X선 검출기를 위해 특수용매 액상법으로 합성한 Gd2O3:Eu 의 Europium(Eu) 함량에 따른 입자특성과 발광특성의 분석

김성현, 김영빈, 정숙희, 김민우, 오경민, 박지군*

인제대학교 방사선 영상 연구실, 국제대학교 방사선학과*

The particle properties and luminescence properties of Gd2O3:Eu using solution-combustion with various Eu content were analysis.

Sunghyun Kim, Youngbin Kim, Sukhee Jung, Minwoo Kim, Kyungmin Oh, Jigun Park*

Inje Univ., Radiation Image Laboratory, International Univ.*

요 약

이 연구에서는 알코올과 증류수를 특정비율로 혼합한 특수용매를 사용하여 합성한 Gd2O3:Eu 나노 분말이 Europium(Eu)함량에 따라 어떤 입자특성과 발광특성을 가지게 되는지에 대하여 조사하였다. 액상법에 사용된 이 용매는 Gadolinium(Gd)과 Europium(Eu)의 용해되는 시간을 현저히 줄임으로써, 실험시간이 단축됨을 확 인하였다.

이번 실험에서 Gd2O3:Eu 나노 powder 형광체의 입자특성은 SEM(scanning electron microscope)과 EDX(Energy Dispersive X-ray)를 사용하였으며, 나노 powder의 발광특성은 PL(Photoluminescence), CL(CathodeLuminescence)을 사용하여 측정하였다. 결정들은 30nm~40nm의 크기의 결정을 가졌고 발광특성 은 약 620nm의 특정 파장에서 크게 반응함을 알 수 있었으며, Europium(Eu)함량이 1wt%에서 3wt%, 5wt% 로 늘어날수록 Photon의 count가 증가하게 되어 발광효율이 증가함을 알 수 있었다.

Abstract

In this study, the particle properties and luminescence properties of Gd2O3 nano powder with various Eu content were studied. Gd2O3:Eu nano powder was fabricated using special solvent which mixed the alcohol and the distilled water at specific ratio. This solvent by the solution method showed short fabrication time because solution time of Gd and Eu was reduced. From this experiment with Gd2O3:Eu, the particle properties og nano powder phosphor way analysed using SEM (scanning electron microscope) and EDX(Energy Dispersive X-ray). Also the luminescence properties of nano powder was measured using PL(Photoluminescence) and CL (CathodeLuminescence). The size of powder was 30nm~40nm. The magnitude of powder showed the best peak at 620nm. Among 1,3,5wt% of Eu content, the more Eu content was added in powder, the more photons wre generated. Also it shows luminescence efficiency was improved adding 5% of Eu content.

I. 서론

1.1 방사선 형광체의 기술 동향

오래전부터 X선 검출을 위한 고해상도, 고효율 의 형광체에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 희토류계 형광체는 높은 원자번호와 우수한 광특성 효율로 인해 보편적으로 사용되어왔다. X 선은 에너지가 높은 전자기파의 일종으로서 104~ 105eV의 에너지를 가진다. X선의 흡수는 이러한 에너지의 일부를 흡수하는 결과이며 발광물질에 따라서 보이는 반응이 달라진다. X선을 흡수하면 발광하는 물질, 또는 X선을 가시광선으로 전환하 는 물질들을 형광체라 하는데 이 물질들은 기존의 X선 영상에서 필름의 촬상효과를 높이기 위해 사 용한 증감지의 주요 물질로 사용되던 물질들이다. X선을 가시광선으로 전환하고 가시광선을 다시 광 다이오드와 같은 광전소자를 사용하여 전기적인 신호로 변환하여 검출하는 방식을 간접 변환방식 이라한다. 물질의 에너지를 흡수하여 빛을 방출하 는 것을 발광(luminescence)이라 한다. 이러한 가시 광선의 빛을 내놓는 무기 발광체를 형광체 (Phosphor)라고 한다.

