

## 基于辐射光致发光的高剂量测量材料应用研究进展

王 克<sup>1,2</sup>, 邹雨辰<sup>1,2</sup>, 肖万成<sup>1,2</sup>, 尹隆乡<sup>1,2</sup>, 张海峰<sup>1,2</sup>,  
王晓冬<sup>1,2\*</sup>, 费雄辉<sup>1\*</sup>

(1. 南华大学 核科学技术学院, 湖南 衡阳 421001;  
2. 先进核能设计与安全教育部重点实验室, 湖南 衡阳 421001)

**摘要:** 近年来, 研究发现若干被用于辐射探测的辐射光致发光材料因其可测量剂量限值高及剂量范围宽, 已被广泛应用于核退役设施剂量监控、荧光核径迹探测、医学治疗、辐射成像及核辐射场所可视化等领域。本研究针对目前可用于高剂量测量的辐射光致发光材料, 包括无机激活剂离子掺杂体系、无机未掺杂体系及有机聚合物体系等研究现状进行概述, 重点对各体系的发光机理、基本特征、种类及应用现状进行梳理, 同时类比分析不同体系材料辐射剂量响应高低的因果关系及性能优劣。本研究旨在对目前适用于高剂量测量的辐射光致发光材料在剂量探测性能提升方面的研究进行概述, 同时提出改进优化的可行性举措, 并对其未来发展趋势进行展望。

**关键词:** 辐射光致发光; 高剂量测量; 无机激活剂离子; 有机聚合物

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20240042

## Research progress in the application of high dose measurement materials based on radiophotoluminescence

WANG Ke<sup>1,2</sup>, ZOU Yuchen<sup>1,2</sup>, XIAO Wancheng<sup>1,2</sup>, YIN Longxiang<sup>1,2</sup>, ZHANG Haifeng<sup>1,2</sup>,  
WANG Xiaodong<sup>1,2\*</sup>, FEI Xionghui<sup>1\*</sup>

(1. School of Nuclear Science and Technology, University of South China, Hengyang 421001, China;  
2. Key Laboratory of Advanced Nuclear Energy Design and Safety, Ministry of Education, Hengyang 421001, China)

\* Corresponding Authors, E-mail: wangxd@usc.edu.cn; fxh2021@usc.edu.cn

**Abstract:** In recent years, it has been observed that several radiophotoluminescent materials used for radiation detection have been widely used in the fields of dose monitoring in nuclear decommissioning facilities, fluorescent nuclear trace detection, medical therapy, radiation imaging and visualisation of nuclear radiation sites due to their high measurable dose limits and wide dose ranges. This study provides an overview of the current research state of radiophotoluminescent materials suitable for high-dose measurements, including inorganic activator ion doping systems, inorganic undoped systems, and organic polymer systems. The focus is on reviewing the luminescence mechanism, basic characteristics, types, and application status of each system. At the same time, a comparative analysis is conducted to examine the causal relationship of the response to radiation doses and the performance advantages and disadvantages in different systems materials. This study aims to provide a summary of the current research on the enhancement of dose detection performance of radiophotoluminescent materials suitable for high-dose measurements. Concurrently, the feasibility measures for improvement and optimization are put forward, and the future development trend is forecasted.

**Key words:** radiophotoluminescence; high-dose measurement; inorganic activator ions; organic polymers

收稿日期: XXXX-XX-XX; 修订日期: XXXX-XX-XX

基金项目: 国家自然科学基金(No.12305385), (No.12275120); 湖南省教育厅科学研究项目(No.22A0310)资助  
Supported by the National Natural Science Foundation of China (No.12305385), (No.12275120); Key projects of scientific research of the Hunnan Provincial Department of Education (No. 22A0310)

## 1 引 言

辐射光致发光 (Radiophotoluminescence, RPL) 作为三大辐射储存发光机制之一<sup>[1]</sup>, 其具备辐射信息定量化储存、发光中心稳定、辐射灵敏度高及可近乎无损读出等特点, 被广泛应用于国防建设、食品安全、医学治疗、安全检测及工业探测等领域。随着辐射探测工作方向延伸及相关研究工作开展, 许多研究者发现已知 RPL 材料种类已不仅局限于无机激活剂离子掺杂系列。许多无机未掺杂材料和有机聚合物薄膜因其自身特殊结构, 经辐照会发生相应物化改性, 紫外激发后可产生一定光致发光强度或荧光量子产率, 在剂量监测、核径迹探测、医学治疗及辐射成像方面具有广阔的应用前景。

近年来, RPL 材料在辐射领域快速发展, 有许多相关材料在实际应用中探测性能优化或结构改进的研究。二十世纪中叶, Schulman 等首次发现银掺杂磷酸盐玻璃具有 RPL 现象<sup>[2]</sup>, 其可测试剂量范围为 0.1~10 戈瑞 (Gray, Gy), 后通过调整玻璃基体配比将其剂量测量下限扩展至  $1 \times 10^{-4}$ ~10 Gy, 最初用于光学储存和个人剂量监测<sup>[3]</sup>。随后出现的 RPL 材料如镁、铜等掺杂玻璃或晶体同样存在可测量剂量范围小及测量上限值低等问题, 导致在一些辐射探测应用方向受到限制。目前, 国内已有文献对整体剂量范围 (包括较低个人剂量和较高环境剂量) 内现存无机 RPL 材料的种类、性能及应用现状进行了综述, 但还未有针对 RPL 材料在高剂量测量应用方面的研究概述<sup>[4]</sup>。研究发现, 除无机激活剂离子掺杂材料, 对于无机未掺杂材料如透明陶瓷氟化镁、金属氧化物薄膜如氧化锌和氧化锆、部分有机聚合物薄膜及 SCU-200 等均存在 RPL 特性, 甚至个别聚脂薄膜已成功用作商用化剂量计<sup>[5]</sup>。随着 RPL 材料在辐射探测领域发展及应用, 如核环境剂量监测 (如辐射场所可视化、核退役设施剂量监控)、核径迹探测、医学治疗 (如粒子治疗、微束放射治疗 (Microbeam radiation therapy, MRT))、辐射成像及质子剂量学等发展需求日益增加, 寻找或开发更多兼具可测量剂量上限高及测量范围宽的 RPL 材料愈发受到关注。

本研究对目前可用于高剂量测量的 RPL 材料进行概述, 主要针对各体系材料的发光原理、基本特征、种类及应用现状等进行梳理。通过整理

各类材料在性能提升方面的研究提出现存问题和相应改进优化的可行性举措, 并对其未来发展趋势进行展望, 旨在为国内 RPL 材料在高剂量测量实际应用领域的发展提供剂量学参考数据和研究拓展思路。

## 2 RPL 原理及特点

根据激发能量形式的不同, 用于辐射探测的发光机制可划分为热释光 (Thermally stimulated luminescence, TSL)、光释光 (Optically stimulated luminescence, OSL) 及 RPL, 不同发光机制的特点、性能及应用范围如表 1 所示。RPL 材料弥补了 TSL 与 OSL 材料在辐射信息存储稳定性方面的不足, 无机 RPL 材料经退火擦除荧光信号可重复使用<sup>[4]</sup>。RPL 指介质材料经高能射线或粒子 (如 X 射线、 $\gamma$  射线、电子束 (Electron beam, EB) 及  $\alpha$  粒子) 辐照, 其内部会形成一定数量的发光中心, 通过紫外光激发产生可见光的现象, 发光机制实质为辐射诱导发光<sup>[6]</sup>。

依据材料性质不同, 发光中心可分为离子变价发光中心和缺陷发光中心。无机激活剂离子掺杂 RPL 材料辐照后, 内部价带电子经激发移至导带, 随后被禁带电子陷阱捕获形成发光中心<sup>[7]</sup>, 陷阱中电子通过紫外光激发获得足够能量, 将跃迁至更高能级并在激发过程结束后弛豫回基态, 最终与空穴 (在发光中心内) 结合发出可见光<sup>[6]</sup>。其 RPL 原理如图 1a 所示, 吸收的能量以电子-空穴对形式储存, 光发射以电子能级跃迁为主。有机聚合物 RPL 材料经辐射, 内部结构会发生紊乱并形成一定数量缺陷态 (包括键断裂、链交联及自由基生成, 以分子形式为主)<sup>[8]</sup>。其 RPL 原理如图 1b 所示, 在光致发光过程中, 紫外激发将能量转移至色点, 热化电子-空穴对发生辐射复合产生荧光<sup>[9]</sup>。另外, 无机未掺杂 RPL 材料受辐照会根据其自身情况形成相应点缺陷 (如离子/空位缺陷) 或面缺陷 (如表面缺陷), 荧光中心大都为前者。

## 3 高剂量测量 RPL 材料类型

### 3.1 无机激活剂离子掺杂体系

目前, 可用于高剂量测量的无机激活剂离子掺杂 RPL 材料按掺杂元素可分为银 (Silver, Ag)、镁 (Magnesium, Mg)、铜 (Copper, Cu)、钐 (Samarium, Sm)、镱 (Ytterbium, Yb)、铕 (Europium, Eu) 及氟化锂 (Lithium fluoride, LiF) 等掺杂, 上述材料的

表 1 三种辐射储存发光机制的特点、性能及应用范围

Tab. 1 Characteristics, properties and application range of three radiation-storage luminescence mechanisms

发光机制	激发方式	特点	性能优劣		应用范围
			优点	缺点	
TSL	热激发	可得到温度、波长及强度计数的三维光谱	易于操作、灵敏度高、可多次测读、一定范围无需退火可重复使用	退火或读出温度高会造成灵敏度损失、残余信号高	个人、环境、医学及中子- $\gamma$ 混合辐射场剂量测量
OSL	光激发 (长波长光) 紫外光激发	发射波长较激发波长短, 满足“反Stoke定律”	灵敏度稳定、发射光速度可控、全光学读速快、能耗低、精度高	对可见光敏感	个人、环境及医学剂量测量、剂量遥测、空间剂量学
RPL	发(短波长)	发射波长较激发波长, 满足“Stoke定律”	剂量线性好、荧光信号稳定、能量响应范围宽、连续激发测读、退火可重复使用	原子序数高、组织等效性差、无法即刻测读	个人与环境剂量监测、高辐射场可视化、核径迹探测、医学治疗及辐射成像

