
镧系基金属卤化物用于X射线成像

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/35088.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！

镧系基金属卤化物用于X射线成像。

导读

X射线闪烁体在工业探伤、医学诊断、安全检查等领域具有广泛应用，近年来，铅基金属卤化物作为X射线闪烁体引起了广泛的关注，但因铅毒性以及自吸收限制了其大规模应用。选择低毒性、大斯托克斯位移的无铅金属卤化物成为解决这一问题的关键方向。镧系基金属卤化物因镧系离子独特的发光性质和低毒性，被认为是理想的无铅金属卤化物闪烁体材料，但其合成难度高，在制备方面存在挑战。近日，中国科学院长春应用化学研究所冯婧研究员、宋术岩研究员及张洪杰研究员团队提出了一种室温下通过重结晶方法制备镧系基金属卤化物的新方法，解决了传统合成

方法复杂且制备条件苛刻的问题，所制备的镧系基金属卤化物展示了良好的闪烁性能以及在X射线成像中的优异潜力。相关研究成果以 Lanthanide-based metal halides prepared at room temperature by recrystallization method for X-ray imaging 为题发表在国际顶级期刊《Light: Science and Applications》。

研究背景

近年来，具有大X射线吸收系数、优异光电性能和溶液可加工性的铅基金属卤化物显示出卓越的闪烁性能，在X射线检测和成像方面具有巨大的前景。然而，铅离子的毒性和小斯托克斯位移所致的自吸收抑制了它们作为闪烁体的大规模应用。具有低毒性、大斯托克斯位移的镧系基金属卤化物被认为是理想的替代材料，然而镧系基金属卤化物的合成面临诸多挑战。镧系离子具有强亲氧性和亲水性，导致其卤化物在混合溶液中的溶解度与其他金属卤化物显著不同，难以通过传统水热法获得高结晶度样品。目前，已报道的高温固相合成或热注入方法虽然能够制备出部分镧系金属卤化物，但是必要的高温条件限制了其进一步发展。因此，开发一种简单、快速且温和的合成方法成为亟待解决的问题。

研究亮点

室温下，利用甲醇作为良溶剂，乙醇作为反溶剂，通过极简的重结晶法温和快速地合成了一系列 Cs_3LnCl_6 ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) 金属卤化物微晶（图1a）。如图1b和c所示，所制备的 Cs_3LnCl_6 微晶呈现出良好的物相和形貌。基于此方法，还实现了 Cs_3TbCl_6 微晶的大规模合成（图2a）和可回收循环结晶（图2b），并成功制备了高熵五元金属卤化物 $\text{Cs}_3\{\text{TbDyHoErTm}\}\text{Cl}_6$ （图2c-f）。

