

本文创新点如下:

- 1.*****
- 2.*****

Cs₂HfCl₆ 和 Cs₂HfCl₆ : Tl 晶体的生长、光学和 闪烁性能研究

(题目应简明、准确, 不宜用缩略词, 一般不超过 25 个字, 2 号小标宋)

刘成^{1,2}, 宋强^{3,4}, 苏纪豪^{1,2,4}, 许编辑³

(准确书写作者姓名, 按对论文贡献大小排序, 作者单位上标序号要按顺序出现, 4 号楷体)

(1.中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 2.中国科学院大学材料与光电研究中心, 北京 100049; 3.南京航空航天大学航天学院, 南京 211106)
(院校单位名称具体到二级学院, 后附城市名和单位邮编, 中英文一致, 多个单位按顺序 1, 2...标出, 6 号书宋)

摘要 (小 5 黑): (小 5 书宋, 单倍行距, 包括研究目的、方法、主要结果和结论等, 篇幅 300~500 字) 本文使用坩埚下降法制备了 $\phi 7$ mm 的未掺杂 Cs₂HfCl₆ 与 Cs₂HfCl₆ : 0.2%Tl (摩尔分数) 单晶, 对晶体样品进行了物相、杂质含量、光学和闪烁性能的研究。该晶体属于立方晶系, 空间群为 *Fm3m*。在荧光和 X 射线激发下, 未掺杂 Cs₂HfCl₆ 晶体的发光主峰皆为 380 nm, 对应于自陷激子发光。Cs₂HfCl₆ : 0.2%Tl 晶体在荧光和 X 射线激发下, 发射光谱中除了存在 380 nm 处的自陷激子发光, 也存在 505 nm 处 Tl⁺ 的 sp-s² 跃迁发光。Cs₂HfCl₆ 和 Cs₂HfCl₆ : 0.2%Tl 晶体的光输出分别为 37 000 photons/MeV 和 36 500 photons/MeV, 在 662 keV 处的能量分辨率皆为 3.5%。在 ¹³⁷Cs 源激发下, Cs₂HfCl₆ 晶体的闪烁衰减时间为 0.37 μ s(4.2%)、4.27 μ s(78.9%)和 12.52 μ s(16.9%), Cs₂HfCl₆ : 0.2%Tl 晶体的闪烁衰减时间为 0.33 μ s(3.5%)、4.09 μ s(81.9%)和 10.42 μ s (14.5%)。

关键词: Cs₂HfCl₆ : Tl; 自陷激子发光; sp-s² 跃迁; 闪烁晶体; 坩埚下降法; 能量分辨率

(关键词 6~8 个, 应能准确反映文章主要内容, 按照重要性顺序排列)

中图分类号: O734 (可参考网站 <https://ztlh.xhma.com/>, 准确书写本文所属学科分类号)

Optical and Scintillation Properties of Cs₂HfCl₆ and Cs₂HfCl₆ : Tl Single Crystals Grown by the Bridgman Method

(英文题目实词首字母大写, 4 号 Times New Roman)

LIU Cheng^{1,2}, SONG Qiang^{3,4}, SU Jihao^{1,2,4}, XU Bianji³

(英文作者姓名, 5 号, Times New Roman)

(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. College of Astronautics, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211106, China)

收稿日期: 2021-**-**

基金项目 (6 号黑体): (6 号书宋) 国家自然科学基金(20183356);上海市科技创新重点项目 (Y74ZC5152G)

(写明相关基金项目全称及批准号)

作者简介: 刘成 (1993-), 男, 山东省人, 硕士研究生。E-mail:121075@qq.com

(学历书写格式: 在读硕、博士写“**研究生”; 已毕业获得学位的直接写“硕士”或“博士”, 有职称的在学历后补充职称)

通信作者: 许编辑, 博士, 教授。E-mail:xu-bianji@163.com

(英文单位名称一般从小到中大英文对照书写, 小5号 Times New Roman)

