

ZnO:Ga 基闪烁材料的制备及其在辐射探测上的应用研究现状

温欣, 张清民

(西安交通大学能源与动力工程学院, 西安 710049)

摘要: 本文首先介绍了 ZnO 晶体的基本性质、缺陷和发光机理等, 然后总结和比较了 ZnO 体单晶和 ZnO:Ga 基闪烁薄膜的制备方法, 接着介绍了 ZnO:Ga 基闪烁材料在辐射探测上的应用研究现状, 最后总结了目前在限制 ZnO:Ga 基闪烁材料广泛应用中亟需解决的一些问题。

关键词: 核探测技术与核电子学; ZnO:Ga 基闪烁材料; 综述; ZnO 单晶制备; ZnO:Ga 薄膜制备; 超快闪烁探测器
中图分类号: TL812 文献标识码: A 文章编号: 1674-2850(2019)02-0184-13

Production of ZnO:Ga-based scintillation materials and the application research status in radiation detection

WEN Xin, ZHANG Qingmin

(School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: In this paper, the basic properties, defects and luminescence mechanism of ZnO crystals are firstly introduced. Then the production methods of bulk ZnO single crystals and ZnO:Ga-based scintillation thin films are summarized and compared. Thereafter, the application research status of ZnO:Ga-based scintillation materials in radiation detection are presented. Finally, it's concluded that some problems which limit the wide application of ZnO:Ga-based scintillation materials need to be solved.

Key words: nuclear detection technology and nuclear electronics; ZnO:Ga-based scintillation materials; review; production of ZnO single crystals; preparation of ZnO:Ga thin films; ultra-fast scintillation detectors

0 引言

自 19 世纪末起, 对闪烁材料和闪烁性能的研究已经进行了一个多世纪。1903 年克鲁克斯用肉眼观察到了高能 α 粒子在 ZnS 晶体屏中被吸收的闪烁现象, 至此开启了研究闪烁材料的热潮^[1]。目前, 闪烁材料在核物理、高能物理、核医学、地球物理探矿和石油勘探等方面均具有广泛的应用^[2-3]。尽管不同应用领域对闪烁材料各方面的性能要求各不相同, 但都一致要求闪烁材料应该具备最基本的高光输出性能、快速的响应速度以及优良的物理化学性能^[4-5]。20 世纪 70 年代, LEHMANN^[6]和 LUCKEY^[7]都在 ZnO:Ga 中观测到极快的发光, 认为它在已发现的闪烁材料中衰减时间最快。ZnO:Ga 基材料在闪烁性能上优异的特性引起了人们的大量关注^[8-9]。ZnO:Ga 晶体的光产额虽然低于一些传统的无机闪烁材料(如 NaI(Tl)), 但其衰减时间为 0.4 ns, 分辨时间可达 44 ps, 光产额也可达到 15 000 光子/MeV, 再加上 ZnO:Ga 密度高且不易潮解, 是作为超快响应闪烁探测器闪烁晶体的最佳选择之一^[10]。除此之外, ZnO:Ga 的熔点可达 1 975℃, 且具有比 GaN、GaAs 等材料更强的抗辐照性能^[11], 可在高温高压和强辐射环境下使用^[12], 所以它将在

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金 (xjj2017109)

作者简介: 温欣 (1995—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向: 核辐射探测

通信联系人: 张清民, 教授, 主要研究方向: 核技术及应用. E-mail: zhangqingmin@mail.xjtu.edu.cn

核辐射探测方面具有非常广阔的应用前景。

1 ZnO:Ga 基闪烁材料概述

目前,对于 ZnO:Ga 基闪烁材料的闪烁机理仍然存在很大的争议,无法形成一致的认识,因此理解 ZnO 基闪烁材料的闪烁机理和如何提高其闪烁光输出性能对研究 ZnO 基闪烁材料有着重要意义。在本节内容中将介绍 ZnO 基闪烁材料的性质、缺陷、掺杂和发光机理等,以便能更好地理解 ZnO:Ga 基闪烁材料的闪烁机理等问题。

1.1 ZnO 的基本性质

ZnO 是一种新型的直接带隙宽禁带 II-VI 族化合物半导体材料。室温下的禁带宽度为 3.37 eV,其波长位于近紫外区域,对可见光透明。ZnO 的激子结合能高达 60 MeV,其激子复合在室温下也能稳定存在,并且能实现在室温或更高温度下高效的激子受激发射,该受激发射的阈值较低^[13]。ZnO 因晶胞体积小和禁带宽度大而具有很高的离位阈能,所以具有很强的耐辐照能力^[14]。再加上 ZnO 的近紫外激子发射的荧光衰减寿命仅为几百皮秒,因此 ZnO 材料适合于对 X 射线、 γ 射线和 α 粒子等高能射线和粒子进行探测^[1]。除此之外,ZnO 还具有无毒、无污染、热稳定性高、原料丰富和价格低廉等特性,是一种绿色环保型的新型材料^[13]。

然而,ZnO 材料存在着很难消除的本征缺陷和严重的自吸收现象,材料制备过程中的工艺条件也可能会产生点缺陷,这些因素影响着 ZnO 材料的电学性质和发光性质^[15]。而在 ZnO 材料中进行适当的掺杂可能会使 ZnO 材料中存在的本征缺陷得到一定量的补偿,从而在一定程度上提升其结晶质量和光电性能^[16]。

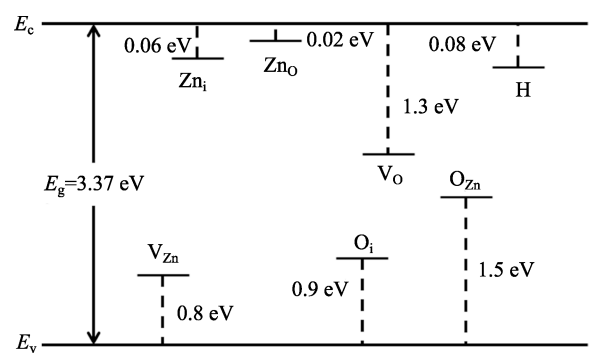
1.2 ZnO 的缺陷与掺杂

目前,人们对 ZnO 基闪烁材料中缺陷的研究主要涉及如何减少 ZnO 基闪烁材料中的大量缺陷、如何增强辐射中心相对于无辐射复合中心的竞争能力以及如何减少 ZnO 基闪烁材料中存在的自吸收现象等,从而提高 ZnO 基闪烁材料的光产额^[1, 17]。

如图 1^[15]所示,本征 ZnO 中的点缺陷主要有锌间隙 Zn_i 、氧间隙 O_i 、锌空位 V_{Zn} 、氧空位 V_O 、锌反位 Zn_O 和氧反位 O_{Zn} 等,其中 Zn_i 、 V_O 和 Zn_O 为施主型缺陷, O_i 、 V_{Zn} 和 O_{Zn} 为受主型缺陷,而 Zn_i 和 V_O 被认为是引起本征 ZnO 的 n 型导电的主要原因。除了这些本征点缺陷以外,还有在 ZnO 生长过程中引入的杂质 C 和 H,H 在 ZnO 中以 H^+ 施主形态存在,并且能级很浅(约 30 MeV),因此也有人认为 H 对本征 ZnO 的 n 型导电有很大的贡献^[13]。