우리는 현재 합성되어지고 있는 나노 powder 형 광체를 만들어보고 Europium(Eu)의 함량이 Gd2O3:Eu 나노 형광체의 광학적 특성에 미치는 영향을 관찰하였다. 액상법을 이용하여 활성제인 Eu를 모체인 Gd2O3에 1wt%, 3wt%, 5wt%로 도핑 하여 형광체 분말을 합성하여 특성변화를 조사하 였다.^[8],9]

1.2 방사선 형광체의 사용

1) 증감지(Intensifying Screen)

1985년 Rontgen에 의해 X선이 발견된 직후 개발 된 증감지는 환자에게 조사되는 X선의 피폭량을 경감시키는 역할을 한다.^[1],2] X선 증감지란 병원에 서 환자 촬영시에 사용되는 것으로서 X선 발생장 치로부터 X선이 방출되어 환자를 투과하면 증감지 에 흡수된 빛이 발광하여 필름을 더 흑화 시키게 한다.^[3]

이 때 증감지를 사용하지 않으면 필름에 도달하 는 빛의 양이 적기 때문에 X선을 많이 조사하게 되며, 환자에게 피폭되는 X선량은 더욱 증가하게 된다.

2) DR(Digital Radiography)

기존의 X선 촬영장치의 일반적인 필름/스크린 방식에 의한 촬영은 다음과 같은 문제점으로 인하 여 X선에 의한 영상신호를 전기적인 신호로 획득 하여 영상처리하고 화상을 구성하는 DR 기술이 필요하다.

- 필름 보관(5년)으로 인한 공간 차지 문제

- 필름 관리와 필름 검색의 어려움

- 필름 분실 가능성 문제

- 필름의 현상과정에 따른 화학폐기물 발생 문제
- 현상시간의 지연으로 인한 응급대응의 어려움

- 의료영상전송시스템(PACS) 구현을 위한 디지 털화에 장애 요인 문제

방사선 형광체는 DR 방식 중에서 간접변환 방식에 사용된다. 즉, X선에 의해 발광하는 방사선 형광체가 광다이오드(Photodiode)와 같은 광전 소 자에 의해 전기적 신호로 읽혀지면서 각 픽셀 (Pixel)의 영상을 구현하는 방식을 말한다. 다음 그 림은 간접변환 방식에 대한 간단한 모식도를 나타 낸 것이다.^{[13],[14]}

1.3 연구목적

X선 검출을 위한 고해상도, 고효율의 형광체에 대한 연구가 활발히 진행되고 있는 가운데 최근 나노 크기의 형광체 입자들은 기존의 벌크(bulk) 형 태의 형광체와 전기적, 광학적 및 구조적 특징이 다소 다르다는 연구들이 보고되었다.^[4]

일반적으로 매우 작은 크기의 입자들의 전기적, 광학적 및 구조적 특성 변화는 작은 입자 내에 존 재하는 양자 허용상태의 감소에 의한 Band gap의 증가와 표면 및 계면효과를 항상시키는 부피에 대 한 표면적의 비가 높기 때문에 나타나는 양자 크 기 효과에 기인한다고 보고되고 있다. ^[5,40] 이러한 나노 입자는 매우 불안전한 상태이므로 아주 미세 한 환경의 영향에도 입자의 조대화가 일어나고, 이 로 인해 나노 형광체가 가진 계면 효과가 사라질 수도 있다.^[7]



<DR에서 간접변환 방식의 모식도>

따라서 본 연구에서는 X-ray receptor로서의 형광 체를 이용하여 고해상도, 고효율 나노 형광체 입자 크기를 가지는 Gd2O3:Eu 형광체를 특수한 용매를 사용한 특수 용매 액상법을 이용하여 미세 형광체 합성 공정연구와 제조된 미세 형광체의 물리적 광 학적 특성 연구를 목적으로 한다. 이 결과를 분석 하여 개선점과 동시에 그 가능성을 제시함으로써 앞으로 X선 검출을 위한 고해성도, 고효율 형광체 와 그 관련 산업에 기여 할 수 있는 형광체 제조 방법을 제시하고자 한다.

