

基于 ZnO:In 纳米棒阵列的 X 射线闪烁转换屏制备与性能研究*

李乾利¹⁾ 胡亚华²⁾ 马逸凡¹⁾ 孙志祥³⁾ 王敏¹⁾
刘小林³⁾ 赵景泰¹⁾ 张志军^{1)†}

1) (上海大学材料科学与工程学院, 上海 200444)

2) (嘉兴学院南湖学院, 嘉兴 314001)

3) (同济大学物理科学与工程学院, 上海 200092)

(2020 年 2 月 25 日收到; 2020 年 3 月 9 日收到修改稿)

为了满足高能物理和核物理领域在探究一些超快物理事件时, 对兼顾高时间和高空间分辨的 X 射线闪烁转换屏的迫切需求, 本文利用磁控溅射和水热反应法制备了 ZnO:In 纳米棒阵列 X 射线闪烁转换屏, 并对其在氢气气氛下的等离子体处理优化其闪烁发光性能. X 射线激发发射谱显示 ZnO:In 纳米棒阵列具有 395 nm 的紫外发光和 450—750 nm 的可见发光两个发光峰, 同时表明氢气气氛等离子体处理可显著增强 ZnO:In 纳米棒阵列的紫外发光, 抑制其可见发光. 发光衰减时间测量表明, ZnO:In 纳米棒阵列紫外发光衰减时间在亚纳秒级, 其可见发光衰减时间在纳秒级, 两者均可满足高时间分辨的 X 射线探测需求. 在上海同步辐射光源的 X 射线空间分辨率测试表明, 在能量为 20 keV 的 X 射线光束辐照下, 厚度为 12 μm 的 ZnO:In 纳米棒阵列作为 X 射线闪烁转换屏可达到 1.5 μm 的系统空间分辨率. 本研究表明利用 ZnO:In 纳米棒阵列作为 X 射线闪烁转换屏是实现兼顾高时间和高空间分辨的 X 射线探测与成像的一种可行方案.

关键词: X 射线闪烁转换屏, ZnO:In 纳米棒阵列, 超快衰减时间, 高空间分辨率

PACS: 29.40.Mc, 61.46.Hk, 77.55.hf, 87.59.-e

DOI: 10.7498/aps.69.20200282

1 引言

闪烁材料是一种通过吸收高能粒子 (α 粒子, 中子, 质子等) 或射线 (X 射线、 γ 射线、 β 射线等), 将其转换成紫外或可见光的一种发光材料^[1]. 在空间物理、高能物理、核物理、生物医学成像、工业无损探测、以及安检等领域, 由闪烁材料制备的闪烁转换屏是实现粒子和射线探测与成像的核心器件^[2]. 一般来说, 评价闪烁转换屏的探测与成像性能涉及到两个关键参数, 即时间分辨率和空间分辨率^[3].

获得兼顾高时间与高空间分辨的闪烁转换屏是人们长期以来追求的目标. 特别是随着大型科学装置和实验的发展, 如: 极端条件下辐射与物质相互作用 (matter-radiation interactions in extremes, MaRIE)^[4]、惯性约束核聚变 (inertial confinement fusion, ICF)^[5] 以及 Mu2e & Mu3e 实验^[6] 等, 在探究一些超快物理事件时, 对 X 射线闪烁转换屏提出了亚纳秒级的高时间分辨和微米级的高空间分辨要求^[7].

为了实现 X 射线闪烁转换屏的高时间分辨 (即超快发光衰减时间) 探测, 必须选择具有超

* 国家自然科学基金 (批准号: 11905122, 51772185, 51402184, U1832159)、中国博士后科学基金 (批准号: 2019M651469) 和嘉兴市科技计划项目 (批准号: 2017AY13015) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhangzhijun@shu.edu.cn

快衰减时间的闪烁材料^[8]. 铟元素掺杂的氧化锌 (ZnO:In) 在 高能 X 射线辐照下, 具有辐射硬度高、亚纳秒量级衰减时间、光产额大于 10000 photons/MeV 等特点, 是一种极具发展潜力的超快闪烁材料^[9,10]. 其中, In 的引入被认为可以在 ZnO 中形成一个与快成分发光有关的浅能级施主, 以改善 ZnO 的闪烁发光性能^[11]. X 射线闪烁转换屏的空间分辨率一般由闪烁体层的几何形状决定. 为获得微米级高空间分辨率, 制备透明闪烁薄膜是一种有效方法. 但这种透明闪烁薄膜的厚度一般只有几个微米^[12], 其发光效率较低, 不利于高能和生物医学 X 射线成像. 改善 X 射线成像系统空间分辨率的另一种方法是构造像素化结构闪烁转换屏^[13,14]. 像素化结构可以有效抑制闪烁光的横向扩散及传播, 从而使闪烁转换屏在保证一定厚度的情况下 (高能和低剂量探测需要) 达到高空间分辨率^[3]. 综上, 结合像素化结构的优势和 ZnO:In 的超快发光衰减时间特性, 制备像素化结构 ZnO:In 纳米棒阵列是实现兼顾高时间和空间分辨 X 射线成像的一种理想选择. 2015 年, Kobayashi 等^[15] 制备了厚度为 0.5 μm 的 ZnO 纳米线阵列, 并在同步辐射装置上采用能量为 20 keV 的 X 射线进行成像测试, 获得了 3 μm 的空间分辨率. 2017 年, Izaki 等^[16] 制备了厚度为 1 μm 的 ZnO 纳米线阵列获得了 4 μm 的空间分辨率. 利用 ZnO 阵列进行高空间分辨 X 射线成像已经获得了一些初步结果, 但是上述文献中制备的 ZnO 阵列厚度还较薄, 且未考虑引入 In 掺杂来改善 ZnO 阵列的闪烁性能, 以提高 X 射线闪烁转换屏的时间分辨能力.

