

X선증감막용 월프람산칼시움형광체의 발광특성에 미치는 소성조건의 영향

한영남, 류범, 김광하

경애하는 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《의학과학기술을 빨리 발전시키고 보건부문에 대한 물질적보장사업을 개선하여야 합니다.》

X선증감막은 렌트겐진단장치의 주요부분품으로서 증감막제작에서 중요한것은 성능 높은 X선형광체를 제조하는것이다.

CaWO_4 형광체는 분해능이 큰 막을 균일하게 제조할수 있고 넓은 에네르기구간에서 렌트겐복사선을 잘 흡수하며 견고하기때문에 에네르기형광효율은 낮지만 광범히 리용되고있다.[1-3]

우리는 X선증감막용 월프람산칼시움형광체의 발광특성에 미치는 소성조건의 영향을 고찰하였다.

실험 방법

합성방법 시약으로는 분석순의 월프람산나트륨($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 염화칼시움($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 수산화나트륨(NaOH), 염화나트륨(NaCl)을 리용하였다.

CaCl_2 과 Na_2WO_4 의 물질량비가 1 : 1이 되게 월프람산나트륨수용액에 염화칼시움수용액을 넣고 수산화나트륨수용액으로 용액의 pH를 10으로 조절하였다. 얻어진 흰색의 침전물을 100°C 에서 10h동안 건조시킨 후 용제로 염화나트륨을 5~8% 되게 첨가하고 혼합분쇄하여 알루미늄도가니에 넣은 다음 마플로($600 \sim 900^\circ\text{C}$)에서 1~3h동안 소성하였다. 소성한 시료를 마노절구에서 분쇄한 후 세척하고 100°C 에서 10h동안 건조시켜 생성물을 얻었다.

분석방법 분말X선회절분석기(《Rigaku Miniflex》)로 생성물의 구조와 상을, 주사전자현미경(《JSM-6610A》)으로 생성물의 크기와 모양을 결정하였다. 시료의 려기 및 발광스펙트르는 형광분광광도계(《RF-5000》)로 측정하였다.

실험결과 및 고찰

소성온도의 영향 소성시간이 2h일 때 소성온도를 변화시키면서 합성한 생성물의 XRD도형은 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 소성온도에 관계없이 모든 XRD도형은 CaWO_4 (회중석)의 표준도형(《JCPDF41-1431》)과 일치하였다. 또한 소성온도가 높아짐에 따라 회절봉우리의 세기가 증가하였다. 이것은 소성온도가 높아짐에 따라 결정화도가 높아진다는것을 보여준다.

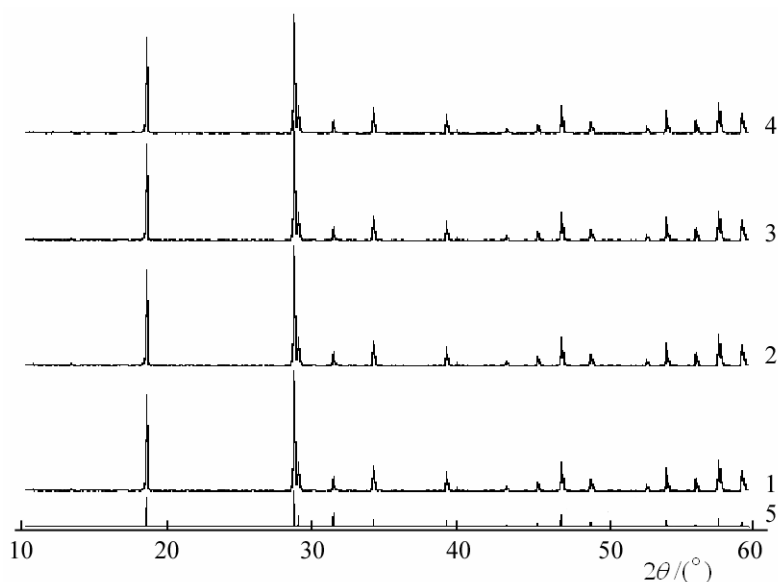


그림 1. 소성온도에 따르는 생성물의 XRD도형

1-4는 소성온도가 각각 600, 700, 800, 900°C인 경우, 5-표준도형

소성온도에 따르는 생성물의 러기 및 발광스펙트르는 그림 2와 같다.

