文章编号:1000-7032(2024)06-1033-15

# 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1,2\*,费雄辉1\*

(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)的研究现状进行概述,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,同时对比分 析不同体系材料辐射剂量响应高低的影响因素及其性能优劣。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: 0482.31 **文献标识码:** A **DOI**: 10.37188/CJL.20240042

# Research Progress in 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 influence factors of the response to radiation doses and the performance advantages and disadvantages in different system 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

Supported by National Natural Science Foundation of China (12305385, 12275120); Key Projects of Scientific Research of Hunnan Provincial Department of Education (22A0310)

收稿日期: 2024-02-21;修订日期: 2024-03-12

基金项目:国家自然科学基金(12305385,12275120);湖南省教育厅科学研究项目(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>,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,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 RPL 材料种类已不局限于无机 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,经辐照会引起 相应的物理和化学变化,紫外激发后可产生一定 荧光强度,其在剂量监测、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,随着RPL材料在辐射探测领域的快 速发展,有许多关于其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 Gy,后通过调整 玻璃基体配比将其剂量测量范围扩展至1×10<sup>-4</sup>~ 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上受到限制。 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,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 相应改进优化的举措,并对其未来发展趋势进行 展望,旨在为 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方向。

# 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后可重 复使用<sup>[4]</sup>。RPL指介质材料经高能射线或粒子(如 X射线、γ射线、电子束(Electron beam,EB)及α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>。

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 mee	chanisms
		1 1	11	0	0		

发光		特点	性能优多	۲ ۲	应田茹国
机制	激发方式	光谱特征	优点	缺点	一一一些川径回
		可俱利泪度 法匕乃退审	易于操作、灵敏度高、可多次测	退火或读出温度高会造	本人 环接 医受及由乙
TSL	热激发	可待到血度、彼氏及浊度	读、一定范围无需退火可重复	成灵敏度损失、残余信	十八、环境、医子及干」-γ
		计数的三维光谱	使用	号高	混合辐射场剂量测量
OST	光激发	发射波长较激发波长短,	灵敏度稳定、发射光速度可控、	对可回来剑威	个人、环境及医学剂量测
USL	(长波长光)	满足"反Stoke定律"	全光学读速快、能耗低、精度高	<b>州可见几</b> 或忽	量、剂量遥测、空间剂量学
	些外来谢告	告针油长标激告油长长	剂量线性好、荧光信号稳定、能	百乙 医粉	个人与环境剂量监测、高辐
RPL	系介元做及	及别彼氏权微及彼氏氏,	量响应范围宽、连续激发测读、	床 1 / · 奴问、组织寻双	射场可视化、核径迹探测、
	(短波长光)	可满足"Stoke 定律"	退火可重复使用	性差、尤法即刻测读	医学治疗及辐射成像

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>171</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 1(a)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 1(b)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>19</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,上述材料的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 μGy~10 Gy范围内 保持着良好剂量线性<sup>[6]</sup>,在 100 ℃预热 30 min条件 下可加速空穴扩散以助力于 Ag<sup>2+</sup>形成,通过约 400 ℃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 mm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))最初用于高容量光学数据存储,其电子 陷阱稳定、空穴俘获截面高<sup>[14]</sup>、热稳定性好(在 600 ℃内信号捕集稳定,至680 ℃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