本文利用磁控溅射和水热反应法制备了具有像素化结构的“铅笔头”状 ZnO:In 纳米棒阵列用作 X 射线闪烁转换屏, 并对 ZnO:In 纳米棒阵列进行了氢气气氛等离子体处理, 对其闪烁发光性能进行了优化. 利用 SEM, XRD 和 X 射线激发发射谱等

手段研究了 ZnO:In 纳米棒阵列的微观形貌结构、结晶性能和闪烁发光特性. 通过稳态/瞬态荧光光谱仪测试了 ZnO:In 纳米棒阵列衰减时间特性. 利用在上海同步辐射光源表征 ZnO:In 纳米棒阵列的空间分辨率, 证实本文所制备的 12 μm 厚 ZnO:In 纳米棒阵列闪烁转换屏的系统空间分辨率可达 1.5 μm , 超出目前已报道的水平, 这对进一步发展高空间分辨 X 射线成像具有一定的指导意义.

2 实验方法

2.1 样品制备

图 1 展示了 ZnO:In 纳米棒阵列的制备流程示意图. 对于水热反应法制备 ZnO:In 纳米棒阵列, 由于石英基底与 ZnO 晶格失配, 不易直接在石英上生长出垂直基底排列的 ZnO 基纳米棒阵列. 因此, 首先利用磁控溅射在石英基底上沉积一层厚度约 100 nm 的 ZnO 种子层, 既能满足 ZnO:In 纳米棒阵列的生长需要, 又不会对闪烁转换屏的成像带来干扰. 然后, 将 ZnO 种子层基片放入由六亚甲基四胺 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, HMT, AR)、硝酸锌 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, AR) 和硝酸铟 ($\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$, AR) 组成的水溶液, 其中 In 掺杂浓度为 1 mol%, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ 的摩尔比为 1:1, 反应物摩尔浓度为 0.4 mol/L, 反应温度为 120 $^\circ\text{C}$, 反应时间为 7 h. 最后, 利用电感耦合等离子体系统 (inductively coupled plasma, ICP) 对制备的 ZnO:In 纳米棒阵列进行氢气气氛下的等离子体处理, 氢气气氛为 20% 的氢气和 80% 的氩气组成的混合气氛, 等离子体处理参数设置为: 氢气气氛通气速率 100 sccm (1 sccm = 1 ml/min), 腔体气压 50 Pa, 基底温度 30 $^\circ\text{C}$, 辐照时间 40 min, 上下电极功率分别为 600 和 50 W, 详细的氢气气氛等离子体处理过程可见于前期的研究工作^[17].

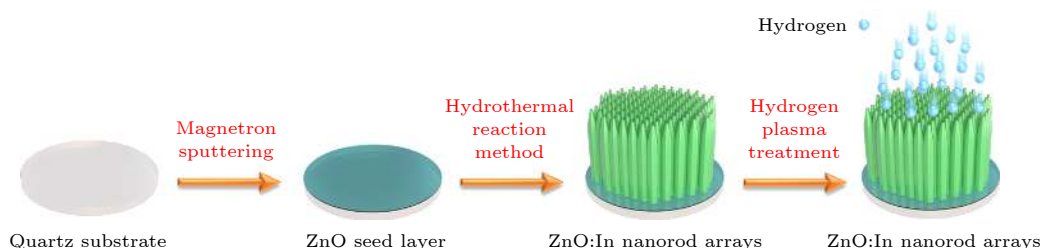


图 1 ZnO:In 纳米棒阵列的制备流程示意图

Fig. 1. The schematic illustration of the fabrication process of ZnO:In nanorod arrays.

2.2 样品表征

采用 Philips XL30 型场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM) 表征 ZnO:In 纳米棒阵列的形貌. 采用丹东浩元仪器公司生产的 DX-2700 型 X 射线衍射仪 (XRD) 表征 ZnO:In 纳米棒阵列的结构与结晶性能. X 射线源为铜靶 ($\text{Cu } K_{\alpha}$, $\lambda = 0.154 \text{ nm}$), 管电压为 30 kV, 管电流 15 mA. X 射线激发发射谱 (X-ray Excited Luminescence, XEL) 所用的 X 射线激发发射谱仪为同济大学自行研制^[18]. X 射线源采用上海核子医用仪器厂生产的 F-30 III 型 X 射线机, 靶材为钨靶, 工作电压和电流分别为 80 kV 和 4 mA. 光谱仪采用国产卓立汉光 SBP-300 平面光栅单色仪, 仪器波长分辨率为 1 nm. 探测器为 Hamamatsu PMTH-S1-CR131 型侧窗式光电倍增管, 工作电压为 800 V, 波长范围为 200—1000 nm. 利用英国爱丁堡公司生产的 FLS 1000 稳态/瞬态荧光光谱仪测试了 ZnO:In 纳米棒阵列衰减时间谱 (Decay Time, DT), 激发光源为纳秒灯, 激发波长设置为 325 nm. ZnO:In 纳米棒阵列的 X 射线成像实验是在上海同步辐射装置

(Shanghai Synchrotron Radiation Facility, SSRF) 的 X 射线成像及生物医学应用光束线站 (BL13 W1) 上进行的.

3 结果与讨论

3.1 微观形貌和晶体结构

图 2 显示了水热反应法制备的 ZnO:In 纳米棒阵列的 SEM 图. 通过图 2(a) 的 SEM 截面图可以看出 ZnO:In 纳米棒阵列整齐且致密地排列生长在石英基底上, 这是由于磁控溅射的 100 nm 厚的 ZnO 种子层起到了引导作用, 同时 ZnO:In 纳米棒阵列高度大体一致, 其厚度约为 12 μm . 图 2(b) 的顶端图可以看出 ZnO:In 纳米棒阵列的顶端为“铅笔头”状, 纳米棒的平均直径约 0.5 μm . 图 2(c) 和图 2(d) 分别给出了 ZnO:In 纳米棒阵列的表面和斜视图, 从更广泛的角度展示阵列的微观形貌结构. 特别需要指出的是可以通过控制水热反应法的生长参数来控制 ZnO:In 纳米棒的直径和长度, 优化纳米棒阵列的结构, 获得满足不同需求的 X 射线闪烁转换屏.

