

CdS/ZnS 양자점 기반 플라스틱 섬광체 제작 및 성능평가

민수정^{*,**} · 강하라^{*} · 이병재^{*} · 서범경^{*} · 정재학^{**} · 노창현^{*,†} · 홍상범^{*,†}

*한국원자력연구원
 34057 대전 유성구 대덕대로989번길 111
 **경희대학교 원자력공학과
 17104 경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732
 (2021년 3월 1일 접수, 2021년 3월 27일 수정본 접수, 2021년 5월 12일 채택)

Fabrication and Evaluation of CdS/ZnS Quantum Dot Based Plastic Scintillator

Su Jung Min^{*,**}, Ha Ra Kang^{*}, Byung Chae Lee^{*}, Bum Kyung Seo^{*}, Jae Hak Cheong^{**},
 Changhyun Roh^{*,†} and Sang Bum Hong^{*,†}

*Korea Atomic Energy Research Institute(KAERI), Daejeon, 34057, Korea
 **Department of Nuclear Engineering, Kyunghee University, Yongin, 17104, Korea
 (Received 1 March 2021; Received in revised 27 March 2021; Accepted 12 May 2021)

요 약

현재, 감마 핵종 분석은 주로 무기섬광체 또는 반도체 검출기를 활용하여 여러 분야에 사용되고 있다. 이러한 검출기는 분해능이 좋지만 크기가 제한적이며, 가공성이 낮고 경제성이 플라스틱 섬광체보다 낮다. 따라서, 나노물질인 양자점과 플라스틱섬광체의 장점을 이용하여 양자점 나노물질 기반 플라스틱 섬광체를 개발하였다. 가장 많이 활용되고 있는 Cd계열 물질인 CdS/ZnS 양자점을 플라스틱 매트릭스에 교반하여 제작하였으며, 이를 ⁶⁰Co핵종 대상 계측 실험을 하여 상용플라스틱 섬광체의 성능과 비교 분석하였다. 상용플라스틱 섬광체 대비 CdS/ZnS 양자점 기반 플라스틱 섬광체가 20~30% 높은 효율을 보였다. 이는 의료분야뿐만 아니라 원자력 해체분야에서도 방사능 분석기로 활용 가능할 것으로 판단된다.

Abstract – Currently, gamma nuclide analysis is mainly used using inorganic scintillators or semiconductor detectors. These detectors have high resolution but there are less economical, limited in size, and low process ability than plastic scintillators. Therefore, quantum dot-based plastic scintillator was developed using the advantages of the quantum dot nanomaterial and the conventional plastic scintillator. In this study, efficient plastic scintillator was fabricated by adding CdS/ZnS based on the most widely used Cd-based nanomaterial in a polystyrene matrix. In addition, the performance of the commercial plastic scintillator was compared and it was analyzed through radiological measurement experiments. The detection efficiency of fabricated plastic scintillator was higher than commercial plastic scintillator, EJ-200. It is believed that this fabricated plastic scintillator can be used as a radioactivity analyzer in the medical and nuclear facility fields.

Key words: CdS/ZnS, Quantum dot, Plastic scintillator, ⁶⁰Co, Compton edge

1. 서 론

국내는 고리1호기를 시작으로 상용원자력발전소의 영구 정지에 따른 해체 시점이 가까워지고 있다. 이 중 ⁶⁰Co은 불안정한 방사성 동위원소로 약 5.3 년의 반감기를 가지고 있고 원자력 시설에서 발생하는 대표적인 핵종이다. 또한, 해체시 발생하는 폐기물 중 콘크

리트 폐기물이 약 80% 이상을 차지하기 때문에 이에 대한 오염도 평가가 필수적으로 수행되어야 한다[1,2]. 방사능 분석을 위한 측정 기구로는 반도체 검출기인 HPGe(High Purity Germanium)가 사용된다. 하지만 HPGe는 다른 검출기에 비해 정확성이 높고 분해능이 좋지만 가격이 비싸고, 크기에 제한이 있으며, 가공성이 좋지 않다는 단점이 있다. 반면에 플라스틱 검출기는 낮은 원자번호로 구성되어 있어 핵종 분석에 어려움이 있지만, 비용이 저렴하고 감쇠시간(decay time)이 짧으며, 가공성이 뛰어나다는 장점이 있다. 따라서, 고원자번호의 양자점 나노물질을 플라스틱 매트릭스에 첨가하여 광자와의 반응성을 높인다면 기존 검출기를 대신할 수 있다.