为实现 ZnO 在光电器件中的实际应用,在提高 ZnO 薄膜晶体质量的基础上,必须实现对其电导特性和能带工程的控制和调节,这就涉及到了 ZnO 的 n 型掺杂、p 型掺杂和能带调节掺杂^[13]。这里主要介绍的是 ZnO:Ga

基闪烁材料所属的 n 型掺杂,即掺入施主元素。因为本征 ZnO 是一种极性半导体,天然呈 n 型,通过施主元素掺杂(最常用的是 Al、Ga、In 等),可以使 ZnO 的性能得到提升^[18]。例如,n 型 ZnO 掺 In 后其



注: E_c 为导带底端的能量值; E_v 为价带顶端的能量值; E_g 为两者能量之差,称为能带隙

图 1 本征 ZnO 点阵缺陷的能级^[15]

Fig. 1 Energy levels of lattice defects in intrinsic ZnO^[15]

自由载流子浓度得到提高,导电性能得到改善^[13],且研究发现 ZnO-In₂O₃ 可形成无限固溶的体系,随着组分含量的不同,晶体具有不同的结构和性能^[19]。在 ZnO 的 n 型掺杂中,研究最深入、最广泛的是 ZnO:Al 薄膜,它具有很低的电阻率 ($10^{-5} \sim 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$),电子浓度可达到 10^{21} cm^{-3} ,可见光区的透射率一般可高于 90%,是一种很好的透明导电薄膜^[20]。但因为 Al 是一种活性很强的元素,在生长薄膜时,会很容易出现 Al₂O₃ 相^[13]。而 Ga 的活性相对 Al 而言较弱,不易生成 Ga₂O₃ 相,可以获得更高的载流子浓度,且 Ga 与 Zn 的原子半径相近,Ga—O 与 Zn—O 键长相近,Ga 掺杂可以降低因高浓度掺杂引起的晶格畸变,从而改善成膜的晶体质量^[21]。

1.3 ZnO 基闪烁材料的发光机理

ZnO 的发光光谱一般由 3 个发光带组成,分别是紫外光、绿光和黄光。其中,主要的发光带是在 380 nm (3.30 eV) 附近靠近带边且窄的紫外发光带,属于 ZnO 的快成分发光;以及在 490~550 nm (2.25~2.52 eV) 处相对较宽的可见光区发光带^[22],在 520 nm (2.38 eV) 附近处出现的是绿光波段的展宽峰,其向两边延伸至黄光和蓝光波段^[23],属于 ZnO 的慢成分发光,如图 2 所示。

紫外发光普遍被认为是带-带直接辐射复合发光或是自由激子的辐射复合,这种发射的寿命很短,在几到几百皮秒的范围内^[24],并且紫光带的发光强度随激子浓度的增加呈现出超线性增加^[25]。

可见光区的绿光发光可由以下几种情况产生:单个电离的氧空位 V_O 与价带空穴之间的复合跃迁;氧空位 V_O 到锌空位 V_{Zn} 之间的复合跃迁;锌间隙 Zn_i 为绿光发光中心源;ZnO 导带底到氧反位 O_{Zn} 能级之间的跃迁;某些非故意掺杂所引入的深能级缺陷等^[26],以上几种理论均能够解释绿光发光的原因,但至今对于可见光区的发光机理仍没有达成共识。

除以上所述的两种发光带外,ZnO 发光光谱中还有一段黄光带,其产生的原因,有人认为是导带电子与深能级上的空穴辐射复合所致,也有人认为是两个价态的 Zn 空位缺陷和一个离子化态的 Zn 间隙施主所形成的自激活中心所导致^[27]。

1.4 小结

ZnO 基闪烁材料具有较高的光产额、极快的响应速度和优良的物化性能,是目前作为超快响应闪烁探测器闪烁晶体的最佳选择之一^[10]。但 ZnO 基闪烁材料存在着较多的本征缺陷和严重的自吸收效应,影响 ZnO 基闪烁材料的电学性能和发光性能^[15]。目前,人们正致力于研究如何增强辐射中心相对于无辐射复合中心的竞争能力,减少 ZnO 基闪烁材料中存在的自吸收现象,从而提高 ZnO 基闪烁材料的光产额^[8]。另外,对于 ZnO 基闪烁材料的闪烁发光中心和能量转移机制等问题还存在较大争议,所以理解 ZnO 基闪烁材料的闪烁机理和如何提高材料的光输出也是目前国内外的研究热点^[14]。

2 ZnO:Ga 基闪烁材料的制备技术

ZnO 在自然界中是以矿物质的形态存在的,人们在研究和应用 ZnO 的过程中,先后制备出了多种不同形态的 ZnO 材料,例如:体单晶、薄膜、粉体、纳米结构和陶瓷体等^[13]。本节主要介绍研究应用最为

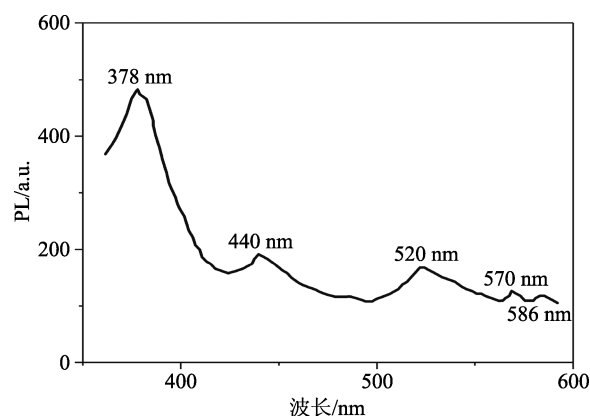


图2 ZnO 薄膜室温下的光致发光光谱^[22-23]

Fig. 2 Photoluminescence (PL) spectra of ZnO thin films at room temperature^[22-23]

广泛的 ZnO 体单晶和 ZnO 薄膜这两种形态的制备方法。

2.1 ZnO 体单晶

由于 ZnO 具有强烈的极性析晶特性,并且在高温条件下(1 300℃以上)会发生严重的升华现象,使得 ZnO 晶体生长极为困难^[28]。早在 20 世纪 60 年代,人们就开始关注 ZnO 体单晶的生长^[29-30],但是在尝试了多种生长工艺后,所制得的晶体尺寸都很小,一般在毫米量级,不能进行观察研究和投入使用^[31]。所以生长出大尺寸的优质 ZnO 体单晶无论是对理论研究还是实际应用都有着指导性的重要意义,并且制备出的 ZnO 体单晶还可作为制备 ZnO 基光电器件的衬底材料^[13]。生长技术较为成熟、使用较多的几种制备方法有水热法、气相法和助熔剂法,下面将一一进行介绍。

1) 水热法

水热法是目前生长 ZnO 晶体较为成熟的一种方法。该方法主要是利用高温高压的水溶液来使那些在大气中难溶于水或是不溶于水的物质能够溶解或是发生反应生成溶解产物,以达到一定的过饱和度从而生长出晶体,该方法又被称作高温溶液法^[28]。早在 1960 年,LAUDISE 等^[30]就使用水热法生长出 ZnO 单晶,但晶体尺寸较小。直到 2004 年,OHSHIMA 等^[31]用 KOH 和 LiOH 的混合水溶液通过水热法制成了 50 mm×50 mm×15 mm 的优质大尺寸 ZnO 单晶,这才使得 ZnO 晶体的生长技术得到了很大突破。