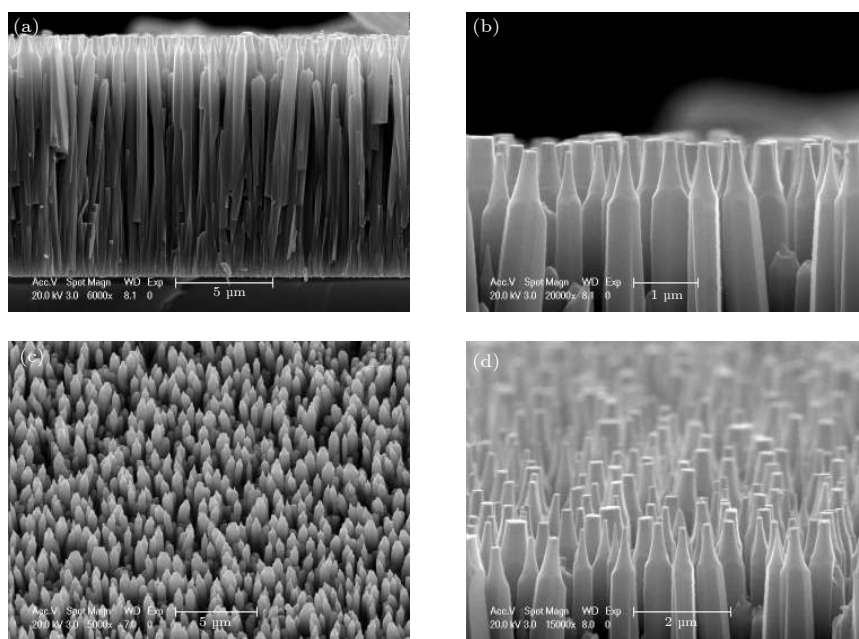


图 2 ZnO:In 纳米棒阵列的 SEM (a) 截面; (b) 顶端; (c) 表面; (d) 斜视图

Fig. 2. SEM images of ZnO:In nanorod arrays: (a) Cross-sectional; (b) top; (c) surface; (d) oblique views.

为了分析 ZnO:In 纳米棒阵列的晶体结构和结晶性能, 对 ZnO:In 纳米棒阵列进行了 XRD 表征. 图 3 给出了 ZnO:In 纳米棒阵列在氢气氛等离子体处理前后的 XRD 图. 可以看出所有的衍射峰都与

六方相 ZnO 的标准衍射图 (JCPDS, NO 36-1451) 完全一致, 并没有出现氢氧化锌, 锌或铜的其他氧化物的衍射峰. 这表明所有的 ZnO:In 纳米棒均为六方纤锌矿结构, 没有第二相, 并且低浓度的铜离

子掺杂并不会破坏 ZnO 纳米棒的结构. XRD 图中最强的特征峰是约 34.35° 处的 (002) 衍射峰, 这表明 ZnO:In 纳米棒是沿 c 轴方向垂直于石英基底生长, 这与图 2 中 SEM 图展示的结果相一致.

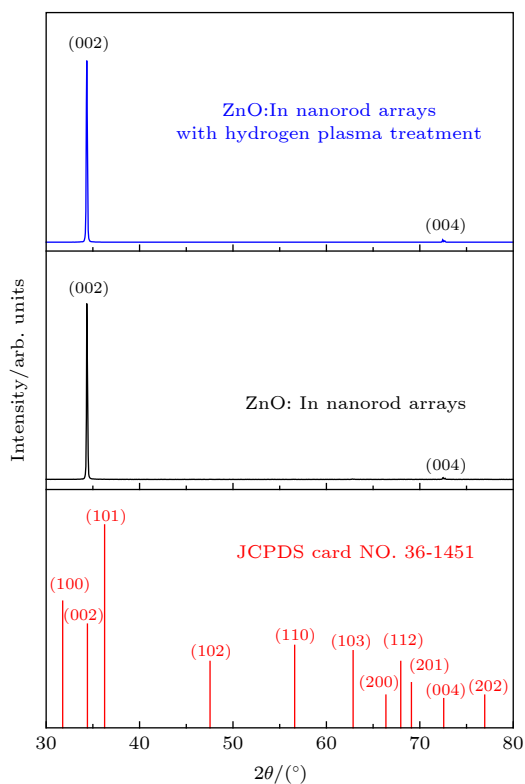


图 3 氢气氛等离子处理前后 ZnO:In 纳米棒阵列的 XRD 谱图

Fig. 3. XRD patterns of the ZnO:In nanorod arrays before and after hydrogen plasma treatment.

