

Fluorescence Characteristics of $Gd_2O_2S:Tb^{3+}$ Intensifying Screen According to Increase of Tube Voltage

Jaeyong Je

Department of Radiological Technology, Dong-Eui Institute of Technology

관전압 증가에 따른 $Gd_2O_2S:Tb^{3+}$ 증감지의 형광특성

제재용

동의과학대학교 방사선과

Abstract

In this study, $Gd_2O_2S:Tb^{3+}$ was used as the component of the intensifying screen, and this study aims at analysis of fluorescent feature depending on the increase of tube voltage using spectrometer. When the released fluorescence was measured according to the increase of tube voltage, blue, green and red was observed, among which, $^5D_4 - ^7F_5$ which is applicable to green, was strongest. In addition, when the fluorescent of 50 kVp and 120 kVp were compared, 50 kVp was proved to release only 9.56% fluorescence of 120 kVp. In case when tube voltage which is higher than 100 kVp is used for the X-ray using $Gd_2O_2S:Tb^{3+}$ intensifying screen, the amount and strength of the fluorescence reaching the film increase drastically, so attention is demanded to get images of proper concentration.

Keyword : Intensifying Screen, Tube Voltage, fluorescence

요약

본 연구에서 사용한 증감지 구성 물질은 $Gd_2O_2S:Tb^{3+}$ 이고 Spectrometer를 이용하여 관전압 증가에 따른 형광특성을 분석하였다. 관전압에 증가에 따른 방출 형광을 측정된 결과 청색, 녹색, 적색에 해당하는 형광을 확인하였고, 그 중에서 녹색 형광에 해당하는 $^5D_4 - ^7F_5$ 의 형광이 가장 강하게 나타났다. 또한 50 kVp와 120 kVp의 형광량을 비교한 결과 50 kVp의 형광량은 120 kVp의 9.56%에 해당하는 형광만 방출하는 것으로 나타났다. $Gd_2O_2S:Tb^{3+}$ 증감지를 이용한 X선 촬영에서 100 kVp 이상의 높은 관전압을 사용할 경우 필름에 도달하는 형광량과 강도가 급격히 증가하므로 적정농도의 영상을 획득하기 위한 주의가 요구되어진다.

중심단어: 증감지, 관전압, 형광

I. INTRODUCTION

희토류 금속들은 그 특유한 물리적, 화학적 성질로 인하여 전자, 금속, 화학, 방사선 등 많은 분야에 있어

광학유리, 연마제, 형광재료, 기능성 광학재료, 금속첨가물, 고강도 세라믹스 등으로 매우 다양하게 응용되고 있다. 형광체는 모체와 활성제의 종류에 따라 방출 형광의 특성이 달라지고^[1], 방사선 분야에서 증감지는

방사선에 의한 형광작용을 이용하여 사진 필름을 감광시킴으로써 환자의 피폭선량을 경감시키고, 단시간 촬영이 가능하게 되었다. 이러한 단시간 촬영은 피사체의 움직임에 의한 불선예도를 감소시키는 장점이 있다. X선 형광체 화합물 중에서 $Gd_2O_3:S:Tb^{3+}$ 는 높은 원자번호에 의한 고에너지의 높은 흡수율과 우수한 발광효율을 가지므로 현재 널리 이용되고 있으며, $Gd_2O_3:S:Tb^{3+}$ 의 발광특성을 향상시키기 위한 더 많은 연구가 진행되고 있다^[2].

희토류 원소는 원자번호 57번부터 71번까지의 15개 란탄족 원소들과 전이 금속인 21번 스칸듐(Sc), 39번 이트륨(Y)을 포함한 17개의 원소들을 총칭하여 말한다. 희토류 이온은 바깥쪽 궤도인 $5s^25p^6$ 를 먼저 채우고 4f 궤도를 나중에 하나씩 채우는 특징이 있다. $5s^25p^6$ 궤도를 먼저 채우므로 4f 궤도는 채워진 $5s^25p^6$ 궤도에 의해 잘 차폐되어 있어 주위 결정장의 영향을 적게 받는다.

희토류 이온의 광학적 특성은 덜 채워진 4f 궤도의 전자들에 의해 결정되고, 4f 궤도 전자들의 전이는 4f 궤도에서 같은 4f궤도로 전이하는 f - f 전이와 4f 궤도에서 5d궤도로 전이하는 f - d전이 그리고 인접한 리간드의 산소 음이온이 4f 준위로 전이되는 전하전달전이 등이 있다. Ce^{3+} 이온을 제외한 대부분의 희토류 이온들은 f - f 전이에 의한 선 스펙트럼을 나타낸다. Eu^{2+} , Tb^{3+} , Sm^{2+} 이온 등은 f - d 전이에 의한 넓은 스펙트럼을 나타낸다.