近年来,在高质量、大尺寸 ZnO 晶体生长方面的突破性进展为获得超快、高光输出的 ZnO 基闪烁晶体提供了新的可能性和生长途径^[32]。2010 年,YANGIDA 等^[33]发现水热法制备出的大尺寸 ZnO 晶体可用于 α 射线成像,其衰减时间为亚纳秒级。2014 年,ARITA 等^[34]用水热法生长出的 ZnO 体单晶来制作的原位极紫外成像装置的空间分辨率达亚微米级。

2) 气相法

气相法主要是利用蒸气压较大的材料,在适当的条件下使蒸气凝结成为晶体的一种方法,该方法比较适合生长板状晶体^[13]。1967 年,PARK 等^[35]在 Ar 作为保护气氛下,分别对晶体 ZnS、ZnSe、ZnTe 进行加热,使它们升华气化,然后通入 O₂ 与之相互反应生成片状或柱状的 ZnO 晶体。后来,NTEP 等^[36]以 Cl₂ 为运输载体,以密封的石墨管为设备,采用气相法生长出尺寸为 1 cm×1 cm×1 cm 的 ZnO 晶体。

3) 助熔剂法

助熔剂法是一种常用于生长 ZnO 体单晶的方法,它主要是利用熔点较低的助熔剂使晶体能够在较低的温度下形成饱和熔体,然后通过缓慢放置冷却或是在一定的温度下蒸发熔剂,熔体达到过饱和状态,才能使晶体从熔体中析出,从而结出晶体^[13]。最早使用这种方法来制备 ZnO 体单晶的是 NIELSEN 等^[29],他们以 PbF₂ 为助熔剂,生长出尺寸为 25 mm×1 mm 的透明但略带浅黄色的平板状 ZnO 晶体。后来,国内外的学者们采用不同的助熔剂,不断改进晶体的生长工艺,生长出更大尺寸的 ZnO 晶体^[37]。

以上三种方法均是制备 ZnO 体单晶的常用方法,但每种制备方法都有各自的优点和缺点,其优缺点如表 1 所示。在实际应用时,要根据实际条件、情况和需求选择合适的方法来制备 ZnO 体单晶。

表 1 水热法、气相法和助熔剂法制备 ZnO 体单晶的优缺点

Tab. 1 Advantages and disadvantages of preparing bulk ZnO single crystals by hydrothermal, vapor phase and flux methods

制备方法	优点	缺点
水热法	合理控制反应条件可生长出大尺寸的 ZnO 晶体 ^[31, 38]	极易引入金属杂质,生长周期长、效率低,难以实现大量化生产,危险性较高,在生长时必须合理控制制备工艺 ^[39]
气相法	可在一定程度上避免金属杂质对原料的污染,可提高晶体的纯度和质量 ^[40]	难以控制生长过程
助熔剂法	选择合适的助熔剂并控制好生长条件可能会生长出大尺寸的 ZnO 体单晶	极易引入助熔剂杂质,产生应力,杂质的含量和化学计量比难以控制,ZnO 在熔体中易于挥发 ^[13]

尽管 ZnO 体单晶的生长技术已经取得了很大的进步,但制备出的晶体尺寸普遍都比较小。水热法虽能生长出尺寸较大的高质量单晶,但该方法的生长存在着一定的随机性,成功率不高,很难投入到商业化生产中去,所以想要得到大尺寸、高质量的 ZnO 体单晶,在生长技术上还需要有更进一步的突破^[28]。

2.2 ZnO:Ga (GZO) 薄膜

在 ZnO 的研究和应用中,薄膜是其主要的形态结构。在 1.2 节中已经提到,由于 Ga 的物理化学性质不活泼,且其原子半径与 Zn 原子半径相近,所以 GZO 薄膜有很多优点:1) 可进行高浓度掺杂,晶格畸变较小;2) 可在室温下制备光电性能优良的薄膜;3) 化学稳定性和热稳定性较高;4) 可通过一定的热处理提高 GZO 薄膜的光电性能^[41]。在本节中主要介绍几种制备 GZO 薄膜的方法,分别是金属有机化学气相沉积法 (chemical vapor deposition, CVD)、脉冲激光沉积法 (pulsed laser deposition, PLD)、溶胶-凝胶法 (sol-gel) 和磁控溅射法 (magnetron sputtering, MS)。

1) 金属有机化学气相沉积法

化学气相沉积法是在衬底表面上由构成薄膜化学元素的一种或多种气体化合物,通过加热、紫外光、等离子体或激光等能源,借助气相作用或发生化学反应后在衬底上沉积出薄膜的一种方法。通常将反应物中包含金属有机源的化学气相沉积法称为金属有机化学气相沉积法 (metal-organic chemical vapor deposition, MOCVD)^[42]。KASHIWABA 等^[43]用金属有机化学气相沉积法在康宁玻璃 (铝硅酸盐玻璃) 上制备出了具有良好性能的 GZO 薄膜,该薄膜的最低电阻率为 $4.48 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,载流子浓度为 $2.2 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$,迁移率为 $40.9 \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 。

2) 脉冲激光沉积法

脉冲激光沉积法是在生长材料时,用准分子脉冲激光器 (KrF 或 ArF 激光器) 所产生的高功率脉冲激光束去轰击靶材,使靶材表面上的欲沉积薄膜所需的原子、分子或团簇在短时间内产生高温熔融,剥离、气化后沉积到具有一定温度的衬底上从而形成薄膜^[13]。ZHU 等^[44]研究了低温热处理对脉冲激光沉积法制备 GZO 薄膜的光电性能的影响,研究结果表明热处理能够提高薄膜的密度、增大粒径,但薄膜之间的应力并没有明显变化。

3) 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法以金属醇盐或无机盐为前驱体,溶于溶剂中形成均匀的溶液,溶质与溶剂发生水解或醇解反应,反应生成物聚集成几个纳米左右的粒子并形成溶胶,然后再以溶胶为原料进行喷射、旋涂、浸拉、浸渍等操作,溶胶薄膜经凝胶化及干燥处理后得到干凝胶膜,最后在适当的温度下烧结得到所需的晶体薄膜^[41]。CHEONG 等^[45]采用溶胶-凝胶法制备出 GZO 透明导电薄膜,研究发现当 Ga 掺杂浓度为 1.0%、热处理温度为 500°C 时, GZO 薄膜具有最优异的光电性能。

4) 磁控溅射法

磁控溅射法是目前工业化生产中研究最多、工艺最成熟和应用最广的一项生长技术,已广泛应用于金属、半导体和绝缘体薄膜的制备^[13]。磁控溅射法是在高真空的密闭容器中充入惰性气体,在直流高压或高频作用下,用气体电离、辉光放电产生的高能粒子轰击靶材表面,使靶材表面的原子或分子被溅射出来,通过输运并沉积到衬底表面形成所需要的薄膜^[46]。MA 等^[47]在 300°C 的玻璃基底上采用直流磁控溅射法制备出了具有良好性能的 GZO 薄膜,其最低电阻率为 $4.48 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,透过率大于 90%。

