

Thema

II-VI 화합물 ZnSe 섬광체 기술 현황

이 우교 연구원
(방사선안전신기술연구센터)
도 시홍 교수
(부경대 물리학과)

1. 서론

최초의 섬광 검출기가 1903년 William Crookes에 의해 발명된 후 섬광체는 방사선 과학의 발달과 함께 발전되어 왔다. 최초의 방사선 검출 물질로 ZnS가 사용되었고 가장 최근에 상용화가 된 $\text{LaCl}_3(\text{Ce})$ [1,2,3] 및 $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$ [4,5,6] 무기 섬광체까지 수많은 섬광체가 연구되어 개발되어 왔다. II-VI 화합물 반도체 결정은 섬광체의 특성을 갖는 것으로 잘 알려져 있다. 그러나 II-VI 화합물 반도체 결정은 낮은 투과도와 재현성의 어려움으로 방사선 센서나 검출기로 사용이 어려웠다. 그러나 최근의 단결정 육성 기술의 발달로 인하여 II-VI 화합물 단결정은 방사선 검출기로서의 가능성이 나타났다. II-VI 화합물인 CdTe, CdZnTe는 이미 상업적으로 판매되는 방사선 검출기의 한 종류이다. 특히 II-VI 화합물 반도체 중 ZnSe는 실온에서 금지대의 폭이 2.67 eV이고, 직접 천이형이며 청색 발광소자와 레이저 발진소자로서 많은 관심을 가지고 있는 물질이다. ZnSe에 활성제로 Te를 첨가하여 섬광체가 개발[7] 됨으로써 ZnSe는 II-VI 화합물 반도체 섬광체의 모체가 되었다. ZnSe 단결정은 흡습성이 없고, CsI(Tl) 섬광체의 광산출 보다 1.1-1.5배까지 많으며, 5 m후의 Afterglow는 월등히 우수하다[8]. 그리고 지금은 활성제로 여러 가지의 원소를 첨가한 II-VI 화합물 반도체 ZnSe 섬광체의 연구가 활발하게 진행되고 있는 실정이다.

2. II-VI 화합물 반도체 ZnSe(Te) 섬광체의 일반적인 특성

II-VI 형태의 화합물 반도체는 Piezoelectric, Photoelectric, Luminescent, Electro-optical 등 여러 가지 물리적 특성을 가지고 있다. 특히 ZnSe는 실온에서 금지대 폭이 크며 섬광체의 특성을 가지는 물질이다. 활성제로 Te를 첨가한 ZnSe(Te) 단결정은 섬광 특성이 좋은 것으로 나타났다.

2.1 단결정의 육성

II-VI 화합물 반도체의 단결정 육성은 Vertical Sublimation Method[9], Chemical Vapor Transport[10], Vertical Bridgman Method[11], Zone

Melting Method[12] 등 여러 가지가 있으나 섬광체로 사용하기 위한 벌크형태의 큰 단결정을 육성하는 것은 쉬운 과정이 아니다. 일반적으로 화합물 반도체를 큰 단결정으로 육성하는 방법으로는 Bridgman 방법이다. 활성제가 첨가된 ZnSe 단결정은 수직 Bridgman-Stockbarger 방법으로 고압의 Ar 가스속에서 육성된다. 온도는 ZnSe 용점보다 약 200K 높은 온도이고, Ar 가스의 압력은 약 10^6 Pa 정도이며 단결정의 육성속도는 시간당 5 mm이다 [13,14]. 그림1은 고압의 Ar 압력하에서 육성된 ZnSe 화합물 단결정의 사진이다. ZnSe는 오렌지색을 가지고 있으며 활성제의 종류와 양에 따라 색이 달라진다.

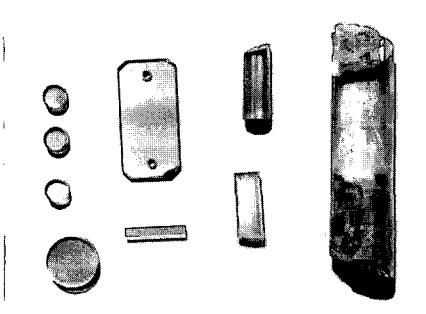


그림 1. Bridgman-Stockbarger 방법으로 육성된 II-VI 화합물 ZnSe 단결정.