Т	ab. 2 Basic characteristics of var	ious typ	bes of inorganic activate	or ion doped RF	<sup>P</sup> L materials for high	ı dose measuren	nent
白口	· 나 씨 /미 - 반	- 本 王山		海中海アノ	心中中区	可测量剂量	应用
序亏	材料组成	尖型	反尤中心	激反波长/nm	反射波长/nm	范围/Gy	状态
1	NaPO <sub>3</sub> -Al (PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> : Ag	Glass	$Ag^0$ , $Ag^{2+}$	365	635	50~500	Yes
2	$Al_2O_3$ : C, Mg	S. C.	$F_{2}^{+}(2Mg)$	260,355	750	5×10 <sup>-3</sup> ~200	Yes
			$F^{+}(Mg)$	240,255	325		
			$F_2$	300	500		
			$F_2^{2+}(2Mg)$	435	510		
3	$Na_2O-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ : Cu (ABS25)	Glass	$\mathrm{Cu}^+$	240	510	~500	Yes
4	ABS30	Glass	$Cu^+$	240	550	1~300	Yes
5	SiO <sub>2</sub> :Cu	Glass	$HG_1$	325	435,540,645	~1×10 <sup>6</sup>	No
6	K <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> :Cu	Р. С.	$Cu^+$	370	403,419	$5 \times 10^{2} \sim 2 \times 10^{3}$	Yes
7	$MgF_2$ - $MgO$ - $P_2O_5$ - $B_2O_3$ : Sm	Glass	$\mathrm{Sm}^{2+}$	473	575,650,660,800	0. $5 \sim 2 \times 10^4$	Yes
8	$MgF_2$ : Sm	Р. С.	$\mathrm{Sm}^{2+}$	340	415,760	$1 \sim 1 \times 10^{3}$	No
9	$MgF_2$ - $Al_2O_3$ - $CaF_2$ - $CaO$ : $Sm$	Glass	$\mathrm{Sm}^{2+}$	470	645,730	$1 \sim 1 \times 10^{3}$	Yes
10	$SrB_4O_7$ : Sm	Р. С.	$\mathrm{Sm}^{2+}$	408	670~830	0. $2 \sim 5 \times 10^3$	No
11	MgF <sub>2</sub> -AlF <sub>3</sub> -CaF <sub>2</sub> -SrF <sub>2</sub> -YF <sub>3</sub> -BaF <sub>2</sub> :Sm	Glass	$\mathrm{Sm}^{2+}$	450	500~800	$1 \sim 1 \times 10^{3}$	Yes
12	$Na_2SO_4$ : Sm	Р. С.	$\mathrm{Sm}^{2+}$	375	563,598,644,704	$1 \times 10^{4} \sim 5 \times 10^{4}$	Yes
13	NaCl:Yb	S. C.	$Yb^{2+}$	320	425~430	0. $1 \sim 10^2$	Yes
14	SiO <sub>2</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Na <sub>2</sub> O:Yb	Glass	$Yb^{2+}$	532	645	6×10 <sup>5</sup> ~3×10 <sup>9</sup>	No
15	$Ba_2SiO_4$ : Eu	Р. С.	Eu <sup>2+</sup>	365	506	~1.5×10 <sup>3</sup>	Yes
16	SiO <sub>2</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Na <sub>2</sub> O-BaO:Eu	Glass	BOHC, OC, OSi, <b>≕</b> Si	320	611	5×10 <sup>3</sup> ~9×10 <sup>5</sup>	No
17	LiF:Mg	S. C.	$F_{2}, F_{3}^{+}$	450	530,650	0. 1~1. 4×10 <sup>4</sup>	Yes
18	LiF:Mg,Ti	S. C.	$F_{2}, F_{3}^{+}$	460	530	~3×10 <sup>3</sup>	Yes
19	LiF: Mg, Cu, P	S. C.	$F_{a}, F_{a}^{+}$	460	530	0. $5 \sim 5 \times 10^4$	Yes

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

注:S.C.一单晶;P.C.一多晶;Glass一玻璃;HG<sub>1</sub>一二氧化硅缺陷中心;BOHC一硼氧空穴中心;OC一氧空穴中心;OSi一硅空穴中心;=Si-E'中心。

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<sup>8</sup> Gy·s<sup>-1</sup>下测量)和 电磁干扰。目前,限制 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C,Mg剂量学拓展应 用的难点为荧光寿命低((75±5) ns)、漂白和辐照 后信号随时间延长而增加及高本底,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>。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: C,Mg由Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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4个数量级,空间分辨率达0.6μm,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>1181</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-γ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>1191</sup>。