ZnO 基闪烁薄膜内部存在大量缺陷,且很难消除,这就使得 ZnO 基闪烁材料在室温条件下的光输出较低^[1]。当掺入 Ga 元素时,会降低薄膜因高掺杂浓度而引起的晶格畸变,从而改善薄膜的晶体质量^[13],

所以制备 GZO 薄膜对于理解 ZnO 基闪烁材料的闪烁机理而言至关重要。以上四种方法都是常用的制备 GZO 薄膜的方法,但每种制备方法都有各自的优点和缺点,其优缺点如表 2 所示。在实际应用时,要根据实际条件、情况和需求选择合适的方法来制备 GZO 薄膜。

表 2 四种方法制备 GZO 薄膜的优缺点

Tab. 2 Advantages and disadvantages of four methods for preparing GZO thin films

制备方法	优点	缺点
金属有机化学气相沉积法	沉膜速度快、生长效率高;大面积均匀;掺杂灵活;薄膜纯度高、致密性小、残余应力小;可制备多层结构;辐射损伤低 ^[41]	要求很高的基体反应温度,许多材料都无法耐受这样的高温;设备的造价成本较高,从而限制了其广泛应用 ^[41]
脉冲激光沉积法	沉积速率和化学计量比可精确调控,沉膜效率高;制备出的薄膜表面光滑;对基体温度要求不高,靶材更换方便;操作简单,工艺可重复性较好,可实现实时掺杂 ^[48]	制备出的薄膜性能不好,质量不高;很难控制薄膜的厚度和薄膜的掺杂浓度;对沉积条件的要求较高 ^[48]
溶胶-凝胶法	设备和工艺简单廉价;制备环境不要求真空和很高的温度;能在任意形状下的基体表面上制备出均匀的薄膜 ^[41]	金属醇盐价格昂贵,易污染环境;反应周期较长,很难控制工艺参数;薄膜结晶质量不好,热处理时易开裂 ^[41]
磁控溅射法	生产成本低、设备工艺稳定;沉积速率高、产量大;可控制镀膜工艺参数;薄膜的密度高、针孔小、纯度也较高 ^[41]	必须一直保持高真空状态和连续充入惰性气体,使得制备系统相对复杂;高能粒子易损伤薄膜表面,增加缺陷浓度 ^[41]

GZO 薄膜具有优异的光电性能,但由于目前的靶材制备缺陷和镀膜工艺不完善,薄膜的生长还存在一定的随机性和可重复性较差等问题,只制出了少量具有低电阻率和高透过率的 GZO 薄膜。因此,如何完善现有的 GZO 薄膜的镀膜工艺,制备出低电阻率和高透过率的导电氧化物薄膜成为了研究的热点^[41]。

3 ZnO:Ga 基闪烁材料的应用研究现状

ZnO 材料存在很难消除的本征缺陷和严重的自吸收效应,影响材料的电学性能和发光性能^[15]。而在 ZnO 材料中掺入适量的杂质有助于增强 ZnO 基闪烁材料的光敏性和发光效率,降低因能量传递而产生的能量损失,还可大大减少材料对光的自吸收现象,从而提高发光产额^[49]。Ga 为 III 族元素, Ga—O 键长为 0.192 nm,与键长为 0.197 nm 的 Zn—O 键十分接近,而 Al—O 键长为 0.270 nm, In—O 键长为 0.210 nm,所以 Ga 是最优的 n 型 ZnO 掺杂元素^[32]。ZnO:Ga 材料不仅具有良好的导电性能,还具备优异的闪烁性能。但掺杂元素 Ga 的浓度也会影响 ZnO:Ga 基闪烁材料的闪烁特性,掺杂的同时会使得陷阱浓度增加,出现非辐射发光中心,降低辐射复合中心和非辐射复合中心的竞争力,使发光效率降低^[49],因此选择合适的掺杂浓度才能使材料的闪烁性能得到改善。本节主要总结论述了国内外对于 ZnO:Ga 基闪烁材料在核辐射探测上的应用研究现状。

3.1 国外的应用研究现状

最早发现 ZnO:Ga 拥有极快发光的是 LEHMANN^[6],他将 ZnO 粉体中约 0.3%的 Zn 原子替换成了 Ga 原子,实验观测到的衰减时间指数达到 ns 量级。后来, LUCKEY^[7]用 α 粒子轰击 ZnO:Ga 基闪烁体来观测 ZnO:Ga 在以粒子为源时的闪烁表现,测量得到的快成分发光衰减时间为 (0.40 ± 0.15) ns,并且认为其光输出比塑料有机闪烁体的光输出要高得多。NEAL 等^[50]用高压熔体法生长出一系列 ZnO 掺杂的晶体(掺杂元素有 Li、Mg、Ga、In、Gd、Er 和 Tm)来进行 α 粒子探测性能的评估,实验发现 ZnO:Ga 的衰减时间最快仅为 63 ps, ZnO:Mg:Ga 为 78 ps,而其他元素掺杂的 ZnO 的快成分衰减时间在 83~135 ps 之间。MOSES^[51]研究发现 ZnO:Ga 基闪烁薄膜具有 0.4 ns 的闪烁衰减时间,比第二代闪烁材料 BaF₂ 的衰减时间更快,光输出也达到了 15 000 光子/MeV,但薄膜的结构不完整,存在着大量的缺陷和严重的自吸收效应影响光输出。

自由原子跃迁的辐射寿命在 368 nm 处用 ω^3 来表示, 一般不慢于 6.9 ns. 例如, 以 BaF₂ 闪烁体为核心价态发光, 在 220~368 nm 处以相同的方式表示, 其辐射寿命对应于 4.1 ns. 而 WILKINSON 等^[52]曾报道过宽带隙半导体材料的激子跃迁表现出亚纳秒量级的辐射寿命, 特别是 ZnO 的辐射寿命为 400~900 ps. 随着纳米颗粒尺寸的减小, 绿色深能级发光取代了大多数纳米 ZnO 材料中的带边发光^[53~54].

制备过程中实验参数的选取和工艺条件的设定也会影响材料的结构、光电和闪烁性能, 从而限制其广泛应用. OANA 等^[55]研究了超声辐照时间对 ZnO 材料结构、结晶质量、表面形貌和光学性能的影响, 结果发现超声辐照时间控制着材料缺陷浓度和表面形貌, 较短的辐照时间会导致材料的缺陷浓度较高, 而较长的辐照时间才有利于低缺陷 ZnO 材料的形成. CHOI 等^[56]利用 α 粒子探测器来测量在蓝宝石衬底上通过射频磁控溅射法制备出的 ZnO:Ga 薄膜, 结果发现退火过程能显著地改善 GZO 薄膜的光致发光性能和闪烁性能, 并且适当的增加薄膜厚度也能增强材料的光输出. SERRAO 等^[57]通过溶胶-凝胶法制备出厚度为 394 nm 的 GZO 薄膜, 研究了 8 MeV 电子束在 0~10 kGy 不同辐照剂量下对 GZO 薄膜结构、光学和电学性能的影响, 有助于确定它们在电子辐射环境下光电器件应用中的相容性, 研究结果表明电子辐照影响 GZO 薄膜的结构性能和表面形貌, 而其电学性能和光学性能随着电子辐照的增强而减弱.