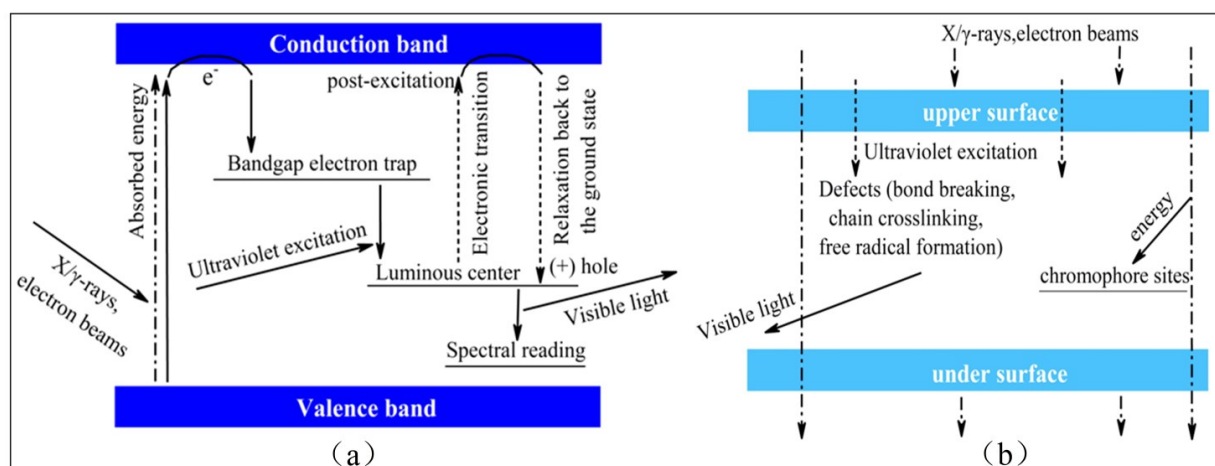


图 1 辐射光致发光原理(a)无机激活剂离子掺杂材料;(b)有机聚合物材料

Fig. 1 Principle of radiophotoluminescence (a) Inorganic activator ion doped materials; (b) Organic polymer materials

RPL基本特征如表2所示。

### 3.1.1 Ag掺杂

Ag是最早用于RPL材料基体掺杂的元素,其掺杂玻璃褪色优异、荧光效率高、可无损读出且灵敏度高,但大多材料可测量范围小且测量上限低,仅用于个人剂量监测<sup>[6]</sup>。其发光机理为Ag<sup>+</sup>掺杂玻璃辐照后产生大量电子-空穴对,被Ag<sup>+</sup>捕获后形成Ag<sup>0</sup>和Ag<sup>2+</sup>(以Ag<sup>2+</sup>为主,有时存在二聚体Ag<sub>2</sub><sup>+</sup>)发光中心,经紫外激发后发出可见光<sup>[10]</sup>。据Chiyoda Technol Corporation数据表明,作为剂量计的银掺杂玻璃大多仅在20 uGy~10 Gy范围内保持着良好剂量线性<sup>[6]</sup>,在100 °C, 30 min预热条件下可加速空穴扩散以助力于Ag<sup>2+</sup>形成,通过约400 °C热退火可消除荧光中心以重复使用<sup>[11]</sup>。Ag掺杂RPL材料除存在由过饱和照射所造成的辐射损伤和荧光信号下降等问题外,玻璃耐久性也较弱。目前,其相关改进研究主要围绕剂量测量范围的拓展,着眼于多元素基质共掺杂、重元素取

代玻璃原成分和调整玻璃基体配比等措施。

为满足福岛第一核电站(1F)退役阶段放射性污染土壤中铯元素深度定向分布的监测需求,制备了NaPO<sub>3</sub>-Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:Ag(表2(No. 1))可弯曲弦式剂量计<sup>[12]</sup>。经X射线辐照后激发可呈现橙色光,其RPL响应与吸收剂量充分相关,常保存于50毫米厚铅盒中以避免本底射线。其不同位置剂量检测效率的均匀性偏差系数为4%,RPL效率随玻璃颗粒在与聚乳酸树脂共同构造的剂量计基材中浓度的增加而增加,且剂量测量准确性受到玻璃颗粒分散程度的影响。现该剂量计正用于放射治疗和核电站退役设施的一维剂量监测,配合共聚焦显微镜和紫外脉冲激光器可进行高空间分辨率的剂量测量<sup>[13]</sup>。

### 3.1.2 Mg掺杂

适于高辐射剂量测量的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C,Mg(表2(No. 2))最初用于大容量光学数据存储,其电子陷阱稳定、空穴俘获截面高<sup>[14]</sup>、热稳定性好(在

600 °C内信号捕集稳定,至680 °C左右时荧光信号被擦除)且无光敏性(辐照前后对室内光线不敏感),经辐照会形成与Mg离子相关的聚集氧空位缺陷中心<sup>[14-16]</sup>。其内部色心光学吸收、荧光量子产率及晶体各向异性对缺陷的物理性质影响较大,色心可在空气或流动氮气中经热退火破坏,辐射剂量响应不受剂量率(允许在 $10^8 \text{ Gy} \cdot \text{s}^{-1}$ 下测量)和电磁干扰。目前,限制 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ , Mg剂量学拓展应用的难点为荧光寿命低( $75 \pm 5 \text{ ns}$ )、漂白和辐照后信号随时间的增加及高本底,而通过热退火与光学漂白相配合的优化程序可提高信噪比<sup>[17]</sup>。

$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ , Mg由 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 掺入适量C、Mg元素制成,其RPL中心可通过紫外或红外激发,紫外激发比红外激发信号本底低。由于电荷捕获中心复杂,光谱荧光峰信号需各自分析,总体上荧光强度随剂量线性增加。在3~100 Gy剂量范围内光强变化了四个数量级,空间分辨率达0.6  $\mu\text{m}$ ,高功率紫外照射会引起晶体内部RPL中心进行光致变色转换<sup>[18]</sup>。该材料现用于荧光核径迹探测(快中子、高能质子、重带电粒子及中子- $\gamma$ 混合场)、放射治疗和辐射成像,通过光离子化可改善其探测器成像性能<sup>[19]</sup>。

### 3.1.3 Cu掺杂

掺杂 $\text{Cu}^{2+}$ 玻璃具有化学耐久性,对其RPL相关研究开展较早但数量发现有限<sup>[20]</sup>。由于受到低探测灵敏度限制,多数掺铜玻璃仅适于高辐射剂量测量。其发光机理为 $\text{Cu}^{2+}$ 掺杂材料辐照后, $\text{Cu}^{2+}$ 捕获电子转化为 $\text{Cu}^+$ 作为发光中心,但同时存在 $\text{Cu}^+$ 捕获空穴转化为 $\text{Cu}^{2+}$ 的逆反应,故RPL强度依赖于材料内部 $\text{Cu}^+$ 相对浓度<sup>[21]</sup>。玻璃中 $\text{Cu}^{2+}$ 与 $\text{Cu}^+$ 的氧化还原平衡和周围配位环境均受玻璃成分及组分影响,现该掺杂材料多用于放射治疗、辐射成像及环境剂量监测<sup>[22]</sup>。

将适量氧化铜掺杂于铝硼硅酸盐中可制成 $25\text{Na}_2\text{O}-25\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{B}_2\text{O}_3-40\text{SiO}_2:\text{Cu}$ (又称ABS25)玻璃(表2(No. 3)),辐射后激发玻璃可呈现蓝绿光,发光归属于 $\text{Cu}^+$ 的 $3d^9 4s^1 \rightarrow 3d^{10}$ 跃迁,辐射剂量响应高低与 $\text{Cu}^{2+}$ 掺杂比、 $\text{Cu}^+$ 相对浓度及 $\text{Cu}^+$ 稳定性有关<sup>[20]</sup>。其0.005mol%掺杂比玻璃的荧光强度相较0.01 mol%掺杂玻璃更高,经500 °C, 2 h热处理可消除荧光信号,但杂质可能影响玻璃的RPL性能。后续通过调整ABS25玻璃基体组分,得到改进型ABS30玻璃(表2(No. 4)),碱度增加导致内部 $\text{Cu}^{2+}$ 配位环境发生变化,使RPL强度更高、内

表2 用于高剂量测量的各类无机激活剂离子掺杂RPL材料基本特征

Tab. 2 Basic characteristics of various types of inorganic activator ion doped RPL materials for high dose measurement

序号	材料组成	类型	发光中心	激发波长/nm	发射波长/nm	可测量剂量范围/Gy	应用状态	参考
1	$\text{NaPO}_3-\text{Al}(\text{PO}_3)_3:\text{Ag}$	Glass	$\text{Ag}^0, \text{Ag}^{2+}$	365	635	50~500	Yes	[12]
2	$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}, \text{Mg}$	S. C.	$\text{F}_2^+(2\text{Mg})$ $\text{F}^+(\text{Mg})$ $\text{F}_2$ $\text{F}_2^{2+}(2\text{Mg})$	260, 355 240, 255 300 435	750 325 500 510	$5 \times 10^{-3} \sim 200$	Yes	[14] [15] [16] [16]
3	$\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2:\text{Cu}$ (ABS25)	Glass	$\text{Cu}^+$	240	510	~500	Yes	[20]
4	ABS30	Glass	$\text{Cu}^+$	240	550	1~300	Yes	[22]
5	$\text{SiO}_2:\text{Cu}$	Glass	$\text{HG}_1$	325	435, 540, 645	$\sim 1 \times 10^6$	No	[23]
6	$\text{K}_2\text{Ca}_3(\text{SO}_4)_3:\text{Cu}$	P. C.	$\text{Cu}^+$	370	403, 419	$5 \times 10^2 \sim 2 \times 10^3$	Yes	[24]
7	$\text{MgF}_2-\text{MgO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3:\text{Sm}$	Glass	$\text{Sm}^{2+}$	473	575, 650, 660, 800	$0.5 \sim 2 \times 10^4$	Yes	[26]
8	$\text{MgF}_2:\text{Sm}$	P. C.	$\text{Sm}^{2+}$	340	415, 760	$1 \sim 1 \times 10^3$	No	[25]
9	$\text{MgF}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2-\text{CaO}:\text{Sm}$	Glass	$\text{Sm}^{2+}$	470	645, 730	$1 \sim 1 \times 10^3$	Yes	[27]
10	$\text{SrB}_3\text{O}_7:\text{Sm}$	P. C.	$\text{Sm}^{2+}$	408	670~830	$0.2 \sim 5 \times 10^3$	No	[28]
11	$\text{MgF}_2-\text{AlF}_2-\text{CaF}_2-\text{SrF}_2-\text{YF}_3-\text{BaF}_2:\text{Sm}$	Glass	$\text{Sm}^{2+}$	450	500~800	$1 \sim 1 \times 10^3$	Yes	[30]
12	$\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{Sm}$	P. C.	$\text{Sm}^{2+}$	375	563, 598, 644, 704	$1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4$	Yes	[31]
13	$\text{NaCl}:\text{Yb}$	S. C.	$\text{Yb}^{2+}$	320	425~430	$0.1 \sim 10^2$	Yes	[33]
14	$\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}:\text{Yb}$	Glass	$\text{Yb}^{2+}$	532	645	$6 \times 10^3 \sim 3 \times 10^9$	No	[34]
15	$\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$	P. C.	$\text{Eu}^{2+}$	365	506	$\sim 1.5 \times 10^3$	Yes	[36]
16	$\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}:\text{Eu}$	Glass	BOHC, OC, OSi, $\equiv\text{Si}$	320	611	$5 \times 10^3 \sim 9 \times 10^5$	No	[37]
17	$\text{LiF}:\text{Mg}$	S. C.	$\text{F}_2^+, \text{F}_3^+$	450	530, 650	$0.1 \sim 1.4 \times 10^4$	Yes	[43]
18	$\text{LiF}:\text{Mg}, \text{Ti}$	S. C.	$\text{F}_2^+, \text{F}_3^+$	460	530	$\sim 3 \times 10^3$	Yes	[44]
19	$\text{LiF}:\text{Mg}, \text{Cu}, \text{P}$	S. C.	$\text{F}_2^+, \text{F}_3^+$	460	530	$0.5 \sim 5 \times 10^4$	Yes	[44]