Ⅱ. 본론

2.1 형광체의 wt% 합성 비율

본 실험에서는 Gd2O3:Eu 나노 형광체 제조를

위한 시료는 gadolinium acetate hydrate (99.9% Aldrich)과 Europium acetate hydrate (99.9% Aldrich) 를 액상법을 이용하여 형광체를 합성하였다. 합성 시에 용액을 균일하게 혼합하는 것이 형광체의 특 성에 중요한 영향을 미치게 된다.

합성 시에 Gd과 Eu의 비율을 정해야 하는데 총 2g의 Gd2O3:Eu 합성을 기준으로 계산하여 정 한다. 계산된 결과는 표1에 나타내었다. ^{[10],[11]}

2.2 실험 순서

전반적인 실험 순서는 다음과 같으며, 그림 1에 서 이와 같은 과정을 순서로도 나타내었다.

- 각각의 시료를 알코올과 증류수를 특정비율로
 혼합한 특수용매에 넣고 교반기를 이용하여
 완전 용해시킨다.
- 2) 각각의 용액을 다시 혼합하여 교반기 위에서 완전용해 시킨다. 용해시킬 때 교반기의 온도 는 60℃로 유지한다.
- 완전히 용해된 혼합액은 evaporator를 이용해 서 특수용매를 증발시키고 Gd과 Eu결합물을 얻는다. evaporator의 온도는 60℃로 유지한다.
- 4) 얻어진 결정을 1000℃의 온도로 소결을 시킨
 다. 소결을 통해 산소를 물질과 혼합시키는데
 이를 통해 Gd2O3:Eu 나노 powder 형광체를
 얻을 수 있다.

표 1. Gd과 Eu 합성량(g)

Eu 함량	Gd	Eu
1wt%	3.653	0.040
3wt%	3.578	0.129
5wt%	3.363	0.216

Ⅲ. 결론

3.1 형광체 합성 특수용매

실험에서 사용된 용매는 기존 용매로 사용해 왔 었던 Methyl alcohol보다 빠른 용해도를 보이며 실 험시간의 단축 및 형광체 합성효율을 증가시켰다.

기존의 용매인 Methyl alcohol과 Gadolinium 및 Europium을 완전 용해시키기 위해 소요된 시간은 약 1시간 20분이었다. 그러나 이번 실험에 사용된 특수용매의 소요된 시간은 20분에서 30분이었다. 다음의 powder의 입자특성 및 발광 특성을 통해서 합성 효율이 보다 증가되었음을 증명하고 있다.^[12]



3.2 형광체 Powder의 입자특성

SEM을 통하여 관찰된 Gd2O3:Eu Powder의 입자 특성은 1wt%와 3wt%, 5wt%의 powder가 모두 동일 하게 구형(spherical shape)을 띄고 있었다. SEM의 측정 결과는 다음 그림 2, 3, 4에 나타내었다.

결과를 보면 알 수 있듯이 입자의 크기는 30nm ~40nm로 나타났다. 일반적으로 Gd2O3:Eu의 결정 형상은 막대 기둥 모양을 띄는 경향이 있으나, 이 번 실험 결과에서는 구형을 띄고 있었다. X선 검 출 장치에서의 간접 변환 방식에 사용되는 형광체 Layer는 구형에 가까울수록 내부 충진율을 증가시 켜 형광체의 발광효율을 증가시킨다. 이는 이번 실 험에서 사용한 특수용매의 용해와 깊은 관련이 있 는 것으로 사료된다.

그러나 이러한 나노 입자들은 매우 불안정한 상 태이므로 아주 미세한 환경에서도 조대화를 일으 킬 수 있기 때문에, 그림 3과 4와 같이 입자들이 뭉치는 현상이 발견된다. 그리하여 이 문제를 해결 하기 위한 방안으로 Gd2O3:Eu 형광체의 특성을 고려한 분산제 개발이 시급하다.^[15] EDX를 통하여 관찰된 Gd2O3:Eu powder의 입 자특성은 1wt%와 3wt%, 5wt%의 powder의 원소 구 성 성분을 energy shell과 shell의 energy 준위차가 원 소마다 고유한 energy값을 갖는다는 원리를 이용하 여 알려준다. 표 2, 3, 4는 각 형광체의 원소별 weight% 및 Atomic%를 나타낸 것이다.