室温条件下 ZnO 的近紫外激子发射的荧光衰减寿命仅为几百皮秒, 加上其抗辐射能力强, 因此非常适合应用于 X 射线、 γ 射线和 α 粒子等高能粒子的探测领域^[14]. KOYAMA 等^[58]采用放电等离子烧结法 (spark plasma sintering, SPS) 在 8 Pa 的大气压下制备了掺杂摩尔分数为 30% 的 ZnO:Ga 荧光粉, 研究结果发现在 395 nm 处的光致发光发射峰的寿命约为 20 ns, 适用于中子探测, 因此 ZnO:Ga 荧光粉材料能作为新型荧光材料在中子探测器中投入使用. CATES 等^[59]使用分析模型检测了 50 个光子, 计算出 ZnO:Ga 可实现的定时分辨率为 (52.5 ± 10.0) ps 半高宽 (full width at half maximum, FWHM), 认为这种具有极快衰减时间但光产额较低的闪烁体的定时性能在许多需要超快闪烁体的研究领域具有重要影响. TURTOS 等^[60]使用水热法制备 ZnO:Ga 纳米粉末, 在 511 keV 的 γ 射线激发下进行符合时间分辨率 (coincidence time resolution, CTR) 测量, 测量结果显示其具有较好的 CTR 性能, 最小 FWHM 为 (200 ± 30) ps, 可为研究时间分辨率在 20 ps 以下的辐射探测器打下基础, 且提供了一种 ZnO:Ga 基纳米闪烁体作为新一代超快粒子探测器的实现方法.

3.2 国内的应用研究现状

同样地, 国内的学者和研究机构也因为 ZnO:Ga 具有良好的闪烁性能和强烈的耐辐照能力而采用不同的制备方法对其在核辐射探测方面的应用做了大量的研究. 吕树臣等^[61]采用沉淀法制备了纳米 ZnO 粉体并对其发光性质进行了研究, 结果揭示了可见发光的内部过程, 肯定了双声子参与了发光过程, 认为绿光发光是由锌空位造成的; 此外, 实验还表明用高能射线激发该粉体时, 样品能发出白光, 不同于一般的发光情形, 因此将其用做白光二极管是有可能实现的. 林碧霞等^[62]在室温、10 kV 激发电压和 1 μ A 电子束流下测量 ZnO:Ga 材料的阴极射线发光和光致发光谱, 发现光谱结构与薄膜的结晶状态密切相关, 当薄膜结晶状态改善时其紫峰强度增强而绿峰强度减弱, 从而认为紫峰来自导带电子和价带空穴形成的激子复合, 绿峰来源于由氧空位组成的施主和锌空位组成的受主间的复合. 李伙全等^[63]研究了 Ar/O₂ 流量比以及加热后处理对 ZnO:Ga 发光性能的影响, 研究结果显示在不同的氧流量下制备的 ZnO:Ga 薄膜的发光带有所不同, 通过调制薄膜中氧和锌的本征缺陷的浓度及结晶状态, 可以得到发光不同的 ZnO:Ga 薄膜.

西北核技术研究所的 MA 等^[64]对 ZnO:Ga 基闪烁晶体在脉冲辐射探测领域上的应用做了大量研究:

1) 利用磁控溅射法制备出直径为 50 mm、厚度为 50 μm 的 ZnO:Ga 晶体来测量飞秒激光的时间响应特性, 实验结果显示其上升时间为 104.9 ps, FWHM 为 153.5 ps, 衰减时间为 0.097 ns, 具有很好的结晶质量和快速的时间响应特性。2) 通过磁控溅射法生长出厚度为 300 μm 、发光中心波长为 385 nm 的 ZnO:Ga 晶体^[65], 用其探测脉冲质子信号, 实验得到的脉冲波形能很好地反映脉冲质子源强特性。3) 利用磁控溅射法生长出直径为 50 mm、厚度为 50 μm 的 ZnO:Ga 晶体^[66], 测量了 ZnO:Ga 晶体对脉冲硬 X 射线源的时间响应及能量响应特性, 测量得到 ZnO:Ga 晶体对脉冲硬 X 射线时间响应的 FWHM 为 440 ps, 上升时间为 315 ps, 对 40 keV 以上的 X 射线的能量响应基本为常数, 是一种新型硬 X 射线能谱测量材料。4) 利用射频溅射法制备出 $\Phi 50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ 的 ZnO:Ga 晶体来测量单 α 粒子的时间响应^[67], 测量结果表明 ZnO:Ga 晶体对 α 粒子具有较好的响应特性, 其响应的上升时间为 342 ps、FWHM 为 686 ps, 为伴随 α 粒子监测和发展新的辐射探测方法提供了新的选择。5) 在相同条件下测量了 ZnO:Ga 晶体、ST401 闪烁体和 BC418 闪烁体的光强度, 结果表明 ZnO:Ga 的光输出强度比 ST401 要高 24 倍, 比 BC418 要高 70 倍, 且 ZnO:Ga 的发光效率也比蒽晶体高^[64]。

除此之外, 西北核技术研究所的张永生等^[68]利用 500 fs、248 nm 超短脉冲紫外激光系统测试了 ZnO:Ga 基闪烁体的荧光特性, 建立了荧光传输光路, 解决了散射激光干扰和荧光高效率收集等问题, 测量得到了波长范围为 380~410 nm、中心波长为 392 nm 的荧光光谱, 且其 FWHM 为 153.51 ps, 上升时间为 104.93 ps, 该测量系统能反映出紫外飞秒激光系统在用于超快、微弱光信号测量时需要注意的问题。西安交通大学 ZHANG 等^[69]利用磁控溅射法在石英玻璃衬底上制备 ZnO:Ga 晶体, 其荧光寿命为 173 ps, 将 ZnO:Ga 晶体、快速微通道板 (microchannel plate, MCP)、光电倍增管 (photomultiplier tube, PMT) 组装成超快 X 射线闪烁探测器, 测量得到 ZnO:Ga 具有超快时间响应 (FWHM=355.1 ps) 和高光输出 (14 740 光子/MeV)。

在 2 节中已经介绍过, 磁控溅射法是目前工业化生产中研究最多、工艺最成熟和应用最广的一项生长技术^[13], 然而除了磁控溅射法外, 水热法也常用于 ZnO:Ga 晶体的实际生产中。XU 等^[70]利用水热法制备出 $\Phi 40 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 的 ZnO:Ga 单晶, 测量得到该单晶的 FWHM 为 63.94 arcsec (1 arcsec=0.015 92°), 具有 8% 的发光不均匀性、极快的响应速度, 但其发光强度仅为锗酸铋 ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, BGO) 的 5.5%; 此外, 建立了一种基于 ZnO:Ga 单晶图像转换器的纳秒时间分辨率的针孔成像系统, 用于诊断强流二极管的阴极电子发射空间分布, 结果表明大尺寸的 ZnO:Ga 单晶具有较高的时间分辨率, 可以诊断强流二极管的阴极电子发射空间分布, 为脉冲辐射的高时间分辨率诊断提供了新的解决方案。张一骥等^[71]利用水热法制备出最大尺寸为 32.36 mm \times 27.46 mm \times 5.52 mm 的 ZnO:Ga 晶体, 测试其双晶摇摆曲线显示晶体具有优良的结晶质量, 且晶体在 750 nm 处透过率开始下降, 那么在波长大于 750 nm 处的可见及红外光区的特异吸收性能将使其具有广泛的应用前景。