Abstract: (5号, Times New Roman, 单倍行距) The $\phi 7$ mm undoped Cs_2HfCl_6 and $\text{Cs}_2\text{HfCl}_6 : 0.2\% \text{Tl}$ (mole fraction) single crystals were grown by the Vertical Bridgman method. The phase, impurities concentrations, luminescence and scintillation properties of crystal samples were studied. Both crystals belong to the cubic crystal structure and the space group of $Fm\bar{3}m$. When excited by ultraviolet light and X-ray, both crystals exhibit an emission peak at 380 nm originated from self trapped excitons emission, and $\text{Cs}_2\text{HfCl}_6 : 0.2\% \text{Tl}$ crystal exhibits an extra Tl^+ sp-s² transition induced emission at 505 nm. Cs_2HfCl_6 and $\text{Cs}_2\text{HfCl}_6 : 0.2\% \text{Tl}$ possess high light yields of 37 000 photons/MeV and 36 500 photons/MeV respectively and both have excellent energy resolutions of 3.5% at 662 keV under excitation of ¹³⁷Cs source. The scintillation decay time of undoped Cs_2HfCl_6 is comprised of 0.37 μs (4.2%), 4.27 μs (78.9%) and 12.52 μs (16.9%). The scintillation decay time of $\text{Cs}_2\text{HfCl}_6 : 0.2\% \text{Tl}$ is comprised of 0.33 μs (3.5%), 4.09 μs (81.9%) and 10.42 μs (14.5%).

(英文摘要300字以上, 尽量使用被动语态, 对实验过程描述采用过去时, 对结论描述采用一般现在时, 可在中文摘要基础上扩充, 但一定要涵盖中文摘要内容, 注意数据等信息与中文摘要及正文保持一致)

Key words: $\text{Cs}_2\text{HfCl}_6 : \text{Tl}$; self trapped exciton emission; sp-s² transition; scintillation crystal; Bridgman method; energy resolution (关键词用单数形式)

0 引 言 (一级标题, 4号, 中文仿宋、英文 Times New Roman 字体)

(正文, 5号, 中文宋体、英文 Times New Roman 字体, 单倍行距)

近年来, 随着核医学成像、国土安全以及高能物理等领域对于核辐射探测器性能要求的日益提高, 作为探测器核心的闪烁晶体也在不断发展^[1-3] (参考文献标注: 序号用数字加方括号表示 (如: [1]、[2]、.....), 标于右上角, 按在正文中出现的先后排序)。高性能辐射探测谱仪要求闪烁晶体拥有高密度、高光输出、高能量分辨率和快衰减时间等性质。到目前为止, 最具有代表性的高性能 γ 能谱探测闪烁晶体是 $\text{LaBr}_3 : \text{Ce}$ 和 $\text{SrI}_2 : \text{Eu}$ 。这两种闪烁晶体都有非常优异的光输出(>60 000 photons/MeV)和能量分辨率(<3%@662 keV)等性质^[4-5]。然而这两种晶体的强潮解性和晶体结构对称度较低所造成的各向异性, 严重影响着这些晶体材料的生长和加工, 大大提高了使用成本。不仅如此, 由于掺杂离子带来的自吸收和发光不均匀性也使这些晶体的闪烁性能随着尺寸的增加而明显劣化。因此, 开发一种潮解性弱、结构对称性高、本征发光、无自吸收且同时有着优异闪烁性能的卤化物闪烁晶体成为国际闪烁晶体领域追逐的目标。

(通过简洁的研究背景介绍引出论文的研究主题)

美国Fisk大学的Burger教授在2015年发现的 $\text{Cs}_2\text{HfCl}_6(\text{CHC})$ (通用词英文简称: 在正文中首次出现时需有中英文全称, 格式: 中文全称(英文全称, 英文简称), 如: 化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD))单晶正是一种有着以上诸多优异特性的闪烁晶体^[6]。CHC有着较高的相对原子序数($Z_{\text{eff}}=58$)和密度($\rho=3.86 \text{ g/cm}^3$), 对射线的阻止能量强。CHC属于立方晶系, 对称度高, 同时潮解性微弱, 易于生长和加工。由于这种材料的发光机理为自陷激子发光, 拥有较大的斯托克斯频移(约2.5 eV), 所以具有高发光效率和弱自吸收的优点。同时, CHC晶体闪烁性能优异, 光输出达到54 000 photons/MeV, 能量分辨率为3.3%@662 keV^[7-9]。不仅如此, 美国劳伦斯利弗莫尔国家实验室的Steve Payne博士在基于能量非线性响应曲线的拟合中发现, CHC的理论能量分辨率可以达到1.37%@662 keV, 这表明在经过合理的晶体质量和组分优化后, CHC晶体很可能成为首个在662 keV处能量分辨率突破2%的闪烁材料^[6]。 Tl^+ 是一种常用的闪烁晶体掺杂剂, 广泛应用于 $\text{NaI} : \text{Tl}$ 和 $\text{CsI} : \text{Tl}$ 等传统闪烁晶体中。日本东北大学的Saeki为了优化CHC的闪烁性能, 生长并研究了 Tl^+ 掺杂的CHC晶体, 并报道了部分闪烁性能, 其光输出为23 700 photons/MeV, 明显劣于未掺杂的CHC晶体(27