3.1.3 Cu掺杂

掺杂 Cu<sup>2+</sup>玻璃具有化学耐久性,对其 RPL 相关研究开展较早但数量有限<sup>[20]</sup>。由于受到低探测

灵敏度限制,多数掺铜玻璃仅适用于高辐射剂量 测量。其发光机理为Cu<sup>2+</sup>掺杂玻璃辐照后,Cu<sup>2+</sup>捕 获电子转化为Cu<sup>+</sup>作为发光中心,但同时存在Cu<sup>+</sup> 捕获空穴转化为Cu<sup>2+</sup>的逆反应,故RPL强度依赖 于材料内部Cu<sup>+</sup>相对浓度<sup>[21]</sup>。玻璃中Cu<sup>2+</sup>与Cu<sup>+</sup>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 25Na<sub>2</sub>O-25Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-40SiO<sub>2</sub>: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Cu<sup>+</sup>的3d<sup>0</sup>4s<sup>1</sup>→3d<sup>10</sup>跃迁,辐射剂量 响应高低与Cu<sup>2+</sup>掺杂比、Cu<sup>+</sup>相对浓度及Cu<sup>+</sup>稳定 性有关<sup>[20]</sup>。其按摩尔质量以0.005%掺杂的玻璃 荧光强度相较0.01%掺杂玻璃更高,经500 °C、 2h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Cu<sup>2+</sup>配位环境发生变化,使RPL强度 更高、内部Cu<sup>+</sup>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℃热退火荧光信号消失。 后续研究可优化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SiO<sub>2</sub>:Cu(表2(No.5)),辐照前低Cu<sup>2+</sup>浓度玻璃在紫外光激发下呈现蓝色和绿色发光带,而高Cu<sup>2+</sup>浓度玻璃仅存在绿色发射带<sup>[23]</sup>。 经X或γ辐照,低Cu<sup>2+</sup>浓度掺杂玻璃内部的Cu<sup>+</sup>环境由立方对称转变为四方对称,而高Cu<sup>2+</sup>浓度掺杂玻璃会形成HG<sub>1</sub>缺陷中心且测量剂量上限可达1MGy。其内部Cu<sup>2+</sup>掺杂浓度和射线类型均影响着辐照剂量响应高低,同时Cu<sup>2+</sup>掺杂浓度影响着荧光寿命和发射带,而γ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SiO<sub>2</sub>:Cu玻璃重复使用需对其热漂白效应进一步研究。另外,针对K<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>:Cu(表2(No.6))的光致发光光谱研究表明,各峰发光强度随γ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Cu<sup>+</sup>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Sm<sup>2+</sup>之间带隙能量较 大时才具有 RPL特性。其发光机理为Sm<sup>3+</sup>掺杂材 料经辐照,Sm<sup>3+</sup>捕获电子还原为Sm<sup>2+</sup>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 Sm<sup>3+</sup>→Sm<sup>2+</sup>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MgF<sub>2</sub>-MgO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sm(表 2 (No. 7))是唯一在 0~20 kGy范围内具备Sm<sup>3+</sup>→ Sm<sup>2+</sup>价态转化率高、无光饱和迹象且透明度良好 的材料<sup>[25]</sup>。其辐射剂量响应取决于辐照时Sm<sup>3+</sup>周 围晶体环境,需通过<sup>19</sup>F核磁共振技术测试辐照前 后Sm周围结构变化。

 $MgF_2$ : Sm(表 2(No. 8))经X射线辐射诱导,内 部可生成M(C<sub>2h</sub>)和M(C<sub>1</sub>)中心,分别在蓝色和近红外 区域表现出不同RPL效应,M(C<sub>2h</sub>)中心对100Gy以 上剂量的RPL灵敏度好<sup>[26]</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Sm<sup>3+</sup>→Sm<sup>2+</sup>电荷转移程度有关。当达到 1000Gy时,MgF<sub>2</sub>: 0.01%Sm<sup>3+</sup>在400°C热处理 10min后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MgF<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub>-CaO: Sm(表 2(No. 9))辐照后,仅在CaF<sub>2</sub>晶体环境中发 生Sm<sup>3+</sup>→Sm<sup>2+</sup>价态还原<sup>[27]</sup>。其剂量响应情况取决于 Sm<sup>2+</sup>不同能级跃迁,通过持续加热至550°C后保持 1h或紫外光照射200min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,但光致发 光寿命为纳秒级时导致玻璃检测读出速度受限问 题尚待解决。此外,具备高光学转化率的SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>: Sm(表 2(No. 10))晶体可制成满足4个数量级测量 范围的剂量计,在辐照2h仍未观察到剂量响应曲 线饱和。受限于当前技术,辐照晶体内部Sm<sup>3+</sup>和 Sm<sup>2+</sup>同时存在的问题给实际应用带来了困难<sup>[28]</sup>。

