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。该研究工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和性能调控策略。

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(EEu2+ free=4.216 eV)远小于Ce3+ 5d-4f的能带隙(ECe3+ 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。

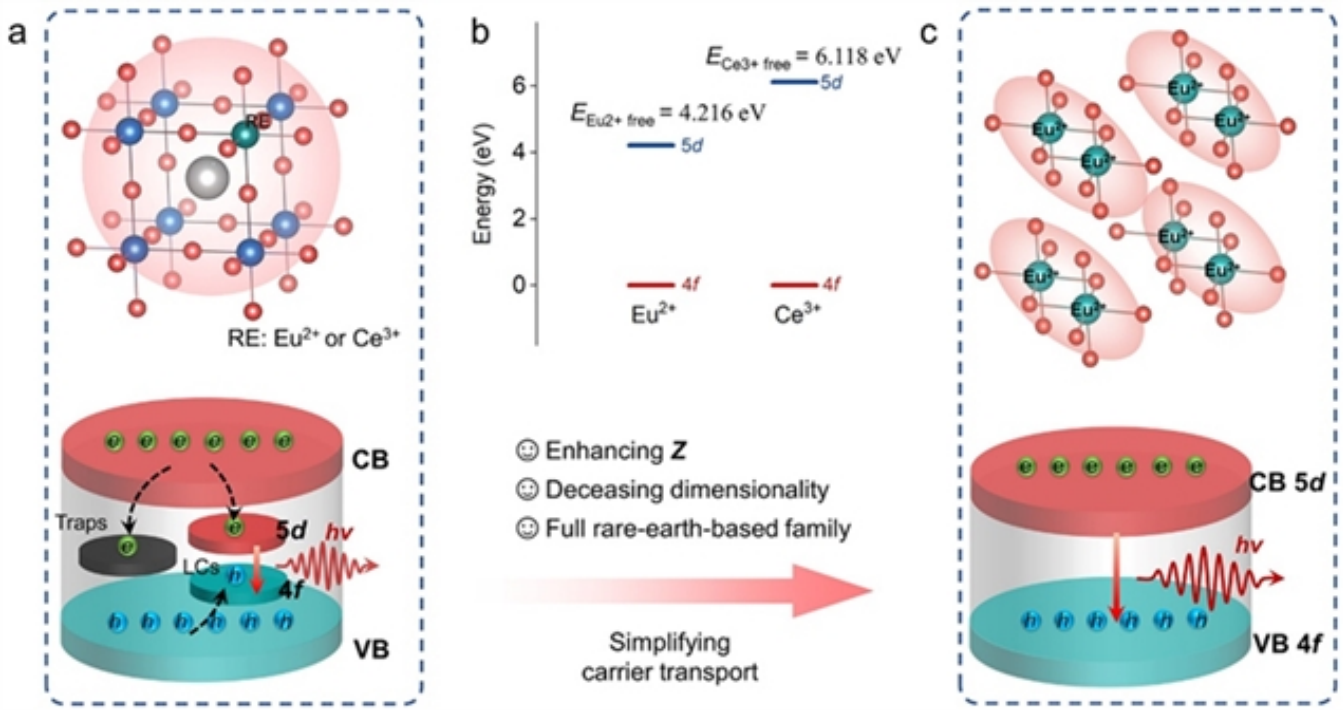


图1. 具有高效5d-4f带隙发射的稀土基闪烁体的设计示意图。

创新研究

不同于CsEuBr3中的角共享[EuBr6]4-八面体，EtEu和MeEu具有更刚性的边共享以及面共享[EuBr6]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。