S.C.—单晶;P.C.—多晶;Glass—玻璃; $\text{HG}_1$ —二氧化硅缺陷中心;BOHC—硼氧空穴中心;OC—氧空穴中心;OSi—硅空穴中心; $\equiv\text{Si}$ —E'中心。

部  $\text{Cu}^+$  更稳定且能量跃迁更小,发光峰移至亮黄光区域<sup>[22]</sup>。其玻璃缺陷处存在被捕获的激发态电子和硼氧空穴中心,光致发光强度随辐照剂量呈正比增加,经 500 °C 热退火荧光信号消失。尚可优化 ABS30 的玻璃组成、铜浓度及工艺参数等,以更好地适用环境剂量监测。

对于石英玻璃  $\text{SiO}_2$ : Cu(表 2(No. 5)),辐照前低 Cu 浓度玻璃在紫外光激发下呈现蓝色和绿色发光带,而高 Cu 浓度玻璃仅存在绿色发射带<sup>[23]</sup>。经 X 或  $\gamma$  辐照,低 Cu 浓度掺杂玻璃内部的  $\text{Cu}^+$  环境由立方对称转变为四方对称,而高 Cu 浓度掺杂玻璃会形成  $\text{HG}_1$  缺陷中心且测量剂量上限可达 1 MGy。其内部 Cu 掺杂浓度和射线类型均影响着辐照剂量响应高低,Cu 掺杂浓度影响着荧光寿命和发射带,而  $\gamma$  辐照玻璃的光吸收系数整体衰减水平高于 X 射线辐照,为使  $\text{SiO}_2$ : Cu 玻璃重复使用尚需对其热漂白效应进一步研究。另外,针对  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ : Cu(表 2(No. 6))的光致发光光谱研究表明,各峰发光强度随  $\gamma$  剂量呈线性增加,荧光曲线结构简单且不随剂量发生变化,其辐射剂量响应高低取决于材料中  $\text{Cu}^+$  激活基数<sup>[24]</sup>。

### 3.1.4 Sm 掺杂

Sm 掺杂材料最初作为高密度光学存储器件,后续研究发现仅导带底部与  $\text{Sm}^{2+}$  之间带隙能量较大时才具有 RPL 特性。其发光机理为  $\text{Sm}^{3+}$  掺杂材料经辐照, $\text{Sm}^{3+}$  捕获电子还原为  $\text{Sm}^{2+}$  充当发光中心,激发后能观察到可见光<sup>[25]</sup>。当 X 射线照射时主要由空穴捕获过程引起价态转换,但有时存在  $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{2+}$  部分转化问题会影响剂量测量的准确性,现通常用于各种光电仪器、防护剂量学及 MRT 中。特别地,由于镁基体氟化-氧化物玻璃独特的晶体环境,如  $\text{MgF}_2$ - $\text{MgO}$ - $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ : Sm(表 2(No. 7))是唯一在 0~20 kGy 范围内具备  $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{2+}$  价态转化率高、无光饱和迹象且透明度良好的材料<sup>[26]</sup>。其辐射剂量响应取决于辐照时  $\text{Sm}^{3+}$  周围晶体环境,需通过  $^{19}\text{F}$  核磁共振技术测试辐照前后 Sm 周围结构变化。

$\text{MgF}_2$ : Sm(表 2(No. 8))经 X 射线辐射诱导,内部可生成  $\text{M}(\text{C}_{2h})$  和  $\text{M}(\text{C}_1)$  中心,分别在蓝色和近红外区域表现出不同 RPL 效应, $\text{M}(\text{C}_{2h})$  中心对 100 Gy 以上剂量的 RPL 灵敏度好<sup>[25]</sup>。其 RPL 响应信号易受到热处理和紫外线照射的影响,辐射剂量响应高低与  $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{2+}$  电荷转移程度有关。当达

到 1000 Gy 时, $\text{MgF}_2$ : 0.01%  $\text{Sm}^{3+}$  在 400 °C, 10 min 热处理下荧光发射效应明显且信号稳定几乎未衰退。对 Sm 掺杂氟氧化物玻璃  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$ : Sm(表 2(No. 9)),辐照后仅在  $\text{CaF}_2$  晶体环境中发生  $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{2+}$  价态还原<sup>[27]</sup>。其剂量响应情况取决于  $\text{Sm}^{2+}$  不同能级跃迁,通过持续加热至 550 °C 后保持 1 小时或紫外光照射 200 分钟均可消除荧光信号以重复使用。该玻璃具有各种光电应用前景,但纳秒级的光致发光寿命导致玻璃检测时读出速度受限问题尚待解决。此外,具备高光学转化率的  $\text{SrB}_4\text{O}_7$ : Sm(表 2(No. 10))晶体可制成满足四个数量级测量范围的剂量计,辐照两小时仍未观察到剂量响应曲线饱和。由于当前技术受限,辐照晶体内部  $\text{Sm}^{3+}$  和  $\text{Sm}^{2+}$  同时存在问题给实际应用带来困难<sup>[28]</sup>。

将  $\text{Sm}^{3+}$  分别注入氟铝酸盐(FA)和氟磷酸盐(FP)玻璃中常作为 MRT 二维探测器,紫外激发后  $\text{Sm}^{3+}$  和  $\text{Sm}^{2+}$  显示强烈的红色光致发光带。其可测量剂量范围通过  $\text{Sm}^{3+}$  掺杂浓度控制,利用  $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{2+}$  转化产生的荧光信号差来传递辐射剂量信息,转化率取决于  $\text{Sm}^{3+}$  掺杂浓度和氟盐玻璃基体组分<sup>[29]</sup>。相较 FP 掺  $\text{Sm}^{3+}$  玻璃,FA 掺  $\text{Sm}^{3+}$  玻璃发光强度的饱和剂量更高,如  $\text{MgF}_2$ - $\text{AlF}_2$ - $\text{CaF}_2$ - $\text{SrF}_2$ - $\text{YF}_3$ - $\text{BaF}_2$ : Sm(表 2(No. 11))玻璃可测量剂量范围广,辐射剂量响应在误差范围内近似线性,经 475 °C 退火可使  $\text{Sm}^{2+}$  转化为  $\text{Sm}^{3+}$ <sup>[30]</sup>。另外,研究发现  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ : Sm(表 2(No. 12))荧光粉经  $\gamma$  射线辐照,晶格中产生  $\text{Sm}^{2+}$  和电荷补偿空穴中心  $\text{O}^-$ ,光谱中荧光峰位置与  $^4\text{F}_5$  电子构型不同跃迁有关<sup>[31]</sup>。其荧光强度取决于  $\text{Sm}^{2+}$  浓度且随辐照剂量呈线性增加,材料  $\text{Sm}^{2+}$  发射带通过 200 °C 退火擦除可重复使用,经考查可作为高剂量辐射探测器介质。

### 3.1.5 Yb 掺杂

目前,针对 Yb 掺杂 RPL 材料的相关研究较少。其发光机理为掺  $\text{Yb}^{3+}$  材料经辐照, $\text{Yb}^{3+}$  还原为  $\text{Yb}^{2+}$  作为发光中心,激发后产生荧光。材料基体内部的晶体场环境对掺  $\text{Yb}^{3+}$  材料的光谱特性影响很大,如在立方晶场环境中, $\text{Yb}^{3+}$  发射寿命长但发射截面低。通常将  $\text{Yb}^{3+}$  作为红外荧光粉或激光介质的掺杂剂,也可掺杂于无机玻璃基体中制成新型 RPL 材料<sup>[32]</sup>。

$\text{NaCl}$ : 0.1%  $\text{Yb}$ (表 2(No. 13))晶体经 X 射线辐照引起  $\text{Yb}^{3+}$  价态还原, $\text{Yb}^{2+}$  的不同电子能级跃

迁对应形成不同位置发射峰。其峰强度随辐射剂量的增加而降低,剂量响应高低与 $\text{Yb}^{2+}$ 浓度有关。光谱中 $\text{Yb}^{3+}$ (近红外区域)和 $\text{Yb}^{2+}$ (紫外-可见区域)之间发光带不重叠可利于光谱测试,故 $\text{Yb}^{3+}$ 可作为理想的RPL材料掺杂剂<sup>[33]</sup>。此外, $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}:\text{Yb}$ (表2(No. 14))玻璃通过高剂量辐照诱导, $\text{Yb}^{3+}$ 还原为 $\text{Yb}^{2+}$ 并产生缺陷。其0.5 mol%和1 mol%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 掺杂比玻璃中存在独立与簇状两种不同类型的 $\text{Yb}^{3+}$ 位点,剂量响应情况与辐照下 $\text{Yb}^{3+}$ 周围环境演变、掺 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 浓度及缺陷数量有关。当受到高剂量( $> 10^8$  Gy)辐照时,内部 $\text{Yb-O-Yb}$ 键中聚集的 $\text{Yb}^{3+}$ 优先被还原,导致伴随剂量增加而形成的红外发射带形状变化及荧光强度增加。其退火温度在433~463 °C之间,不同浓度 $\text{Yb}^{3+}$ 掺杂玻璃退火温度略有差异<sup>[34]</sup>。

### 3.1.6 Eu掺杂

在硼硅酸盐中掺杂Eu最初被用作荧光粉,电离辐射导致材料内部 $\text{Eu}^{3+}$ 还原为 $\text{Eu}^{2+}$ 充当发光中心, $\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{Eu}^{2+}$ 可能同时存在<sup>[35]</sup>。 $\text{Eu}^{3+}$ 掺杂RPL材料在X射线剂量测定与成像、食品辐照及高放射性污染地区检测方面具有广阔的应用前景,研究发现以下掺Eu材料可用于高辐射剂量测量:

