

CsSrCl₃ 단결정의 섬광특성

도시홍 · 김성환*[†] · 나세진** · 김홍주*** · 강희동** · 오문영***

Scintillation properties of CsSrCl₃ single crystal

Sih-Hong Doh, Sunghwan Kim*[†], Sejin Ra**, Hongjoo Kim**,
Hee-Dong Kang**, and Moon-Young Oh***

Abstract

CsSrCl₃ crystal was grown using Czochralski method from equimolar mixture of CsCl and SrCl₂. The spectrum range of the luminescence excited by 205 nm of wavelength was about 280~550 nm, and its peak emission appeared at 343 nm. The luminescence decay curve of the CsSrCl₃ revealed two exponential components with time constants of 60 ns and 700 ns. The energy resolution for ¹³⁷Cs 662 keV γ -ray was 10.3 %. The pulse shape was linear at high energy, but some deviation existed in the low energy region.

Key Words : CsSrCl₃, scintillator, core-valence luminescence, Czochralski

1. 서 론

X-선 CT(Computed Tomography)^[1] 혹은 PET(Positron Emission Tomography)^[2] 등 방사선 영상 센서에 사용되는 섬광체는 흡수 계수가 크고, 섬광감쇠시간이 짧으며, 광 출력이 커야 한다. 특히 PET는 양전자의 쌍소멸에 의해 발생하는 두 개의 511 keV γ -선을 동시 측정법으로 측정하여 영상을 얻기 때문에 빠른 시간 특성을 가진 섬광체 방사선 센서가 요구된다. 섬광체 중 코어-가전자 발광(core-valence luminescence; CVL) 특성을 갖는 섬광체는 형광 감쇠시간이 매우 짧다. CVL은 upper core band와 가전자대 사이의 에너지차가 가전자대와 전도대 사이의 에너지 차이 보다 적은 물질에서 일어나며, Ba²⁺, Cs⁺, Rb⁺ 혹은 K⁺를 포함하는 할라이드 화합물에서 흔히 발견된다^[3-6].

M. A. Macdonald 등은 CsSrCl₃가 Cs 이온의 코어-

가전자 천이에 의한 발광을 하며, 유망한 섬광체 물질일 가능성을 언급한 바 있다^[7]. 그리고 A. S. Voloshinovskii 등은 CsSrCl₃:Ce 등 Ce를 도우핑(doping)한 여러 가지 할라이드 화합물의 여기 및 발광스펙트럼을 발표하였다^[8].

본 연구에서는 Czochralski 방법으로 CsSrCl₃ 단결정을 육성하고, 육성한 단결정의 섬광특성을 조사하기 위하여 발광 스펙트럼, 형광감쇠시간 및 여러 가지 γ -선에 너지 에 대한 에너지 분해능과 비례 곡선을 조사하였다.

2. 실험

2.1. CsSrCl₃ 단결정 육성

본 실험에서는 CsCl과 SrCl₂를 mole비 1:1로 혼합한 후 Czochralski 방법으로 CsSrCl₃ 단결정들은 육성하였다. CsCl과 SrCl₂ 분말은 흡습성이 있으므로 실험하는 동안에 공기로부터 유입된 불순물(H₂O, CO₂ 등)과 분말에 포함되어 있는 음이온 불순물 등을 제거하기 위하여 원료 분말을 온도 80 °C, 10⁻² torr의 진공속에서 6시간 건조시킨 후 용융하였다. 또한 단결정 육성시 CsSrCl₃의 증발을 막기 위하여 챔버 내 아르곤기체의 압력을 1.5 기압으로 유지하였다.

성장 계면의 온도 기울기가 크면 결정 내에 공극자, 격자 간 원자, 전위 및 void 등 여러 가지 격자결함이 많

부경대학교 물리학과(Department of Physics, Pukyong National University)

*대구보건대학 방사선과(Department of Radiology Technology, Daegu Health College)

**경북대학교 물리학과(Department of Physics, Kyungpook National University)

***동아대학교의료원 영상의학과(Department of Radiology, Donga University Hospital)

[†]Corresponding author: kimsh@mail.thc.ac.kr

(Received : July 19, 2007, Accepted : August 16, 2007)

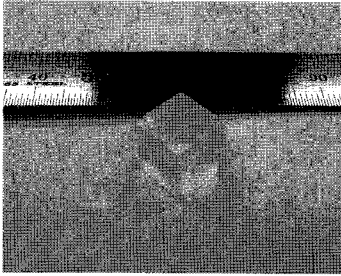


그림 1. CsSrCl₃ 단결정 시편
Fig. 1. Photograph of CsSrCl₃ single crystal specimen.