500 photons/MeV)^[10]。然而该研究中使用的HfCl₄原料纯度较低(质量分数 99.9%), 未经过进一步提纯处理, 并且样品光学质量较差。本文使用升华法提纯了HfCl₄原料, 使用坩埚下降法成功生长了高光学质量的CHC与CHC:Tl单晶, 研究了提纯前后杂质含量与晶体内Tl⁺的实际含量, 并对Tl⁺掺杂前后CHC晶体的物相、光学性能与闪烁性能进行了系统的表征和分析。

(阐述研究主题领域的国内外研究现状并指出目前存在的问题, 引出本文的研究思路和目的。忌空泛, 突出新颖性和创新性)

1 实验 (实验部分应介绍原材料或试剂、样品制备方法、性能测试与表征等内容, 视情况分节或合并介绍)

1.1 实验原料和制备方法 (二级标题, 5号, 黑体)

(实验原料(试剂)需说明纯度及来源(厂家))

(制备方法需简洁明确, 确保他人可重复)

晶体生长使用的原料为HfCl₄(99.9%, APL Engineered Materials)、CsCl(99.999%, Sigma Aldrich)和TlBr(99.995%, Sigma Aldrich)。由于市售HfCl₄纯度较低, 在使用前须经过升华提纯处理, 基于HfCl₄的高蒸气压与低升华点^[11], 升华温度为350~450 °C, 时间为24 h。将准备好的原料以Cs₂HfCl₆与Cs₂HfCl₆:0.2%Tl(摩尔分数)的化学计量比配好, 并装到直径为7 mm的石英坩埚中。石英坩埚在使用前经过去离子水清洗, 并在真空中烘干12 h以确保坩埚内壁无水分与其他杂质。将装有原料的石英坩埚进行抽真空操作, 当坩埚内气压小于10 Pa后进行焊封以保证晶体生长过程处于真空状态。整个装料与封管过程均在充满氩气的手套箱中进行, 手套箱内的水氧含量均小于10⁻⁷。将封好的装有原料的坩埚置于布里奇曼晶体生长炉内, 根据相图, Cs₂HfCl₆的熔点为820 °C, 因此升温至850 °C并保温24 h以保证原料充分熔化并反应^[12]。将温度降至熔点820 °C并进行晶体生长, 晶体生长速度为0.5 mm/h, 结晶界面的温度梯度约为30~35 °C/cm。在晶体生长结束后以10 °C/h的速率降温至室温。

1.2 性能测试与表征 (包括测试表征方法、测试设备及其型号与厂家、主要参数设置等, 如设备过多, 篇幅过长, 请逐项分段介绍)

原料提纯前后杂质含量与晶体内Tl⁺含量使用美国安捷伦公司的5100vdv型电杆耦合等离子体发射(ICP-OES)光谱仪进行测试。

粉末X射线衍射(PXRD)图谱使用丹东浩元公司的DX-2800型X射线粉末衍射仪进行测试。使用的靶材为Cu, 测试范围2θ为10°~70°, 使用的电压和电流分别为40 kV和40 mA。

吸收光谱使用PerkinElmer Lambda 950型紫外-可见-近红外分光光度计进行测试。测试的波长范围为200~800 nm。

荧光激发和发射光谱使用Horiba FluoroMax+型荧光光谱仪进行测试, 使用的光源为氙灯。

X射线激发发射光谱测试中使用JF 10型便携式诊断X射线机作为激发光源, 并且联立Horiba FluoroMax+型荧光光谱仪进行谱图采集, 使用的电压和电流分别为50 kV和5 mA。