$\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ (表2(No. 15))晶体经辐射诱导发生 $\text{Eu}^{3+}\rightarrow\text{Eu}^{2+}$ 还原,其荧光信号通过420 nm紫外光照射后产生且颜色由红变至绿,通过提取像素强度采用比例法可评估剂量响应强度,现用于MRT和工业裂纹检测工作中,也可作为存储稳定性好且读出便捷的X射线探测器<sup>[36]</sup>。另外,与Trombay玻璃成分相似的 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-BaO}:\text{Eu}$ (表2(No. 16))玻璃辐照后基体内部结构发生紊乱,除伴随着体积变化和相分离外,还形成以硼氧空穴中心自由基为主的缺陷中心(BOHC, OC, OSi)和少量 $\text{E}'$ 中心( $\equiv\text{Si}$ )<sup>[37]</sup>。在900 kGy辐照下该玻璃中缺陷浓度为350 ppm,1 MGy时其内部将形成三种自由基和四类缺陷中心<sup>[38]</sup>。随着辐照剂量增加,缺陷中心数量增加,PL信号强度随之上升,现该玻璃应用于对乏核燃料后处理所产生高放核废料的固定与探测表征。

### 3.1.7 LiF

LiF的RPL特性于1976年被发现,最初作为宽带小型化光源、核传感器及人体剂量学材料。其发光中心为F中心产生的 $\text{F}_2$ 和 $\text{F}_3^+$ 聚集电子缺陷,以原子尺度为最小发光单位<sup>[39]</sup>。LiF体系的

RPL效应并不完全取决于内在缺陷,也可能受杂质影响。如Sunna剂量计便是基于LiF发光中心受激发光原理而开发出的RPL商业产品。该体系材料通常可用于X射线生物成像、热中子剂量监测及质子束高级诊断<sup>[40-41]</sup>。

LiF薄膜的辐射剂量响应与内部形成的聚集体缺陷浓度有关,荧光强度随剂量的增加而增加,缺陷浓度较高时会发生重吸收和光猝灭效应<sup>[41-42]</sup>, $\gamma$ /质子辐照后LiF薄膜光致发光效率较 $\alpha$ 粒子辐照低。LiF:Mg(表2(No. 17))晶体辐照后内部缺陷中心转换快速,在200 min储存时间内其绿色( $\text{F}_3^+$ )和红色( $\text{F}_2$ )荧光强度稳定<sup>[43]</sup>。其在1~14 kGy照射下保持着良好剂量线性,除存在光诱导衰弱外RPL信号测量未显示短期积累效应,可用于食品辐照。另外,用作RPL探测器的LiF:Mg, Ti(MTS)(表2(No. 18))和LiF:Mg, Cu, P(MCP)(表2(No. 19)),可测量电子剂量上限均可达1 MGy,但退火条件略有不同<sup>[44]</sup>。对于两者剂量响应线性关系,MTS( $< 3$  kGy为线性,5 kGy~1MGy为亚线性),而MCP(在 $< 50$  kGy为线性,50 kGy~1MGy为亚线性)。

### 3.2 无机未掺杂体系

除无机激活剂离子掺杂体系,一些纯基体RPL材料如陶瓷氟化镁(Magnesium fluoride,  $\text{MgF}_2$ )、磷酸二氢钾(Potassium dihydrogen phosphate, KDP)晶体、氧化锌(Zinc oxide, ZnO)薄膜及氧化锆(Zirconia,  $\text{ZrO}_2$ )薄膜等均可用于高剂量测量,以上RPL材料基本特征如表3所示。

相较于单晶 $\text{MgF}_2$ ,有效原子序数为10.46的高光学透明陶瓷 $\text{MgF}_2$ (表3(No. 1))含有更多缺陷中心如 $\text{M}^+$ 和 $\text{M}^-$ ,辐照后分别捕获电子或空穴形成M中心。其剂量响应高低取决于M中心数量,在415 nm发射波段存在荧光累积效应,700 nm处发射峰取决于PL光谱和动力学特征所决定的M( $\text{C}_{2h}$ )中心<sup>[45]</sup>。此外,KDP晶体(表3(No. 2))内存在空位中心,如氢空位、氧空位、 $(\text{PO}_3)^2$ 氧空位中心和硅空穴中心。其辐射剂量响应高低与缺陷浓度有关,荧光强度随剂量的增加而增加,辐照晶体内部形成的取代杂质缺陷可捕获电子形成取代缺陷中心<sup>[46]</sup>。当辐照剂量达到100 kGy时,材料通过缔合反应可产生大尺寸空位缺陷,内部固有缺陷的迁移使得晶体电导率恒定,在高剂量测量应用方面值得关注。

表3 用于高剂量测量的无机未掺杂RPL材料基本特征

Tab. 3 Basic characteristics of inorganic undoped RPL materials for high dose measurement

序号	材料	发光/缺陷中心	激发波长 / nm	发射波长 / nm	可测量剂量范 围 / Gy	应用状 态	参考
1	MgF <sub>2</sub> Ceramic	M center	340	415,700	10 <sup>2</sup> ~10 <sup>3</sup>	Yes	[45]
2	KDP	(V, SD) center	300	335,405,424	10 <sup>3</sup> ~10 <sup>5</sup>	Yes	[46]
3	ZnO film	Zn/O-V/G	325	387,446	~1×10 <sup>4</sup>	Yes	[48]
4	ZrO <sub>2</sub> film	OV, S-D	270	273,361,483,546	5×10 <sup>5</sup> ~2×10 <sup>6</sup>	No	[49]

SD—表面缺陷;V—空位;G—间隙;S-D—取代缺陷;Zn—锌;O—氧。

近年来,电离辐射对金属氧化物薄膜的光电学和结构学影响相关研究已展开<sup>[47]</sup>,经辐射相关薄膜会产生结构缺陷导致材料本身缺陷密度改变,其具体变化取决于射线类型、辐照速率及与材料相互作用模式。利用EB辐照ZnO薄膜(表3(No.3)),其387 nm近带发射峰由自由激子的带间跃迁或辐射重组引起,而446 nm可见发射峰归因于锌空位/间隙、氧空位/间隙等点缺陷,氧空位是主要缺陷。其各点缺陷浓度和对应相关峰强度均随剂量的增加而增加,光谱显示出与缺陷相关的蓝色发射峰<sup>[48]</sup>。另外,163 nm厚ZrO<sub>2</sub>薄膜(表3(No.4))通过高剂量 $\gamma$ 照射将引起单斜和四方结构的晶格应变,形成电离氧空位和表面缺陷,光谱发射峰形状、位置、强度和频宽均发生变化<sup>[49]</sup>。受激发薄膜显示由<sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>5</sub>跃迁引起的绿色发光,在0~1500 kGy范围内特征峰强度随辐照剂量增加而增加,直至2000 kGy时发光强度降低。

### 3.3 有机聚合物体系

有机聚合物分子产生荧光需满足合适结构和一定荧光量子产率,其辐射效应本质上是不均匀的,通常可接受几kGy甚至更高剂量的EB/ $\gamma$ 辐照,紫外激发后能探测到上万光子计数,满足其高剂量测量方面需求。辐照薄膜内部发生结构紊乱,形成由键断裂、链交联及自由基生成等引起的相应分子态缺陷,缺陷形式与吸收剂量和薄膜本身材质有关<sup>[8]</sup>。但用于辐射探测的聚合物RPL薄膜的剂量响应高低不仅取决于自身缺陷浓度,同样易受到辐照过程中或辐照后贮存空间的温度、湿度及空气氧含量等环境因素影响<sup>[5]</sup>,Posavec,T等发现六类未辐照聚合物在77~293 K温度梯度下具有不同的光谱特征及荧光强度变化情况<sup>[50]</sup>。若要应用于特定辐射探测场景,聚合物RPL薄膜还需根据实际探测需求考虑其相应剂量学特性,包括剂量线性、批次均匀性、读数重现性、自身衰退及能量响应等。故受上述条件限制,现存聚合

物RPL薄膜中满足实际辐射探测需求的种类是有限的。

这里,主要针对有机聚合物(如低密度聚乙烯(Low density polyethylene, LDPE)、聚碳酸烯丙基二甘醇脂(Polyallyl diglycol carbonate grease, ADC)、烯丙基二甘醇聚碳酸酯(Allyl diglycol polycarbonate, PM-355)、聚碳酸酯(Polycarbonate, PC)及聚苯乙烯(Polystyrene, PS))、SCU-200等进行梳理,以上材料的RPL基本特征如表4所示。由于不同聚合物的荧光中心与其自身受辐照所形成缺陷紧密关联且辐照机理类似,故该体系不做分类讨论。

对于LDPE(表4(No.1))未辐照薄膜,经280 nm激发可观察到329 nm处发射峰,光谱荧光强度随温度的升高而降低<sup>[50]</sup>。辐照后薄膜内部链断裂造成甲基增加或羰基减少,经230、250 nm激发分别于320 nm(归因于氧化作用,峰曲线向长波长偏移很小)和370 nm处呈现荧光峰。其发射基质主要为烯酮和二烯酮型的 $\alpha,\beta$ -不饱和羰基,内部受照区域存在的大量正负电荷会引起传导、注入及复合等物理过程<sup>[51]</sup>。目前研究还不足以证明辐照LDPE膜是否会发生不可逆的老化损伤,需采用不同剂量辐照并在流体模型配合下进一步实验求证。其次,已作为高剂量X/ $\gamma$ 辐射用CR-39固体核径迹探测器基材的ADC(表4(No.2))薄膜,其荧光峰强度随剂量梯度从100 kGy增至1050 kGy的过程中变化约10个数量级,在0.1~8.0 MGy范围内显示宽发光带<sup>[52]</sup>。缺陷主要包括键断裂(形成CO<sub>2</sub>气体和-OH基团)、分子链交联(过程缓慢)及双键位点自由基生成,缺陷浓度与辐照剂量成正比并影响着薄膜的发光性能。若将CR-39的光致发光位移特性用于剂量学,需考虑辐照和剂量之间冷却时间段的附加效应影响<sup>[53]</sup>。另外,用作 $\gamma$ 剂量探测器的PM-355(表4(No.3))主要由无定形相组成且具有一定结晶度,辐照后

