

创制稀土Eu(II)基杂化卤化物闪烁体用于X射线成像

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/30944.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

创制稀土Eu(II)基杂化卤化物闪烁体用于X射线成像。 导读

基于闪烁体的间接型X射线探测器已广泛应用于医疗成像诊断、空间探测以及工业检测等领域。与传统的无机闪烁晶体相比，新型杂化金属卤化物闪烁体具有结构可设计性强、光产额（LY）高和适用于溶液加工等优势，引起了研究者和产业界的广泛关注。因此，创制新型金属卤化物闪烁体，并制备大面积闪烁屏，将有利于满足多用途场景下的辐射探测设备的需求。

近日，华南理工大学夏志国教授团队利用稀土Eu(II)作为杂化金属卤化物的B位离子，创制出一类新颖的Eu(II)基杂化金属卤化物闪烁体。研究发现：Eu(II)的4f-5d跃迁可优化载流子传输过程；同时，得益于5d-4f的低带隙发射和高发光效率，该类材料的闪烁性能获得大幅度提升。本研究还进一步制作了AAO基Eu(II)基杂化金属卤化物闪烁薄膜，X射线成像分辨率达到27.3 lp mm⁻¹。该研究作为研发高效金属卤化物闪烁体提供了新的材料设计思路 and 性能调控策略。

研究背景

以发光金属卤化物为代表的闪烁体有望在医学诊断成像、安全检查以及空间探测等领域获得应用。然而，已报道的金属卤化物闪烁体存在如下一些共性问题，例如：Mn(II)/Cu(I)基材料的荧光寿命较长、Pb(II)基材料具有毒性和难以制备高质量闪烁屏等。因此，创制全新的金属卤化物发光材料作为传统X射线闪烁体的替代品是目前的研究热点和难点，对于射线探测应用领域的实际应用具有重要意义。

一般而言，闪烁体的辐射发光通常经历三个阶段。首先，X射线辐射下闪烁体产生大量的电子-空穴对。其次，电荷载流子传输到缺陷或导带(CB)的底部和价带(VB)的顶部，并在闪烁体的发光中心(LC)捕获。最后，捕获的载流子在LC处的辐射复合产生可见的放射性发光，如图1a所示。因此，重原子、少量缺陷、CB/VB和LC之间的低的能级差以及高的发光效率有利于实现高效的辐射发光，本论文也由此针对性开展了新型金属卤化物闪烁体结构设计，即主要取决于B位阳离子的筛选。因此，将稀土离子(Ce³⁺或Eu²⁺)用作B位阳离子，依据其重原子效应和自旋允许的5d-4f带隙发射来设计全新的金属卤化物闪烁体，从而实现高效的载流子传输，将具有重要的科学意义。虽然Ce(III)基卤化物具有更短的荧光寿命，而Eu(II)基卤化物具有更高的LY，如Cs₄EuBr₆:78000 Ph MeV⁻¹, Cs₃CeBr₆:28000 Ph MeV⁻¹。此外，Eu²⁺自由离子的能带隙(E_{Eu²⁺ free}=4.216 eV)远小于Ce³⁺ 5d-4f的能带隙(E_{Ce³⁺ free}=6.118 eV)，如图1b所示。与此同时，低维体系的局域电荷载流子也将有利于提高发光效率，如图1c所示。