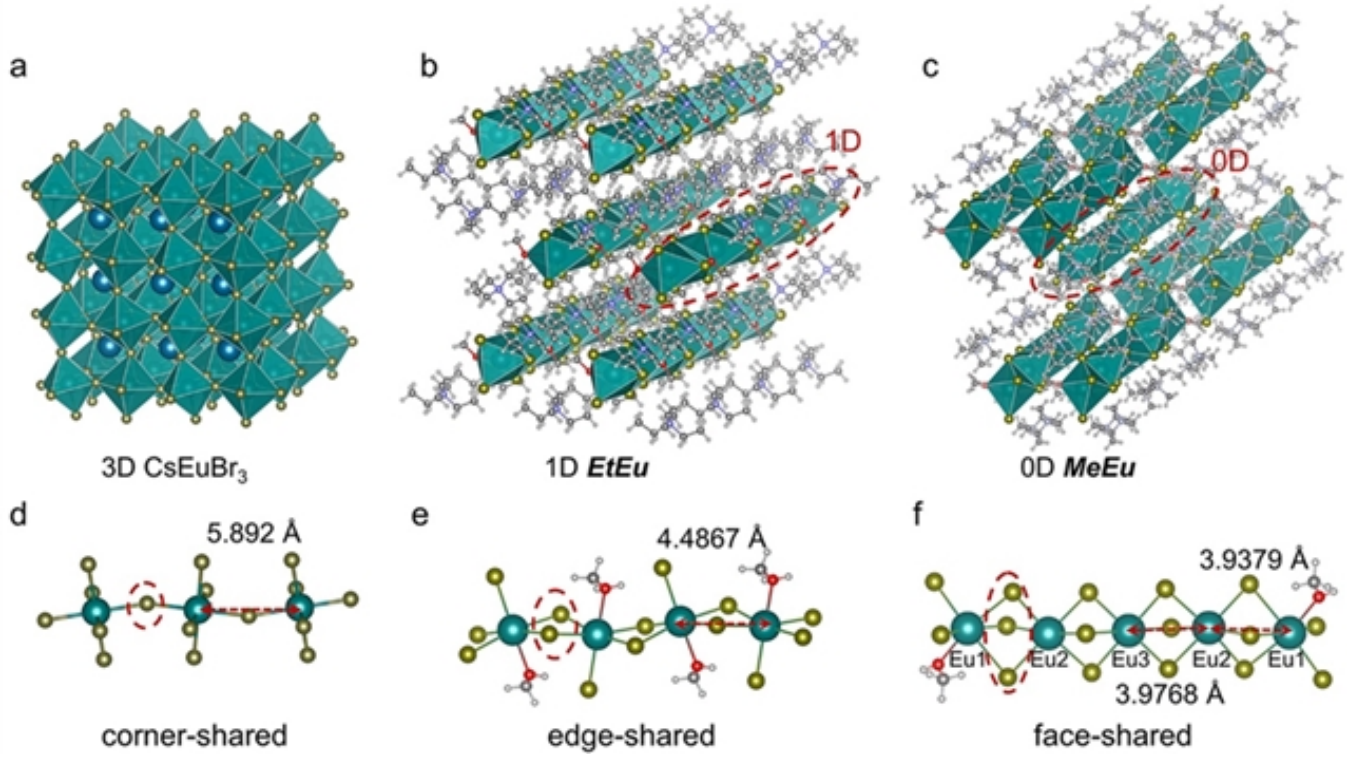


图2. Eu(II)基卤化物的晶体结构。

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 ± 800 ph MeV − 1，明显优于CsEuBr3~21900 ± 300 ph MeV-1和EtEu~32200 ± 700 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 μ Gy s-1，精度高约230倍。