이 표에서는 각각의 형광체를 이루는 구성 성분 이 gadolinium과 Europium 이 외에도 탄소와 산소 도 같이 함유되어 있는 것을 알 수 있다. 이는 Sintering 과정에서 연소되면서 생긴 첨가물로써, 산 소의 weight% 및 Atomic%가 Europium 함량이 증가 함에 따라 같이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 그 러나 이 실험에서 기대와는 다른 결과를 확인할 수 있었는데, Europium의 weight%를 일정하게 증 가시켰음에도 불구하고 실험 표에서는 그 값이 부 정확한 결과를 얻을 수 있었다.

이것은 보다 정밀한 과정으로 실험이 진행되었 어야 하는데 그렇지 못해서 생긴 결과일 수도 있 으며, 또는 용해과정에 있어서 완전히 녹지 못하여 Europium의 일부가 합성되지 못한 결과일 수도 있 다. 그림 5, 6, 7은 표 2, 3, 4를 그래프로 나타낸 것 이다.



그림 2. Gd2O3:Eu 1wt%의 SEM 사진

표 4. Gd2O3:Eu 5wt%의 각 원소별 weight% 및 Atomic%

Element	Weight%	Atomoc%
СK	2.00	11.28
0 K	12.29	51.91
Eu L	-1.93	-0.86
Gd L	87.64	37.67
Total	100.00	



그림 5. Gd2O3:Eu 1wt%의 각 원소그래프



그림 6. Gd2O3:Eu 3wt%의 각 원소그래프



그림 3. Gd2O3:Eu 3wt%의 SEM 사진



그림 4. Gd2O3:Eu 5wt%의 SEM 사진

표 2	. Gd2O3:Eu	1wt%의	각	원소별	weight%	및	Atomic%
-----	------------	-------	---	-----	---------	---	---------

Element	Weight%	Atomic%
СK	2.00	11.28
0 K	12.29	51.91
Eu L	-1.93	-0.86
Gd L	87.64	37.67
Total	100.00	

표 3. Gd2O3:Eu 3wt%의 각 원소별 weight% 및 Atomic%

Element	Weight%	Atomic%
СК	2.00	11.28
0 K	12.29	51.91
Eu L	-1.93	-0.86
Gd L	87.64	37.67
Total	100.00	



3.3 형광체 Powder의 발광특성

형광체의 발광특성은 PL (Photoluminescence)와 CL (Cathodeluminescence)을 사용하여 측정한다.

CL측정은 인가전압을 15kV으로 주었으며, Step size는 2nm, Dwell time은 2Sec를 조건으로 하여 450nm~800nm 사이의 가시광선 영역에서 측정되 었다. 그림 8에서는 1wt%, 3wt%, 5wt%로 각각 합 성된 형광체의 CL 그래프가 나와 있다.

이 그림에서 가장 높은 피크값을 갖는 그래프는 Gd2O3:Eu 5wt% 그래프이다. 따라서 5wt%로 합성 된 형광체가 가장 발광효율이 좋을 것으로 예상된 다. 그러나 실험에서 weight%가 증가함에 따라 발 광효율이 점차적으로 좋아질 것이라는 예상과는 달리 1wt% 형광체 그래프의 피크값이 3wt% 형광 체 그래프의 피크값보다 약간 크게 나왔다. 이는 gadolinium과 Europium의 합성 조건과 발광효율이 정량적으로 비례관계에 있지 않음을 나타낸다. 즉, Europium의 함량과 발광효율이 비례하지 않음을 의미한다.

한편, CL측정만으로 형광체의 발광특성을 자세 히 알기는 어렵다. 그 이유는 CL의 source로 사용 하는 전자빔에 의한 물질의 charging이 발생하기 때문이다. 따라서 단파장의 빛을 source로 사용하 는 PL측정을 통한 발광효율 실험이 필수적이다.

PL측정은 source로써 파장이 약 514nm정도인 Ar 레이져를 사용하였으며, Step size는 약 0.156nm이 다. 400~850nm 사이의 가시광선 영역에서 측정되 었다. 그림 9, 10, 11에서는 1wt%, 3wt%, 5wt%로 각 각 합성된 형광체의 PL 그래프가 나와 있다.

