인할 수 있었다.

그림 3은 각 소결 온도에 따른 형광체 분말의 254 nm 여기에 의해 방출된 빛의 발광 스펙트럼(photoluminescence spectrum)을 보여준다. 발광 피크는 기존의 수 μm 크기의 벌크 형광체의 발광 피크와 잘 일치하였다[6]. 또한 스펙트럼은 612 nm에서 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 로의 강한 발광 피크를 보이며, Eu^{3+} 이온의 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1(\square)$

$=0,1,2,\dots$)의 광 방출 피크들이 확인되었다. 또한, 500 °C에서 소결한 형광체는 623 nm의 파장에서 강한 피크를 보이는 단사정계상의 발광 피크가 거의 관찰되지 않은 반면, 700 °C와 900 °C에서는 피크가 확인되었다. 이러한 결과는 XRD 회절 패턴 결과와 잘 일치하며, 제조된 형광체는 Gd_2O_3 모체가 대부분 입방 대칭 구조를 가지는 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 가 합성되었음을 확인할 수 있었다. 발광 효율은 발광 스펙트럼의 면적으로부터 알 수 있는데, 900 °C에서 가장 높은 발광 휘도를 얻을 수 있었다.

그림 4는 Gd-Eu 화합물이 900 °C에서 1시간 정도 소성되어진

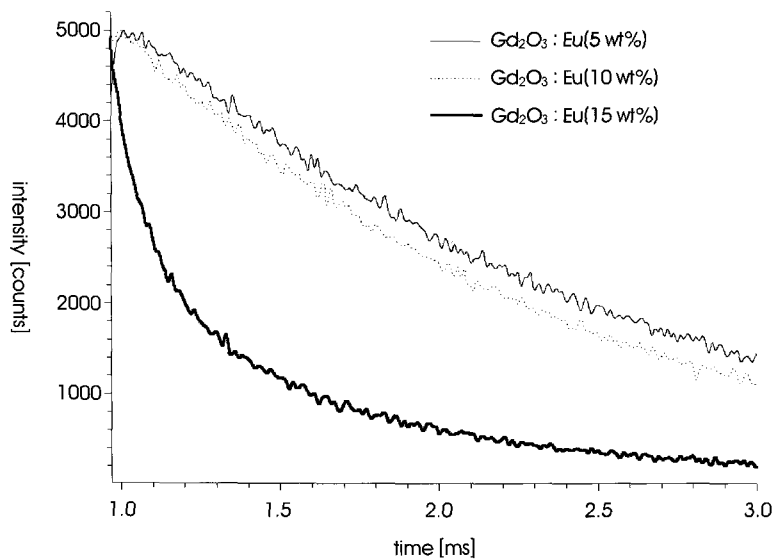


그림 6. Eu 농도에 따른 형광 감쇄 곡선
 Fig. 6. Fluorescence decay graphy as Eu concentration

$Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체의 주사현미경(Scanning electron microscope) 측정 결과이다. 그림에서 보인 것과 같이, 제조된 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 입자의 크기는 직경이 수십 nm 정도의 나노 입자가 제조되었음을 확인할 수 있었고, Eu 농도에 따른 입자의 평균 크기는 거의 유사하였다.

Eu 농도에 따른 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체의 발광 효율을 확인하기 위하여 Eu가 5, 10, 15 wt%가 첨가된 Gd-Eu 화합물에 대해 900°C에서 1시간 열처리한 후, 발광 효율을 측정하였다. $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 나노 형광체 입자의 Eu 농도에 의한 발광 특성을 조사하기 위해 PL spectrometer(FS 900 CDT)를 이용하여 발광 스펙트럼을 분석하였다. 합성된 형광체 입자들의 발광 스펙트럼은 Eu^{3+} (europium) 이온들의 천이(transition)에 의한 방출 밴드로 결정된다. 그림 5는 Eu 농도별 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체에 대해 254 nm로 여기된 후 방출된 발광 스펙트럼을 보여준다. 그림에서 보인 것과 같이, 5 wt%의 Eu 농도가 첨가된 형광체에서 가장 높은 발광효율(quantum yield)을 보였으며, 발광 강도는 Eu^{3+} 활성체의 농도에 크게 의존하였다. 즉, 벌크 형광체에서와 같이 Eu^{3+} 활성체 이온 농도의 증가에 기인하여 luminescent center의 증가의 결과로 발광 강도가 향상되지만, Eu^{3+} 활성체 농도가 threshold concentration보다 높아지면, 과잉의 Eu^{3+} 이온들에 의해 발생하는 발광 강도가 감소하였다.