表 4 有机聚合物 RPL 材料基本特征

Tab. 4 Basic characteristics of organic polymer RPL materials

序号	材料(型号)	密度 /( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	厚度 / mm	射线类 型	激发波长 / nm	发射波长 / nm	可测量剂量范围 / Gy	参考
1	LDPE	0.91~0.93	0.25~0.3	EB	230,250	320,370	$\sim 6\times 10^3$	[51]
2	ADC	1.32	1	$\gamma$	346	—	$1\times 10^2\sim 8\times 10^6$	[52]
3	PM-355	1.32	0.5	$\gamma$	250	430	$\sim 1\times 10^5$	[54]
4	PC (*M TP-244)	1.2	0.3	$\gamma$	350	600~615	$3\times 10^4\sim 4.5\times 10^5$	[56]
5	PC (*M DE 6-2)	1.29	0.2	$\gamma$	325	310~410	$1\times 10^3\sim 2\times 10^5$	[57]
6	PC (*M LT 6-4)	1.2	0.3	$\gamma$	350	708	$1.5\times 10^5\sim 9.5\times 10^5$	[58]
7	PC (*M BL 6-2)	1.2	0.4	$\gamma$	300	500	$4.5\times 10^4\sim 2.25\times 10^5$	[59]
8	PC (Lexan)	—	0.2	EB	534	632,680	$\sim 2.25\times 10^5$	[60]
9	PS	1.05	0.57	EB	375	480	$\sim 5\text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$	[61]
10	SCU-200	1.52	5	$\gamma$	365	465,574,615	$1\times 10^2\sim 3.6\times 10^3$	[62]
11	rubrene TFTs	—	—	EB	—	567,602	$10^2\sim 1\times 10^4$	[64]
12	Garfilm-EM	—	0.25	$\gamma$	—	—	$2\times 10^4\sim 2.2\times 10^5$	[5]

\*M—Makrofol(由德国拜耳公司生产); $\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ —毫库仑每平方厘米(辐射剂量单位)。

其内部会形成缺陷和团簇,荧光强度与发生于薄膜不饱和中心内的  $\pi^*-\pi$  和  $\pi^*-\text{n}$  电子跃迁有关。随着剂量的增加,光谱宽带强度下降,峰强度呈指数增长且峰位置向两侧随机略微偏移,在高剂量下该薄膜还可进行大尺寸径迹蚀刻<sup>[54]</sup>。

具有 RPL 特性的 PC 薄膜通常用于剂量监测或核径迹探测,辐照薄膜内部会形成随剂量高低而产生的缺陷浓度,缺陷类型主要有键断裂(过程快速)、分子链交联(过程缓慢)及相应自由基,缺陷数量随着辐照剂量的增加而增加<sup>[8]</sup>。在光致发光过程中,热化电子-空穴对发生辐射复合,吸收能量将转移至色点,经紫外激发即可检测到一定波长范围的可见光<sup>[9]</sup>。Zaki 等报道了 300 kGy  $\gamma$  辐照不同类型 Makrofol PC 核径迹探测器(包括 BL, DE 1-1, E, DE 1-4, KL 3-1005, DE 6-2, LT 6-4, DE 7-2 等)的光致发光特性差异<sup>[55]</sup>,但缺少针对这些 PC 薄膜在一定剂量梯度范围内辐射剂量响应的相关研究,故无法判断其作为剂量计的可行性。下面是目前已提到的若干 PC 膜剂量学研究:第一,对于 Makrofol TP-244 PC(表 4(No. 4))薄膜,辐照会引起内部分子结构变化、新复合能级形成及能量沉积。随着剂量的增加,能带隙从初始 4.25 eV 降至 3.40 eV,发射峰强度减小且峰值位置向短波长偏移(即 Stocks 蓝移),可作为  $\gamma$  高辐射剂量计<sup>[56]</sup>;第二, Makrofol DE 6-2 PC(表 4(No. 5))薄膜辐照后形成缺陷,其内部色心的形成使薄膜外观呈淡黄色。经 325 nm 紫外激发在 1 kGy 辐照下即可检测到 350 nm 荧光峰,光致发光强度随剂量的增加而降低,峰值位置向长波长偏移(即 Stocks 红移)。利用其 350 nm 光子并与光电倍增管配合

工作时具有较高的发射效率,可用于与  $\gamma$  辐射有关的光电器件<sup>[57]</sup>;第三,在 150~950 kGy 范围内, Makrofol LT 6-4 PC(表 4(No. 6))薄膜的荧光强度随辐照剂量的增加而降低,至 950 kGy 时荧光强度下降到初始的 12.44%,剂量线性为 0.96<sup>[58]</sup>;第四, Makrofol BL 6-2 PC(表 4(No. 7))辐照薄膜的内部结构与电子性质均发生变化,其发光产率随辐照剂量的变化会发生两种不同色效应过程,即高变色(发生于荧光强度增加时,由氢键的破坏降解及辐射空位形成决定)和低变色(发生于荧光强度降低时,由受体-供体位点距离减小及发光吸收位点的形成决定)。利用辐照所得的光学修正参数,可修改或模拟其性能以用于工业和辐射剂量学<sup>[59]</sup>;第五,可作为离子种类检测用化学传感器的 Lexan PC(表 4(No. 8))薄膜,受 EB 轰击后表面形成碳团簇,并伴随着内部断键和共轭双键的形成。其晶格参数与缺陷浓度相关联,缺陷位点由原子或离子在晶格中的位置移动所形成,缺陷数量随剂量的增加而增加,发光强度随缺陷浓度的增加而升高<sup>[60]</sup>。

目前已采用聚焦 EB 辐照聚合物薄膜进行自由基反应的方法以制备碳量子点,而 PS(表 4(No. 9))薄膜具有比其他聚合物更高的碳量子点产率。其通过辐射剂量来控制 PS 薄膜内荧光中心浓度,经紫外激发在 480 nm 处观察到荧光峰,荧光量子产率为 20~30%<sup>[61]</sup>。Liu 等基于高 X 射线衰减效率的重离子中心和适当电子结构的有机连接体制成了新型 RPL 剂量计:Pb(2-MTA)·DMF(2-MTA:2-甲基对苯二甲酸,DMF;N,N-二甲基甲酰胺)(SCU-200)(表 4(No. 10))。其发光机理为在有



机连接体上通过积累X射线诱导的自由基并将其稳定于结构共轭片段中,紫外光激发后可建立辐射剂量和发射特征峰归一化强度之间的线性关系<sup>[62]</sup>。SCU-200的结构可设计性较高、水解稳定性与热稳定性良好、能量阈值高且可循环使用(退火条件为60℃,12h),随着辐照剂量的增加,465 nm处荧光峰强度降低而574 nm、615 nm处峰强度增加,颜色由蓝色变为红色<sup>[63]</sup>。另外,利用EB辐照有机rubrene(表4(No. 11))薄膜晶体管,其自身未辐照便含有少量的缺陷或非晶区,发光峰强度在 $10^2\sim 10^4$  Gy范围内随剂量的增加而下降且峰位置保持不变,约 $10^5$  Gy时薄膜内苯环畸变或共轭体系破坏将导致荧光峰变化<sup>[64]</sup>。印度国产Garfilm-EM(表4(No. 12))薄膜也可作为高剂量用 $\gamma$ 剂量计,其价格低廉、清晰度高且抗划伤,在20~220 kGy范围内的剂量响应线性、批次均匀性及辐照稳定性均良好,剂量响应受到温度、相对湿度及含氧量等影响<sup>[5]</sup>。

#### 4 高剂量测量RPL材料应用现状

从上述用于高剂量测量的RPL材料相关梳理中,可发现不同体系间存在机理、特征或性能方面的共性与个性,既指引了相关无机与有机RPL材料的配合应用研究,也可延伸至其新型复合RPL材料的制备,相关无机激活剂离子掺杂体系、无机未掺杂体系及有机聚合物体系之间关系、性能优劣及可行性改进举措等分析如图2所示。虽然不同材料的发光机理存在差异,但发光/缺陷中心浓度均随辐照剂量的增加而增加,光致发光强度的升降依赖于材料具体特性。诸上性能方面的异同或可满足制备兼具优良荧光性能和结构性能的复合RPL材料,改进研究思路可概括为两方面:(1)在不改变原聚合物基体应用特性的前提下,通过加入合适基质单向作用于基体使其化学耐久性 or 荧光性能得到一定幅度提高,以制备出柔性、微小或轻便材料<sup>[65-67]</sup>;(2)将无机配合物基质与聚合物基体结合以开发新型RPL材料,光学性能上基质与基体双向作用<sup>[68-69]</sup>。截止目前,仅部分RPL材料能做到实际辐射探测应用,针对相关材料应用领域可划分为剂量监测、核径迹探测、医学治疗及辐射成像等四部分,具体应用现状如表5所示。

##### 4.1 剂量监测

在剂量监测领域,高剂量测量RPL材料主要

围绕核退役设施监测、源存储区域剂量检测及质子剂量学等方面开展工作。为满足福岛土壤中放射性核素铯的剂量分布测定,采用 $\text{NaPO}_3\text{-Al}(\text{PO}_3)_3\text{:Ag}$ (表5(No. 1))颗粒和聚乳酸树脂熔融混合制成长60 mm弦式剂量计<sup>[12]</sup>,其2 mm直径可满足在狭缝区域的测试要求,与RPL摄影技术配合通过图像亮度可获得局部区域的一维剂量分布曲线。剂量动态范围与之相同的ABS25/ABS30玻璃(表5(No. 3)),ABS25玻璃在500 Gy以内RPL强度与辐照剂量存在线性关系,通过调整基体组分可制得ABS30,较前者其碱度增加、内部 $\text{Cu}^+$ 更稳定且RPL强度更高,可用于高灵敏度环境剂量计<sup>[20-22]</sup>。此外,LiF相关材料(表5(No. 9, 10, 11))均可满足kGy以上的剂量监测需求,辐照后LiF薄膜基体允许被商用低成本氦镭激光器激发。由于LiF:Mg, Ti和LiF:Mg, Cu, P两种探测器的RPL信号存在非破坏性且RPL峰位置与TL峰位置相对独立,故同时进行RPL-TL混合场测量可提高剂量测量精度<sup>[44]</sup>。对于具有良好光响应性能的 $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3\text{:Cu}$ (表5(No. 4)),辐照后其内部 $\text{Cu}^+$ 激活基数与剂量呈正比,可作为大范围 $\gamma$ 剂量计<sup>[24]</sup>。

多数金属氟化物透明陶瓷材料的RPL性能受到剂量测量范围的限制,而 $\text{MgF}_2$ (表5(No. 12))透明陶瓷具有光学透明度高、带隙与发射峰宽等特点,在 $10^2\sim 10^3$  Gy剂量范围内线性良好,可作为X射线剂量计的常用材料<sup>[45]</sup>。在两类RPL金属氧化物中:

$\text{ZnO}$ (表5(No. 13))薄膜的带隙宽、结合能高且阈值大,在8 MeV EB下辐照高剂量后 $\text{ZnO}$ 薄膜从极性晶转变为非极性晶,在高温高压条件下缺陷性能稳定,可作为10 kGy以内高电子辐射环境的光电探测器件<sup>[48]</sup>; $\text{ZrO}_2$ (表5(No. 14))薄膜具有较高的介电常数、大的带隙值及高带偏置,使其在存储器件中更具优势,可进行 $\gamma$ 高剂量测定<sup>[49]</sup>。