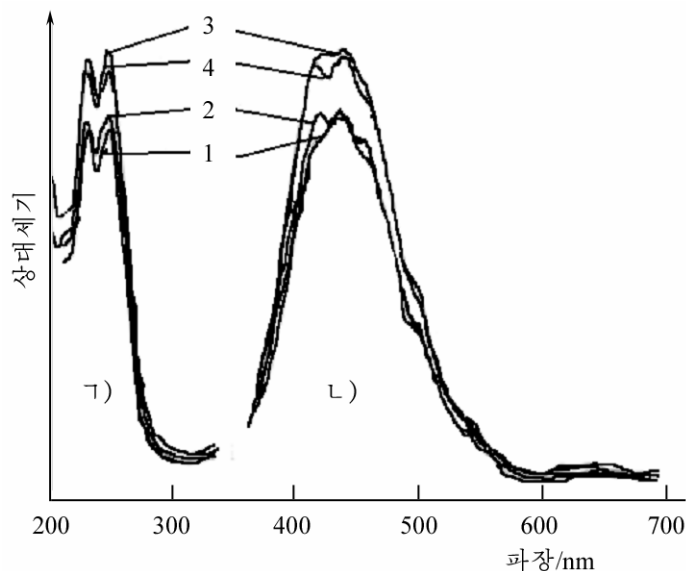


그림 2. 소성온도에 따르는 생성물의 러기(L) 및 발광(L)스펙트르

1-4는 소성온도가 각각 600, 700, 800, 900°C인 경우

그림 2에서 보듯이와 같이 생성물의 러기파장은 247nm이며 이 파장에서 발광파장은 419, 446nm이다. 또한 러기 및 발광봉우리의 세기는 소성온도가 높아짐에 따라 증가하다가 800°C에서 최대가 되며 그이상에서는 감소하였다.

소성온도가 높아짐에 따라 형광체의 발광세기가 증가하는것은 결정의 결정화도가 높아지기때문이다. 소성온도가 900°C일 때 발광세기가 감소하는것은 공기분위기에서 높은 온도로 소성하면 CaWO_4 결정에서 결함들이 많이 형성되기때문이다. 일반적으로 높은 예

네르기러기에 의한 회중석형구조를 가지는 월프람산염의 발광은 WO_4^{2-} 착체에서의 자체 포획, 방사선붕괴에 의한것이며 낮은 에네르기러기에 의한 발광은 음성결합 WO_3 과 관련된다.[2]

소성온도에 따르는 생성물의 SEM사진은 그림 3과 같다.

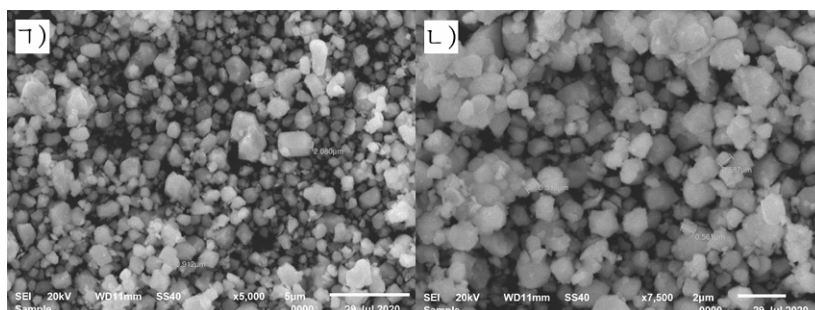


그림 3. 소성온도에 따르는 생성물의 SEM사진
 1) 700°C, 2) 800°C

그림 3에서 보는바와 같이 생성물의 립도는 700°C에서 $0.3 \sim 1.2 \mu\text{m}$, 800°C에서 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 로서 소성온도가 높아짐에 따라 분말의 립도가 커진다는것을 알수 있다. 따라서 합리적인 소성온도는 800°C이다.

소성시간의 영향 소성온도가 800°C일 때 소성시간에 따르는 생성물의 XRD도형은 그림 4와 같다.

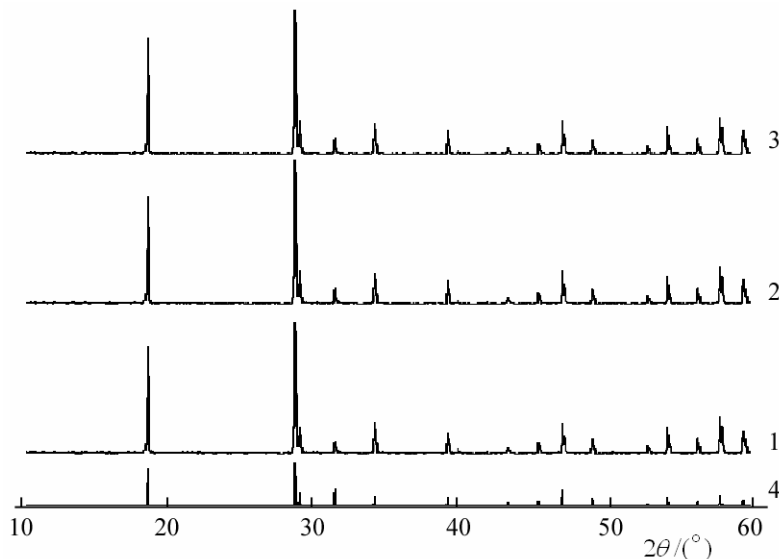


그림 4. 소성시간에 따르는 생성물의 XRD도형
 1-3는 소성시간이 각각 1, 2, 3h인 경우, 4-표준도형

그림 4에서 보는바와 같이 모든 XRD도형은 표준도형과 일치하며 소성시간이 길어짐에 따라 회절봉우리의 세기가 약간 증가하였다.