将 Sm<sup>3+</sup>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 Sm<sup>3+</sup>和Sm<sup>2+</sup>显示强烈的红色光致发光带。其可测 量剂量范围通过Sm<sup>3+</sup>掺杂浓度控制,利用Sm<sup>3+</sup>→ Sm<sup>2+</sup>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Sm<sup>3+</sup>掺杂浓度和氟盐玻璃基体 组分<sup>[29]</sup>。相较 FP 掺 Sm<sup>3+</sup>玻璃, FA 掺 Sm<sup>3+</sup>玻璃发光 强度的饱和剂量更高,如 MgF<sub>2</sub>-AlF<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub>-SrF<sub>2</sub>-YF<sub>3</sub>-BaF<sub>2</sub>: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 ℃退火可使 Sm<sup>2+</sup>转化为 Sm<sup>3+[30]</sup>。另外,研究发 现 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: Sm(表 2(No. 12)) 荧光粉经 γ 射线辐 照,晶格中产生Sm<sup>2+</sup>和电荷补偿空穴中心O<sup>-</sup>,光谱 中荧光峰位置与<sup>4</sup>F,电子构型不同跃迁有关<sup>[31]</sup>。 其荧光强度取决于Sm<sup>2+</sup>浓度且随辐照剂量呈线性 增加,材料Sm<sup>2+</sup>发射带通过200℃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Yb<sup>3+</sup>材料经辐照,Yb<sup>3+</sup>还原 为Yb<sup>2+</sup>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Yb<sup>3+</sup>材料的光谱特性影 响很大,如在立方晶体场环境中,Yb<sup>3+</sup>发射寿命长 但发射截面低。通常将Yb<sup>3+</sup>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>。

NaCl: 0. 1% Yb(表 2(No. 13))晶体经 X 射线 辐照引起 Yb<sup>3+</sup>价态还原, Yb<sup>2+</sup>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 Yb<sup>2+</sup>浓度有关。 光谱中 Yb<sup>3+</sup>(近红外区域)和 Yb<sup>2+</sup>(紫外-可见区域) 之间发光带不重叠有利于光谱测试,故Yb<sup>3+</sup>可作 为理想的RPL材料掺杂剂<sup>[33]</sup>。此外,SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O:Yb(表2(No.14))玻璃通过高剂量辐 射诱导,Yb<sup>3+</sup>还原为Yb<sup>2+</sup>并产生缺陷。其按摩尔 质量比为0.5%和1%Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>掺杂的玻璃中存在独 立与簇状两种不同类型的Yb<sup>3+</sup>位点,剂量响应情 况与辐照下Yb<sup>3+</sup>周围环境演变、掺Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>浓度及缺 陷数量有关。当受到高剂量(>10<sup>s</sup>Gy)辐照时,内 部Yb—O—Yb键中聚集的Yb<sup>3+</sup>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℃之间,不 同浓度Yb<sup>3+</sup>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 Eu<sup>3+</sup>还原为 Eu<sup>2+</sup>充当发光中 心, Eu<sup>3+</sup>和 Eu<sup>2+</sup>可能同时存在<sup>[35]</sup>。Eu<sup>3+</sup>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。

Ba<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>: Eu(表 2(No. 15))晶体经辐射诱导发 生 Eu<sup>3+</sup>→Eu<sup>2+</sup>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 SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-BaO: 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 E'中心(=Si)<sup>[37]</sup>。在 900 kGy 辐照下该玻璃 中缺陷浓度达到 2. 8×10<sup>17</sup> spins/100 mg,1 MGy 辐 照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 产生高放射性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F2和F3<sup>+</sup>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[41-42], γ/质子辐照后LiF薄膜光致发光效率较α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 (F<sub>3</sub><sup>+</sup>)和红色(F<sub>2</sub>)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[44]。对于两者剂量响应线性关 系,MTS在<3kGy时为线性,5kGy~1MGy时为亚 线性;而 MCP 在<50 kGy 时为线性,50 kGy~1 MGy 时为亚线性。

#### 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, MgF<sub>2</sub>)、磷 酸二氢钾(Potassium dihydrogen phosphate, KDP) 晶体、氧化锌(Zinc oxide, ZnO)薄膜及氧化锆(Zirconia, ZrO<sub>2</sub>)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。