有机聚合物RPL薄膜如PM-355、各类PC(表5(No. 16, 17))等用于辐射剂量监测均需参考与剂量响应相关缺陷浓度、各剂量学特性参数及环境因素影响。如我组针对国内0.3 mm工程用PC薄膜在0~600 kGy范围内经EB辐照后其剂量学特性进行了研究,将剂量学数据综合分析证实该PC膜经修正可用于剂量监测。另有印度国产Garfilm-EM(表5(No. 18))聚酯薄膜同样可在工业辐射加工中作为常规剂量计<sup>[5]</sup>。此外,作为新型

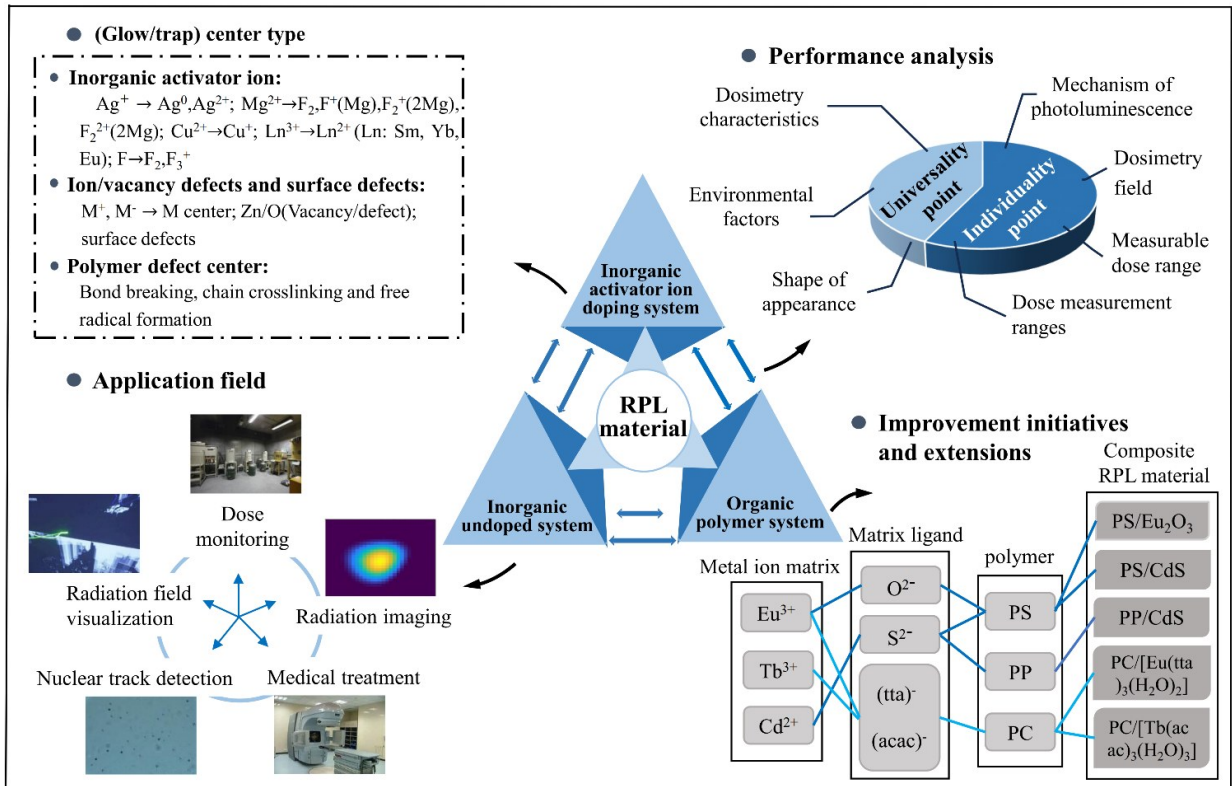


图 2 三种不同体系 RPL 材料相关应用分析

Fig. 2 Analysis of relevant application of RPL materials in three different systems

表 5 相关高剂量测量 RPL 材料应用现状

Tab. 5 Application status of RPL materials for high dose measurement

序号	材料	应用领域			
		剂量监测	核径迹探测	医学治疗	辐射成像
1	NaPO <sub>3</sub> -Al (PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> : Ag	√			
2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : C, Mg		√	√	√
3	ABS25/ ABS30	√			
4	K <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> : Cu	√			
5	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaF <sub>2</sub> -CaO: Sm			√	
6	MgF <sub>2</sub> -AlF <sub>2</sub> -CaF <sub>2</sub> -SrF <sub>2</sub> -YF <sub>3</sub> -BaF <sub>2</sub> : Sm			√	
7	MgF <sub>2</sub> -MgO-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Sm			√	
8	Ba <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> : Eu			√	√
9	LiF: Mg	√		√	√
10	LiF: Mg, Ti	√		√	√
11	LiF: Mg, Cu, P	√		√	√
12	MgF <sub>2</sub> ceramic	√			
13	ZnO film	√			
14	ZrO <sub>2</sub> film	√			
15	ADC (CR-39)		√		
16	PM-355	√			
17	PC	√	√		
18	Garfilm-EM	√			
19	SCU-200	√			
20	rubrene TFTs	√			

“√”表示已在该领域得到应用。

RPL 材料的 SCU-200(表 5(No. 19))在 0~1 kGy 和 1~3.6 kGy 呈现两段线性响应,至 3.6 kGy 仍未饱和或可探测更高剂量,通过引入高能阈值可消除其在低能量下光子响应干扰以记录 X 辐射累积剂

量<sup>[62-63]</sup>。基于电子诱导半导体特性调谐机制,作为薄膜剂量计的 rubrene(表 5(No. 20))具有廉价、灵敏度高且辐射信号稳定等特点,通过 EB 辐照后其内部会出现半导体非掺杂和共轭体系多样化,可

在  $10^2 \sim 10^4$  Gy 剂量范围内进行剂量测定<sup>[64]</sup>。

#### 4.2 核径迹探测

$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C, Mg}$ (表 5(No. 2))晶体与成像仪器配合作为典型的固体荧光核径迹探测器(FNTD),可满足快中子、质子及重带电粒子等粒子轨迹监测<sup>[19]</sup>。其空间成像分辨率高、LET灵敏度范围宽、抗电磁干扰、测量剂量率高( $10^8$  Gy/s)且辐照后无需进行化学处理,经热退火或光学漂白可重复使用。在真空室中,用 5.11 MeV  $\alpha$  粒子( $^{241}\text{Am}$ 源)照射  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C, Mg}$  晶体,电离产生的电子被晶体中邻近杂质原子形成的陷阱所捕获。激光照射后这些被捕获的电子获得能量跃迁至更高陷阱能级,随后退激至较低陷阱能级并产生荧光光子。选择性记录这些光子显示  $\alpha$  粒子穿过晶体的径迹,其轨迹荧光强度被用于标定 FNTD 的性能指标<sup>[17]</sup>。目前,已开发与 FNTD 技术相关的快速自动扫描、图像处理及轨迹计数等软件,可实现快慢中子剂量分离和设施中平均中子能量评估(其中子探测效率与 CR-39 相当)。

此外,聚合物薄膜也具备核径迹探测作用,主要代表为以 ADC(表 5(No. 15))薄膜为基材的 CR-39 固体核径迹探测器(SSNTD)<sup>[52]</sup>及多种 Makrofol PC(表 5(No. 17))核径迹探测器<sup>[55]</sup>,两者多用于 X/ $\gamma$  辐射径迹探测。当 CR-39 受到外部能量源激发激子(如电子-空穴对)并使其达到热平衡或超热平衡,能量将转移到色点,随后热电对进行辐射重组或以电磁发射形式直接发出能量,常用于核反应物理、氩剂量学及放射生物学测量。已得到 CR-39 进行高剂量测量时的剂量学回归公式,在高活性辐射源标定实验及域外辐射研究方面具有重要意义。而 Makrofol PC 核径迹探测器暴露于 EB/ $\gamma$  射线、离子束等不同类型辐照下,将导致 PC 结构破坏从而发生一系列物化变化,核径迹探测机理与 CR-39 相似,或可将其应用于高能辐射物理领域。

#### 4.3 医学治疗

在医学领域中 RPL 材料主要用于 MRT 或粒子治疗方面。 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C, Mg}$ (表 5(No. 2))薄膜具备小角度依赖性、高空间分辨率、良好能量依赖性且无需繁琐校正等特点<sup>[17]</sup>,经临床 6 MV 光束照射后,利用二维辐射场的剂量测定系统获得相关图像,用于放射治疗中分析质子及碳治疗的剂量分布<sup>[70]</sup>。对于 Sm 掺杂材料如  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-CaO}$ :

$\text{Sm, MgF}_2\text{-AlF}_2\text{-CaF}_2\text{-SrF}_2\text{-YF}_3\text{-BaF}_2$ : Sm 及  $\text{MgF}_2\text{-MgO-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ : Sm(表 5(No. 5, 6, 7))等均可用于 MRT<sup>[26-27, 30]</sup>,其空间分辨率高且剂量检测范围宽,通过  $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{2+}$  还原程度来传递 X 射线剂量信息,也可利用共聚焦显微技术测试  $\text{Sm}^{2+}/\text{Sm}^{3+}$  光致发光读出响应得到,对癌症治疗有很大帮助。另外, LiF 相关材料(表 5(No. 9, 10, 11))的光致发光强度与吸收剂量在三个数量级内呈线性,常用于临床放射治疗中低能质子束高级诊断和 X 射线剂量测定<sup>[43-44]</sup>。特别地,将掺  $\text{Ag}^+$  玻璃与 LiF 薄膜结合,两者的发光中心可记录二维 X 射线累积剂量分布,具有大面积、微米级的高空间分辨率及 11 个数量级测量范围,目前已用于临床放射治疗<sup>[71]</sup>。

#### 4.4 辐射成像

近年来,若干剂量测量值高的 RPL 材料表现出在 X 射线图像信息储存方面的特征,在辐射成像领域得到应用。 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C, Mg}$ (表 5(No. 2))晶体的荧光量子产率高,具有四个数量级的剂量测量范围,可作为成像应用的高效荧光介质<sup>[19]</sup>。 $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ (表 5(No. 8))曝光后, X 射线可穿透物体照射至像底片形成潜像,经紫外激发形成图像,通过由绿色至红色的像素强度变化采用比例法提取到可长时间保存的剂量信息,在无损裂纹检测方面性能突出可配合运用于 MRT,其高耐辐射性和宽剂量测量范围也允许经辐射诱导发光调谐来同时进行 X 射线成像和剂量测定<sup>[36]</sup>。另外, LiF 体系(表 5(No. 9, 10, 11))材料可作为二维辐射成像探测器,其空间分辨率高、抗光敏性且可测量剂量范围宽,成像特性常配合应用于医学治疗<sup>[43-44]</sup>。