이 발생되며, 단결정의 품질을 저하시킨다. 그러므로 본 실험에서는 성장 계면의 온도변화를 최소로 하기 위하여 백금 도가니 외부에 석영관, 알루미늄 관 및 알루미늄 뚜껑으로 감싸서 결정 성장 계면 주위의 온도 기울기를 작게 하였다. 인상 속도와 결정 회전속도는 육성하는 단결정의 지름에 따라 다르지만 본 실험에서는 각각 3 mm/h 및 15 rpm으로 하였다. 단결정의 직경은 온도로 제어하였으며, 백금도가니 직경의 1/2 정도로 하였다. 또한 결정 성장 초기에 결함의 전파 방지와 결정 성장 축으로의 성장을 유도하기 위해 목을 만들었다.

2.2. 시편제작 및 측정

그림 1은 본 실험에서 육성한 CsSrCl₃ 단결정을 1×1×1 cm³로 절단한 시편의 사진이다. 육성된 CsSrCl₃ 단결정은 perovskite형 단사정계 구조로서 a=b=7.62 Å, c=11.27 Å이었다. CsSrCl₃ 단결정은 흡습성이 있으므로 석유에 Al₂O₃(grain size 0.02 μm) 분말을 섞은 후 polishing cloth(Buehler, No. 40-7218) 위에서 시편의 모든 면을 연마하였다. 입사 방사선에 의해 단결정 섬광체 내에서 발생한 빛을 광전자 증배관에 집속시키고, 광손실을 최대한 막기 위하여 γ선 에너지 스펙트럼 측정용 시편의 옆면과 뒷면은 PTFE(polytetrafluoro-ethylene) 테이프를 반사체로 사용하여 6번 감았다. 또한 CsSrCl₃ 단결정 섬광체가 광전자 증배관의 창과 직접 접촉함으로써 인해 생길 수 있는 단결정 섬광체 표면의 손상을 막고, 습기를 방지하기 위하여 시편의 밑면을 시판하고 있는 염화 비닐 수지로 1회 감았다. 이 염화 비닐 수지의 광흡수는 200~800 nm 사이에서 약 2% 정도였으며, 특정 파장에서의 흡수치는 없었다.

육성한 단결정 섬광체의 발광 스펙트럼은 분광 광도계(HITACHI, U-3210 UV-V_{is} spectrophotometer)로 측정하였다. 파고 스펙트럼과 형광 감쇠 시간은 RbCs 광전자 증배관(Electon tube Ltd., D726Uk)을 사용한 펄스 높이 분석 장치(pulse height analysis system)로 측

정하였다. 광전자 증배관에서 나온 신호는 직접 제작한 증폭기를 사용하여 증폭한 후 500 MHz FADC (flash analog-to-digital converter)를 거친 후 ROOT 프로그램을 사용하여 분석하였으며, 트리거(trigger)는 FPGA (field programmable gate array) 칩을 사용하였다. 실험에 사용한 γ선원은 ¹³⁷Cs(10 μCi), ⁵⁴Mn(1 μCi), ²²Na(1 μCi), ⁶⁰Co(1 μCi), ⁵⁷Co(1 μCi) 및 ¹⁰⁹Cd(1 μCi)이었다.

3. 결과 및 논의

3.1. 발광스펙트럼

그림 2는 205 nm(6.04 eV)로 여기 시켰을 때 CsSrCl₃ 단결정의 발광 스펙트럼이다. 발광 스펙트럼의 파장 범

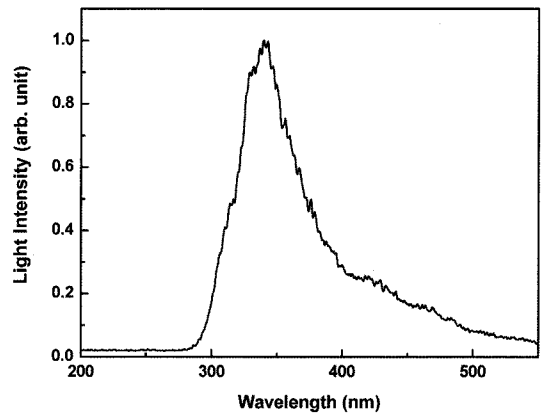


그림 2. 상온에서 측정된 CsSrCl₃ 단결정의 발광 스펙트럼
Fig. 2. Emission spectrum of CsSrCl₃ crystal at room temperature.