3.2 X 射线激发发光特性

ZnO:In 纳米棒阵列的 X 射线激发发光特性是其用于 X 射线探测与成像的基础. 通常 ZnO 存在近带边紫外发光和深能级可见发光, 发光机理有很多解释, 目前尚无法统一认识, 但一般认为前者与 ZnO 的激子复合有关, 后者是由其本征缺陷 (氧间隙 O_i , 氧空位 V_O 等) 所致^[19]. 图 4 给出了 ZnO:In 纳米棒阵列在氢气氛等离子体处理前后的 XEL 光谱. 未经氢气氛处理的 ZnO:In 纳米棒阵列, 可以观察到两个发光带, 即位于约 395 nm 处的弱紫外发光带和位于 450—750 nm 处的可见发光带, 且可见发光的强度远大于紫外发光的强度. 此现象与水热反应法制备的 ZnO 在 X 射线激发下其紫外发光强度较弱的报道相一致^[20,21]. 对比经过氢气氛等离子体处理后的 ZnO:In 纳米棒阵列, 可以发现其

紫外发光明显增强, 可见发光强度降低. 紫外发光的增强可归因于 H 在 ZnO 禁带中形成了浅施主能级, 促进激子发射^[22]. 可见发光的减弱, 这是由于 H 进入 ZnO 内部, 一方面与间隙位的 O 结合后, 形成 O—H 键, 另一方面还可以填补 V_O , 形成了 Zn—H 键, 抑制了由本征缺陷引起的发光^[23]. 特别需要指出的是 ZnO:In 的紫外发光具有亚纳秒的发光衰减时间特性, 十分有利于超快 X 射线的探测与成像^[8]. 因此, XEL 光谱的结果表明氢气氛等离子体处理是一种改善 ZnO:In 纳米棒阵列闪烁发光性能, 获得超快 X 射线探测的有效方式.

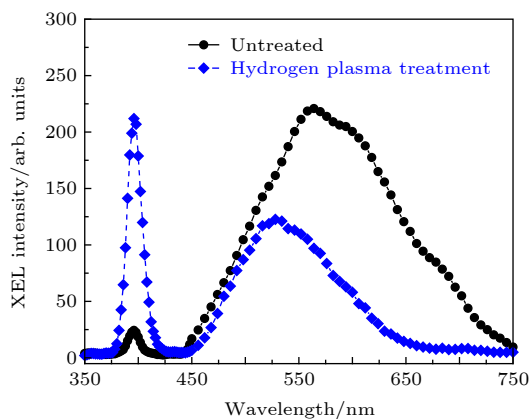


图 4 氢气氛等离子处理前后 ZnO:In 纳米棒阵列的 XEL 光谱

Fig. 4. XEL spectra of the ZnO:In nanorod arrays before and after hydrogen plasma treatment.

3.3 衰减时间

X 射线成像探测器的时间分辨本领与闪烁材料的发光衰减时间密切相关^[8]. ZnO:In 闪烁材料在 X 射线激发下存在一个亚纳秒量级超快衰减时间^[24,25]. 基于目前超快 X 射线源不易获得, 难以直接测量 X 射线激发下样品的发光衰减时间. 因此, 本文仅通过光致发光衰减时间来评估 ZnO:In 纳米棒阵列的时间分辨能力. 图 5 展示了 ZnO:In 纳米棒阵列的紫外和可见光发射的衰减曲线, 激发波长为 325 nm, 发射波长分别为 395 和 530 nm. 从图 5(a) 可以看出, ZnO:In 纳米棒阵列的紫外发光衰减曲线和仪器响应曲线几乎完全重合, 说明其发光衰减时间达到了仪器响应的极限 (1 ns), 因此可以确定其发光衰减时间应该在 1 ns 以下, 属于亚纳秒级. 而对于图 5(b) 的中 ZnO:In 纳米棒阵列的可见发光的衰减时间, 通过拟合得出, 其发光衰减时间有两个成分, 分别为 2.9 和 21.9 ns. 因此, 可

以确定基于 ZnO:In 纳米棒阵列的紫外线和可见光发射的衰减时间分别为亚纳秒级和纳秒级, 两者均可满足快速 X 射线成像的需求。

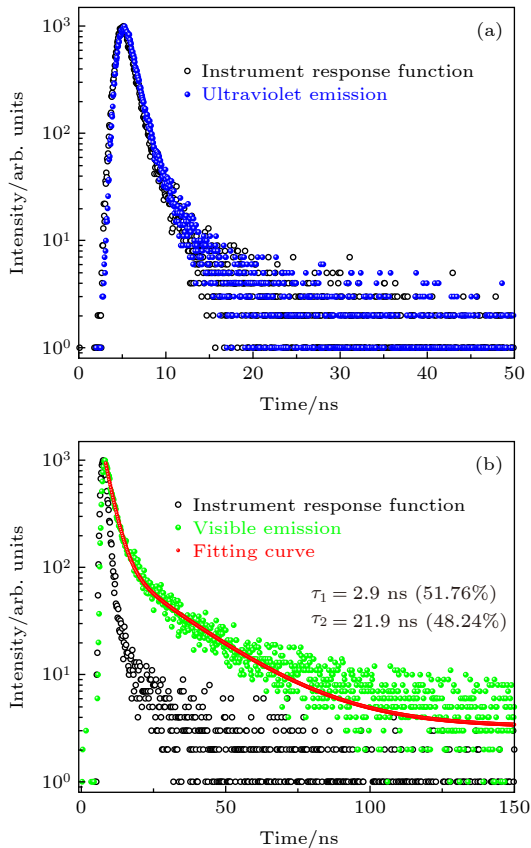


图 5 (a) ZnO:In 纳米棒阵列的紫外发光衰减时间曲线 ($\lambda_{\text{ex}} = 325 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 395 \text{ nm}$); (b) 可见发光衰减时间曲线 ($\lambda_{\text{ex}} = 325 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 530 \text{ nm}$)

Fig. 5. The fluorescence decay curves of (a) ultraviolet emission ($\lambda_{\text{ex}} = 325 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 395 \text{ nm}$) and (b) visible emission ($\lambda_{\text{ex}} = 325 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 530 \text{ nm}$) for the ZnO:In nanorod arrays.