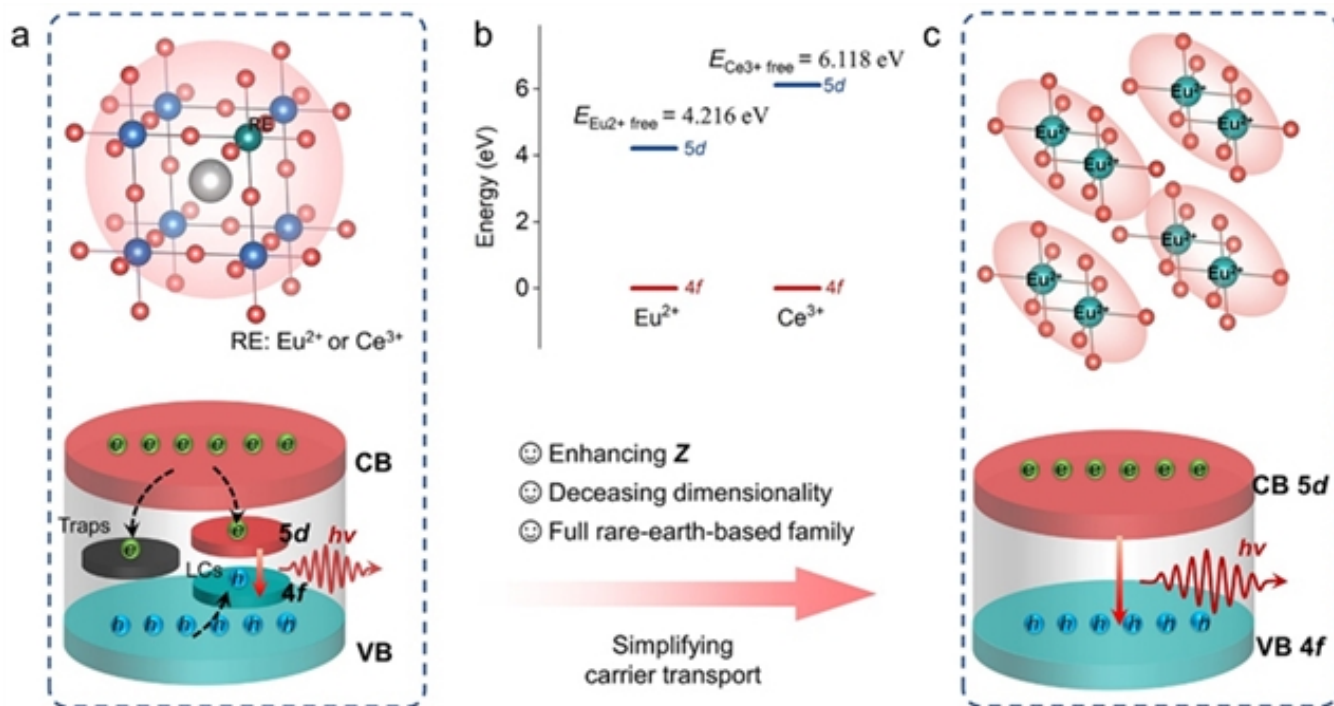


图1. 具有高效5d-4f带隙发射的稀土基闪烁体的设计示意图。

创新研究

不同于 CsEuBr_3 中的角共享 $[\text{EuBr}_6]^{4-}$ 八面体， EtEu 和 MeEu 具有更刚性的边共享以及面共享 $[\text{EuBr}_6]^{4-}$ 八面体，这归因于较大的有机阳离子具有更大的空间位阻效应。这种局部配位的差异导致其带隙降低，从而有利于提升其闪烁性能。