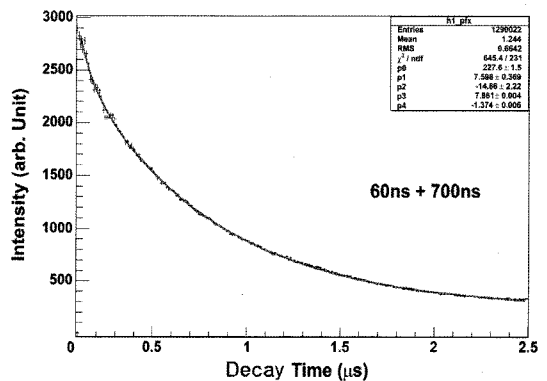


그림 3. CsSrCl₃ 단결정의 형광감쇠곡선. 점선은 측정치이고, 실선은 fitting한 값
Fig. 3. Decay time spectrum obtained from the CsSrCl₃ crystal. The dot curve shows measured data, and the solid curve shows the best fit to data.

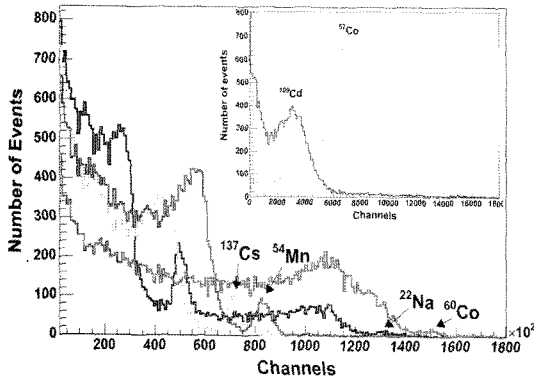


그림 4. CsSrCl₃ 섬광체의 ¹³⁷Cs, ⁵⁴Mn, ²²Na, ⁶⁰Co, ⁵⁷Co 및 ¹⁰⁹Cd γ -선에 대한 파고 스펙트럼
 Fig. 4. Pulse height spectra of CsSrCl₃ scintillator to ¹³⁷Cs, ⁵⁴Mn, ²²Na, ⁶⁰Co, ⁵⁷Co and ¹⁰⁹Cd γ -rays.

위는 약 280~550 nm이었으며, 중심 파장은 343 nm이었다. 이 발광은 Ba²⁺이온 코어-가전자 천이에 기인한다^[5].

3.2. 형광감쇠시간

그림 3은 CsSrCl₃ 단결정의 ¹³⁷Cs 662 keV γ -선에 대한 형광감쇠곡선이다. 측정된 CsSrCl₃ 섬광체의 형광 감쇠곡선은 감쇠시간이 60 ns인 빠른 형광 성분과 700 ns인 느린 형광 성분으로 구성되어 있다.

3.3. 파고 스펙트럼과 에너지 분해능

그림 4는 육성한 CsSrCl₃ 섬광 단결정과 RbCs 광전자 증배관(Electron tube Ltd., D726Uk)으로 제작한 CsSrCl₃ 섬광 검출기로 측정된 ¹³⁷Cs, ⁵⁴Mn, ⁶⁰Co, ⁵⁷Co, ¹⁰⁹Cd 및 ²²Na γ -선에 대한 파고 스펙트럼이다. 이 때 인가 전압은 -1,100 V이었고, 주 증폭기의 증폭 이득은 100이었다. 측정된 파고 스펙트럼에서 식(1)에 의해 에너지 분해능(R)을 결정할 수 있다. 여기서, H₀는 광전 피크의 중심 채널이며, FWHM(full width at half maximum)은 광전피크의 반치폭이다.

$$\text{Energy Resolution} = \frac{\text{FWHM}}{H_0} \quad (1)$$

표 1은 파고 스펙트럼(그림 4)으로 부터 구한 CsSrCl₃ 섬광 검출기의 ¹³⁷Cs, ⁵⁴Mn, 및 ²²Na γ -선에 대한 에너지 분해능이다. ¹³⁷Cs γ -선(662 keV)에 대한 에너지 분해능은 약 10.3%이었고, ⁵⁴Mn γ -선(865 keV)에 대한 에너지 분해능은 약 9.6%이었다. 그리고 ²²Na의 붕괴에서 양전자 소멸로 인하여 발생한 511 keV γ -선에 대한 에너지 분해능은 약 14.4%이었고, ²²Na의

표 1. CsSrCl₃ 섬광체의 에너지 분해능
 Table 1. Energy resolutions of CsSrCl₃ scintillator

γ -ray Energy	Max. channel	Energy Resolution (%)
²² Na 511 keV	50,305	14.4
¹³⁷ Cs 662 keV	71,688	10.3
⁵⁴ Mn 865 keV	83,030	9.6
²² Na 1,275 keV	131,921	9.3

말핵종에서 방출하는 1,275 keV γ -선에 대한 에너지 분해능은 약 7.1%이었다.