## 5 结论与展望

本文概述了目前可用于高剂量测量的 RPL 材料,针对各体系材料的发光原理、基本特征、性能优劣及应用领域等进行类比分析。无机 RPL 材料存在由衰减和积聚效应引起的 RPL 信号不稳定性、测试环境条件受限及可测量剂量范围受限等问题,其发光中心主要为掺杂变价离子、各类聚集电子缺陷及元素间隙/空位缺陷。其中,  $\text{NaPO}_3\text{-Al}(\text{PO}_3)_3$ : Ag 剂量测量上限为 500 Gy,具有良好的剂量线性响应和辐射灵敏度,可通过多元素共掺杂或调整玻璃基体配比来拓展剂量测量范围;  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C, Mg}$  作为 FNTD 基材,其可测量剂量上限至 200 Gy,尚需研究漂白和辐照后信号随时间的增加及高本底;  $\text{Cu}^+$  掺杂材料根据玻璃基体不

同,其剂量测量范围在几百至数千 Gy 不等,玻璃基体组分与成分对  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$  的氧化还原平衡和周围配位环境影响很大,未来可针对玻璃基体组成、铜浓度及制备工艺参数等进行优化;在 Sm、Yb、Eu 等稀土掺杂材料中三价掺杂离子经辐射变至二价发光中心,其 RPL 信号均匀稳定、灵敏度高且测量剂量上限可达 kGy 甚至几十 kGy;LiF 相关材料发展较成熟,可测量到上 kGy 辐射剂量,常用于 X 射线成像、热中子剂量监测及低能质子束高级诊断,需注意杂质对发光性能的影响。此外,不同无机未掺杂 RPL 材料的自身性质存在差异,其测量剂量范围取决于经辐照内部形成的相应缺陷态浓度,可针对不同程度缺陷所对应的荧光峰剂量学性质进行分析利用,围绕拓展除  $\text{MgF}_2$  外其他透明陶瓷的 RPL 剂量响应范围或寻找更多剂量线性良好的金属氧化物等两方面深入研究。

随着有机聚合物 RPL 材料相关研究开展,辐照薄膜内部结构紊乱会形成相应分子态缺陷(如键断裂、链交联及自由基生成),缺陷浓度影响着辐射剂量响应高低,测量剂量上限为几 kGy 至几

百 kGy 不等。研究发现如 ADC、PC 等核径迹探测薄膜未来或可用于剂量监测,需对各类型的光致发光光谱、环境影响因素及更完善的剂量学特性数据进行综合分析,以确定某薄膜在特定辐射环境中探测性能和实用性。PM-355、Garfilm-EM 与 SCU-200 现已用于实际剂量监测工作,剂量测量限值高且测量范围宽。有机物薄膜虽价格低廉,然而部分薄膜存在因辐照造成的不可逆损伤问题,未来需关注能否通过适当操作达到退火目的。本研究旨在通过对各体系 RPL 材料在性能提升方面的研究进行梳理,为其在高剂量测量领域发展提供相应剂量学参考数据和应用拓展方向,希望基于此综述分析所提出的可行性优化举措能够对国内高剂量测量 RPL 材料未来发展提供参与思路。

本文(补充文件及)专家审稿意见和作者回复内容  
下载地址: [http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20240\\*\\*\\*](http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20240***) (20240\*\*\* 为文章稿号)

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] YANAGIDA T, OKADA G, KATO T, *et al.* A review and future of RPL dosimetry[J]. *Radiation Measurements*, 2022, 158:106847.
- [ 2 ] SCHULMAN J H, GINTHER R J, KLICK C C, *et al.* Dosimetry of X-Rays and Gamma-Rays by Radiophotoluminescence [J]. *Journal of Applied Physics*, 1951, 22(12):1479-1487.
- [ 3 ] 卓维海,刘伟琪,黄刚,等. GD-300 系列辐射光致发光玻璃剂量计的辐射剂量学特性[J]. *原子能科学技术*, 2008, 42(12):1120-1124.  
ZHUO W H, LIU W Q, HUANG G, *et al.* Radiation dosimetry characteristics of GD-300 series radiation photoluminescent glass dosimeters [J]. *Atomic science and technology*, 2008, 42(12):1120-1124. (in Chinese)
- [ 4 ] 李乾利,黎乃鑫,李育成,等. 辐射光致发光材料及其应用研究进展[J]. *无机材料学报*, 2023, 38(07):731-749.  
LI Q L, LI N X, LI Y C, *et al.* Research progress on radiophotoluminescent materials and their applications[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2023, 38(07):731-749. (in Chinese)
- [ 5 ] BHAT R M, TOMAR B S. Evaluation of an indigenously manufactured Garfilm-EM—250 mm thick polyester film as a dosimeter for high-dose applications[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2008, 77:64-73.
- [ 6 ] 凡思军,于春雷,胡丽丽,等. 辐射光致发光玻璃物化性能及光谱性质研究[J]. *光学学报*, 2010, 30(07):1872-1877.  
FAN S J, YU C L, HE D B, *et al.* Study on physicochemical properties and spectral properties of radiophotoluminescent glass[J]. *Chin. J. Lumin.*, 2010, 30(07):1872-1877. (in Chinese)
- [ 7 ] 凡思军,于春雷,何冬兵,等. 辐射光致发光剂量计玻璃的制备与性能[J]. *原子能科学技术*, 2013, 47(03):502-507.  
FAN S J, YU C L, HE D B, *et al.* Preparation and properties of radiophotoluminescence dosimeter glass[J]. *Atomic energy science and technology*, 2013, 47(03):502-507. (in Chinese)
- [ 8 ] ZAKI M F, ELMAGHRABY E K. Photoluminescence of gamma-radiation induced defect on poly allyl diglycol carbonates

- [J]. *Journal of Luminescence*, 2012, 132:119-121.
- [ 9 ] ZAKI M F, GHALY W A, EL-BAHKIRY H S, *et al.* Photoluminescence optical band gap and surface wettability of some polymeric track detectors modified by electron beam[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2015, 275:363-368.
- [ 10 ] KUROBORI T, ZHENG W, MIYAMOTO Y, *et al.* The role of silver in the radiophotoluminescent properties in silver-activated phosphate glass and sodium chloride crystal[J]. *Optical Materials*, 2010, 32(9):1231-1236.
- [ 11 ] KAWAMOTO H, KAWAMURA I, KOMIYA H, *et al.* Elucidation of electron and hole transfer at high temperature in Ag-doped Na and Al phosphate glasses[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2022, 61(SB):SB1026.
- [ 12 ] SATO F, HASHIMOTO T, TAMAK S, *et al.* Development of string-shaped radiophotoluminescence dosimeter for high-radiation field[J]. *Radiation Measurements*, 2018, 111:1-5.
- [ 13 ] ZUSHI N, IKEDA Y, SATO F, *et al.* Measurement of beta-radioactivity distribution in soil by use of fiber-type radio-photoluminescence glass dosimeter[J]. *Radiation Measurements*, 2013, 55:75-78.
- [ 14 ] AKSELROD M S, AKSELROD A E. New  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : C, Mg crystals for radiophotoluminescent dosimetry and optical imaging [J]. *Radiation Protection Dosimetry*, 2006, 119(1-4):218-221.
- [ 15 ] AKSELROD M S, SYKORA G J. Fluorescent nuclear track detector technology - a new way to do passive solid state dosimetry[J]. *Radiation Measurements*, 2011, 46(12):1671-1679.
- [ 16 ] AKSELROD M S, AKSELROD A E, ORLOV S S, *et al.* Fluorescent aluminum oxide crystals for volumetric optical data storage[J]. *The International Society for Optical Engineering*, 2015, 50(69):244-251.
- [ 17 ] SYKORA G J, AKSELROD M S. Photoluminescence study of photochromically and radiochromically transformed  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : C, Mg crystals used for fluorescent nuclear track detectors[J]. *Radiation Measurements*, 2010, 45(3-6):613-634.
- [ 18 ] ELLER S A, AHMED M F, BARTZ J A, *et al.* Radiophotoluminescence properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : C, Mg crystals[J]. *Radiation Measurements*, 2013, 56:179-182.
- [ 19 ] AKSELROD M S, SYKORA G J. Fluorescent nuclear track detector technology - A new way to do passive solid state dosimetry[J]. *Radiation Measurements*, 2011, 46(12):1671-1679.
- [ 20 ] HASHIKAWA R, FUJII Y, KINOMURA A, *et al.* Radiophotoluminescence phenomenon in copper-doped aluminoborosilicate glass[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, 102(4):1642-1651.
- [ 21 ] HASHIKAWA R, TAKADA Y, NISHI Y, *et al.* Electron and hole capture processes in Cu-doped glass exhibiting radiative photoluminescence[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2022, 34(2):025701.
- [ 22 ] NISHI Y, OKADA A, KINOMURA A, *et al.* Radiation-induced valence conversion and photoluminescence of copper ions in aluminoborosilicate glasses[J]. *Journal of Materials Research*, 2022, 37(9):1626-1637.
- [ 23 ] OUERDANE Y, GIRARD S, CAPOEN B, *et al.* Effects of ionizing radiations on the optical properties of ionic copper-activated sol-gel silica glasses[J]. *Optical Materials*, 2018, 75:116-121.
- [ 24 ] MANDLIK N, BAKARE J S, SAHARE P D, *et al.* Thermoluminescence and photoluminescence properties of  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ :Cu nanophosphor for gamma radiation dosimetry[J]. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, 2012, 50(11):859-862.
- [ 25 ] OKADA G, NAKAMURA F, KAWANO N, *et al.* Radiation-induced luminescence centers in Sm:  $\text{MgF}_2$  ceramics[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2018, 435:268-272.
- [ 26 ] MARTIN V, OKADA G, TONCHEV D, *et al.* Samarium-doped oxyfluoride borophosphate glasses for x-ray dosimetry in Microbeam Radiation Therapy[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2013, 377:137-141.
- [ 27 ] OKADA G, UEDA J, TANABE S, *et al.* Samarium-doped oxyfluoride glass-ceramic as a new fast erasable dosimetric detector material for microbeam radiation cancer therapy applications at the canadian synchrotron [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2014, 97(7):2147-2153.
- [ 28 ] BELEV G, OKADA G, TONCHEV D, *et al.* Valency conversion of samarium ions under high dose synchrotron generated X-ray radiation[J]. *physical status solidi C*, 2011, 8(9):2822-2825.
- [ 29 ] CHICILLO F, KOUGHIA C, CURRY R, *et al.* X-ray induced Sm-ion valence conversion in Sm-ion implanted fluoroaluminate glasses towards high-dose radiation measurement[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, 30(18):16740-16746.
- [ 30 ] OKADA G, VAHEDI S, MORRELL B, *et al.* Examination of the dynamic range of Sm-doped glasses for high-doses and