나노물질 중에서 양자점이라고 불리우는 0차원의 반도체 결정의

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: chroh@kaeri.re.kr, sbhong@kaeri.re.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

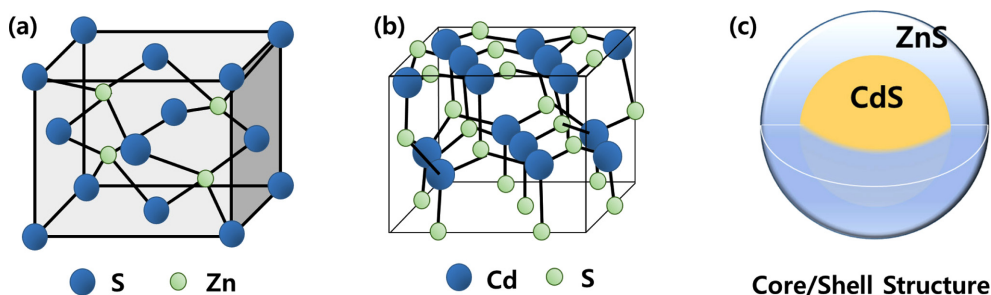


Fig. 1. Crystal structures of CdS(a) and ZnS(b), type of biphasic nanomaterials which have an inner core structure and an outer shell of the CdS/ZnS core/shell quantum dots(c).

독특한 특성 중 하나는 캐리어(carrier) 구속효과로 인한 입자 크기 감소와 밴드갭 증가이다. CdS는 II-VI 반도체 중 하나이며, 약 2.42 eV의 다이렉트 밴드갭을 가지고 있다[3]. 최근 코어/셸(core/shell) 형 복합 양자점은 광전자 응용분야에서 연구개발 되고 있으며, 특히, CdSe/ZnS, CdS/ZnS, CdSe/CdS와 같이 무기물질로 덮힌 양자점 물질은 방출효율이 향상된다는 연구가 보고된 바 있다[3-9]. 또한, Yang 등[10]은 실온에서 Mn이 도핑된 코어/셸(core/shell)형 CdS/ZnS 나노결정 합성에 성공하였고, Bhargaba 등[11]과 Bhargaba [12]은 도핑된 반도체 나노결정이 높은 발광효율을 산출할수 있다고 보고한바 있다. 일반적으로 화합물 반도체인 CdS와 ZnS는 Fig. 1과 같이 Wurtzite구조와 Zinc blende(sphalerite) 구조를 지니고 CdS/ZnS 양자점은 ZnS가 CdS를 감싸고 있는 코어/셸 구조를 지니는데 이러한 화합물 반도체는 입자크기를 컨트롤 함으로써 밴드갭 조절을 통해 물리적/광학적 성질을 변화시킬수 있다[13]. CdS/ZnS와 같은 코어/셸 구조는 안정적인 발광을 형성하고 코어의 부식을 방지할 수 있다는 장점이 있다. 이러한 높은 발광 효율을 가지는 반도체 나노입자는 LED, 플라즈마 디스플레이, 센서 및 레이저등에 응용되고 있다. 본 연구에서는 CdS/ZnS 양자점이 로딩된 플라스틱 섬광체를 제작하여, ^{60}Co 선원을 활용하여 성능평가를 수행하였고 이를 기반으로 기존 검출기 대안으로의 활용 가능성을 평가하였다.

2. 실험

2-1. 플라스틱 제조방법

본 연구에서는 고원자번호의 코어/셸 구조의 양자점 물질을 스티렌(Styrene) 기반 플라스틱 섬광체에 첨가하여 제작하였으며, 첨가된 함량은 Table 1에 제시하였다. Table 1에 제시된 함량은 이전 연구결과[14-15]를 기반으로 결정되었으며, 스티렌의 양은 지름 50 mm, 두께 30 mm 플라스틱 기준 양이며, 플라스틱의 투명성을 위해 커팅 및 폴리싱 공정을 위해 약 10 mm정도 오차를 감안한 후 정해진 양이다. 스티렌은 1차 용매로서 광원으로 작용하고 입자의 운동에너지를 여기 에너지로 변환한다. PPO (2,5-diphenyloxazole)는 1차 형광물질로서 스티렌에서 변환된 여기 에너지를 빛으로 변환하고,