그림 5는 그림 4의 파고 스펙트럼으로부터 구한 CsSrCl₃ 섬광 검출기의 에너지 교정 곡선이다. 실험 범위에서 직선성을 보였으며 이 때 에너지 교정식은 E(keV)=87.8+8.65×10⁻³×Ch 이었다.

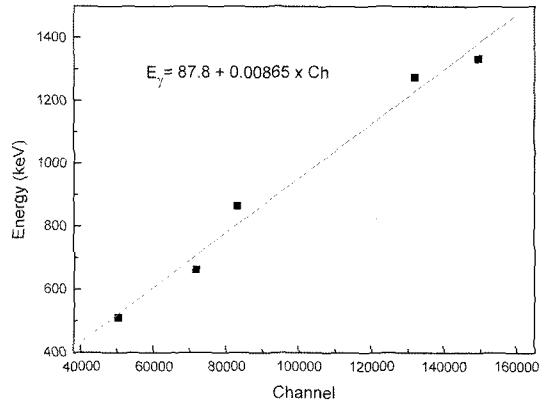


그림 5. CsSrCl₃ 섬광 검출기의 에너지교정곡선
 Fig. 5. Energy calibration curve for CsSrCl₃ scintillation detector.

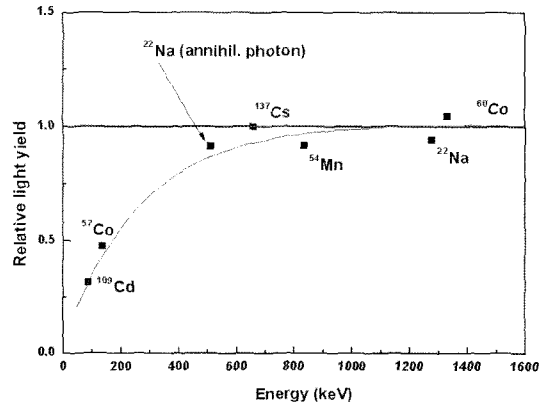


그림 6. CsSrCl₃ 단결정의 γ -선 에너지에 대한 비례곡선.
 511 keV γ -선은 ²²Na의 양전자 소멸에 의해 발생
 Fig. 6. Proportionality curve of the CsSrCl₃ crystal for various γ -ray sources. 511 keV γ -rays are due to the annihilation of positron from ²²Na.

3.4. 여러 가지 γ -선에 대한 비례곡선

그림 6은 파고 스펙트럼(그림 5)에서 광 봉우리(photo peak)의 상대적 위치로부터 구한 비례곡선(proportionality curve)이다. 비례곡선은 ^{137}Cs 662 keV γ -선의 광 출력(ph/MeV)을 기준으로 하여 다른 γ -선 에너지에서의 광 출력의 비를 나타낸 것이다. 모든 입사 γ -선 에너지에 대해 에너지 당 생성하는 광자의 수가 같다면 γ -선 에너지에 대한 비례곡선은 1이어야 한다. 그러나 그림 6에서 보는 바와 같이 약 511 keV 이하에서부터 입사 γ -선에 대한 에너지 의존성이 나타났다.

4. 결 론

Czochralski 방법으로 CsSrCl₃ 단결정을 육성하고 섬광 특성을 조사하였다. 205 nm(6.04 eV)로 여기시킨 발광 스펙트럼의 파장 범위는 약 280~550 nm이었으며, 중심 파장은 343 nm이었다. 형광감쇠곡선은 60 ns의 빠른 형광 성분과 700 ns의 느린 형광 성분으로 구성되었다. 그리고 ^{137}Cs 662 keV γ -선에 대한 에너지 분해능은 약 10.3%이었고, 에너지 교정식은 $E(\text{keV}) = 87.8 + 8.65 \times 10^{-3} \times \text{Ch}$ 이었다.

본 실험에서 육성한 CsSrCl₃ 단결정은 실온에서 형광 감쇠 시간이 비교적 짧고, 광 출력과 에너지 분해능이 좋으므로 방사선센서로 활용할 수 있을 것으로 생각된다.

감사의 글

이 논문은 2006년도 부경대학교 연구년 교수지원에 의하여 연구되었음(PS-2006-012).