이 그림들을 통해서 앞서 측정되었던 CL 그래 프의 특성과 비교할 수 있는데, 마찬가지로 가장 높은 피크값을 갖는 그래프는 Gd2O3:Eu 5wt% 그 래프이다. 이 PL측정 실험에서도 마찬가지로 weight%가 증가함에 따라 발광효율이 점차적으로 좋아질 것이라는 예상과는 달리 1wt% 형광체 그래 프의 피크값이 3wt% 형광체 그래프의 피크값보다 약간 크게 나왔다.

결론적으로 CL과 PL측정을 통해서 약 610nm 정도의 가시광선 영역에서 피크치가 높게 나타났 으며, 그 중에서도 5wt%로 합성된 Gd2O3:Eu 형광 체가 가장 발광효율이 좋다고 결론지을 수 있다. 또한 이번 실험을 통해서 Europium의 함량과 발광 효율이 반드시 비례하는 것이 아니라는 결론 또한 얻을 수 있다.

무엇보다 중요한 것은 실험에서 만들어진 Gd2O3:Eu 형광체가 간접방식에 있어서 X선 검출 기에 충분히 사용될 수 있는 형광체라는 것을 증 명할 수 있게 되었다는 것이다.







그림 10. Gd2O3:Eu 3wt%의 PL그래프



그림 11. Gd2O3:Eu 5wt%의 PL그래프

Ⅲ. 결론

회토류계 물질 Gadolinium 형광물질에 대하여 최적조건을 찾기 위해 Europium(Eu)의 농도, 소결 온도, 소결 분위기가 Gd2O3 나노 형광체 광학적 특성(Optical properties)에 미치는 영향에 대하여 관 찰하였다. 액상반응법을 이용하여 활성체(Activator) Eu를 모체(Host)인 Gd2O3에 1wt%, 3wt%, 5wt%로 도핑(Doping)하여 나노 형광분말을 합성하였다. 광 학적 특성이 가장 우수한 활성체 Eu 농도에 따라 합성된 형광체에 대하여 소결온도와 소결분위기에 따른 형광체의 광학적 특성을 측정하였으며 그 결 과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 실험에서 사용된 특수용매는 기존의 Methyl alcohol보다 빠른 용해도를 보이며 실험시간의 단축 및 형광체 합성효율을 증가시켰다.
- 2) 1200 ℃ 소결후, SEM을 통하여 관찰된 Gd2O3:Eu powder의 입자특성은 30nm~40nm의 크기를 갖으며, 1wt%와 3wt%, 5wt%의 powder 가 모두 동일하게 구형(spherical shape)을 띄고 있었다.
- 3) EDX를 통해 형광체를 이루는 구성 성분이 Gd과 Eu 이외에도 탄소와 산소도 같이 함유되 어 있는 것을 알 수 있는데 이는 소결과정에서 높은 온도로 연소되면서 생긴 첨가물로써, 산소 의 weight% 및 Atomic%가 Eu 함량이 증가함에 따라 같이 증가하는 것을 확인할 수 있다.
- 4) PL과 CL의 측정을 통해 발광특성을 측정한
 결과 모두 610nm 과장영역에서 효율이 최대가
 되는 것을 확인 하였다.
- 5) CL측정에서 가장 높은 피크값을 갖는 그래프 는 Gd2O3:Eu 5wt% 그래프이다. 그러나 weight%가 증가함에 따라 발광효율이 좋아질 것이라는 예상과는 달리 1wt% 형광체의 피크 값이 3wt% 형광체의 피크값보다 약간 크게 나 왔다. 이는 Gd과 Eu의 합성 조건과 발광효율이 정량적으로 비례관계에 있지 않음을 나타낸다.

6) PL측정에서도 Gd2O3:Eu 5wt%에서 가장 높은

피크값을 가지는 것을 알 수 있었고 1wt% 형광 체의 피크값이 3wt% 형광체 피크값보다 약간 크게 나왔다.