3.3 小结

综上所述, ZnO:Ga 基闪烁材料作为一种新型的闪烁晶体, 因其具有极快的衰减时间、较高的光产额和强烈的耐辐照能力而引起人们的关注, 其闪烁性能能够基本满足人们对超快闪烁晶体的需求, 从而在核辐射探测方面具有非常广阔的应用前景^[10]。但就 ZnO:Ga 在可见光区的发光机理仍然存在着较大的争议, 提出的几种理论都能解释 ZnO:Ga 的发光而无法形成统一的解释。除此之外, 因为晶体内部存在的本征缺陷和自吸收效应而使得光输出较低, 得到的有效光产额低于传统无机闪烁晶体^[49], 这两个困难限制了 ZnO:Ga 的广泛应用。因此, 理解 ZnO:Ga 的发光中心和能量转移机制, 提高 ZnO:Ga 的光产额^[1],

实现其作为超快闪烁晶体的可能性, 有利于扩大其潜在的应用前景。

4 结论与展望

ZnO 是一种宽禁带半导体化合物, 具有广泛的应用前景, 但晶体存在的本征缺陷和严重的自吸收效应影响着材料的光电性能和闪烁性能^[15]。ZnO 基闪烁材料的闪烁发光中心和能量转移机制等问题一直存在着较大的争议, 目前国内外的研究热点在于如何理解 ZnO 基闪烁材料的闪烁机理和如何提高材料的光输出^[1]。在 ZnO 晶体中掺入适量的 Ga 元素, 有助于使本征缺陷得到一定量的补偿, 增强材料的光敏性, 降低能量传递的损失, 增加发光产额, 改善材料的结晶性能和发光性能^[12, 45]。ZnO 晶体的生长技术正在逐渐趋于完善和成熟, 生长具有随机性、可重复性差、难以制备大尺寸的晶体和具有低电阻率、高透过率的 ZnO:Ga 薄膜等问题也将得到进一步突破^[24, 37]。ZnO:Ga 具有极快的时间响应和较高的光产额, 再加上它密度高、耐辐照能力强且不易潮解, 作为一种新型的无机闪烁晶体, ZnO:Ga 将在核辐射探测方面具有非常广阔的应用前景。

[参考文献] (References)

- [1] 蔺华妮. Ga 掺杂 ZnO 闪烁粉体制备及发研光性能究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2011.
LIN H N. Preparation and luminescence properties of Ga doped ZnO scintillation powder[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science & Technology, 2011. (in Chinese)
- [2] 沈定中, 任国浩. 无机闪烁晶体的研究现状与应用前景(下)[J]. 上海化工, 1996, 22(23): 25-27.
SHEN D Z, REN G H. Research status and application prospect of inorganic scintillation crystals (Part II)[J]. Shanghai Chemical Industry, 1996, 22(23): 25-27. (in Chinese)
- [3] 任国浩, 王绍华. 核医学成像技术对无机闪烁材料的需求[J]. 材料导报, 2002, 16(7): 31-34.
REN G H, WANG S H. Demand of nuclear medical imaging techniques for inorganic scintillors[J]. Materials Review, 2002, 16(7): 31-34. (in Chinese)
- [4] NIKL M, YOSHIKAWA A, VEDDA A, et al. Development of novel scintillator crystals[J]. Journal of Crystal Growth, 2006, 292(2): 416-421.
- [5] van EIJK C W E. Inorganic-scintillator development[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers Detectors and Associated Equipment, 2001, 460(1): 1-14.
- [6] LEHMANN W. Edge emission of n-type conducting ZnO and CdS[J]. Sol. Stat. Electr., 1966, 9(11): 1107-1110.
- [7] LUCKEY D. A fast inorganic scintillator[J]. Nuclear Instruments and Methods, 1968, 62(1): 119-120.
- [8] DERENZO S E, WEBER M J, BOURRET-COURCHESNE E D, et al. The quest for the ideal inorganic scintillator[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers Detectors and Associated Equipment, 2003, 505(1-2): 111-117.
- [9] BOURREBT-COURCHESNE E D, DERENZO S E, WEBER M J, et al. Development of ZnO:Ga as an ultra-fast scintillator[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers Detectors and Associated Equipment, 2009, 601(3): 358-363.
- [10] NEAL J S, BOATNER L A, GILES N C, et al. Comparative investigation of the performance of ZnO-based scintillators for use as α -particle detectors[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers Detectors and Associated Equipment, 2006, 568(2): 803-809.
- [11] LOOK D C, REYNOLDS D C, HEMSKY J W, et al. Production and annealing of electron irradiation damage in ZnO[J]. Appl. Phys. Lett., 1999, 75(6): 811-813.
- [12] KLIMM D, GANSCHOW S, SCHULZ D, et al. The growth of ZnO crystals from the melt[J]. Journal of Crystal Growth, 2008, 310(12): 3009-3013.