2.2 ZnSe(Te) 반도체 섬광체의 특성

섬광 특성을 나타내는 II-VI 화합물 반도체인 ZnSe(Te) 단결정의 섬광체에 대한 특성을 표1에 나타내었다[15]. 표1에서 보는 바와 같이 유효원자번호는 33이다. 이것은 저에너지 X선 필터에 사용되는 원소 Cu와 동등한 것으로 낮은 에너지의 X선 검출에 유효하다. 그리고 발광파장의 굴절률이 높으나, 발광파장이 포토다이오드의 응답 파장과 매우 잘 일치하고 광량이 많으며 Afterglow가 작은 것이 특징이다. ZnSe는 반투명의 오렌지색을 띠고 있어 단결정의 두께가 두꺼우면 섬광이 섬광체내에서 흡수가 크다. 그러므로 ZnSe의 단결정의 섬광체 두께는 0.5 mm - 2 mm 정도가 정당하다. 얇은 두께의 섬광체는 낮은 에너지의 감마 방사선이나 베타 혹은 알파 입

자를 검출하는데 유리하다.

ZnSe(Te) 섬광체의 광량은 CsI(Tl) 섬광체와 비교하면 ZnSe(Te) 섬광체의 두께에 따라 달라지나, 두께를 2 mm로 하고 조사되는 감마선의 에너지를 100 keV 이하로 하였을 때의 광량은 CsI(Tl) 섬광체를 100으로 기준하면 ZnSe(Te) 섬광체는 170 정도이다. 일반적으로 ZnSe(Te) 섬광체의 광량은 CsI(Tl) 섬광체의 광량보다 약 1.5배 정도로 많다.

그림2는 ZnSe(Te) 단결정의 여기 및 발광 곡선을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 여기파장은 479 nm이고 발광파장의 중심은 630 nm이므로 Si 포토다이오드의 응답 파장과 잘 일치한다.

표 1. ZnSe(Te) 반도체 섬광체의 특성

Parameter	Value
Density ρ (g/cm ³)	5.42
Effective atomic number Z_{eff}	33
Emission maximum λ (nm)	
fast component	610
slow component	640
Refractive index for 610, 640 nm	2.58-2.61
Attenuation coefficient cm ⁻¹	0.05-0.15
Decay time $\tau(\mu)$	
fast component	1-3
slow component	30-70
Afterglow (%)	<0.05 after 3ms
Light yield photons/MeV	8×10^4
Matching coefficient between scintillator and photodiode	Up to 0.9

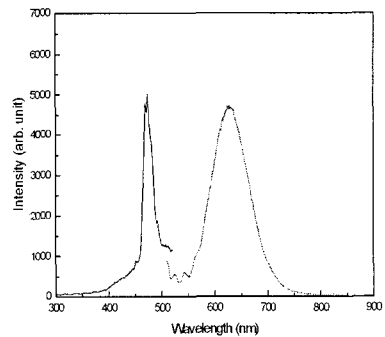


그림 2. ZnSe(Te) 섬광체의 여기 및 발광 곡선.

그림3은 ZnSe(Te) 섬광체의 ^{241}Am (60 keV) + ^{137}Cs (662 keV)에 대한 에너지 스펙트럼을 나타낸 것이다. ZnSe 섬광체의 시편 두께가 1 mm로 얇아 ^{137}Cs 의 662 keV 에너지에 대한 Photopeak의 카운터가 적음을 알 수 있으며 이 Photopeak의 분해능은 13.7%이었다.

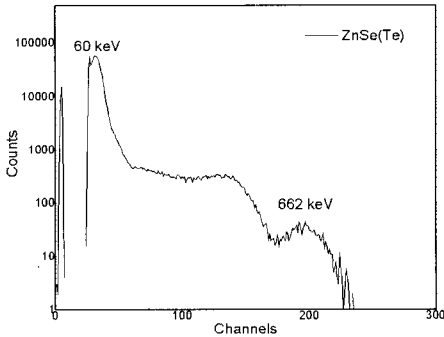


그림 3. ZnSe(Te) 섬광체로 측정된 $^{241}\text{Am}+^{137}\text{Cs}$ 에 대한 에너지 스펙트럼.