3.4 空间分辨率表征

目前, 用于 X 射线成像系统空间分辨性能表征的方法主要有直接和间接测试法^[26]. 直接测试

法是通过具有周期结构的标准件进行 X 射线扫描成像, 分析图像中按一定规律排布的周期性结构图像或分辨率板, 以视觉上能分辨单位距离内的最多条纹或圆孔数目来确定极限空间分辨率. 该方法可以在 X 射线图像中直接读出系统的空间分辨率, 具有直观、方便的特点. 间接测试法又叫调制传递函数 (modulation transfer function, MTF) 法, 它可以定量描述系统空间频域的传递特性和极限分辨能力, 具有较好的客观性和全面性, 能够真实且全面地反映 X 射线成像系统的空间频率响应特性^[13,27]. 本文采用这两种方法同时来表征分析 ZnO:In 纳米棒阵列 X 射线闪烁转换屏的成像空间分辨能力.

ZnO:In 纳米棒阵列 X 射线闪烁转换屏的空间分辨率是在上海光源 X 射线成像及生物医学应用光束线站 (BL13W1) 上测量的. 图 6 为 BL13W1 线站的 X 射线成像测试设备示意图. 实验中待成像物品可以是分辨率板或刃边, ZnO:In 纳米棒阵列样品作为 X 射线成像探测的闪烁转换屏, 其把 X 射线转换成的可见光由一台由透镜、反射镜和日本滨松 ORCA-Flash 4.0 V2 sCMOS 探测器构成的同轴相机接收, 其中, 透镜放大倍数选用 10 \times , ORCA-Flash 4.0 探测器像素尺寸为 6.5 μm . 本次测试中 X 射线能量为 20 KeV, 样品处的 X 射线剂量为 $1 \times 10^6 \text{ photons}\cdot\text{mm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, 曝光时间为 300 s.

为了直观展示 X 射线成像系统的空间本领, 首先利用分辨率板法测试 ZnO:In 纳米棒阵列 X 射线闪烁转换屏的空间分辨率. 本次测试中使用由日本 JIMA 公司专为硬 X 射线成像设计的 JIMA RT RC-02 型微分辨率板来评估系统的空间分辨率^[28]. 如图 7(a) 所示, JIMA RT RC-02 型分辨率板是在 60 μm 厚硅基底上镀 1 μm 钨丝制成, 有 16 个分辨精度. 图 7(b) 和图 7(c) 给出了在

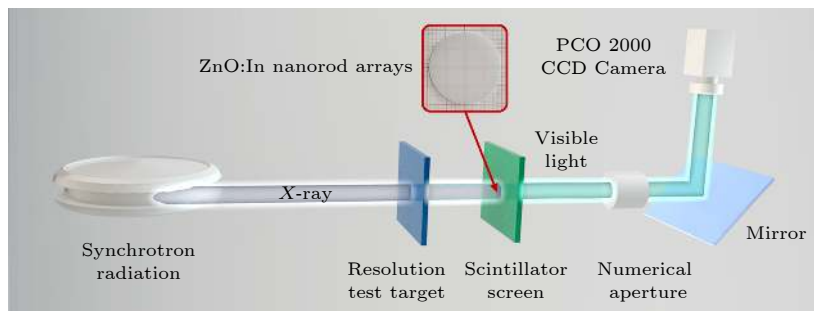


图 6 上海同步辐射光源 BL13 W1 线站的 X 射线成像测量设备示意图

Fig. 6. Schematic diagram of the synchrotron radiation X-ray imaging measurement setup at BL13 W1, SSRF.

10×透镜放大倍数下,厚度为 12 μm 的 ZnO:In 纳米棒阵列对分辨率板的 3 和 1.5 μm 图案进行 X 射线成像的照片,图中裂痕是因分辨率板破损引起.由图 7(b)可以非常清楚地观察到 3 μm 图案的垂直和水平线. Kobayashi 等^[15]报道采用 ZnO 阵列获得了相同的空间分辨率,但其阵列的厚度仅为 0.5 μm,通常较薄厚度的闪烁屏可以减弱光的横向传播对分辨率的影响,提高分辨率,但这不利于高能 X 射线成像.特别需要指出的是图 7(c)展示的厚度为 12 μm 的 ZnO:In 纳米棒阵列对分辨率板的 1.5 μm 图案的 X 射线成像照片,可以看出 1.5 μm 的垂直和水平线仍然能够分辨出来.因此,本工作制备的厚度为 12 μm 的 ZnO:In 纳米棒阵列 X 射线闪烁转换屏的空间分辨率可达 1.5 μm.

本文基于一个刃边的 X 射线成像图,评估了 ZnO:In 纳米棒阵列 X 射线成像系统的空间分辨能力,刃边法是 MTF 法评价系统空间分辨率的一种常用手段^[29].刃边法测量 ZnO:In 纳米棒阵列的空间分辨率只需将图 6 中 JIMA RT RC-02 型微米分辨率板替换成一个铅制刃边, X 射线对刃边进行成像,通过收集刃边两侧的灰度值数据,用数据平滑拟合后得到边缘扩散函数 (edge spread function, ESF),线扩散函数 (line spread function, LSF) 通过对 ESF 微分处理后得:

$$LSF(f) = dESF(f)/dx,$$

对线扩散函数 LSF 进行傅里叶变换可得 MTF:

$$MTF(f) = \left| \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} LSF(f) e^{-2\pi i f x} dx \right|.$$

图 8(a)给出了 ZnO:In 纳米棒阵列闪烁转换屏的 X 射线成像系统的 MTF.可以看出, X 射线成像系统的 MTF 下降到 10% 时所对应的线对值是 377 lp/mm.这说明 ZnO:In 纳米棒阵列 X 射线成像系统具有微米级的空间分辨率,这与图 7 中利用分辨率板测试法所获得的空间分辨率结果相一致.