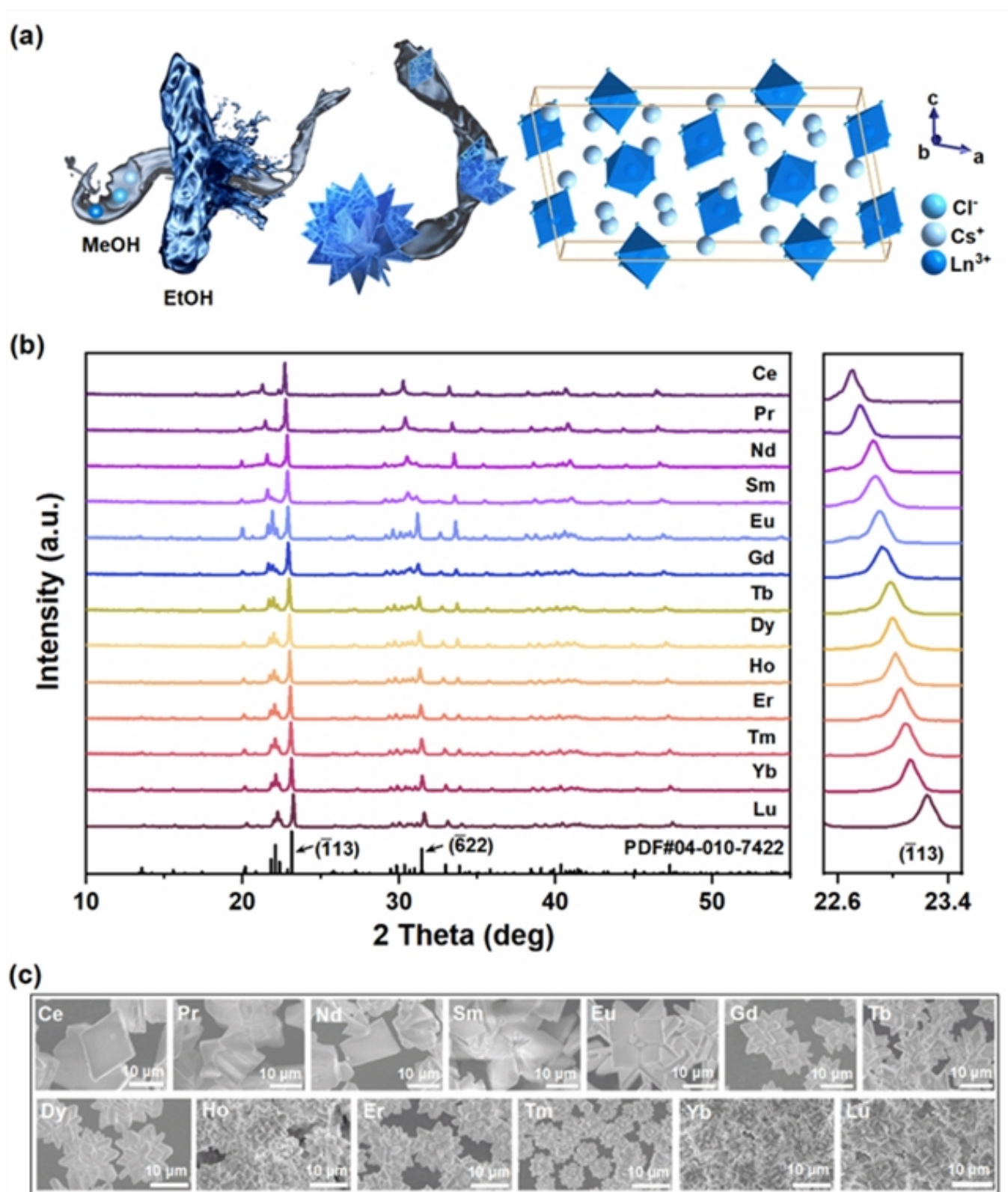


图1. (a) Cs_3LnCl_6 微晶的合成过程示意图和晶体晶胞结构。(b) Cs_3LnCl_6 微晶的粉末XRD图和(c)SEM图。

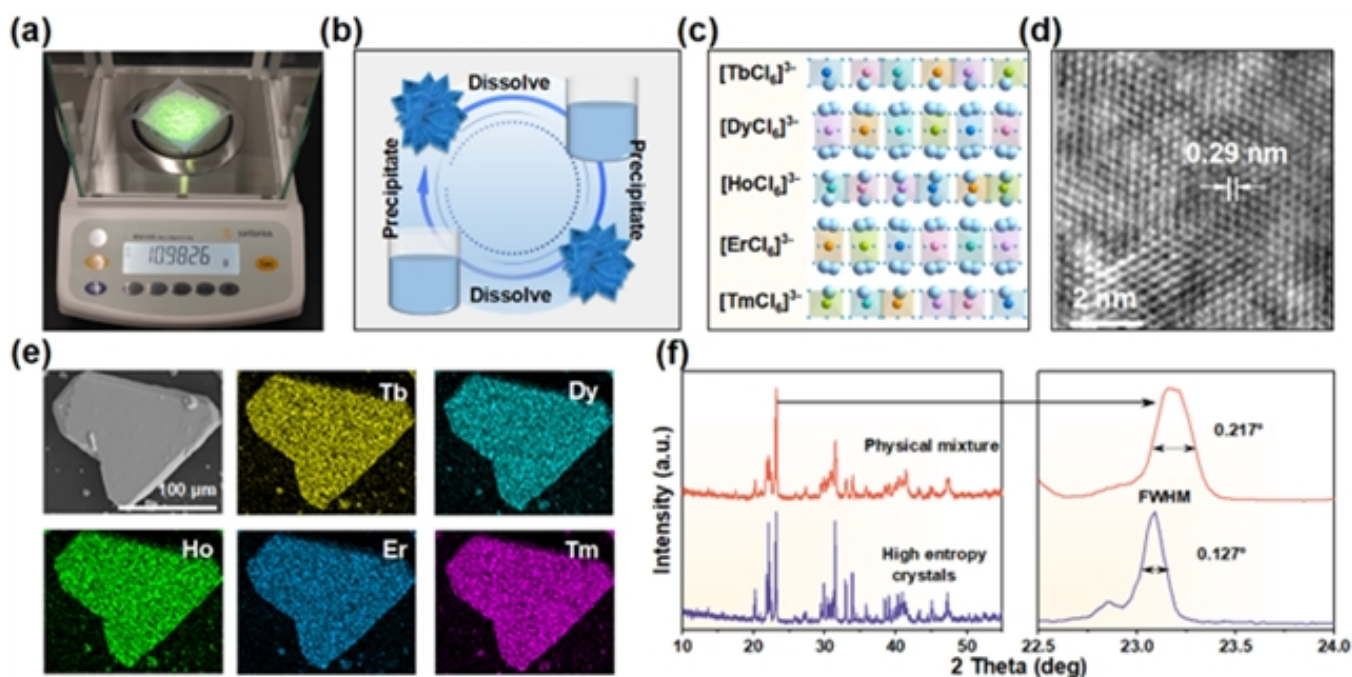


图2. (a) 大规模合成的 Cs_3TbCl_6 微晶在365 nm紫外灯照射下的照片。(b) Cs_3TbCl_6 晶体循环可回收性示意图。(c) 高熵 $\text{Cs}_3\{\text{TbDyHoErTm}\}_1\text{Cl}_6$ 晶体的示意图。高熵 $\text{Cs}_3\{\text{TbDyHoErTm}\}_1\text{Cl}_6$ 晶体的(d)HRTEM图像和(e)SEM元素面扫描。(f) 高熵 $\text{Cs}_3\{\text{TbDyHoErTm}\}_1\text{Cl}_6$ 晶体及相关的 Cs_3TbCl_6 、 Cs_3DyCl_6 、 Cs_3HoCl_6 、 Cs_3ErCl_6 和 Cs_3TmCl_6 物理混合物的粉末XRD和精扫XRD图。

随后研究了 Cs_3LnCl_6 ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) 微晶的光学性质。如图3a所示, 在这些微晶中, Cs_3CeCl_6 、 Cs_3PrCl_6 、 Cs_3TbCl_6 和 Cs_3EuCl_6 具有明亮的可见光发射, Cs_3YbCl_6 微晶显示出强近红外光发射。