로 측정된 $^{241}\text{Am}+^{137}\text{Cs}$ 에 대한 에너지 스펙트럼을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 ZnSe(Cd)와 ZnSe(Cd,Te) 섬광체는 ^{137}Cs 의 662에 대한 Photopeak는 나타나지 않았고, ZnSe(O), ZnSe(Al,O,Te)와 ZnSe(Te,O) 섬광체는 662 keV에 대한 Photopeak가 잘 나타났다.

ZnSe의 광량은 X-ray 발생장치를 사용하여 Photodiode로 측정하였으며, CsI(Tl) 섬광체를 같은 조건으로 측정하였을 때의 광량은 9.220이었다. 표2에서 보는 바와 같이 새로운 ZnSe 단결정의 광량은 CsI(Tl) 섬광체의 광량보다 상대적으로 많았으며, 활성제로 Fe가 첨가된 ZnSe(Fe) 단결정의 광량은 CsI(Tl) 섬광체의 광량보다 2배 이상이다.

섬광체의 Afterglow는 중요한 물리적인 특성중의 하나이다. 방사선을 이용하는 의료장비나 산업용 비

3. II-VI 화합물 반도체 ZnSe 섬광체의 전망

3.1 물리적 특성

II-VI 화합물은 여러 가지의 물리적인 특성을 가지고 있으며, ZnSe를 기초로 한 단결정은 섬광체로서의 좋은 특성도 가지고 있다. 표2는 여러 가지 활성제를 첨가한 새로운 ZnSe 섬광체의 특성을 나타내었다 [16,17]. 표2에서 보는 바와 같이 발광 파장의 중심파장에 대한 투과는 60% 이상으로 나타났으며, Fe가 첨가된 ZnSe(Fe) 섬광체가 64%로 투과율이 좋았다.

그림4는 O, Cd, Al, Te, Fe 등이 활성제로 첨가된 ZnSe 섬광체의 발광 곡선을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 여러 가지 활성제가 첨가된 새로운 ZnSe 섬광체의 발광 범위는 520 nm에서 750 nm 영역이고 발광중심 파장은 590 nm - 630 nm 영역에서 발광하므로 PMT의 응답 파장과는 잘 일치하지 않으나 포토다이오드의 응답 파장에 일치하고 파장 일치 계수는 0.9이상이다.

3.2 섬광 특성

그림5는 여러 가지 활성제가 첨가된 ZnSe 섬광체

표 2. 여러 가지 활성제가 포함된 ZnSe 섬광체의 특성.

Component	ZnSe	ZnSe	ZnSe	ZnSe	ZnSe
Activator	O	Cd	Al,O,Te	Cd,Te	Fe
투과계수(%)	61	62	59	61	64
여기파장(nm)	460	484	493	474	469
발광파장(nm)	594	622	606	633	630
Afterglow (5 ms)	0.012	0.117	0.014	0.698	4.179
(20 ms)	0.007	0.039	0.007	0.03	0.228
Decay time(μs)	4, 14	15, 63, 177	4, 12	19, 83, 342	9, 91, 36
Light output (Arb. unit)	11.770	4.104	6.195	17.577	20.679

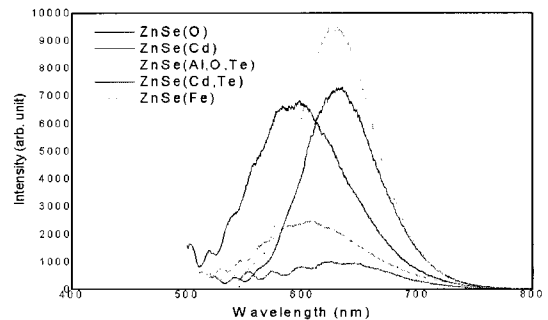


그림 4. 여러 가지 활성제가 첨가된 ZnSe 섬광체의 발광 곡선.