2차 형광물질인 POPOP (1,4 di[2-(5phenyloxazolyl)]benzene)는 파장 이동제 (Wavelength shifter) 역할을 한다. 또한, 본 연구에서 사용된 CdS/ZnS 양자점 물질은 입사 광자와의 반응을 향상시키고 손실되는 전자를 줄여주며, POPOP와 함께 파장 이동제로 작용한다. CdS/ZnS 양자점과 같이 II-VI족 화합물은 벌크(Bulk)형태 일때는 에너지 갭이 작아 근적외선 영역에 해당되는 파장대를 가지고 있지만, 물질의 크기가 작아짐에 따라 에너지 갭이 증가하고 양자효과로 인해 가시광선 영역에 해당되는 파장대를 가진다. 본 연구에서 활용한 CdS/ZnS 양자점 물질은 Sigma-Aldrich에서 구매한 물질이며, PMT (Photomultiplier tube)의 양자효율을 고려하여 방출파장이 450 nm인 CdS/ZnS 물질을 선정하여 사용하였다.

Table 1에는 본 연구에서 활용된 물질들의 밴드갭과 방출파장을 제시하였다. 각 물질들의 흡수 및 방출을 통해 파장이 이동하는 것을 확인할 수 있다. 플라스틱 섬광체는 Table 1에 제시된 4 가지 물질을 이용하여 Fig. 2와 같은 공정으로 제작하였다. 60 °C에서 2~3 시간 정도 교반기를 활용하여 혼합하였으며, 교반 공정 후 연구 목적에 맞는 플라스틱 두께 사이즈에 따라 제조용 바이알에 넣고 열 중합(thermal polymerization)방법으로 제작하였다. 최대 120 °C 온도에서 열 중합되었으며, 열 중합 후 플라스틱의 투명도를 위해 표면의 이물질 제거와 단면 커팅 및 연마공정을 수행하였다. 플라스틱의 중합반응은 수시간 내에 일어나지만 일부 반응하지 않은 스티렌의 색변화로 플라스틱의 투명도를 저하시키기 때문에 반응하지 않고 잔류하는 스티렌의 양을 최대한 줄이기 위해 오랜 시간 가열하였다. 또한, 중합반응시 온도의 급격한 변화로 인해 플라스틱 내부에 미세한 응력이 발생하여 결함을 발생시킬 수 있기 때문에 천천히 가열/냉각할 필요가 있다.

Fig. 2. Fabrication process of plastic scintillator.

2-2. 플라스틱 성능평가 방법

Fig. 2와 같이, 제작된 플라스틱 섬광체는 계측 성능을 분석하기 위해 테프론과 절연 테이프로 감싼 후 PMT와 MCA (Multi-Channel Analyzer)에 연결하여 계측실험을 수행하였다. 본 실험에서는

Table 1. Quantity and characteristics of materials used in plastic manufacturing

	Material	Quantity	Bandgap (eV)	Emission wavelength (nm)
1	Styrene	> 99 wt%	-	300~350 [17]
2	PPO	0.4 wt%	-	340~380 [15]
3	POPOP	0.01 wt%	-	400~450 [15]
4	CdS/ZnS	0.2 wt%	3.3 [16]	424~470 [18]

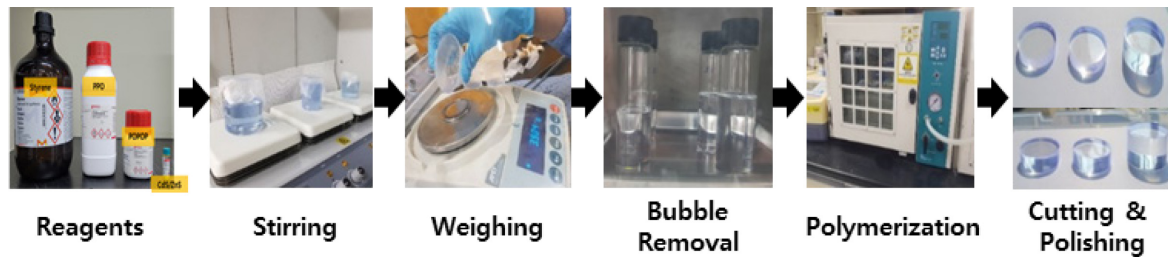


Fig. 2. Fabrication process of plastic scintillator.