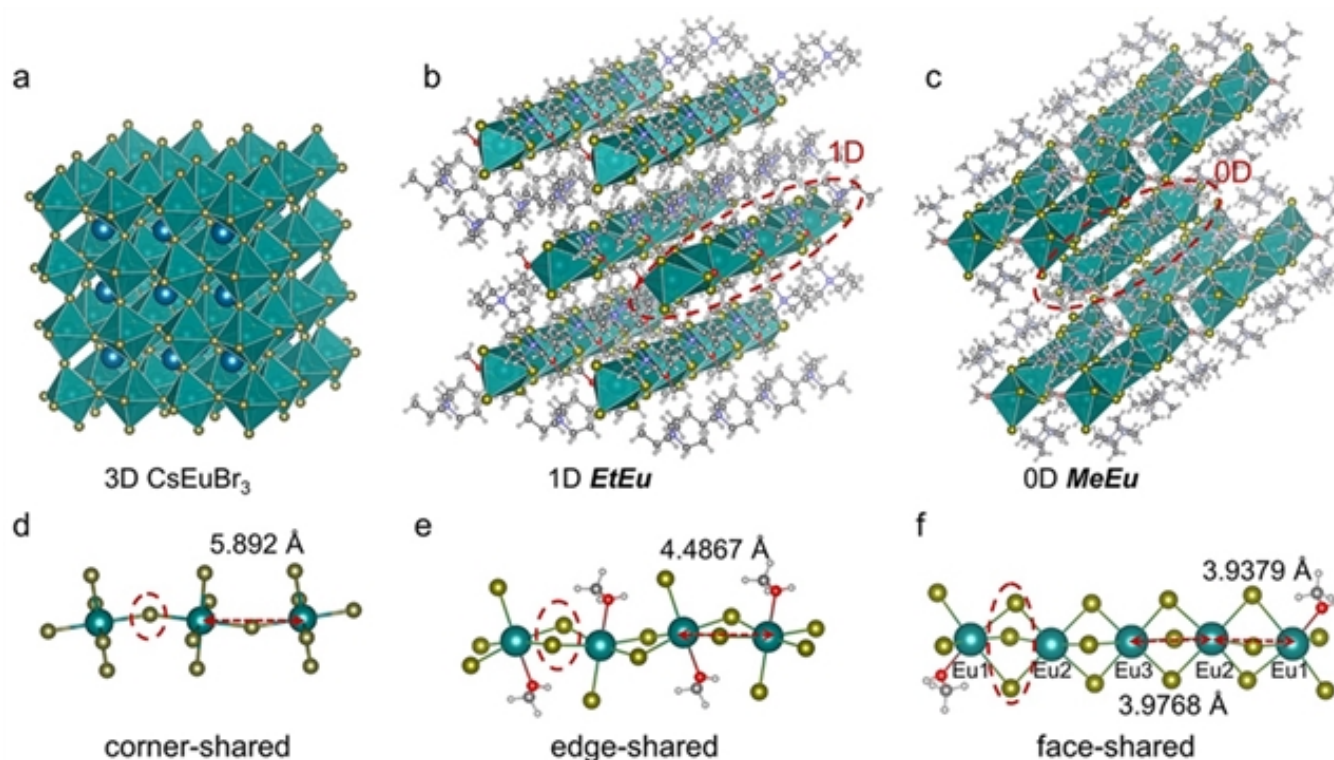


图2. Eu(II)基卤化物的晶体结构。

图3为X射线激发下的辐射光谱。通过计算，MeEu的光产额为 $73100 \pm 800 \text{ ph MeV}^{-1}$ ，明显优于CsEuBr₃~ $21900 \pm 300 \text{ ph MeV}^{-1}$ 和EtEu~ $32200 \pm 700 \text{ ph MeV}^{-1}$ 。这与MeEu具有较高的发光效率相关。通过拟合，MeEu样品的检测限为 18.6 nGy s^{-1} 的检测下限值，优于CsEuBr₃的DL~ 163.6 nGy s^{-1} 和EtEu的DL~ 63.9 nGy s^{-1} ，这比X射线诊断要求的辐射剂量 $5.5 \mu\text{Gy s}^{-1}$ ，精度高约230倍。