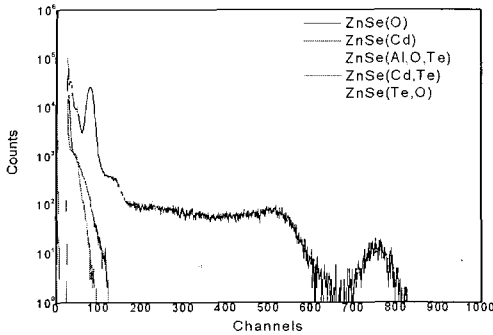


그림 5. 여러 가지 활성제가 첨가된 ZnSe 섬광체로 측정된 $^{241}\text{Am}+^{137}\text{Cs}$ 에 대한 에너지 스펙트럼.

파괴검사장비의 방사선 검출센서로 사용되는 섬광체의 우수한 특성중의 하나가 Afterglow가 적은 것이다. Afterglow의 측정방법은 ZnSe 시편에 조사 중인 X-ray를 정지시킴과 동시에 ZnSe에서 나오는 광량을 시간의 함수로 측정하였으며 Photodiode를 이용하여 측정하였다. ZnSe와 같은 조건으로 측정된 CsI(Tl) 섬광체의 Afterglow는 2.401(5 ms)과 1.073(20 ms)이었다. 활성제를 첨가한 ZnSe 단결정들의 Afterglow는 CsI(Tl) 섬광체의 Afterglow보다 좋았으며, 활성제로 O가 첨가된 ZnSe(O) 단결정의 Afterglow는 CsI(Tl) 섬광체의 Afterglow보다 월등히 우수하였다.

4. 결론

ZnSe 단결정은 흡습성이 없고 광량이 많으며 Afterglow가 적은 좋은 특성을 가지고 있다. 그리고 ZnSe 섬광체는 낮은 에너지의 감마선과 베타 입자를 검출하는데 아주 유용하게 사용될 수 있다. 그리고 ZnSe 섬광체의 방사선 Hardness는 CsI(Tl) 섬광체보다 3-4배정도 강하고 광출력은 CsI(Tl) 섬광체보다 1.1-1.5배정도 높아 낮은 에너지의 X-선 검출이나 보안 검색대의 X 선 검출기로 사용이 가능하다. 활성제로 O가 첨가된 ZnSe(O) 섬광체는 광량도 많고, 특히 Afterglow가 아주 우수하여, X 선 비파괴 검사장비, 보안 검색 장비의 검출기로 사용가능할 수 있다.

참고 문헌

- [1] E. V. D. van Loef, P. Dorenbos, C. W. E. van Eijk, "Scintillation Properties of $\text{LaCl}_3:\text{Ce}^{3+}$ Crystals: Fast, Efficient, and High-Energy Resolution Scintillators", *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, Vol. 48, No. 3, p. 341, 2001.
- [2] K.S. Shaha, J. Glodoa, M. Klugerman, L. Cirignanoa, W.W. Mosesb, S.E. Derenzob, M.J. Weber, " $\text{LaCl}_3:\text{Ce}$ scintillator for γ -ray detection", *Nucl. Instr. and Meth.*, A505, p. 76, 2003.
- [3] Carel W.E. van Eijk, "New inorganic scintillators-aspects of energy resolution", *Nucl. Instr. and Meth.*, A471, p. 244, 2001.
- [4] K. S. Shah, J. Glodo, M. Klugerman, W. W. Moses, " $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ Scintillators for Gamma-Ray Spectroscopy", *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, Vol. 50, No. 6, p. 2410, 2003.
- [5] P. Dorenbos, J. T. M. de Haas, and C. W. E. van Eijk, "Gamma Ray Spectroscopy With $\phi 19 \times 19 \text{ mm}^3 \text{ LaBr}_3 : 0:5\% \text{ Ce}_3+$ Scintillator", *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, Vol. 51, No. 3, p. 1289, 2004.
- [6] E. V. D. van Loef, P. Dorenbos, C. W. E. van Eijk, K. Krämer, H. U. Güdel, "High-energy-resolution scintillator: Ce^{3+} activated LaBr_3 ", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 79, No. 10, p. 1573, 2001.
- [7] P. Schotanus, P. Dorenbos, V. D. Ryzhikov, "Detection of CdS(Te) and ZnSe(Te) scintillation light with silicon photodiodes", *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, Vol. 39, No. 4, p. 546, 1992.
- [8] V. D. Ryzhikov, N. G. Starzhynskiy, and V. I. Silin, "A new ZnSe(Te) scintillator: Luminescence mechanism", *Nucl. Traces Radiat. Meas.*, Vol. 2, p. 53, 1993.
- [9] Hiroyuki Katoa, Haruhiko Udonob, Isao Kikuma, "Growth and characterization of Br-doped ZnSe single crystals grown by a vertical sublimation method", *J. of Crystal Growth* Vol. 229, P. 79, 2001.
- [10] Huanyong Li, Wanqi Jie, "Growth and characterizations of bulk ZnSe single crystal by chemical vapor transport", *J. of Crystal Growth*, Vol. 257, p. 110, 2003.
- [11] J.F. Wanga, A. Ominob, M. Isshiki, "Growth and conductive type control of ZnSe single crystals by vertical Bridgman method", *J. of Crystal Growth*, Vol. 229, p. 69, 2001.
- [12] Weicheng Lin, Maria C. Tamargo, Jeffrey Steiner,