而对于其他 Cs_3LnCl_6 , 只能观察到较弱的 Ln^{3+} 特征发光或基质发光。在 Ln^{3+} 特征发光位置监测了其PLE光谱, 如图3b所示, 激发光谱显示 Cs_3CeCl_6 、 Cs_3PrCl_6 、 Cs_3TbCl_6 、 Cs_3EuCl_6 和 Cs_3YbCl_6 五种微晶的激发峰源于其4f-5d吸收跃迁或者电荷迁移跃迁, 而其他微晶的相应激发峰则是源于其4f-4f吸收跃迁。在特定波长的激发下, 得到了 Cs_3LnCl_6 微晶的绝对荧光量子效率 (PLQY) (图3c)。其中, Cs_3TbCl_6 的PLQY最高, 达到90.8%, 超过大多数无铅金属卤化物。从PLQY值来看, 在所有 Cs_3LnCl_6 微晶中, 那些具有4f-5d吸收跃迁或者电荷迁移跃迁的 Cs_3LnCl_6 ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Yb}$) 具有较好的光致发光性能, 这表明部分镧系基金属卤化物采取4f-5d吸收跃迁或者电荷迁移跃迁, 能够打破镧系离子中4f-4f宇称禁阻吸收跃迁的限制, 并获得更优异的光学性质。图3d-h展示了 Cs_3LnCl_6 中 Ln^{3+} 特征发光或基质发光的荧光衰减曲线, 其中所获得的 Ln^{3+} 离子的荧光寿命与 Ln^{3+} 离子5d/4f-4f跃迁荧光寿命特征相吻合。