探测量子效率 (detection quantum efficiency, DQE) 有机地结合了 X 射线辐射剂量、空间分辨率和噪声等几个重要因素,是评价闪烁转换屏成像性能的重要手段之一.通常使用 IEC-62220 标准来测量闪烁转换屏的 DQE^[30], DQE 可表示为

$$DQE(f) = \frac{Q \cdot MTF^2(f)}{NPS(f)},$$

其中 Q 为 X 射线入射流量, NPS 是在 X 射线辐射下输出的噪声功率函数 (noise power spectrum). NPS 可通过 X 射线的曝光图像得到,将曝光图像分割成 M 个感性小区域 (256×256 像素点),每相邻两个小区域有一半重叠,对每个小区域进行傅

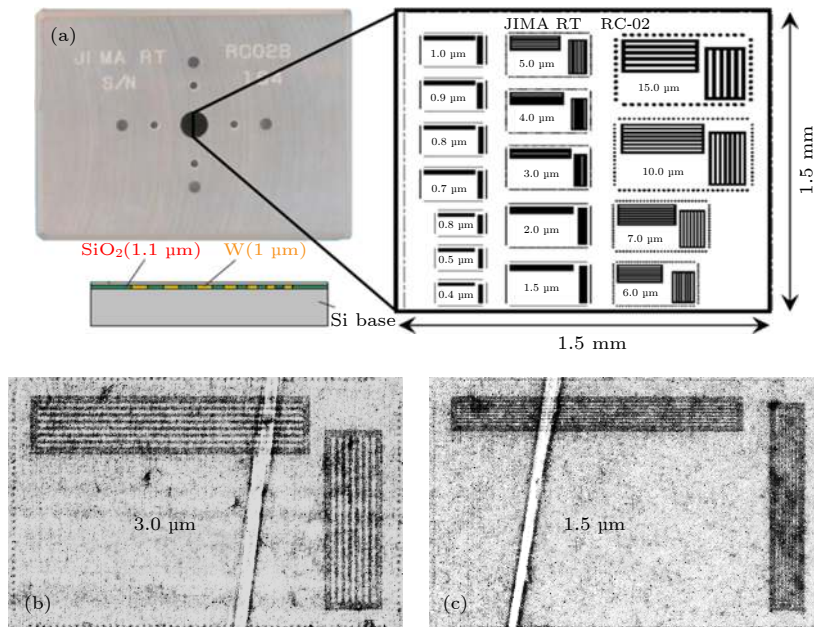


图 7 (a) JIMA RT RC-02 型微米分辨率板实物图,内部结构图示意图和微米分辨图案;基于 ZnO:In 纳米棒阵列做闪烁转换屏的 (b) 3 μm 和 (c) 1.5 μm 的 X 射线成像图

Fig. 7. (a) Physical, Schematic diagram of internal structure and Micron-resolved pattern of JIMA RT-02 micro-resolution plates; the X-ray images of (b) 3 μm and (c) 1.5 μm based on ZnO:In nanorod arrays as the scintillation screen.

里叶变换可得噪声功率函数:

$$\text{NPS}(u, v) = \frac{\Delta x \cdot \Delta y}{M \cdot 256 \cdot 256} \cdot \sum_{m=1}^M \left| \sum_{i=1}^{256} \sum_{j=1}^{256} (I(x_i, y_j) - S(x_i, y_j)) e^{-2\pi i(ux_i + vy_j)} \right|^2,$$

其中 Δx 和 Δy 为像素点的尺寸大小, I 代表每个小区域内的光子分布, 对每个小区域光子分布做二维多项式拟合可得到 S . 图 8(b) 是基于 ZnO:In 纳米棒阵列闪烁转换屏的 X 射线成像系统的 DQE. 可以看出所示计算出的 DQE 曲线随频率的增加而减小, 同时需要注意的是 X 射线成像系统的 DQE 在整个频率区域都较低, 这是由于 ZnO:In 纳米棒阵列厚度还不是足够厚而导致 X 射线吸收低所致. 在接下来的工作中, 需要进一步优化 ZnO:In 纳米棒阵列的结构以改善闪烁转换屏的 DQE.

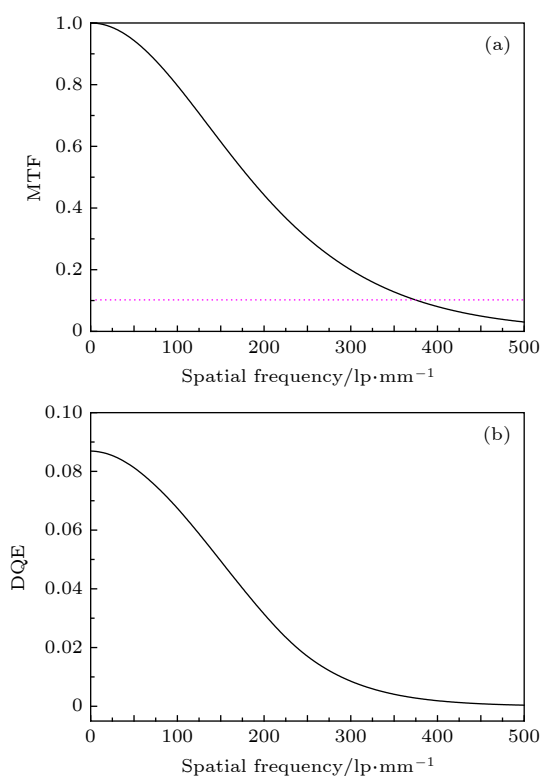


图 8 ZnO:In 纳米棒阵列的 X 射线成像系统的 (a) MTF 曲线和 (b) DQE 曲线

Fig. 8. (a) MTF and (b) DQE curves of the X-ray imaging system with ZnO:In nanorod arrays.