7) 결과적으로 5wt%에서 최적의 결정구조와 발 광 강도를 갖는 형광 분말을 얻을 수 있었다.

이로써 새로 만들어진 특수용매를 사용한 Gd2O3:Eu 나노 방사선 형광체는 DR에 응용되어 사용할 수 있으며, 기존의 Gadolinium 형광체보다 한층 진보된 입자특성을 띄기 때문에 X-ray image 구현 기술에 일조할 것으로 예상된다.

감사의글

이 논문은 한국정부에 의해 기금이 승인된 한국 과학재단의 "특정기초연구"로 수행 되었습니다.

참고 문헌

- Kaeppler G, Dietz K, Reinert S. : "The effect of dose reduction on the detection of anatomical structuctures on panoramic radiographs.", Dento- maxillofacial Radiology, 35, 271-277 (2006).
- [2] 김지형 외.: "유방촬영시 필름-중감지 조합이 영상의질에 미치는 영향에 관한 실험적 연구.", 대한방사선의학회지, 31, 363-368 (1994).
- [3] 최경자 외.: "증감지와 필름에 따른 방사선상 변화에 대한 연구.", 치과방사선, 18, 213-225 (1998).
- [4] 김소영 외.: "고해상도 방사선 영상을 위한 Gd2O3:Eu3+나노 형광체 제조 및 광학적 특성.", Journal of biomedical engineering research, v.28, no.1, 148-152 (2007).
- [5] Takagi H, Ogawa H, Yamazaki Y et al. : "Quantum size effects on photoluminescence in ultrafine Si particles.", Appl, Phys, Lett 56, 2379, (1990)
- [6] Furukawa S, Miyasato T. : "Quantum size effects on the optical band gap of microcrystalline Si:H.", Phys, Rev. B38 5726-5729 (1988).
- Barnas J, Bruynseraede Y. : "Influence of Quantum Size Effect and Interface Roughness on the Giant Magnetoresistance in Ultrathin Magnetic Layered Structures.", Europhys, Lett 32, 167-172 (1995).
- [8] So-yeong Kim, Ji-koon Park, Sang-sik Kang, Byung-youl Cha, Sung-ho Cho, Jung-wook Shin, Dae-woong Son, and

Sang-hee Nam : "Investigation of the imaging characteristics of the Gd2O3:Eu nano phosphor for high-resolution digital X-ray imaging system.", Radiation Image Laboratory, Inje University, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 576 70–.74 (2007).

- Ki-Hyun Yoon, Jae-Shi Choi, and Young-Hwan Kang:
 "Defect structure and Electrical Conductivity of Gadolinium Sesquioxide.", Dept. of ceramic Eng. and Chemistry, Yonsei University, Journal of the Korean ceramic Society Vol. 17, No. 1, (1980).
- [10] Chung-Sik Park, Min-Gi Kwak, Seung-Seok Choi, Yo-Seung Song, Sung-Jei Hong, Jeong-In Han, and Deuk Yong Lee : "Influence of Eu3+ doping content on photoluminescence of Gd2O3:Eu3+ phosphors prepared by liquid-phase reaction method.", Dept. of Materials Engineering, Hankuk Aviation University, Journal of Luminescence 118 199–.204 (2006).
- [11] Yanhong Li, Guangyan Hong : "Synthesis and luminescence properties of nanocrystalline Gd2O3:Eu3+by combustion process.", School of Material Science and Engineering, Shenyang Institute of Chemical Technology, Journal of Luminescence 124 297–301 (2007).
- [12] Guixia Liu, Guangyan Hong, Xiangting Dong, and Jinxian Wang : Preparation and characterization of Gd2O3:Eu3+ luminescence nanotubes.", School of Chemistry and Environmental Engineering, Changchun University of Science and Technology, Journal of Alloys and Compounds (2007).
- [13] Harrison RM, Digital Radiography, Med. Phys., 1988, 33 : 751-784
- [14] Kunio Doi, Digital Radiography : "Fundamentals and Future Potentials, 1989, 49 : 1-14
- [15] Jone, D.H.O. : Radiographic Photogray and Imaging, 6th ed., Blackwell Science Ltd., (1995).