- [13] 叶志镇, 吕建国. 氧化锌半导体材料掺杂技术与应用[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2009.
YE Z Z, LÜ J G. ZnO: doping and application[M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 2009. (in Chinese)
- [14] KOIKE K, AOKI T, FUJIMOTO R, et al. Radiation hardness of single-crystalline zinc oxide films[J]. *Physica Status Solidi (C)*, 2012, 9(7): 1577-1579.
- [15] 贺永宁, 武明堂, 朱长纯, 等. ZnO 本征半导体的点缺陷机制分析[J]. *人工晶体学报*, 2007, 36 (6): 1416-1421.
HE Y N, WU M T, ZHU C C, et al. Analysis of point defect mechanism of ZnO intrinsic semiconductor[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2007, 36(6): 1416-1421. (in Chinese)
- [16] YE J D, GU S L, ZHU S M, et al. Fermi-level band filling and band-gap renormalization in Ga-doped ZnO[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 86(19): 192111-192113.
- [17] WILKINSON J, UCER K B, WILLIAMS R T. The oscillator strength of extended exciton states and possibility for very fast scintillators[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers Detectors and Associated Equipment*, 2005, 537(1-2): 66-70.
- [18] 张化福, 袁玉珍, 刘汉法, 等. 掺 Al ZnO 柔性透明导电薄膜研究进展[J]. *半导体技术*, 2008, 33 (6): 461-465.
ZHANG H F, YUAN Y Z, LIU H F, et al. Research progress of Al-doped ZnO flexible transparent conductive films[J]. *Semiconductor Technology*, 2008, 33(6): 461-465. (in Chinese)
- [19] NAGHAVI N, DUPONT L, MARCEL C, et al. Systematic study and performance optimization of transparent conducting indium-zinc oxides thin films[J]. *Electrochimica Acta*, 2001, 46(13): 2007-2013.
- [20] YOSHIOKA S, OBA F, HUANG R, et al. Atomic structures of supersaturated ZnO-Al₂O₃ solid solutions[J]. *J. Appl. Phys.*, 2008, 103(1): 140-148.
- [21] 马全宝, 叶志镇, 何海平, 等. 氧分压对直流磁控溅射制备 ZnO:Ga 透明导电薄膜特性的影响[J]. *无机材料学报*, 2007, 22 (6): 1113-1116.
MA Q B, YE Z Z, HE H P, et al. Effects of oxygen partial pressure on the properties of transparent conductive ZnO:Ga films prepared by DC reactive magnetron sputtering[J]. *J. Inorg. Mater.*, 2007, 22(6): 1113-1116. (in Chinese)
- [22] 马勇, 王万录, 廖克俊, 等. ZnO 薄膜的光致发光[J]. *功能材料*, 2004, 35 (2): 139-141, 144.
MA Y, WANG W L, LIAO K J, et al. Photoluminescence of ZnO thin films[J]. *J. Func. Mater.*, 2004, 35(2): 139-141, 144. (in Chinese)
- [23] 林红, 董名友. 溶胶-凝胶法制备 ZnO 薄膜及其光致发光性质[J]. *光谱实验室*, 2006, 23 (2): 349-352.
LIN H, DONG M Y. ZnO thin films prepared by sol-gel method and its photoluminescence properties[J]. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*, 2006, 23(2): 349-352. (in Chinese)
- [24] BAGNALL D M, CHEN Y F, ZHU Z, et al. Optically pumped lasing of ZnO at room temperature[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 70(17): 2230-2232.
- [25] 郭常新, 傅竹西, 施朝淑. 阴极射线激发下 ZnO 薄膜室温紫外发光的超线性增长规律[J]. *发光学报*, 1998, 19 (3): 239-241.
GUO C X, FU Z X, SHI C S. Ultralinear growth law of ultraviolet luminescence of ZnO thin films at room temperature under cathode ray excitation[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 1998, 19(3): 239-241. (in Chinese)
- [26] 胡文远, 杨定明, 刘勋, 等. 氧化锌基纳米发光材料的研究进展[J]. *材料导报*, 2007, 21 (增): 108-112.
HU W Y, YANG D M, LIU X, et al. Research progress in nano-ZnO luminescence materials[J]. *Materials Review*, 2007, 21(Suppl.): 108-112. (in Chinese)
- [27] 王齐, 周大成, 邱建备, 等. 稀土掺杂 ZnO 材料的发光特性研究进展[C]//首届云南省科协学术年会论文集. 昆明, 2012: 131-133.
WANG Q, ZHOU D C, QIU J B, et al. Research progress in luminescence properties of rare earth doped ZnO materials[C]// *Proceedings of the First Annual Academic Conference of Yunnan Association of Science and Technology*. Kunming, 2012: 131-133. (in Chinese)

- [28] 李新华, 徐家跃. 半导体 ZnO 单晶生长的技术进展[J]. 功能材料, 2005, 36 (5): 652-654, 657.
LI X H, XU J Y. Technical progress on the growth of semiconductor ZnO crystals[J]. J. Func. Mater., 2005, 36(5): 652-654, 657. (in Chinese)
- [29] NIELSEN J W, DEARBORN E F. The growth of large single crystals of zinc oxide[J]. J. Phys. Chem., 1960, 64(11): 1762-1763.
- [30] LAUDISE R A, BALLMAN A A. Hydrothermal synthesis of zinc oxide and zinc sulfide[J]. J. Phys. Chem., 1960, 64(5): 688-691.
- [31] OHSHIMA E, OGINO H, NIIKURA I, et al. Growth of the 2-in-size bulk ZnO single crystals by the hydrothermal method[J]. Journal of Crystal Growth, 2004, 260: 166-170.
- [32] 左艳彬, 周海涛, 张昌龙, 等. 掺杂 ZnO 超快闪烁体单晶研究进展[J]. 超硬材料工程, 2015, 27 (2): 51-56.
ZUO Y B, ZHOU H T, ZHANG C L, et al. Recent research progress on doped ZnO ultrafast scintillation monocrystal[J]. Superhard Material Engineering, 2015, 27(2): 51-56. (in Chinese)
- [33] YANGIDA T, KAWAGUCHI N, FUJIMOTO Y, et al. Evaluations of ZnO based α -ray imager[C]//Nuclear Science Symposium & Medical Imaging Conference. Knoxville: IEEE, 2010: 188-191.
- [34] ARITA R, NAKAZATO T, SHIMIZU T, et al. High spatial resolution ZnO scintillator for an *in situ* imaging device in EUV region[J]. Optical Materials, 2014, 36(12): 2012-2015.
- [35] PARK Y S, REYNOLDS D C. Growth of ZnO single crystals[J]. J. Appl. Phys., 1967, 38(2): 756-760.
- [36] NTEP J M, HASSANI S S, LUSSON A, et al. ZnO Growth by chemical vapour transport[J]. Journal of Crystal Growth, 1999, 207(1): 30-34.
- [37] OKA K, SHIBATA H, KASHIWAYA S, et al. Crystal growth of ZnO[J]. Journal of Crystal Growth, 2002, 237: 509-513.
- [38] SEKIGUCHI T, MIYASHITA S, OBARA K, et al. Hydrothermal growth of ZnO single crystal and their optical characterization[J]. Journal of Crystal Growth, 2000, 214(11): 72-76.
- [39] 许文. 氧化锌晶体材料的制备及其生长机理研究[D]. 西安: 西安科技大学, 2008.
XU W. Study on the growth mechanism and preparation of ZnO crystal[D]. Xi'an: Xi'an University of Science and Technology, 2008. (in Chinese)
- [40] 宋词, 杭寅, 徐军, 等. 氧化锌晶体的研究进展[J]. 人工晶体学报, 2004, 33 (1): 81-87.
SONG C, HANG Y, XU J, et al. Research progress of ZnO single crystal[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2004, 33(1): 81-87. (in Chinese)
- [41] 王小伟, 李晨辉, 柯文明, 等. 氧化锌镓薄膜的制备技术和研究现状[J]. 材料导报, 2011, 25 (7): 17-23.
WANG X W, LI C H, KE W M, et al. Preparation and present studies of Ga doped zinc oxide thin films[J]. Materials Review, 2011, 25(7): 17-23. (in Chinese)
- [42] TRIBOULET R, PERRIERE J. Epitaxial growth of ZnO films[J]. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 2003, 47(2): 65-138.
- [43] KASHIWABA Y, SUGAWARA K, HAGA K, et al. Characteristics of c-axis oriented large grain ZnO films prepared by low pressure MO-CVD method[J]. Thin Solid Films, 2002, 411(1): 87-90.
- [44] ZHU B L, ZHAO X Z, SU F H, et al. Low temperature annealing effects on the structure and optical properties of ZnO films grown by pulsed laser deposition[J]. Vacuum, 2010, 84(11): 1280-1286.
- [45] CHEONG K Y, MUTI N, RAMANAN S R, et al. Electrical and optical studies of ZnO:Ga thin films fabricated via the sol-gel technique[J]. Thin Solid Films, 2002, 410(1): 142-146.
- [46] HAN B M, CHANG S, KIM S Y, et al. Chopping effect on the crystallinity of ZnO films prepared by a r.f. planar magnetron sputtering method[J]. Thin Solid Films, 1999, 338(1-2): 265-268.
- [47] MA Q B, YE Z Z, HE H P, et al. Effects of deposition pressure on the properties of transparent conductive ZnO:Ga films prepared by DC reactive magnetron sputtering[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2007, 10(4): 167-172.