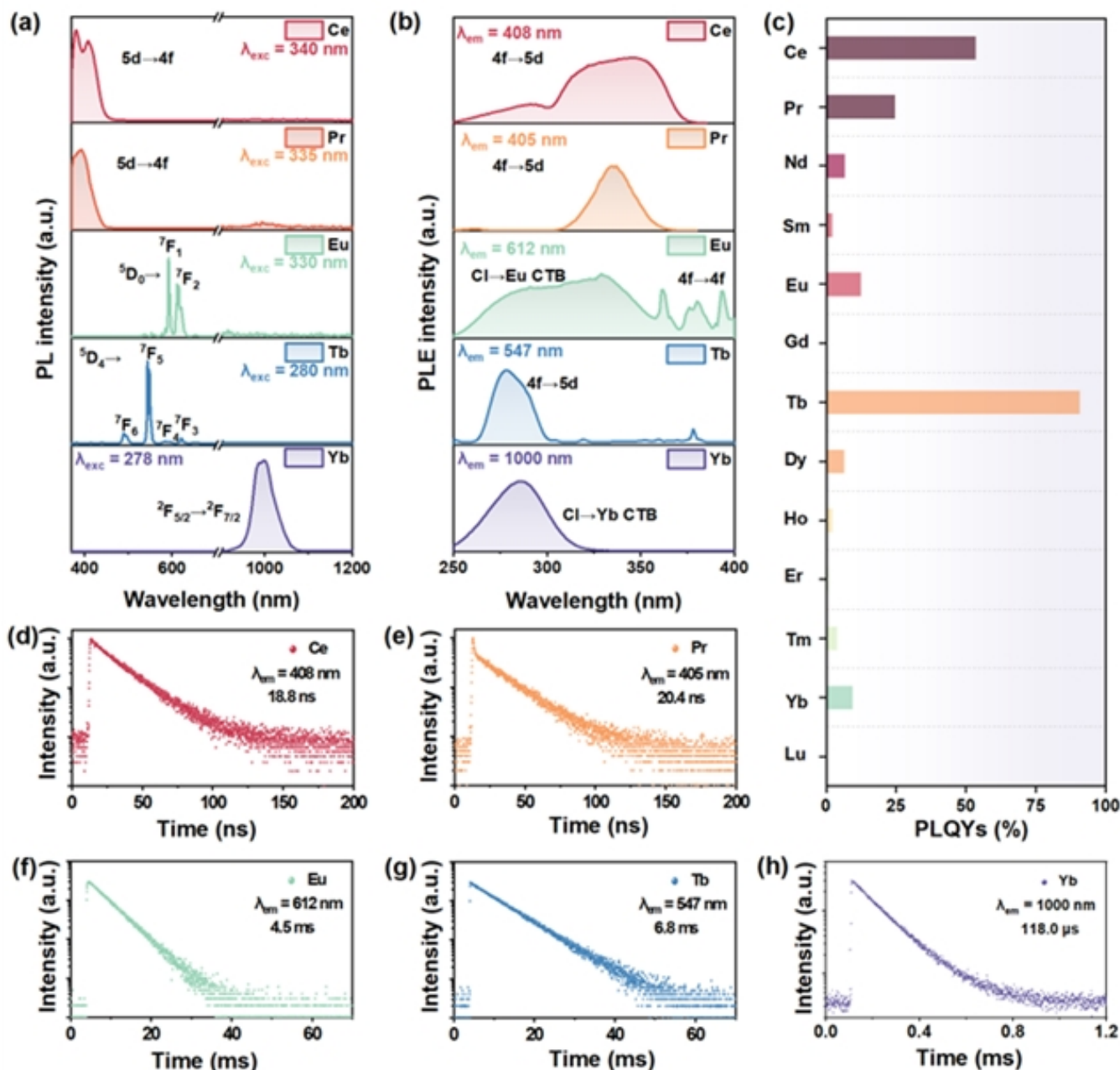


图3.

Cs₃CeCl₆、Cs₃PrCl₆、Cs₃EuCl₆、Cs₃TbCl₆和Cs₃YbCl₆微晶的(a)发射光谱和(b)激发光谱。(c) Cs₃LnCl₆微晶的PLQY。(d)Cs₃CeCl₆、(e)Cs₃PrCl₆、(f)Cs₃EuCl₆、(g)Cs₃TbCl₆和(h)Cs₃YbCl₆的荧光衰减曲线。

通过理论计算研究了Cs₃LnCl₆的电子结构。选择Ce³⁺和Eu³⁺分别作为显示4f-5d跃迁和Cl-Ln电荷迁移跃迁的典型Ln³⁺离子，图4a-d为Cs₃CeCl₆和Cs₃EuCl₆的局部电荷密度图和局部态密度（PDO S）图。研究发现，相比其他微晶，Cs₃CeCl₆的4f占据轨道更接近5d空轨道，二者间能级差更小，这可能是导致其更容易发生4f-5d跃迁的原因。对于Cs₃EuCl₆，Eu-4f空轨道更接近Cl-3p占据轨道，表明其发生Cl-