- high- resolution dosimetric applications in microbeam radiation therapy at the canadian synchrotron[J]. *Optical Materials*, 2013,35(11): 1976-1980.
- [ 31 ] CHEN Z B, CAO X Z, WANG B Y, *et al.* Irradiation-induced valence conversion of samarium ions in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>[J]. *Applied Physics A*, 2013,111(2):587-591.
- [ 32 ] DELOACH L D, PAYNE S A, CHASE L L, *et al.* Evaluation of absorption and emission properties of Yb<sup>3+</sup> doped crystals for laser applications[J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1993,29(4):1179-1191.
- [ 33 ] FUJIMOTO Y, OKADA G, SEKINE D, *et al.* Radiation induced change in the optical properties of NaCl: Yb crystal[J]. *Radiation Measurements*, 2020,133:106-274.
- [ 34 ] OLLIER N, DOUALAN J L, PUKHKAYA V, *et al.* Evolution of Yb<sup>3+</sup> environment and luminescence properties under ionizing irradiation in aluminoborosilicate glasses[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2011,357(3):1037-1043.
- [ 35 ] ALI N, SANARE P D, KACHERE A R, *et al.* Luminescence and dosimetric characteristics of microcrystalline SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>: Eu<sup>3+</sup> synthesized by solid state diffusion method[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2021,330(3):1397-1408.
- [ 36 ] YANG Z, HU J, VAN D, *et al.* Realizing simultaneous X-ray imaging and dosimetry using phosphor-based detectors with high memory stability and convenient readout process[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022,32(31):2201684.
- [ 37 ] MOHAPATRA M, KADAM R M, MISHRE R K, *et al.* Gamma radiation induced changes in nuclear waste glass containing Eu[J]. *Physical B: Condensed Matter*, 2011,406(20):3980-3984.
- [ 38 ] MOHAPATRA M, MANCHANDA V K. Characterization of borosilicate glass as host matrix for high level waste[J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2009,2:012006.
- [ 39 ] PICCININI M, AMBROSINI F, AMPOLLINI A, *et al.* Solid state detectors based on point defects in lithium fluoride for advanced proton beam diagnostics[J]. *Journal of Luminescence*, 2014,156:170-174.
- [ 40 ] MONTEREALI R M, BONFIGLI F, PICCININI M, *et al.* Photoluminescence of colour centres in lithium fluoride thin films: From solid-state miniaturised light sources to novel radiation imaging detectors[J]. *Journal of Luminescence*, 2016,170:761-769.
- [ 41 ] NICHELATTI E, PICCININI M, AMPOLLINI A, *et al.* Modelling of photoluminescence from F<sub>2</sub> and F<sub>3</sub><sup>+</sup> colour centres in lithium fluoride irradiated at high doses by low-energy proton beams[J]. *Optical Materials*, 2019,89:414-418.
- [ 42 ] PICCININI M, AMPOLLINA A, PICARDI L, *et al.* Lithium fluoride colour centres-based imaging detectors for proton beam characterization at high doses[J]. *Radiation Measurements*, 2016,90:188-191.
- [ 43 ] GOPAL J N, SANYAL B, LAKSHMANAN A. Radiophotoluminescence and thermoluminescence characteristics of undoped and Mg doped LiF phosphor in the high dose region[J]. *Radiation Measurements*, 2018,109:24-34.
- [ 44 ] MROZIK A, BILSKI P, MARCZEWSKA B, *et al.* Radio-photoluminescence of highly irradiated LiF: Mg, Ti and LiF: Mg, Cu, P detectors[J]. *Radiation Measurements*, 2014,71:31-35.
- [ 45 ] NAKAMURA F, KATO T, OKADA G, *et al.* TSL and RPL properties of MgF<sub>2</sub> transparent ceramic and single crystal [J]. *Ceramics International*, 2017,43(9):7211-7215.
- [ 46 ] GUO D C, ZU X T, YANG G X, *et al.* Gamma irradiation effect on optical and dielectric properties of potassium dihydrogen phosphate crystals[J]. *Optical Materials*, 2016,54:238-244.
- [ 47 ] SUDHA A, MAITY T K, SHARMA S L. Effects of gamma irradiations on structural and electrical properties of indium oxide thin films prepared by thermal evaporation[J]. *Materials Letters*, 2016,164:372-375.
- [ 48 ] SERRAO F J, SANDEEP K M, RAGHAVENDRA S, *et al.* Influence of 8 MeV electron irradiation on the properties of ZnO nanocrystalline thin films for optoelectronic devices in the high radiation environment[J]. *Thin Solid Films*, 2022,756:139-335.
- [ 49 ] CHAUHAN V, GUPTA D, UPADHYAY S, *et al.* Influence of high dose gamma radiation on optical, physico-chemical and surface morphology properties of nanocrystalline ZrO<sub>2</sub> thin films[J]. *Optical Materials*, 2022,126:112-125.
- [ 50 ] POSAVEC T, NEPAL S, DORDEVIC S V. Low temperature photoluminescence in some common polymers[J]. *Materials Performance and Characterization*, 2018,7(1):20170138.
- [ 51 ] BANDA M E, GRISERI V, TEYSSEGRE G, *et al.* Polarization of electron-beam irradiated LDPE films: contribution to charge generation and transport[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2018,51(15):155303.
- [ 52 ] ZAKI M F, ELMAGHRABY E K. Photoluminescence of irradiation induced defects on CR-39[J]. *Philosophical Maga-*

- zine, 2008, 88(23):2945-2951.
- [ 53 ] ZAKI M F, ELMAGHRABY E K. Photoluminescence of gamma-radiation induced defect on poly allyl diglycol carbonates [J]. *Journal of Luminescence*, 2012, 132(1):119-121.
- [ 54 ] RAHAMAN M, PERIYASAMI G, ALDALBAHI A, *et al.* Effect of different gamma dose and chemical etching on pre- and post-alpha-irradiated PM-355 polymer[J]. *International Journal of Polymer Science*, 2021, 20(21):1-9.
- [ 55 ] ZAKI M F, ELKALASHY S I, SOLIMAN T S. A comparative study of the structural, optical and morphological properties of different types of Makrofol polycarbonate[J]. *Polymer Bulletin*, 2022, 79(12):10841-10863.
- [ 56 ] ZAKI M F, RASHAD A M, ELKALASHY S I. Study the induced-alterations by gamma irradiation in the compositional transformation, optical properties, surface morphology, and Vickers hardness of Makrofol TP 244 [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2020, 482:37-44.
- [ 57 ] EL-MESADY I A, RAMMAH Y S, ABDALLA A M, *et al.* Gamma irradiation effect towards photoluminescence and optical properties of Makrofol DE 6-2[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2020, 168:108578.
- [ 58 ] ABDUL-KADER A M, ZAKI M F, RADWAN R M, *et al.* Influence of gamma irradiation on physical and chemical properties of Makrofol (NTD) material[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2018, 151:12-18.
- [ 59 ] SOLIMAN T S, ELKALASHY S I, ZAKI M F, *et al.* Structural and optical analysis of gamma-induced modification in polycarbonate nuclear track detector[J]. *Physical Scripta*, 2021, 96(12):125814.
- [ 60 ] HAREESH K, RANGANATHAIAH C, RAMYA P, *et al.* Variation of lexan polycarbonate properties by electron beam [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 127(3):2010-2018.
- [ 61 ] KAMURA Y, IMURA K. Space-selective fabrication of light-emitting carbon dots in polymer films using electron-beam induced chemical reactions[J]. *ACS Omega*, 2019, 4(2):3380-3384.
- [ 62 ] DOTY F P, BAUER C A, SKULAN A J, *et al.* Scintillating metal-organic frameworks: a new class of radiation detection materials[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21:95-101.
- [ 63 ] LIU H, QIN H, SHEN N, *et al.* Emergence of radical-stabilizing metal-organic framework as a new type of radiophotoluminescence dosimeter[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(35):15209.
- [ 64 ] KIM J J, HA J M, LEE H M, *et al.* Effect of electron-beam irradiation on organic semiconductor and its application for transistor-based dosimeters[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(30):19192-19196.
- [ 65 ] BHAVSAR S, SINGH N L, MURTHYK V R. Comparative study of impact of gamma and MeV ion irradiations on electrical and optical properties polystyrene/Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites[J]. *Journal of Fluorescence*, 2024, 19:01-17.
- [ 66 ] YOUSSEF H A, ALI Z I, AFIFY T A, *et al.* Preparation of cadmium sulfide/polystyrene nanocomposites films using gamma irradiation[J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2018, 28(3):1187-1194.
- [ 67 ] MAGERRAMOV A M, RAMAZANOV M A, GADJIYEVA F V. Properties and structure formation of cadmium sulfide nanocomposites with polypropylene [J]. *Optoelectronics and Advances Materials – Rapid Communications*, 2008, 11(2):743-745.
- [ 68 ] FORSTER P L, PARRA D F, KAI J, *et al.* Influence of gamma irradiation on photoluminescence properties of polycarbonate films doped with Eu<sup>3+</sup>-β-diketonate complex[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2013, 84:47-50.
- [ 69 ] FORSTER P L, PARRA D F, KAI J, *et al.* Effects of gamma radiation on the photoluminescence properties of polycarbonate matrices doped with terbium complex[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2010, 79(3):347-349.
- [ 70 ] LEBLANS P, CASTELLANO F, GOOSSENS J, *et al.* Investigation of 2D radiophotoluminescence films in radiotherapy: mult leaf collimator quality assurance and small field dosimetry[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2022, 1028:166349.
- [ 71 ] KUROBORI T, MIYAMOTO Y, MARUYAMA Y, *et al.* A comparative study of optical and radiative characteristics of X-ray-induced luminescent defects in Ag-doped glass and LiF thin films and their applications in 2D imaging[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2014, 326:76-80.



王克(1999—),男,甘肃庆阳人,硕士研究生,2022年于南华大学获得学士学位,主要从事辐射探测相关光学材料的应用研究。

E-mail: 2580216521@qq.com



费雄辉(1992—),男,湖南衡阳人,博士,校聘教授,硕士生导师,2021年于南京航空航天大学获得博士学位,主要从事核技术应用(环境污染物处理及辐照效应)相关研究。

E-mail: fxh2021@usc.edu.cn



王晓冬(1985—),男,陕西渭南人,博士,教授,博士生导师,2014年于兰州大学获得博士学位,主要从事先进探测器研制及应用研究。

E-mail: wangxd@usc.edu.cn