236.95 kBq의 ^{60}Co 점선원을 활용하여 섬광체와의 거리를 20, 50, 100 mm로 설정한 후 데이터를 수집하였다. 또한, 플라스틱 섬광체는 검출 특성에 따라 연속 스펙트럼의 특성을 보이므로 컴프턴 에너지 영역을 기준으로 분석하였다. ^{60}Co 의 컴프턴 엣지 에너지는 1040.79 keV로 아래의 식을 통해 산출된다.

$$E_{\text{Compton edge}} = \frac{2E_r^2}{2E_r + m_e}$$

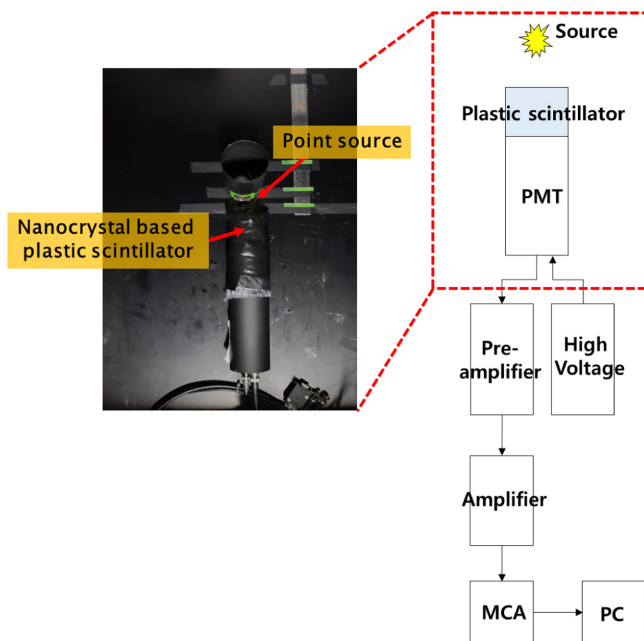


Fig. 3. Configuration of plastic measurement system.

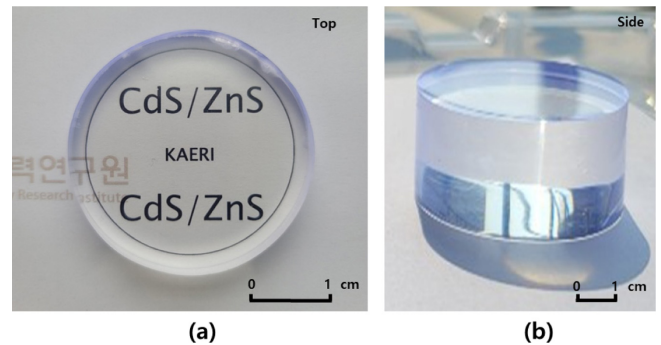


Fig. 4. Fabricated CdS/ZnS based plastic scintillator (a) Top (b) Side.

플라스틱 검출 시스템은 PMT (ET-9266KB, ET-Enterprise Ltd), Preamplifier (Amcrs 544, Amcrs), Amplifier (DT5781, CAEN) 및 MCA (DT5781, CAEN)로 구성하였으며, 플라스틱 교체 과정에서 발생된 PMT의 잔광은 암실에서 12 시간 이상 보관하여 제거한 후 계속실험을 수행하였다. Fig. 3은 ^{60}Co 점선원을 활용한 플라스틱 계측 시스템 구성을 보여준다.

3. 결과 및 고찰

열 중합방법으로 양자점 물질 기반 플라스틱 섬광체를 제작한 결과 Fig. 4와 같은 투명도를 가지는 플라스틱을 제작하였다. 플라스틱은 PMT 사이즈에 맞도록 지름 50 mm로 제작하였으며, 두께는 입사 광자가 70~80% 흡수될수 있는 두께인 30 mm로 선정하여 제작하였다.