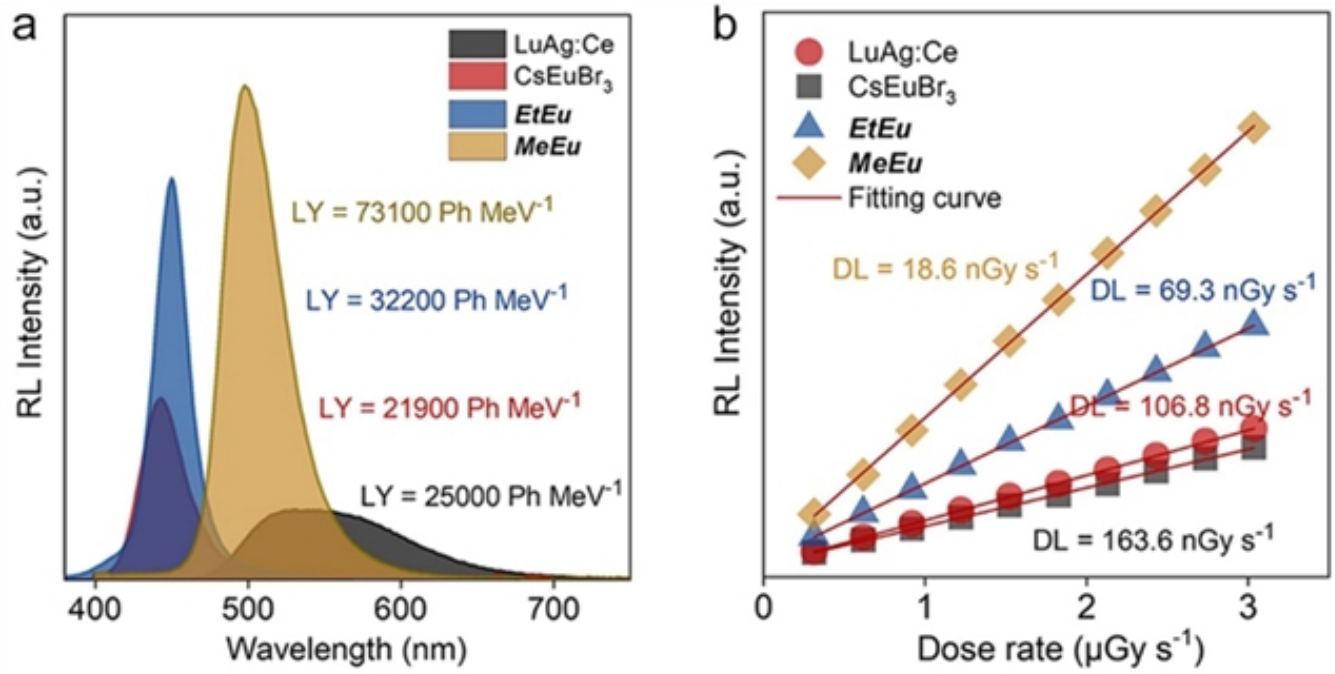


图3. Eu(II)基卤化物的闪烁性能。

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。

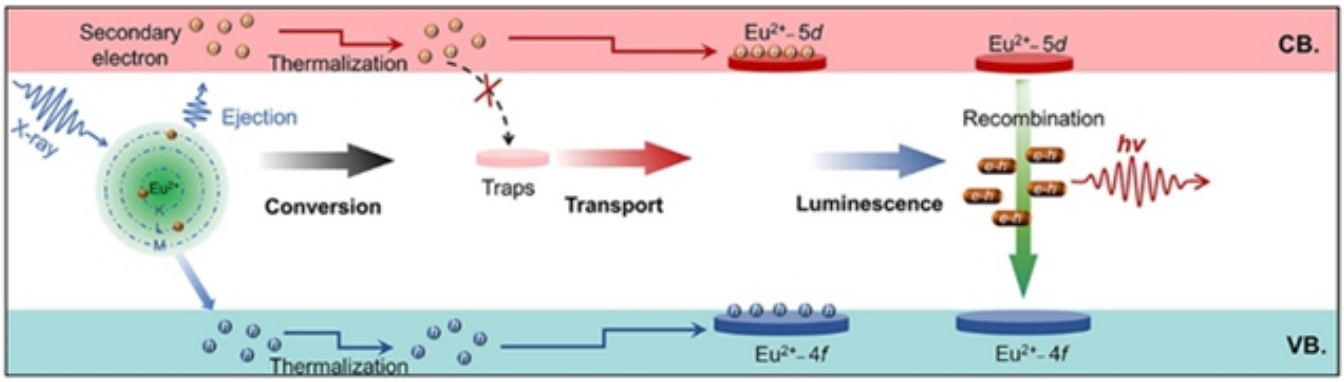


图4 Eu基闪烁体的辐射发光过程。