Eu电荷迁移跃迁的可能性更高。图4e展示了具有4f-5d跃迁或电荷迁移跃迁的Cs₃LnCl₆（Ln =

Ce, Pr, Tb, Eu和Yb) 的潜在PL机理。

图4. (a)Cs₃CeCl₆和(c)Cs₃EuCl₆中导带（上）和价带（下）区域的相关部分电荷密度图。(b)Cs₃CeCl₆和(d)Cs₃EuCl₆的PDOS。(e) 提出的Cs₃LnCl₆ (Ln = Ce, Pr, Tb, Eu, 和Yb) PL机理示意图。

最后，研究了具有最高PLQY的Cs₃TbCl₆微晶的X射线闪烁性能。Cs₃TbCl₆微晶在8-10 keV范围内的吸收系数高于NaI:Tl，并与Lu₃Al₅O₁₂:Ce (LuAG:Ce) 相当。Cs₃TbCl₆的辐射发光积分强度随着辐射剂量率呈线性增加，光产额达到 ~ 51,800 photons/MeV。将Cs₃TbCl₆微晶与聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 混合制成柔性闪烁薄膜 (图5)，显示出良好的X射线成像能力和较高的空间分辨率 (12 lp/mm) 。

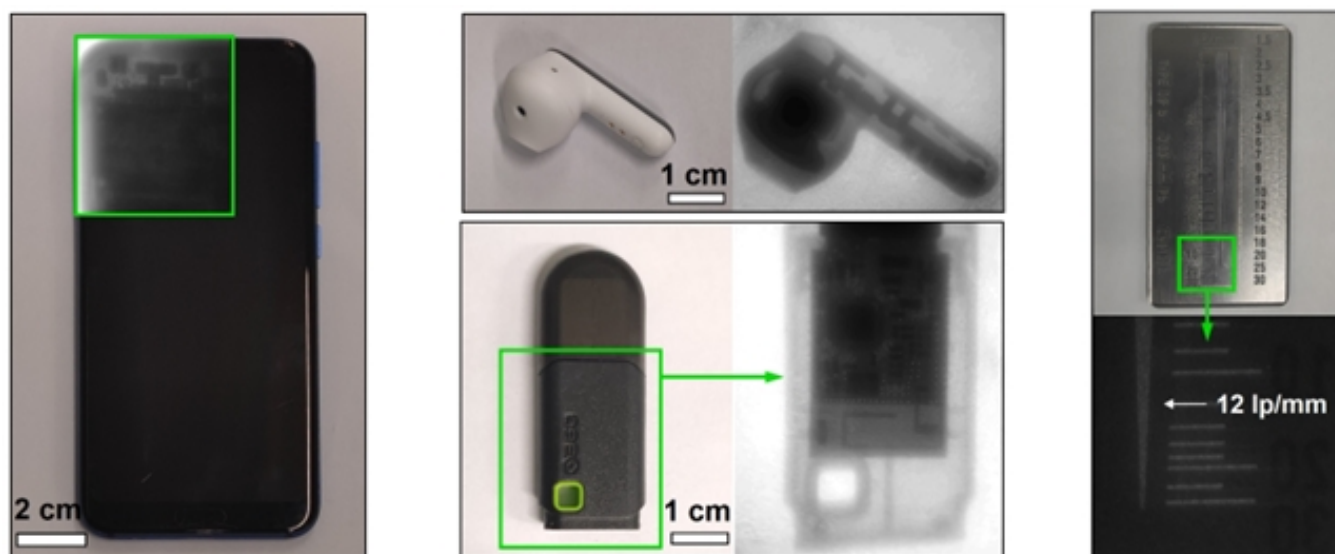


图5. 基于Cs₃TbCl₆@PDMS薄膜作为闪烁荧光屏，对智能手机、蓝牙耳机、无线网络适配器以及标准分辨率测试卡片进行X射线成像测试的照片。

总结与展望

本研究通过室温重结晶法首次合成了系列Cs₃LnCl₆微晶，克服了传统水热法难以合成高结晶度镧系基金属卤化物的问题。同时，实现了大规模合成、可回收循环结晶和高熵五元金属卤化物晶体的制备。其中Cs₃TbCl₆微晶具有最高的光致发光量子产率（90.8%），在X射线激发下表现出优异的闪烁性能，光产额达~51,800 photons/MeV。基于Cs₃TbCl₆的柔性薄膜在X射线成像中展现出优异的成像能力和空间分辨率。本研究不仅开发了一种快速温和制备镧系基金属卤化物的新方法，还突出了镧系基金属卤化物作为X射线闪烁体的卓越潜力。研究成果为X射线检测和成像领域提供了新的材料选择。（来源：LightScienceApplications微信公众号）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1038/s41377-025-01839-5>

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：冯婧等 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