참고 문헌

- [1] 김종일, 정증현, 도시홍, 황해선, 김성철, 김중환, "BGO:Eu 섬광체의 방사선 저항", *센서학회지*, 제6권, 제1호, pp. 1-8, 1997.
- [2] 김성철, 김중환, 김종일, 정증현, 도시홍, 김기동, 이대원, "불순물 첨가 BGO 섬광체 단결정의 육성과 열형광 특성", *센서학회지*, 제4권, 제3호, pp. 1-8, 1995.
- [3] P. A. Rodnyi, "Radiative core-valence band transitions in ion compounds", *J. Appl. Spectroscopy*, vol. 53, pp. 1225-1228, 1990.
- [4] A. V. Voloshinovskii, P. A. Rodnyi, A. G. Dmitriev, E. N. Melchakov, and S. N. Pidzyrailo, "Core-valence luminescence of CsMgCl₃ and CsMgF₃ crystals", *J. Appl. Spectroscopy*, vol. 59, pp. 560-562, 1994.
- [5] A. Lushchik, E. Feldach, A. Frorip, K. Ibragimov, F. Savikhin, and Ch. Lushchik, "Radiative decay of intrinsic electronic excitations in a wide-gap CsCl crystal", *J. Lumin.*, vol. 63, pp. 273-278, 1995.
- [6] A. S. Voloshinovskii, M. S. Mikhailik, V. B. Mikhailik, E. N. Mel'chakov, P. A. Rodnyi, C. W. E. van Eijk, and G. Zimmerer, "Impurity core-valence luminescence in Rb_{1-x}Cs_xCl mixed crystals", *J. Lumin.*, vol. 79, pp. 107-114, 1998.
- [7] M. A. Macdonald, E. N. Mel'chakov, I. H. Munro, P. A. Rodnyi, and A. S. Voloshinovskii, "Radiative core-valence transitions in CsMgCl₃ and CsSrCl₃", *J. Lumin.*, vol. 65, pp. 19-23, 1995.
- [8] A. S. Voloshinovskii, V. B. Mikhailik, O. T. Antonyak, M. S. Mikhailik, P. A. Rodnyi, E. N. Mel'chakov, I. Munro, C. Mythen, D. Shaw, G. Zimmerer, J. Becker, and Runne, "Peculiarities of excitation of Ce-emission in core region of chlorine perovskites", *Radiat. Meas.*, vol. 29, no. 3-4, pp. 251-255, 1998.



도시홍

- 1944년 9월 29일생
- 1969년 2월 경북대학교 문리대 물리학과 졸업(이학사)
- 1972년 2월 경북대학교 대학원 물리학과 졸업(이학석사)
- 1988년 8월 경북대학교 대학원 물리학과 졸업(이학박사)
- 1990년 9월~1991년 9월 일본 福井大學 객원교수
- 1980년 11월~현재 부경대학교 자연과학대학 물리학과 교수, 부산지방방사능측정소장



김성환

- 1967년 11월 5일생
- 1990년 2월 경북대학교 자연과학대학 물리학과 졸업(이학사)
- 1993년 2월 경북대학교 대학원 물리학과 졸업(이학석사)
- 2003년 8월 경북대학교 대학원 물리학과 졸업(이학박사)
- 1997년 4월~현재 대구보건대학 방사선과 부교수



나 세 진

- 1978년 9월 30일생
- 2005년 2월 경북대학교 자연과학대학 물리학과 졸업(이학사)
- 2007년 2월 경북대학교 대학원 물리학과 졸업(이학석사)



김 흥 주

- 1961년 7월 5일생
- 1984년 2월 고려대학교 자연과학대학 물리학과(이학사)
- 1986년 2월 고려대학교 자연과학대학 물리학과(이학석사)
- 1987년 8월 고려대학교 자연과학대학 물리학과(이학박사)
- 1987년 9월~1997년 5월 Louisiana 주립 대학교 연구원 및 연구교수
- 1997년 5월~2004년 2월 서울대학교 초빙교수 및 연세대학교 연구교수
- 2004년 3월~현재 경북대학교 자연과학 대학 물리학과 조교수



강 희 동

- 1944년 5월 27일생
- 1966년 2월 경북대학교 문리대 물리학과 졸업(이학사)
- 1973년 2월 경북대학교 대학원 물리학과 졸업(이학석사)
- 1980년 3월 프랑스 Paul Sabatier 대학 졸업(이학박사)
- 1986년 2월~1989년 3월 한국원자력연구소 책임연구원
- 1989년 3월~현재 경북대학교 자연과학 대학 물리학과 교수, 대구지방방사능측정소장, 방사선과학연구소장



오 문 영

- 1948년 7월 1일생
- 2000년 8월 부경대학교 대학원 물리학과 졸업(이학박사)
- 1979년~1989년 인제대학교 부산백병원 방사선과
- 1989년~현재 동아대학교의료원 영상의학과