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。

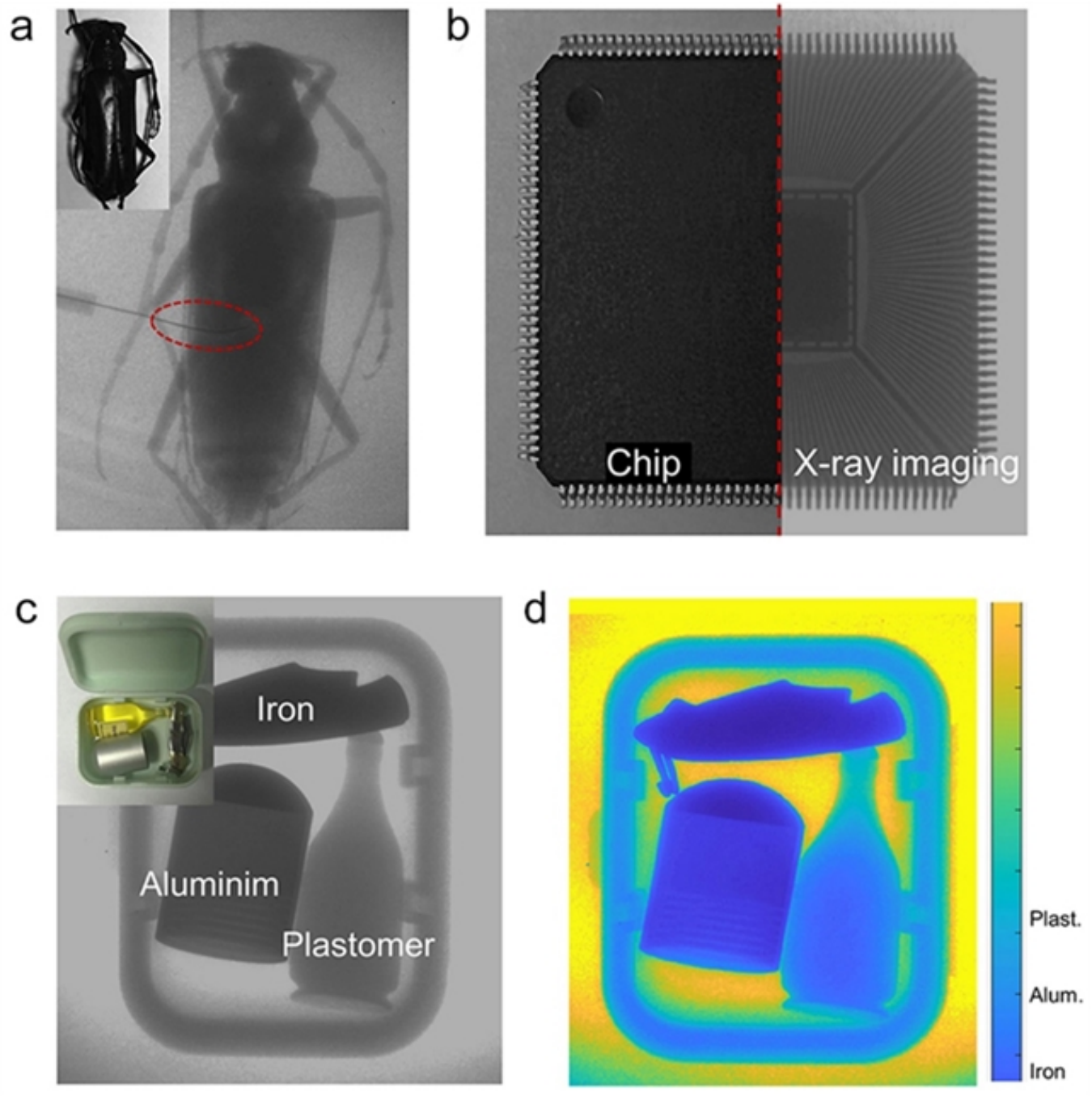


图5. X射线成像应用。

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等事宜，请与我们接洽。
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转发