Hsiang-Yi Wei, Wendy Sarney, Lourdes Salamanca-Riba, Brian J. Fitzpatrick, "Growth and characterization of hexagonal (Zn,Mg)(S,Se) bulk substrates", J. of Crystal Growth, Vol. 212, p. 83, 2000.

[13] L.V. Atroshchenko, L.P. Gal'chinetskii, S.N. Galkin, V.D. Ryzhikov, V.I. Silin, N.I. Shevtsov, "Distribution of tellurium in melt-grown ZnSe(Te) crystals", J. of Crystal Growth, Vol. 197, p. 471, 1999.

[14] L.V. Atroshchenko, L.P. Gal'chinetskii, S.N. Galkin, V.D. Ryzhikov, V.I. Silin, "Structure defects and phase transition in tellurium-doped ZnSe crystals", J. of Crystal Growth, Vol. 197, p. 475, 1999.

[15] V. Ryzhikov, L. Gal' chinetski, S. Galkin, E. Danshin, V. Kvitnitskaya, V. Silin, V. Chernikov, "Combined detectors based on ZnSe(Te), CsI(Tl) and Si-PIN-PD for separate detection fo alpha, beta and gamma radiation", IEEE Trans. Nucl. Sci., Vol. 47, No. 6, p. 1979, 1979.

[16] V.D. Ryzhikov, N.G. Starzhinskiy, L.P. Gal' chinetskii, M. Guttormsen, A.A. Kist, W. Klamra, "Behavior of new ZnSe(Te,O) semiconductor scintillators under high doses of ionizing radiation", IEEE Trans. Nucl. Sci., Vol. 48, No. 4, p. 1561, 2001.

[17] V. Ryzhikov, N. Starzhinskiy, L. Gal' chinetskii, P. Gashin, D. Kozin, E. Danshin, "New semiconductor scintillators ZnSe(Te) and integrated radiation detectors based thereon", IEEE Trans. Nucl. Sci., Vol. 48, No. 3, p. 356, 2001.

저자|약력



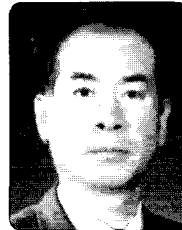
성명: 이 우교

◆ 학력

- 1987년 동의대 물리학과 이학사
- 1991년 부경대 대학원 물리학과 이학석사
- 2000년 부경대 대학원 물리학과 이학박사

◆ 경력

- 2000년 - 2004년 한국원자력 연구소 Post- Doc
- 2004년 - 현재 한양대 방사선안전신기술연구센터 연구원



성명: 도 시홍

◆ 학력

- 1969년 경북대 문리대 물리학과 이학사
- 1972년 경북대 대학원 물리학과 이학석사
- 1988년 경북대 대학원 물리학과 이학박사

◆ 경력

- 1990년 - 1991년 일본 福井大學 객원교수
- 1980년 - 현재 부경대 물리학과 교수