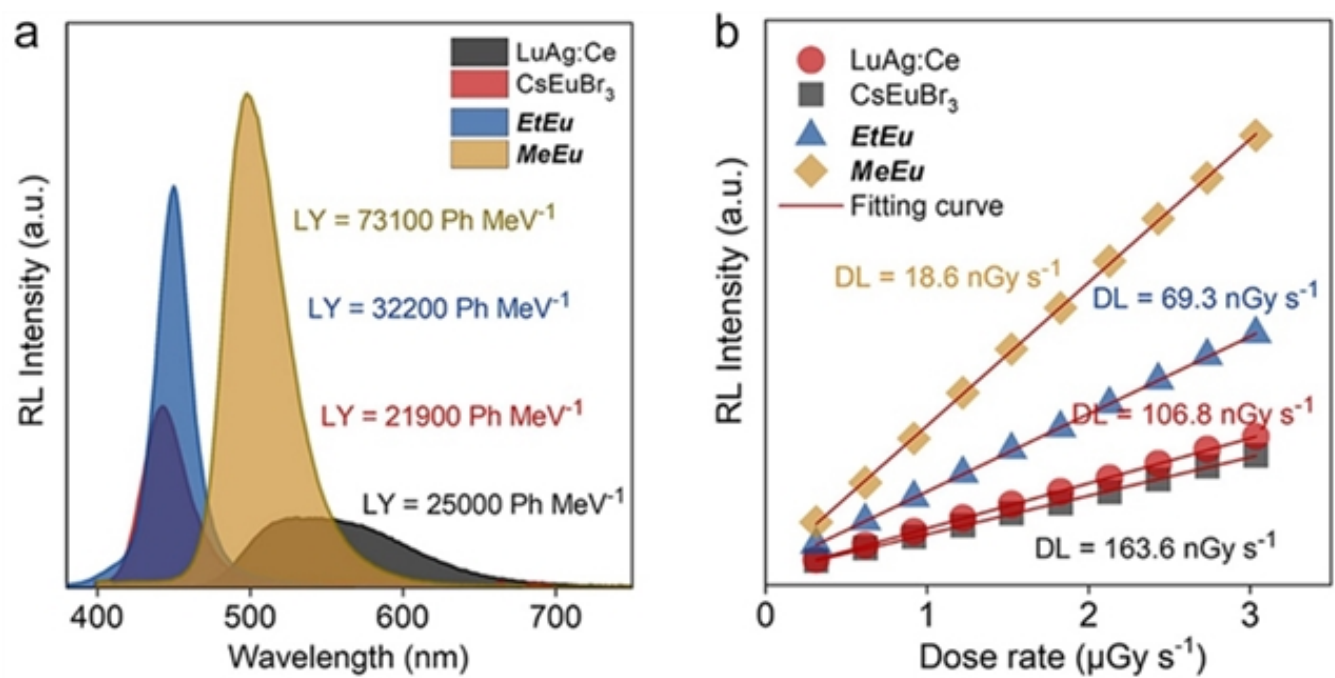


图3. Eu(II)基卤化物的闪烁性能。

重原子(Eu)、低缺陷态和高效5d-4f带隙发光，使得该类材料具有较高的闪烁发光性能。因此，Eu基闪烁体的辐射发光包括以下三个阶段：1. 转换阶段，重原子(Eu)在X射线辐射下产生大量的电子-空穴对；2. 传输阶段，电荷载流子主要迁移到导带(CB) Eu²⁺-5d和价带(VB)Eu²⁺-4f，而没有在缺陷态被捕获。3. 发光阶段，带间(5d-4f)的激子辐射复合产生高效的辐射发光。

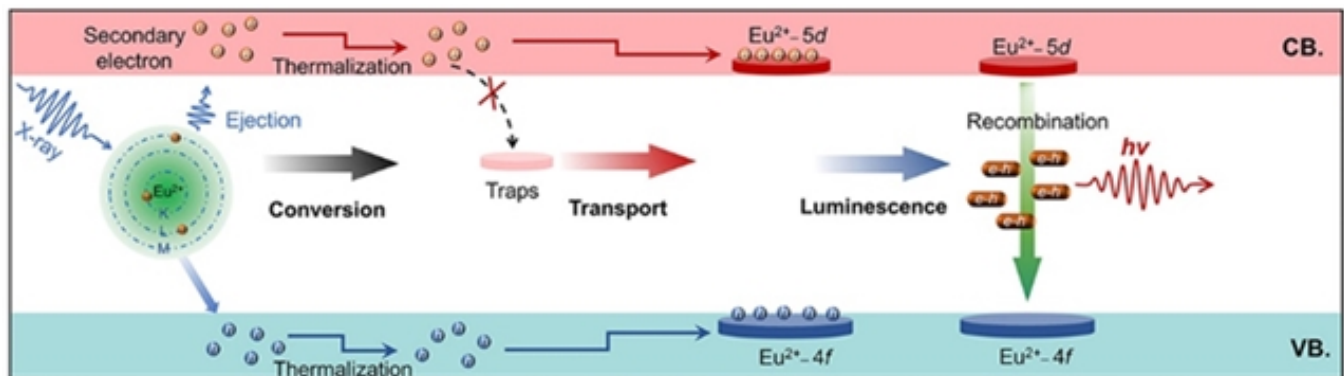


图4 Eu基闪烁体的辐射发光过程。

基于这类杂化金属卤化物材料的溶液加工性能，本研究进一步制备了AAO@MeEu闪烁薄膜，实现了清晰的X射线成像，并模拟了X射线探测器在医疗诊断、工业无损检测以及安全检查等领域的应用潜力。