실험에서 사용한 증감지는 Gd^{3+} 를 모체로하는 $Gd_2O_3:S:Tb^{3+}$ 의 희토류 증감지로서 Gd^{3+} 이온은 희토류 원소 중에서 4f 전자껍질에 7개의 전자들이 차있는 원소이다. 자성이 강하고 중성자를 흡수하는 힘이 크며, 14개가 들어갈 수 있는 4f 껍질에서 절반인 7개의 전자를 채우고 있으며 매우 안정된 $^8S_{7/2}$ 의 바닥상태를 가진다.

증감지 모체에 첨가된 Tb^{3+} 이온은 녹색형광을 방출하는 활성제로 많이 사용된다^{[3],[4]}. 하지만 더 높은 에너지 준위로부터 청색 형광을 함께 방출하기도 한다. Tb^{3+} 이온의 전자배치를 보면 4f 전자 궤도에 8개의 전자들이 채워진 $[Xe]4f^85d^06s^26p^6$ 의 전자배치를 갖는다. Tb^{3+} 이온이 첨가된 형광체의 흡수는 모체의 종류

에 따라서 조금의 변동성이 있지만 210~255 nm 사이에서 넓은 f - d 밴드가 나타난다^{[5],[6]}.

방출전이는 $^5D_3 - ^7F_J(J=6,5,4,3,2,1,0)$ 전이에 의한 380 ~ 460 nm 사이의 청색형광 방출을 보이고, $^5D_4 - ^7F_J(J=6,5,4,3,2,1,0)$ 전이에 의한 녹색형광 방출이 나타난다^[7]. 하지만 Tb^{3+} 이온의 농도가 증가하면 Tb^{3+} 이온 간의 에너지 전달에 의해 $^5D_3 - ^7F_J$ 전이의 형광세기가 감소하고 $^5D_4 - ^7F_J$ 의 형광세기가 증가하는 교차이완이 나타난다. 그 중에서도 $^5D_4 - ^7F_5$ 전이의 녹색형광세기가 가장 강하게 나타난다.

본 연구에서는 방사선 진단영역의 관전압인 50~120 kVp 방사선을 조사하여 관전압 증가에 따른 방출형광스펙트럼 특성과 형광량을 측정하고자 한다.

II. MATERIAL AND METHOD

1. 연구대상

관전압 증가에 따른 방출형광스펙트럼 특성을 비교 분석하기 위하여 방사선발생장치(REX-RF, Listem, Korea)와 $Gd_2O_3:S:Tb^{3+}$ 의 증감지(Konica, Minolta KR II, USA)를 사용하였다. 그리고 방사선조사에 대한 방출형광스펙트럼을 측정하기 위하여 Spectrometer(SM 32, Korea Spectral Products, Korea)를 사용하였다[Fig. 1].

2. 연구방법

방사선 조사 조건은 관전류를 4 mA로 고정하고 관전압은 50 ~ 120 kVp로 10 kVp씩 증가시켰다. 방사선은 카세트 증감지면에 수직으로 입사되도록 하였으며, 증감지에서 발생된 350 nm ~ 700 nm까지의 형광을 detector로 수집하여 PC로 전송 하였다[Fig. 1]. 관전압 증가에 따른 방출형광스펙트럼은 비교 분석을 위하여 Origin Program(Version 8.5)을 이용하였고, 5D_3 와 5D_4 의 형광강도 변화와 $^5D_4 - ^7F_5$ 의 피크의 형광량을 구하여 비교분석하였다.

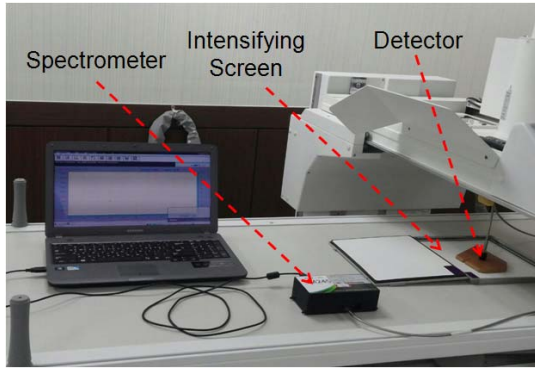


Fig. 1. spectrum measurement and equipment.

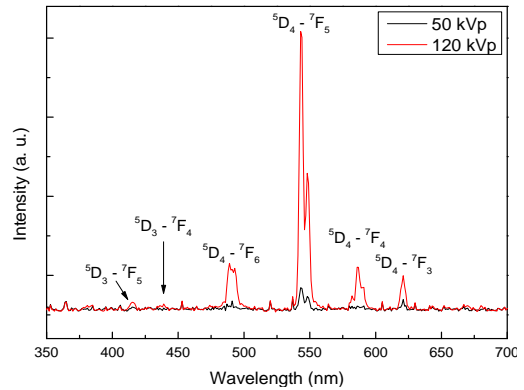


Fig. 3. ${}^5D_3-{}^7F_J$ and ${}^5D_4-{}^7F_J$ Emission Spectrum [50,120 kVp].