4 结 论

针对未来大型科学装置对兼顾高时间和高空间分辨的 X 射线闪烁转换屏的迫切需求, 本文利

用磁控溅射和水热反应法制备了 ZnO:In 纳米棒阵列用作 X 射线成像闪烁转换屏, 并通过氢气气氛等离子体处理优化了其闪烁发光性能. ZnO:In 纳米棒阵列的 SEM 图显示纳米棒的平均直径约为 $0.5 \mu\text{m}$, 平均高度约为 $12 \mu\text{m}$. XRD 结果表明 ZnO:In 纳米棒是沿 c 轴方向垂直于石英基底生长. XEL 谱显示 ZnO:In 纳米棒阵列有两处发光峰, 分别为位于 395 nm 处的紫外发光和位于 $450\text{--}750 \text{ nm}$ 处的可见发光. 同时 XEL 谱也表明氢气气氛等离子体处理可以显著提高 ZnO:In 纳米棒阵列的紫外发光, 并抑制其可见发光, 这有利于超快 X 射线的探测与成像. 此外 ZnO:In 纳米棒阵列的荧光衰减时间测试表明, 其紫外发光的衰减时间在 1 ns 以下, 表明其可满足超快 X 射线探测与成像的需求. 而其可见发光的衰减时间有两个成分, 分别为 2.9 和 21.9 ns . 本工作中 ZnO:In 纳米棒阵列的空间分辨能力是在 SSRF 的 BL13W1 光束线上进行测量评估. 在能量为 20 keV 的 X 激发下, 厚度为 $12 \mu\text{m}$ 的 ZnO:In 纳米棒阵列的系统空间分辨率为 $1.5 \mu\text{m}$, 其 MTF 为 377 lp/mm , 这是目前利用 ZnO:In 纳米棒阵列作为 X 射线闪烁转换屏获得的最高空间分辨率. 此外, 对 ZnO:In 纳米棒阵列的 DQE 分析显示 X 射线成像系统的 DQE 在整个频率区域都较低, 因此, 后续可以继续通过优化阵列结构, 来提高成像系统的 DQE. 总之, 本文的研究结果表明 ZnO:In 纳米棒阵列可以作为一种具有潜力的 X 射线闪烁转换屏, 用于满足兼顾高空间和高时间分辨 X 射线探测与成像的需求.

感谢中国科学院上海应用物理研究所的付亚楠、彭冠云和郭翰等老师对闪烁转换屏测试提供的技术帮助; 感谢上海光源 BL13W1 线站对本文实验测试的大力支持.

参考文献

- [1] Yanagida T 2018 *Proc. Jpn. Acad., Ser. B* **94** 75
- [2] Dujardin C, Auffray E, Bourret-Courchesne E, Dorenbos P, Lecoq P, Nikl M, Vasil'ev A N, Yoshikawa A, Zhu R Y 2018 *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **65** 1977
- [3] Nikl M 2006 *Meas. Sci. Technol.* **17** R37
- [4] Barnes, C W, Fernández, J C, Hartsfield, T M, Sandberg, R L, Sheffield, R L, Tapia, J P, Wang, Z 2018 *AIP Conf. Proc.* **1979** 160003
- [5] Turk G, Reverdin C, Gontier D, Darbon S, Dujardin C, Ledoux G, Hamel M, Simic V, Normand S 2010 *Rev. Sci. Instrum.* **81** 10E509
- [6] Atanov N, Baranov V, Budagov J, Cervelli F, Colao F,

- Cordelli M, Corradi G, Davydov Y I, Falco S D, Diociaiuti E, Donati S, Donghia R, Echenard B, Giovannella S, Glagolev V, Grancagnolo F, Happacher F, Hitlin D G, Martini M, Miscetti S, Miyashita T, Morescalchi L, Murat P, Pedreschi E, Pezzullo G, Porter F, Raffaelli F, Ricci M, Saputi A, Sarra I, Spinella F, Tassielli G, Tereshchenko V, Usubov Z, Zhu R Y 2018 *J. Instrum.* **13** C02037
- [7] Zhu R Y 2019 *J. Phys. Conf. Ser.* **1162** 012022
- [8] Hu C, Zhang L, Zhu RY, Chen A, Wang Z, Ying L, Yu Z 2018 *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **65** 2097
- [9] Simpson P J, Tjossem R, Hunt A W, Lynn K G, Munné V 2003 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **505** 82
- [10] Chen L, Ruan J, Xu M, He S, Hu J, Zhang Z, Liu J, Ouyang X 2019 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **933** 71
- [11] Grigorjeva L, Grube J, Bite I, Zolotarjovs A, Smits K, Millers D, Rodnyi P, Chernenko K 2019 *Radiat. Meas.* **123** 69
- [12] Qiu Z C, Gu M, Liu X L, Liu B, Huang S M, Ni C 2016 *Spectrosc. Spect. Anal.* **36** 336 (in Chinese) [邱志澈, 顾牡, 刘小林, 刘波, 黄世明, 倪晨 2016 光谱学与光谱分析 **36** 336]
- [13] Liu S, Gu M, Chen H, Sun Z, Liu X, Liu B, Huang S, Zhang J 2018 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **903** 18
- [14] Li Q, Liu X, Gu M, Li F, Zhang J, Wu Q, Huang S, Liu S 2018 *Appl. Surf. Sci.* **433** 815
- [15] Kobayashi M, Komori J, Shimidzu K, Izaki M, Uesugi K, Takeuchi A, Suzuki Y 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 081909
- [16] Izaki M, Kobayashi M, Shinagawa T, Koyama T, Uesugi K, Takeuchi A 2017 *Phys. Status Solidi A* **214** 1700285
- [17] Li Q, Hao S, An R, Wang M, Sun Z, Wu Q, Gu M, Zhao J, Liu X, Zhang Z 2019 *Appl. Surf. Sci.* **493** 1299
- [18] Ni C, Gu M, Wang D, Cao D H, Liu X L, Huang S M 2009 *Spectrosc. Spect. Anal.* **29** 2291 (in Chinese) [倪晨, 顾牡, 王迪, 曹顿华, 刘小林, 黄世明 2009 光谱学与光谱分析 **29** 2291]
- [19] Özgür Ü, Alivov Y I, Liu C, Teke A, Reshchikov M A, Doğan S, Avrutin V, Cho S J, Morkoç H 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 041301
- [20] Li Q, Liu X, Gu M, Huang S, Ni C, Liu B, Hu Y, Sun S, Zhang Z 2016 *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **63** 471
- [21] Li Q, Liu X, Gu M, Huang S, Zhang J, Ni C, Liu B, Hu Y, Wu Q, Zhao S 2016 *Superlattices Microstruct.* **98** 351
- [22] Hofmann D M, Hofstaetter A, Leiter F, Zhou H, Henecker F, Meyer B K, Orlinskii S B, Schmidt J, Baranov P G 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 045504
- [23] Lavrov E V, Herklotz F, Weber J 2009 *Phys. Rev. B* **79** 165210
- [24] Kano M, Wakamiya A, Yamanoi K, Sakai K, Takeda K, Cadatal-Raduban M, Nakazato T, Shimizu T, Sarukura N, Fukuda T 2012 *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **59** 2290
- [25] Yamanoi K, Sakai K, Cadatal-Raduban M, Nakazato T, Shimizu T, Sarukura N, Kano M, Wakamiya A, Fukuda T, Nagasono M, Togashi T, Matsubara S, Tono K, Higashiya A, Yabashi M, Kimura H, Ohashi H, Ishikawa T 2012 *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **59** 2298
- [26] Guo Z M, Ni P J, 2010 *Ordinance Mater. Sci. Eng.* **33** 113 (in Chinese) [郭智敏, 倪培君 2010 兵器材料科学与工程 **33** 113]
- [27] Chen H, Gu M, Sun Z, Liu X, Liu B, Zhang J, Huang S, Ni C 2019 *Opt. Express* **27** 14871
- [28] Sowa K M, Last A, Korecki P 2017 *Sci. Rep.* **7** 44944
- [29] Samei E, Flynn M J, Reimann D A 1998 *Med. Phys.* **25** 102
- [30] Michail C, Valais I, Martini N, Koukou V, Kalyvas N, Bakas A, Kandarakis I, Fountos G 2016 *Radiat. Meas.* **94** 8