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
	1	MgF <sub>2</sub> ceramic	M center	340	415,700	$10^2 \sim 10^3$	Yes
	2	KDP	(V, SD) center	300	335,405,424	$10^3 \sim 10^5$	Yes
	3	ZnO film	Zn/O-V/G	325	387,446	~1×10 <sup>4</sup>	Yes
	4	$\rm ZrO_2$ film	OV, S-D	270	273,361,483,546	$5 \times 10^{5} \sim 2 \times 10^{6}$	No

注:SD-表面缺陷;V-空位;G-间隙;S-D-取代缺陷;Zn-锌;O-氧。

相较于单晶 MgF<sub>2</sub>,有效原子序数为10.46 的 高光学透明陶瓷 MgF<sub>2</sub>(表3(No.1))含有更多缺陷 中心如 M<sup>+</sup>和 M<sup>-</sup>,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(C<sub>2h</sub>)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、(PO<sub>3</sub>)<sup>2-</sup>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大,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。

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[47],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、剂量率及与材料 的相互作用模式。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 γ 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[49]。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 0~1 500 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,通常可接受几千戈瑞甚至更高剂量的EB/y辐 照,紫外激发后能探测到上万光子计数,满足其在 高剂量测量方面的需求。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 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有限。

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的 缺陷紧密关联且辐照机理类似,因此该体系不做 分类讨论。

表4 有机聚合物 RPL 材料基本特征

Tab 4	Basic charac	teristics of	organic r	olvmer	RPL.	materials
1 a 4	Dasic charac	tensues of	organic i	Jorymer	NT L	materials

序号	材料(型号)	密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	厚度/mm	射线类型	激发波长/nm	发射波长/nm	可测量剂量范围
1	LDPE	0.91~0.93	0.25~0.3	EB	230,250	320,370	~6×10 <sup>3</sup> Gy
2	ADC	1.32	1	$\gamma$	346	—	$1 \times 10^{2} \sim 8 \times 10^{6} \text{ Gy}$
3	PM-355	1.32	0.5	γ	250	430	~1×10 <sup>5</sup> Gy
4	PC (*M TP-244)	1.2	0.3	γ	350	600~615	3×10 <sup>4</sup> ~4. 5×10 <sup>5</sup> Gy
5	PC (*M DE 6-2)	1.29	0.2	γ	325	310~410	$1 \times 10^{3} \sim 2 \times 10^{5} \text{ Gy}$
6	PC (*M LT 6-4)	1.2	0.3	γ	350	708	1. 5×10 <sup>5</sup> ~9. 5×10 <sup>5</sup> Gy
7	PC (*M BL 6-2)	1.2	0.4	γ	300	500	4. 5×10 <sup>4</sup> ~2. 25×10 <sup>5</sup> Gy
8	PC (Lexan)	—	0.2	EB	534	632,680	~2. 25×10 <sup>5</sup> Gy
9	PS	1.05	0.57	EB	375	480	$\sim 5 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$
10	SCU-200	1.52	5	γ	365	465,574,615	$1 \times 10^{2} \sim 3.6 \times 10^{3}$ Gy
11	Rubrene TFTs	—	—	EB	—	567,602	$10^2 \sim 1 \times 10^4 \text{ Gy}$
12	Garfilm-EM	—	0.25	γ	_	_	$2 \times 10^4 \sim 2.2 \times 10^5$ Gy

注:\*M-Makrofol(由德国拜耳公司生产)。

对于LDPE(表4(No.1))未辐照薄膜,经280 nm 激发观察到 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 nm、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α,β-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[51]。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/γ 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 1 050 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CO2气体和一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 γ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 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 π\*-π和 π\*-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[54]。

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 y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 Stokes 蓝移),可作为高γ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Stokes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γ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950kGy时荧光强度下降到 初始的12.44%,相关系数R<sup>2</sup>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[60]。

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X射线 高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<sup>2</sup>~10<sup>4</sup> Gy范围内随剂量的增加而下降,且 峰位置保持不变,约10<sup>5</sup> 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探 测用γ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>[65]</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的关 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。上述性能 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 学耐久性或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[66-68];(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[69-70]。截至目前,仅部 分RPL材料能做到实际辐射探测应用,针对应用 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。