¹³⁷Cs源激发下晶体的多道能谱使用经过量子效率校正的滨松R2059光电倍增管(PMT)和高量子效率的滨松R6231-100 PMT进行测试, 分别用于单光子峰法标定绝对光输出和能量分辨率的计算^[13], 使用的高压分别为-1 700 V与-1 000 V, 使用的时间门宽均为10 μs以尽可能收集闪烁光。

闪烁衰减时间曲线使用滨松R6231-100PMT与Tektronix DPO 5104数字荧光示波器测试, 使用的电压为-1 000 V。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

生长得到的晶体与加工后的样品如图1所示。图1(a)、(b)分别为未掺杂的CHC与CHC:Tl的晶锭和加工后的样品照片。晶体的直径为7 mm, 切割并抛光后的样品的尺寸为4 mm×4 mm×3 mm。图中可以看出生长出的晶体透明、无色且无包裹体。未掺杂的CHC与CHC:Tl的PXRD图谱如图2所示。由于Tl⁺

的掺杂含量很低，掺杂前后的衍射峰角度与强度几乎不变。两种材料的衍射图谱与 CHC 的标准卡片 PDF#32 0233 一致，并且没有多余的衍射峰出现，这表明不存在第二相。CHC 与 CHC:TI 均属于立方晶系，空间群为 $Fm\bar{3}m$ ^[14]。如表 1 所示，经过升华提纯后的 $HfCl_4$ 原料中的 Zr 含量只有 0.046%(摩尔分数，下同)，比提纯前(0.098%)减少了近 53%，这说明升华提纯工艺可以显著提高原料的纯度，从而减少晶体中的杂质含量。对于 CHC:TI 晶体，在初始掺杂 0.2%TI⁺的情况下，晶体中 TI⁺的实际含量为 0.12%。这说明 TI⁺在 CHC 晶体生长过程中存在明显的分凝现象。

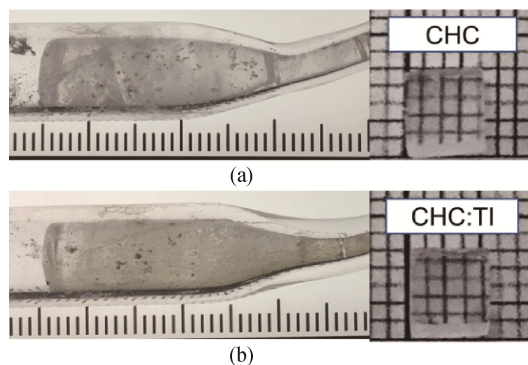


图 1 CHC(a)与 CHC:TI(b)的晶锭和样品照片

Fig.1 Photographs of crystal ingots and samples of CHC (a) and CHC:TI (b)

(照片图(扫描电镜图等): 请尽量提供清晰度最高的原始图片, 比例尺标注简洁清晰, 图片长宽等比例缩放, 为保证印刷质量, 稿件录用重新排版后, 编辑会对图中的文字部分进行重新填写处理, 请不要把(a)、(b)等序号覆盖到图片上, 尽量保持照片原版形貌)

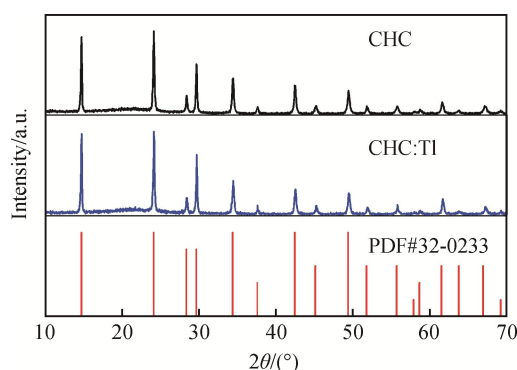


图 2 CHC 与 CHC:TI 的粉末 X 射线衍射图谱

Fig.2 PXRD patterns of CHC and CHC:TI

(曲线图: 建议用 Origin、Photoshop 制图。图内纵、横坐标由物理量名称(或符号(斜体))、单位(均用英文标注)组成。纸质期刊为黑白印刷, 不同曲线请尽量以不同类型线条区分, 不可以用颜色简单区分。如有多幅图, 用(a),(b).....排序, 通栏最多放两个图, 图框高 4cm 为宜, 坐标轴标尺向内)