Preparation and properties for X-ray scintillation screen based on ZnO:In nanorod arrays*

Li Qian-Li¹⁾ Hu Ya-Hua²⁾ Ma Yi-Fan¹⁾ Sun Zhi-Xiang³⁾ Wang Min¹⁾
Liu Xiao-Lin³⁾ Zhao Jing-Tai¹⁾ Zhang Zhi-Jun^{1)†}

1) (*School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China*)

2) (*College of Nanhu, Jiaying University, Jiaying 314001, China*)

3) (*School of Physics Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China*)

(Received 25 February 2020; revised manuscript received 9 March 2020)

Abstract

X-ray scintillation screens as the core component of X-ray imaging detectors have widespread applications in the medical imaging, security inspection, high energy physics, radiochemistry, and so on. For a long time, the development of X-ray scintillation screen mainly focuses on improving the light yield in order to enhance its detection efficiency. However, a novel tendency has recently emerged for ultrafast time performance of the X-ray imaging detector. The indium doping zinc oxide (ZnO:In) with high radiation hardness, higher light yield (>10000 photons/MeV) and subnanosecond decay time is a promising scintillation material for ultrafast detections. In order to satisfy the requirements of X-ray scintillation screens with ultrafast and high-spatial-resolution in the existing and upcoming high energy physics experiments, the ZnO:In nanorod arrays have been prepared on a 100-nm-thick ZnO-seeded substrate by hydrothermal reaction method and then treated by hydrogen plasma in present work. The results of SEM demonstrate the average diameter and length of the ZnO:In nanorods are about 0.5 and 12 μm , respectively. The XRD shows the ZnO:In nanorods are highly aligned perpendicular to the substrate along c -axis direction. The X-ray excited luminescence spectra show that two luminescence bands are observed, i.e. an ultraviolet emission peak located at about 395 nm and a visible emission band at 450–750 nm. It is particularly important to point out that hydrogen plasma treatment can enhance the ultraviolet emission of ZnO:In nanorod arrays and suppress its visible emission. The reason is attributed to the formation of shallow donors through hydrogen entering the ZnO and the combination of V_{O} and O_i . In addition, the fluorescence decay times of the ultraviolet and visible emissions for the ZnO:In nanorod arrays are subnanosecond and nanosecond, respectively, satisfying the demand of the fast X-ray imaging. The spatial resolution of ZnO:In nanorod arrays has been characterized in X-ray imaging beamline at the Shanghai Synchrotron Radiation Facility. Under excitation of the X-ray beam with the energy of 20 keV, a system spatial resolution of 1.5 μm could be achieved by using an 12 μm thickness ZnO:In nanorod arrays as the scintillation screen, which is exceeded the highest level had ever been reported on ZnO:In nanorod arrays scintillation screen. In conclusion, this present work shows that it is a feasible solution for X-ray detection and imaging with high temporal and spatial resolution by using ZnO:In nanorod arrays as the X-ray scintillation screen.

Keywords: X-ray scintillation screen, ZnO:In nanorod arrays, ultrafast decay time, high spatial resolution

PACS: 29.40.Mc, 61.46.Hk, 77.55.hf, 87.59.-e

DOI: 10.7498/aps.69.20200282

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11905122, 51772185, 51402184, U1832159), the China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 2019M651469), and the Jiaying Science and Technology Project (Grant No. 2017AY13015).

† Corresponding author. E-mail: zhangzhijun@shu.edu.cn