소성시간에 따르는 생성물의 러기 및 발광스펙트르는 그림 5와 같다.

그림 5에서 보는바와 같이 러기 및 발광봉우리의 세기는 소성시간이 길어짐에 따라 증가하다가 2h후에는 거의 변화가 없었다. 이것은 소성시간이 길어짐에 따라 결정화도가

높아지며 또한 결함도 많아지기때문이다.

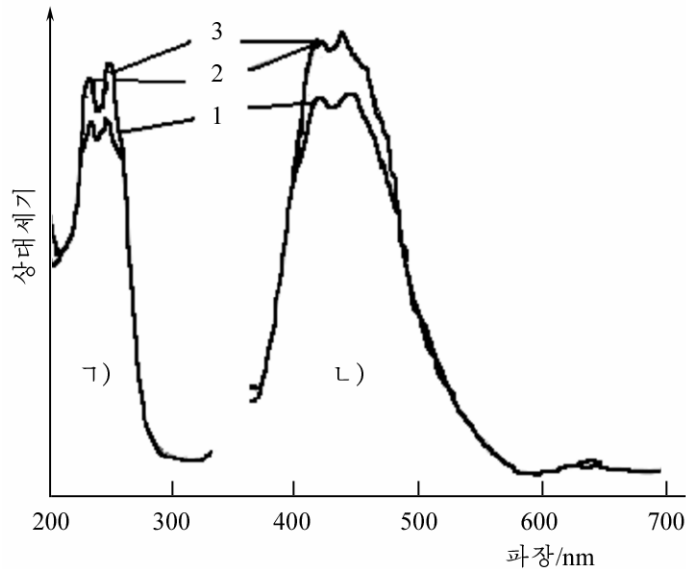


그림 5. 소성시간에 따르는 생성물의 러기(Γ)) 및 발광(L))스펙트르
1-3는 소성시간이 각각 1, 2, 3h인 경우

소성시간에 따르는 생성물의 SEM사진은 그림 6과 같다.

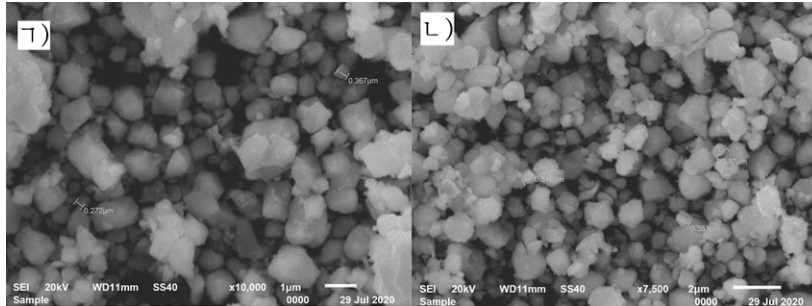


그림 6. 소성시간에 따르는 생성물의 SEM사진
Γ) 1h, L) 2h

그림 6에서 보는바와 같이 생성물의 립도는 소성시간이 1h일 때 $0.3 \sim 1.2 \mu\text{m}$, 2h일 때 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 이다. 크기가 작은 분말에 센 빛을 쏘이면 형광세기는 약해진다. 따라서 X선 형광체를 제조하기 위한 합리적인 소성시간은 2h이다.

합성한 형광체로 형광지를 제조하고 휴대용렌트겐설비에 적용한 결과 형광세기가 높고 손가락무늬가 뚜렷하게 나타났다.

맺 는 말

CaCl_2 과 Na_2WO_4 의 물질량비를 1 : 1로 하여 얻은 침전물에 용제로 염화나트륨을 5~8%정도 넣어 혼합분쇄한 다음 800°C 에서 2h 소성하여 X선증감막용 월프람산칼시움형광체를 합성하였다. 이때 형광체분말의 립도는 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 이다.

참 고 문 헌

- [1] Yonggang Wang et al.; Mater. Letters, 60, 2, 291, 2006.
- [2] Haiyan He et al.; Advances in Natural and Applied Sciences, 3, 2, 204, 2009.
- [3] S. Basu et al.; RSC Adv., 4, 15606, 2014.

주체109(2020)년 10월 5일 원고접수

Effects of Calcination Conditions on the Luminescence Characteristics of Calcium Tungstate Phosphors for X-Ray Sensitization Film

Han Yong Nam, Ryu Bom and Kim Kwang Ha

We studied the effects of the calcination temperature and time on the luminescence characteristics of calcium tungstate phosphors for X-ray sensitization film. When the calcinations temperature is 800°C and the time is 2h, the luminescence intensity of phosphor is the highest and the particle size is 1~2 μ m.

Keywords: sensitization film, CaWO₄, calcination