2.2 光学性能

为了研究 CHC 与 CHC:TI 的光学性能, 首先测试了这两种晶体的吸收光谱、荧光激发和发射光谱。样品为直径 7 mm、厚度约 1.5 mm 的晶片且双面抛光。如图 3(a)所示, CHC 与 CHC:TI 的吸收光谱中都存在三个吸收峰, 分别位于 215 nm、245 nm 和 270 nm 处。根据文献报道, 215 nm 处的吸收峰与 CHC 的自陷激子发光相关, 245 nm 处的吸收峰与 $HfCl_4$ 原料中伴生的 Zr 杂质相关, 270 nm 处强吸收峰的来源尚未见报道^[15]。但在 Vanecek 等^[16]的研究中发现, CHC 的激发光谱中存在以 270 nm 左右为中心的激发峰, 对应的发光峰与 215 nm 紫外光激发得到的发光一致, 也在 380 nm 左右。这个吸收可能来自某种未知杂质或

缺陷,有待进一步研究。对比未掺杂的CHC的吸收峰,在CHC:Tl的吸收光谱中没有观察到 Tl^{+} 吸收峰,这可能是由于Tl掺杂量较低或者 Tl^{+} 的吸收与其他吸收带有重叠。

CHC与CHC:Tl的荧光激发与发射光谱如图3(b)、(c)所示。当监测380 nm处发光时,两种晶体的激发光谱几乎一致,激发峰位于270 nm左右,这与吸收光谱中270 nm处的吸收峰相对应,与文献报道一致^[6]。而当使用300 nm的紫外光激发CHC:Tl样品时,观察到发射光谱中出现一个505 nm处的发光峰,与 Tl^{+} 相关。当监测505 nm处发光时,激发光谱中245 nm处的激发峰增强,同时观察到280 nm处的激发峰。根据文献报道,245 nm处的激发峰对应Zr杂质相关的发光,此激发峰变强是因为505 nm处除了 Tl^{+} 相关发光外,还包含了一部分Zr杂质相关的发光^[10]。Zr杂质相关的发光峰位于435 nm左右,当监测505 nm处时这部分发光强于监测380 nm处,因此245 nm处的激发峰变强。而280 nm处的激发峰对应 Tl^{+} 相关的505 nm处发光,根据文献报道,可以认为这个发光来自 Tl^{+} 的 $sp-s^2$ 跃迁^[10]。

• • • • •

表1 提纯前后 $HfCl_4$ 原料、CHC与CHC:Tl晶体中Zr与Tl的含量(摩尔分数)

Table 1 Zr and Tl concentration in $HfCl_4$ (before and after purification), CHC and CHC:Tl crystals(mole fraction)

Sample	Zr content/%	Tl content/%
$HfCl_4$ (raw)	0.098	—
$HfCl_4$ (purified)	0.046	—
CHC	0.062	—
CHC:Tl	0.043	0.12

(表格:三线表,表格内容尽量以英文表示,表格中数据要与正文中出现的相关数据一致。)

2.3 闪烁性能

• • • • •

3 结 论

(不可与摘要部分简单重复)本文使用坩埚下降法生长了高质量 Cs_2HfCl_6 与 $Cs_2HfCl_6:0.2\%Tl$ 单晶。相比CHC晶体,CHC:Tl晶体除了380 nm处的本征自陷激子发光外,还观察到 Tl^{+} 的 $sp-s^2$ 跃迁所对应的505 nm处发光。CHC和CHC:Tl晶体光输出分别为37 000 photons/MeV和36 500 photons/MeV,而662 keV处的能量分辨率都可达到3.5%。CHC:Tl的闪烁衰减时间为0.33 μs (3.5%)、4.09 μs (81.9%)和10.42 μs (14.5%),各分量都略快于未掺杂的CHC。后续工作中,将进一步优化 Tl^{+} 的掺杂量,研究 Tl^{+} 对CHC晶体闪烁发光物理过程以及闪烁性能的影响。

参 考 文 献 (5号,黑体)

(参考文献序号用数字加方括号表示(如:[1]、[2]、……),正文中以右上角标标示,按出现的先后排序)

(小5号,中文书宋,英文Times New Roman)

[1] 徐兰兰,孙丛婷,薛冬峰.稀土闪烁晶体研究进展[J].中国科学:技术科学,2016,46(7):657-673.