- [48] KIM H, HORWITZ J S, PIQUE A, et al. Electrical and optical properties of indium tin oxide thin films grown by pulsed laser deposition[J]. *Appl. Phys. A*, 1999, 69(1): 447-450.
- [49] 朱振峰, 蔺华妮. ZnO 基闪烁材料研究进展[J]. *中国陶瓷*, 2011, 47 (5): 1-4.
ZHU Z F, LIN H N. Research progress on ZnO-based scintillation materials[J]. *Chinese Ceramics*, 2011, 47(5): 1-4. (in Chinese)
- [50] NEAL J S, GILES N C, YANG X C, et al. Evaluation of melt-grown, ZnO single crystals for use as alpha-particle detectors[J]. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2008, 55(3): 1397-1403.
- [51] MOSES W W. Current trends in scintillator detectors and materials[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers Detectors and Associated Equipment*, 2002, 487(1-2): 123-128.
- [52] WILKINSON J, UCER K B, WILLIAMS R T. Picosecond excitonic luminescence in ZnO and other wide-gap semiconductors[J]. *Radiation Measurements*, 2004, 38(4-6): 501-505.
- [53] VANHEUSDEN K, WARREN W L, SEAGER C H, et al. Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders[J]. *J. Appl. Phys.*, 1996, 79(10): 7983-7990.
- [54] van DIJKEN A, MAKINJE J, MEIJERINK A. The influence of particle size on the luminescence quantum efficiency of nanocrystalline ZnO particles[J]. *Journal of Luminescence*, 2001, 92(4): 323-328.
- [55] OANA C, ALINA T, RAMONA E, et al. Facile, high yield ultrasound mediated protocol for ZnO hierarchical structures synthesis: formation mechanism, optical and photocatalytic properties[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2017, 36: 326-335.
- [56] CHOI Y S, HWANG D K, OH M S, et al. Growth and characterization of gallium-doped ZnO films for α -particle scintillators[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2008, 155(11): 909-911.
- [57] SERRAO F J, SANDEEP K M, BHAT S, et al. High energy electron irradiation effects on Ga-doped ZnO thin films for optoelectronic space applications[J]. *Appl. Phys. A*, 2018, 124: 224.
- [58] KOYAMA S, NANTO H, KINOSHITA A, et al. Neutron scintillator using Ga-doped ZnO phosphor with high detection efficiency[C]//2008 IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record. Dresden: IEEE, 2008: 1145-1148.
- [59] CATES J W, HAYWARD J P, ZHANG X, et al. Measurement of achievable timing resolution with ZnO:Ga films[J]. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2013, 60(4): 3127-3133.
- [60] TURTOS R M, GUNDAKER S, LUCCHINI M T, et al. Timing performance of ZnO:Ga nanopowder composite scintillators[J]. *Physica Status Solidi (RRL)-Rapid Research Letters*, 2016, 10(11): 843-847.
- [61] 吕树臣, 宋国利, 肖芝燕, 等. 纳米氧化锌粉体的制备及发光性质的研究[J]. *发光学报*, 2002, 23 (3): 306-310.
LÜ S C, SONG G L, XIAO Z Y, et al. Preparation of nanocrystals ZnO powder and study on its luminescence[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2002, 23(3): 306-310. (in Chinese)
- [62] 林碧霞, 傅竹西, 贾云波, 等. 溅射方法生长的氧化锌薄膜的阴极射线和光致发光特性[J]. *发光学报*, 2001, 22 (2): 167-171.
LIN B X, FU Z X, JIA Y B, et al. Growth and CL/PL emission properties of ZnO films[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2001, 22(2): 167-171. (in Chinese)
- [63] 李伙全, 宁兆元, 程珊华, 等. 射频磁控溅射沉积的 ZnO 薄膜的光致发光中心与漂移[J]. *物理学报*, 2004, 53 (3): 867-870.
LI H Q, NING Z Y, CHENG S H, et al. Photoluminescence centers and shift of ZnO films deposited by RF magnetron sputtering[J]. *Acta Physica Sinica*, 2004, 53(3): 867-870. (in Chinese)
- [64] MA Y L, OUYANG X P, ZHANG J W, et al. Properties study of ZnO:Ga crystal on pulsed radiation detections[J]. *Chinese Physics C*, 2010, 34(3): 354-358.
- [65] 马彦良, 欧阳晓平, 张忠兵, 等. ZnO:Ga 晶体对质子的响应[J]. *原子能科学技术*, 2009, 43 (9): 848-850.
MA Y L, OUYANG X P, ZHANG Z B, et al. Response of ZnO:Ga crystal to proton beam[J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2009, 43(9): 848-850. (in Chinese)

- [66] 马彦良, 欧阳晓平, 陈亮, 等. ZnO:Ga 晶体对硬 X 射线的的时间及能量响应[J]. 强激光与粒子束, 2008, 20(12): 2088-2090. MA Y L, OUYANG X P, CHEN L, et al. Time and energy response of ZnO:Ga crystal to hard X-ray[J]. High Power Laser & Particle Beams, 2008, 20(12): 2088-2090. (in Chinese)
- [67] 马彦良, 欧阳晓平, 张忠兵, 等. ZnO:Ga 无机晶体对单重带电粒子响应研究[J]. 原子能科学技术, 2009, 43(2): 170-173. MA Y L, OUYANG X P, ZHANG Z B, et al. Study on response of ZnO:Ga crystal to single heavy charged particle[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2009, 43(2): 170-173. (in Chinese)
- [68] 张永生, 郑国鑫. 500 fs 紫外激光系统及其在闪烁体荧光特性测试中的应用[J]. 光学精密工程, 2011, 19(2): 475-481. ZHANG Y S, ZHENG G X. 500 fs UV laser system and its application to fluorescence test of thin film scintillators[J]. Optics & Precision Engineering, 2011, 19(2): 475-481. (in Chinese)
- [69] ZHANG Q M, YAN J, DENG B J, et al. An ultrafast X-ray scintillating detector made of ZnO(Ga)[J]. Journal of Instrumentation, 2017, 12(12): 12033.
- [70] XU M X, CHEN L, YAO Z M, et al. Transient radiation imaging based on a ZnO:Ga single-crystal image converter[J]. Sci. Rep., 2018, 8(1): 4178.
- [71] 张一骐, 王金亮, 任孟德, 等. 水热法生长 ZnO:Ga 晶体过程及性能研究[J]. 超硬材料工程, 2016, 28(3): 57-62. ZHANG Y Q, WANG J L, REN M D, et al. Study of hydrothermal growth process and properties of ZnO:Ga crystal[J]. Superhard Material Engineering, 2016, 28(3): 57-62. (in Chinese)

(责任编辑: 段桃)