또한, 본 연구결과에 대한 검증을 수행하기 위해 MCNP (Monte Carlo N-Particle Code) 전산모사를 수행하였다. Fig. 5의 실험조건과 똑같은 기하학적 구조(Geometry)를 구성하였으며, 검출부에서

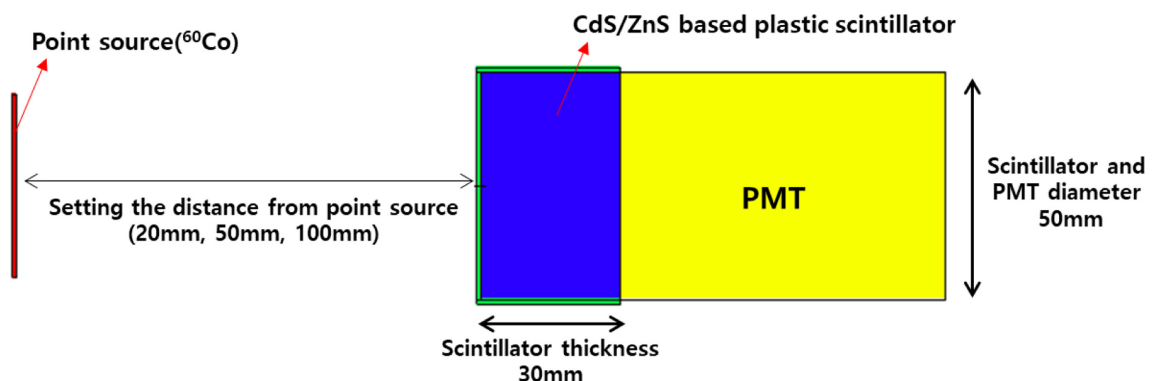


Fig. 5. MCNP simulation geometry using ^{60}Co point source.

Table 2. Compared measurement results and detection efficiencies of the plastic scintillators

	20 mm		50 mm		100 mm	
	Total counts (cps)	Relative efficiency (%)	Total counts (cps)	Relative efficiency (%)	Total counts (cps)	Relative efficiency (%)
EJ-200 Plastic	4,666,003 ± 615,804	100	1,814,794 ± 195,113	100	603,211 ± 443	100
CdS/ZnS Plastic	4,932,385 ± 621,849	105	2,382,725 ± 180,207	123.8	875,749 ± 467	131

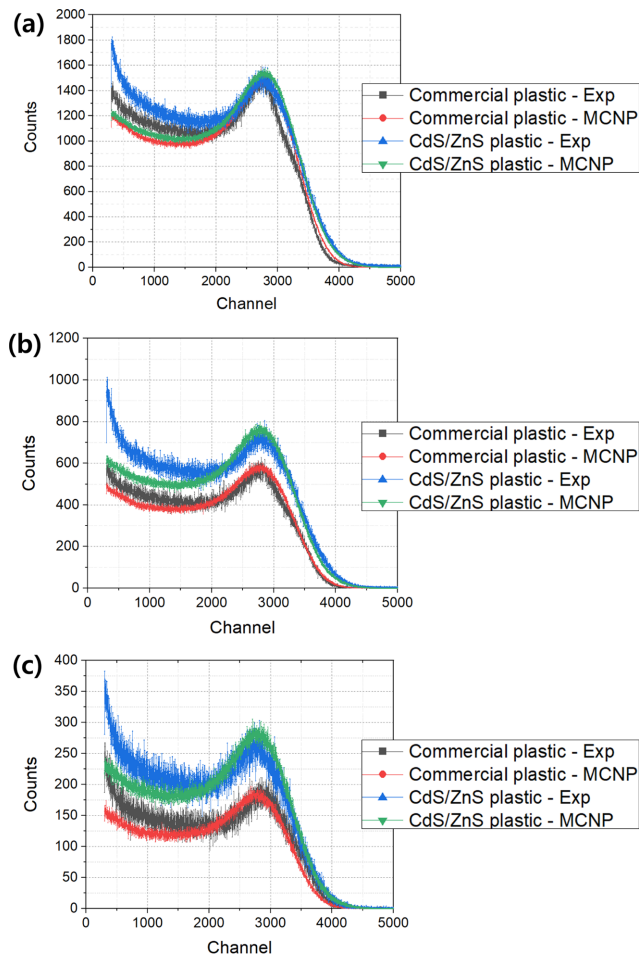


Fig. 6. Experimental spectrum and MCNP simulation spectrum by distance between point source and scintillator surface. (a) 20 mm (b) 50 mm (c) 100 mm