III. RESULT

Spectrometer를 이용하여 관전압 증가에 따른 방출 형광을 측정된 결과 Fig. 2에서 ${}^5D_3-{}^7F_6$, ${}^5D_3-{}^7F_5$, ${}^5D_3-{}^7F_4$, ${}^5D_3-{}^7F_3$, ${}^5D_4-{}^7F_6$, ${}^5D_4-{}^7F_5$, ${}^5D_4-{}^7F_4$ 와 ${}^5D_4-{}^7F_3$ 의 형광을 확인하였다. 5D_3 가 7F_J 준위로 전이하면 청색 형광을 나타내고, 5D_4 가 7F_J 준위로 전이하면 녹색 형광을 나타낸다^[7].

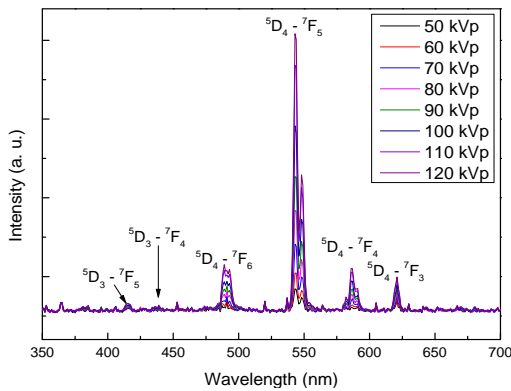


Fig. 2. Emission Spectrum of different Tube voltages.

Fig. 3에서는 ${}^5D_3-{}^7F_J$ 와 ${}^5D_4-{}^7F_J$ 방출형광스펙트럼을 50 kVp와 120 kVp로 두 개로 분리하여 비교한 결과 피크들에서 녹색 형광에 해당하는 ${}^5D_4-{}^7F_5$ 의 형광이 가장 강하게 나타났으며, 120 kVp와 비교하면 50 kVp에서는 형광강도가 작게 나타났다. 그리고 5D_3 의 방출형광은 관전압에 관계없이 큰 변화를 나타내지 않았다.

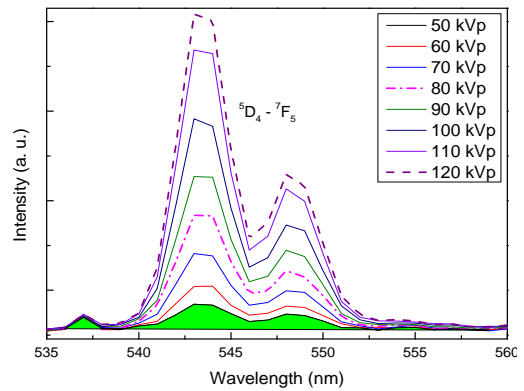


Fig. 4. Comparison of ${}^5D_4-{}^7F_5$ Spectrum Area.

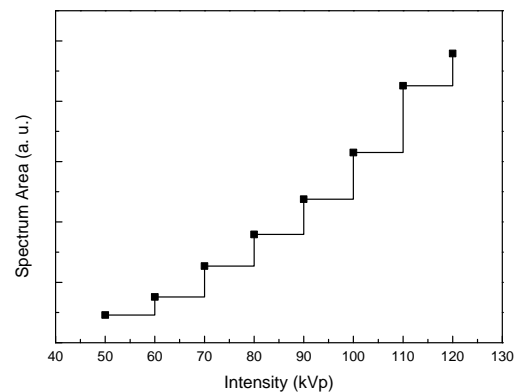


Fig. 5. Spectrum Area of Tube Voltages on ${}^5D_4-{}^7F_5$.

Fig. 4는 실험에서 사용한 관전압 중 가장 강한 형광 강도를 나타낸 ${}^5D_4-{}^7F_5$ 피크의 형광량을 구하기 위하여 따로 분리하여 나타내었으며, Fig. 5는 관전압 증가

에 따른 스펙트럼의 형광량 변화를 나타내었다. 그 결과 100 kVp 이상에서 형광량의 증가가 크게 나타났다.