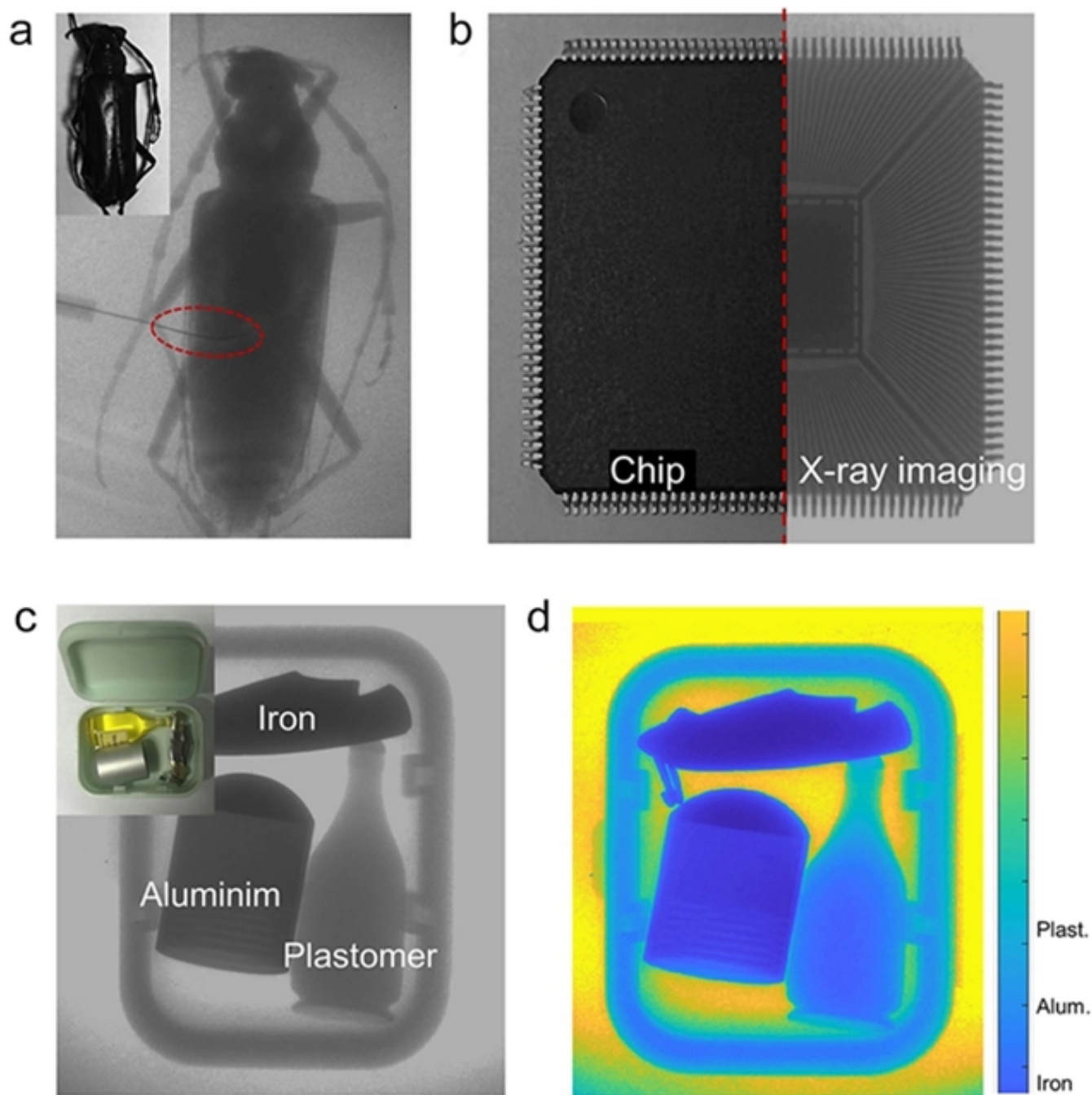


图5. X射线成像应用。

总结与展望

本文研制了一种优化载流子传输的新型稀土Eu(II)基金属卤化物闪烁体，并对其晶体结构、发光

和闪烁性能进行了表征，揭示了其全新的闪烁发光机理。进一步通过制备AAO闪烁薄膜，展示了新型Eu(II)基金属卤化物闪烁体的X射线成像应用。

该研究成果以Hybrid Eu(II)-bromide scintillators with efficient 5d-4f bandgap transition for X-ray imaging为题在线发表在《Light: Science Applications》。第一作者为华南理工大学韩凯博士，通讯作者华南理工大学夏志国教授。（来源：LightScienceApplications微信公众号）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1038/s41377-024-01589-w>

特别声明：本文转载仅仅是出于传播信息的需要，并不意味着代表本网站观点或证实其内容的真实性；如其他媒体、网站或个人从本网站转载使用，须保留本网站注明的“来源”，并自负版权等法律责任；作者如果不希望被转载或者联系转载稿费事宜，请与我们联系。

作者：夏志国等 来源：《光：科学与应用》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发