감마선에 의해 발생하는 에너지 스펙트럼을 수집하였다. 계산결과와 통계적 불확도는 컴프턴 엡지 영역에서 5% 미만인 되도록 하기 위해 선원으로부터 10^9 개 광자를 발생시켜 전산모사를 수행하였다. Fig. 6의 (a), (b), (c)는 방사선원과의 거리 별 계측실험과 MCNP 전산모사 결과를 나타낸다. 측정 거리가 증가할수록 총 카운트수는 지수함수적으로 감소되는 것으로 평가되었다. 컴프턴 엡지보다 낮은 에너지에서의 신호는 입사된 광자의 산란각에 따라 축적된 에너지를 의미하며, 산란각이 180° 일때 나타나는 가장 큰 신호가 컴프턴 엡지로서 나타나는데 Fig. 6에서 컴프턴 엡지 피크가 나타나는 에너지 영역은 계측 실험 결과와 MCNP 전산모사 결과 모두 동일한 1040.79 keV (2780 채널)에서 나타났다. 또한, MCNP 전산모사와 비교한 결과 평균 상대오차 5 % 이내로 높은 신뢰도를 보이는 것을 확인하였다. 하지만 컴프턴 엡지보다 작은 에너지 영역에서는 자연방사성핵종 및 우주선, 산란 감마선등에 의한 백그라운드 증가

로 측정의 불확도가 높게 분석되었다.

Table 2는 Fig. 6의 결과를 기반으로 상용섬광체 대비 CdS/ZnS 가 로딩된 플라스틱 섬광체의 상대효율을 산출한 결과이다. 측정거리가 증가할수록 상대효율이 증가하였으며, 이는 방사선원과 검출기의 거리가 가까울수록 불감시간(dead time)이 증가하기 때문이다. 불감시간은 검출효율과 밀접한 관계를 가지는 요소로서 검출기가 입사된 입자의 신호를 처리하는데 요구되는 시간이며, 불감시간 동안에 입사하는 입자의 정보는 손실된다. 따라서 불감시간을 줄이기 위해 검출기에 대한 입사율이 충분히 낮아야 함을 의미한다.

4. 결 론

양자점과 같은 나노물질은 양자구속효과(Quantum confinement effect)로 밴드갭 조절이 가능하고 에너지 레벨이 양자화되어 전자 및 정공의 거동이 벌크물질에서와는 다른 특성을 보인다. 이러한 양자점 물질이 가지는 독특한 광물리학적 특성 때문에 여러 분야에서 연구가 다양하게 수행되고 있다. 본 연구에서는 해체폐기물을 대상으로 방사선학적 특성 평가를 위해 기존 검출기를 대신할 수 있는 고효율 플라스틱 섬광체 개발연구를 수행하였으며, 가능성을 입증하였다. CdS/ZnS 코어/셸 구조의 양자점 물질을 활용하여 플라스틱 섬광체를 제작한 후 상용플라스틱 대비 상대효율을 분석한 결과, 20~30% 향상된 CdS/ZnS 양자점 기반 플라스틱 섬광체는 본 연구결과를 기반으로 해체 폐기물뿐만 아니라 의료분야에서도 활용 가능할 것으로 기대된다.

감 사

이 연구는 정부(과학기술정보통신부)의 원자력연구개발사업(No. 2017M2A8A5015143) 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행한 연구입니다.