활성체 사이의 공명 에너지 전이(resonant energy transfer)에 의한 여기의 전이는 매우 효율적이기 때문에, 흡수된 에너지를 형광체 입자의 표면에 존재하는 quenching center로 전달하여 발광 강도를 저하시키게 된다. 그림 5의 결과로부터 높은 Eu 이온 농도를 가지는 $Gd_2O_3:Eu$ 입자에서 Eu 활성체 이온들의 결합이 활성체를 소광자(quencher)로 작용하여 소광현상을 야기하는 것을 확인할 수 있었다.

방출된 빛의 잔광시간은 형광체 입자 전체의 전자 밀도에서 국소적인 변화에 크게 의존하기 때문에 결합 밀도와 관계한다. 본 연구에서 제조된 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체의 잔광시간을 측정하기 위해 254 nm로 여기 후, 방출하는 611 nm 파장의 빛 광자에 대한 잔광시간을 조사하였다. 그림 6은 Eu 농도에 따른 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체의 측정된 fluorescence decay curve를 보여준다. 그림에서 보인 것과 같이, 본 연구에서 제조된 미세 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 입자에 대한 방출 광자의 잔광시간은 벌크 형광체에 비해 약 2배 이상 높은 값을

보였다. 또한 Eu 활성체의 농도가 증가할수록 잔광시간은 짧아짐을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 활성체 농도의 증가에 의한 이완율(relaxation rate)의 증가에 기인한 것임을 알 수 있었다.

IV. 결론

본 논문은 액상반응법을 이용하여 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 나노 형광체 입자를 합성하였다. XRD 분석 결과, 제조된 형광체는 30 ~ 40 nm 영역의 입자 크기를 가지는 정방정(cubic) 구조의 결정상을 보였다. 형광 분말의 소결온도와 Eu 활성체의 농도에 대한 광학적 특성 측정으로부터, Eu의 첨가 농도가 발광 스펙트럼의 변화에 영향을 주지 않는 반면, 발광 강도에 크게 의존하였다. 실험 결과들로부터, 저온 액상법을 이용하여 $Gd_2O_3:Eu$ 나노 형광체가 제조될 수 있음을 알 수 있었으며, 향후, 고효율 및 고해상도의 방사선 영상센서에 이용 가능성을 확인할 수 있었다.

참고문헌

- [1] R. Schmechel, M. Kennedy, H. von Seggern, H. Winkler, M. Kolbe, et al., "Luminescence properties of nano crystalline $Y_2O_3:Eu^{3+}$ in different host materials," *J. Appl. Phys.*, vol.89, no.3, pp.1679-1686, 2001.
- [2] A. Konrad, T. Fries, A. Gahn, U. Herr, F.Kummer, R. Tidecks, K. Samwer, "Chemical vapor synthesis and luminescence properties of nanocrystalline cubic $Y_2O_3:Eu$," *J. Appl. Phys.*, vol. 86, no.6, pp. 3030-3035, 1999.
- [3] J.R. Agger, M.W. Anderson, M.E. Pemble, O. Terasaki, Y. Nozue, "Growth of quantum-confined indium phosphide inside MCM-41," *J. Phys. Chem. B*, 102, pp.3345-3353, 1998.
- [4] R. Birch, M. Marshall, and G. M. Ardran, "Catalogue of spectral data for diagnostic X-rays, scientific report series," *Hospital Physicists' Association*, no. 30, 1979.
- [5] F. Sanchez-Bajo, A.L. Ortiz, "Novel analytical model for the determination of grain size distributions in nanocrystalline materials with low lattice microstrains by X-ray diffractometry," *F.L., and Cumbreira, Acta Materialia*, vol. 54, pp.1-10, 2006.
- [6] Zeman, Herbert D., Dibianca, Frank A., Lovhoiden, Gunnar, "High resolution x-ray imaging with a $Gd_2O_3(Eu)$ transparent ceramic scintillator," *Medical Imaging*, vol. 2432, pp.454-461, 1995.