IV. CONCLUSION AND DISCUSSION

본 연구에 사용한 증감지는 $Gd_2O_3:S:Tb^{3+}$ 형광체로서 Gd_2O_3 는 빛을 흡수하고 활성제로 첨가된 Tb^{3+} 이온은 흡수된 에너지를 빛으로 방출한다. 활성제로 첨가된 Tb^{3+} 이온은 $^5D_4 - ^7F_J$ 전이에 의한 녹색 형광과 $^5D_3 - ^7F_J$ 전이에 의한 청색형광을 방출하는 대표물질이다. 진단용 X-선의 관전압 범위에서는 $^5D_3 - ^7F_J$ 전이에 의한 청색형광은 형광강도가 낮게 나타났고, 대부분 교차이완에 의한 $^5D_4 - ^7F_J$ 전이의 녹색형광을 나타내었다고 판단되어진다. 일반적으로 활성체의 농도가 높아지면 이온 사이의 거리가 가까워지고 들뜬 이온의 일부가 옆 이온으로 에너지를 전달할 확률이 높아지고, 두 이온사이의 일부 에너지가 서로 교환된다. 교차이완이 일어나기 위해서는 교차되는 에너지만큼의 에너지 준위의 차이가 두 이온 사이에 존재 하여야 된다^{[8],[9]}. 즉, $Gd_2O_3:S:Tb^{3+}$ 는 Gd와 S 사이에 결합하여 존재 하며^[10], 5D_3 준위로 여기된 이온은 주변에 여기되지 않은 Gd와 S에 에너지 일부를 주어 7F_6 에서 7F_0 로 들뜨게 하고 자신은 5D_4 준위로 이완하여 나타난 결과로 판단되어진다.

이론적으로 출력선량의 관전압 의존성은 관전압의 제공에 비례하여 증가하는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 관전압이 50 kVp에서 10 kVp씩 증가함에 따라 형광량은 6~23%까지 증가하였으며, 100 kVp에서 110 kVp로 증가할 때 방출되는 형광이 가장 많이 증가하는 것으로 나타났다. 즉, $Gd_2O_3:S:Tb^{3+}$ 증감지를 이용한 X-선 촬영에서 100 kVp 이상의 높은 관전압은 Gd와 S의 에너지 전달이 급격히 증가하고 이때 전달된 에너지는 7F_6 에서 7F_0 로 들뜨게 하고 자신은 5D_4 준위로 이완하여 필름에 도달하는 형광량이 급격히 증가하는 것으로 판단되며 X-선 촬영에서 적정농도의 영상을 획득하기 위한 주의가 요구되어진다.

Reference

[1] Rubio O, "Doubly-valent rare-earth ions in halide crystals", J. Phys. Chem., Vol. 52, No. 1, pp. 101-174, 1991.

[2] Kang SS, Choi YZ, Jung BJ, et al. "Fabrication of $Gd_2O_3:S:Tb$ Fine Scintillator Film and Evaluation of Image Quality for Resolution Improvement of X-ray Imaging Based on CMOS", J. Korea Soc Radiol, Vol. 5, No. 5, pp. 284, 2011.

[3] Zhang YZ, Li JR, Gao S, Kou HZ et al, "Two-dimensional rare earth coordination polymers involving different coordination modes of thiodiglycolic acid", Inorg. Chem. Commun. Vol. 5, No. 1, pp. 28-31, 2002.

[4] Kodaira CA, Brito HF, Malta OL and Serra OA. "Luminescence and energy transfer of the europium (III) tungstate obtained via Pechini method", J. Lumin., Vol. 101, No. 1-2, pp. 11-21, 2003.

[5] Mu C, He JH, "Synthesis and Luminescent Properties of Rare Earth (Eu^{2+} , Tb^{3+}) Doped $Ba_3(PO_4)_2$ Nanowires by Chemical Precipitation in Nanochannels", Mater Lett, Vol. 70, No. 1, pp. 101-104, 2012.

[6] Yang J, Zhang C, Wang L, et al, "Hydrothermal Synthesis and Luminescent Properties of $LuBO_3:Tb^{3+}$ Microflowers", J. Solid State Chem, Vol. 181, No. 10, pp. 2672-2680, 2008.

[7] Zheng JM, Guo CF, Ding X, Ren ZY, Bai JT, "Enhanced luminescence of Tb^{3+} by efficient energy transfer from Ce^{3+} in $Sr_2B_3O_8Cl$ host", Curr. Appl. Phys, Vol. 12, No. 3, pp. 643-647, 2012.

[8] Blasse G and Grabmaier BC, "Luminescent Materials", Springer-Verlag, Berlin, 1994.

[9] Kitai AH, "Solid State Luminescence", Chapman & Hall, London, 1993.

[10] Wang F, Chen X, Liu D, Yang B, Dai Y, "Experimental and theoretical study of pure and doped crystals: Gd_2O_3S , $Gd_2O_3S:Eu^{3+}$ and $Gd_2O_3S:Tb^{3+}$ ", J. Mol. Struct, Vol. 1020, pp. 153-159, 2012.