XU L L, SUN C T, XUE D F, et al. Recent advances in rare earth scintillation crystals[J]. Scientia Sinica:Technologica, 2016, 46(7): 657-673(in Chinese).

(中文参考文献须有英文对照)

(英文参考文献须注意标点符号后的空格,作者姓名大写<姓全写,名缩写为第一个字母>,文章名只有首字母大写)

(文献作者多于三个时只出现前三作者,后用等。)

(每一参考文献条目的最后均以“.”结束。)

[2] MOSZYŃSKI M, LUDZIEJEWSKI T, WOLSKI D, et al. Properties of the YAG:Ce scintillator[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 1994, 345(3): 461-467.

[3] SU J Y, ZHANG X Y, LI X, et al. Synthesis and luminescence properties of Yb^{3+} , Tm^{3+} and Ho^{3+} co-doped $SrGd_2(WO_4)_2(MoO_4)_2$

nano-crystal [J]. Advanced Powder Technology, 2020, 31(2): 1051-1059.

附录 1 常见参考文献著录格式如表 2 所示。

表 2 常见参考文献著录格式

文献类型标志	主要文献类别	著录格式与示例
M	普通图书	[序号]作者. 书名: 其他书名信息[M]. 版本项. 出版地: 出版者, 出版年: 引文起止页码. 示例: [1]孙慧修, 郝以琼, 龙腾锐. 排水工程: 上册[M]. 4 版. 北京: 中国建筑工业出版社, 1999: 39.
D	学位论文	[序号]作者. 论文题名[D]. 单位所在城市: 学校或科研单位名称, 写作年份: 引文起止页码. 示例: [6]杨奇竹. 乳化 SBS 改性沥青及其微表处技术研究[D]. 广州: 广州大学, 2004: 5-7.
J	期刊析出文章	[序号]作者. 文献题名[J]. 刊名, 年, 卷(期): 引文起止页码. 示例: [8]王明杰, 于媛, 张吴, 等. 污水排放与水源污染的探讨[J]. 市政技术, 2003, 21(6): 361-363.
S	技术标准	[序号]主要责任者(主要起草或主编单位). 标准编号标准名称[S]. 出版地: 出版者, 出版年. 示例: [12]北京市政建设集团有限责任公司. CJJ 2—2008 城市桥梁工程施工与质量验收规范[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2009.
P	专利文献	[序号]专利所有者. 专利题名: 专利国别, 专利号[P]. 公告或公开年-月-日. 示例: [12]山东华瑞道路材料技术有限公司. MAC 沥青改性剂(干粉): 中国, ZL02148759.6 [P]. 2008-09-24.
DB/OL	联机网上数据库	[序号]作者. 题名: 其他题名信息[DB/OL]. (发表或更新日期)[引用日期]. 获取和访问途径. 示例: [16]魏成勇. 浅议施工索赔事件中索赔报告的撰写[DB/OL]. (2011-05-08) [2011-08-30]. http://wenku.baidu.com/view/7bffb81555270722192ef7f8.html?from=related
EB/OL	网上电子公告	[序号]作者. 题名: 其他题名信息[EB/OL]. (发表或更新日期)[引用日期]. 获取和访问途径. 示例: [17]衡水中通路桥工程有限公司. 桥面防水层施工应用实践[EB/OL]. [2011-08-06]. http://www.luqiaogc.com/about.html .
J/OL	网上期刊	[序号]作者. 题名: 其他题名信息[J/OL]. 刊名, 年, 卷(期): 引文起止页码(发表日期)[引用日期]. 获取和访问途径. 示例: [18]叶静怡. 工程索赔管理工作主要问题的探讨[J/OL]. 浙江造价信息, 2011(8): 26 (2011-08-30) [2011-08-18]. http://www.zjj.net/qikan/index.php?func=listAll .
M/CD	光盘图书	[序号]作者. 题名: 其他题名信息[M/CD]. 出版地: 出版者, 出版年: 引文起止页码. 示例: [19]万锦坤. 中国大学学报论文文摘(1983-1993): 英文版[M/CD]. 北京: 中国大百科全书出版社, 1996: 8.