Reference

- Hong, S. B., Seo, B. K., Joe, D. G., Jeong, K. H. and Moon, J. K., "A Study on the Inventory Estimation for the Activated Bioshield Concrete of KRR-2," *Journal of Radiation Protection*, **37**(4), 202(2012).
- Choi, W. G., "A State of the Art on the Technology for Reduction and Reuse of the Decommissioning Concrete Wastes," *Korea Atomic Energy Research Institute Report*, KAERI/AR-800, 2008.
- Murugadoss, G., Rajesh Kumar, M., "Optical and Structural Characterization of CdS/ZnS CdS:Cu²⁺/ZnS Core-shell Nanoparticles," *Luminescence*, **29**(6), 663-668(2014).
- Youn, H. C., Baral, S. and Fendler, J. H., "Dihexadecyl Phos-

- phate, Vesiclestabilized and in situ Generated Mixed Cadmium Sulfide and Zinc Sulfide Semiconductor Particles: Preparation and Utilization for Photosensitized Charge Separation and Hydrogen Generation," *Journal of Physical Chemistry*, **92**, 6320-6327(1988).
5. Kortan, A. R., Hull, R., Opila, R. L., Bawendi, M. G., Steigerwald M. L., Carroll, P. J. and Louis E. Brus, "Nucleation and Growth of CdSe on ZnS Quantum Crystallite Seeds, and Vice Versa, in Inverse Micelle Media," *Journal of the American Chemical Society*, **112**, 1327-1332(1990).
 6. Danek, M., Jensen, K. F., Murray, C. B. and Bawendi, M. G., "Synthesis of Luminescent Thin-film CdSe/ZnSe Quantum Dot Composites Using CdSe Quantum Dots Passivated with An Overlayer of ZnSe," *Chem Materials*, **8**(1), 173-180(1996).
 7. Littau, K. A., Szajowski, P. J., Muller, A. J., Kortan, A. R. and Brus, L. E., "A Luminescent Silicon Nanocrystal Colloid via a High-temperature Aerosol Reaction," *Journal of Physical Chemistry*, **97**(6), 1224-1230(1993),
 8. Wilson, W. L., Szajowski, P. F. and Brus, L. E., "Quantum Confinement in Size-selected, Surface-oxidized Silicon Nanocrystals," *Science*, **262**(5137), 1242-1244(1993).
 9. Hines, M. A. and Guyot-Sionnest, P., "Synthesis and Characterization of Strongly Luminescing ZnS-capped CdSe Nanocrystals," *Journal of Physical Chemistry*, **100**(2), 468-471(1996).
 10. Yang, Y., Chen, O., Angerhofer, A. and Cao, Y. C., "Radial-position-controlled Doping in CdS/ZnS Core/shell Nanocrystals," *Journal of the American Chemical Society*, **128**(38), 12428-12429(2006).
 11. Bhargava, R. N., Gallagher, D., Hong, X. and Nurmikko, A., "Optical Properties of Manganese-doped Nanocrystals of ZnS," *Physical Review Letters*, **72**(17), 416-419(1994).
 12. Bhargava, R. N., "Doped Nanocrystalline Materials - Physics and Applications," *Journal of Luminescence*, **70**, 85-94(1996).
 13. Chang, K. S., "Structural and Optical Characteristics of ZnS/CdS Powders and Thin Films," *Journal of the Korea Institute of Military Science and Technology*, **13**(4), 659-664(2010).
 14. Nam, J. S., Kim, Y. U., Hong, S. B. and Seo, B. K., "Performance Evaluation of a Plastic Scintillator for Making a In-situ Beta Detector," *New Physics : Sae Mulli*, **67**(9), 1080-1085(2017).
 15. Park, J. M., Kim, H. H., Hwang, Y. S., Kim, D. H. and Park, H. W., "Scintillation Properties of Quantum-dot Doped Styrene Based Plastic Scintillators," *Journal of Luminescence*, **146**, 157-161(2014).
 16. Metwally Madkour, Tasneem Salih, Fakhreia Al-Sagheer, Ali Bumajdad, "Nano-heterostructured Photo-stable CdZn1-xS Heterojunction as a Non-photocorrosive Visible Light Active Photocatalyst," *Optical Materials Express*, **6**(9), 2857-2870(2016).
 17. M. Sean Healy, James E. Hanson, "Fluorescence Excitation Spectroscopy of Polystyrene Near the Critical Concentration c^* ," *Journal of Applied Polymer Science*, **104**(1), 360-364(2007).
 18. Xinmei, L., Yang, J., Xinzhen, L., Yugang, Z., Shanying, L., Junwei, L., Tingting, H., Binbin, W. and Honghai, Z., "Highly Luminescent Blue Emitting CdS/ZnS Core/shell Quantum Dots via a Single-molecular Precursor for Shell Growth," **130**(3), 909-914(2011).