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

#### 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 NaPO<sub>3</sub>-Al (PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>: Ag(表5(No.1))颗粒和聚乳酸树脂熔融混合制 成长60mm弦式剂量计<sup>[12]</sup>,其2mm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。 剂量检测范围与之相同的有ABS25/ABS30玻璃

序号 1	太才 劣)	应用领域					
	13 17	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		$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$		
3	ABS25/ABS30	$\checkmark$					
4	K <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> :Cu	$\checkmark$					
5	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaF <sub>2</sub> -CaO:Sm			$\checkmark$			
6	MgF <sub>2</sub> -AlF <sub>3</sub> -CaF <sub>2</sub> -SrF <sub>2</sub> -YF <sub>3</sub> -BaF <sub>2</sub> :Sm			$\checkmark$			
7	MgF <sub>2</sub> -MgO-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Sm			$\checkmark$			
8	Ba <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> :Eu			$\checkmark$	$\checkmark$		
9	LiF:Mg	$\checkmark$		$\checkmark$	$\checkmark$		
10	LiF: Mg, Ti	$\checkmark$		$\checkmark$	$\checkmark$		
11	LiF-Mg, Cu, P	$\checkmark$		$\checkmark$	$\checkmark$		
12	$MgF_2$ ceramic	$\checkmark$					
13	ZnO film	$\checkmark$					
14	$ m ZrO_2$ film	$\checkmark$					
15	ADC (CR-39)		$\checkmark$				
16	PM-355	$\checkmark$					
17	PC	$\checkmark$	$\checkmark$				
18	Garfilm-EM	$\checkmark$					
19	SCU-200	$\checkmark$					
20	rubrene TFTs	$\checkmark$					

表5 相关高剂量测量 RPL 材料应用现状

注:"√"-表示已在该领域得到应用。

(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Cu<sup>+</sup>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 可满足千戈瑞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镉激光器激发。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>[4]</sup>。对于具有良好光响应性能的 K<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>); Cu(表5(No.4)),辐照后其内部Cu<sup>+</sup>激活基数与剂 量呈正比,可作为大范围γ剂量计[24]。

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MgF<sub>2</sub>(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102~103 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,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 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10kGy以内高电子辐射环 境的光电探测器件<sup>[48]</sup>;ZrO<sub>2</sub>(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γ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。如我们研究团队针对国内 0.3 mm 工 程用 PC 薄膜在 0~600 kGy 范围内经 EB 辐照后对 其剂量学特性进行了研究,将剂量学数据进行综 合分析,证实该PC膜可开发用于剂量监测。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。此 外,作为新型 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<sup>2</sup>~10<sup>4</sup> Gv剂量范围内 进行剂量测定[64]。

#### 4.2 核径迹探测

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: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<sup>8</sup> 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 α粒子(<sup>241</sup>Am源)照 射 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: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 α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/γ 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、氡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/γ 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。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C, Mg(表5(No.2))薄膜具备 小角度依赖性、高空间分辨率、良好能量依赖性及 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>[71]</sup>。对于 Sm 掺杂材料如 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub>-CaO:Sm、MgF<sub>2</sub>-AlF<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub>-SrF<sub>2</sub>-YF<sub>3</sub>-BaF<sub>2</sub>:Sm 及 MgF<sub>2</sub>-MgO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: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 Sm<sup>3+</sup>→Sm<sup>2+</sup>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 Sm<sup>2+</sup>/Sm<sup>3+</sup>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Ag<sup>+</sup>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>[72]</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。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: C, Mg(表5(No. 2))晶体的 荧光量子产率高,具有4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>。Ba<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>: 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其 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,Na-PO<sub>3</sub>-Al (PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>: 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;Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C,Mg作为FNTD基材,其可测量剂量上 限至200 Gy,尚需解决漂白和辐照后信号随时间 的增加及高本底问题;Cu<sup>+</sup>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戈瑞不等,玻 璃基体组分与成分对 Cu<sup>2+</sup>/Cu<sup>+</sup>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几千戈瑞甚至几十千戈 瑞;LiF相关材料发展较成熟,可测量到上千戈瑞

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,由于不同无机未掺杂 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研究,围 绕除 MgF<sub>2</sub>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两方面展 开深入研究。

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,测量剂量上限为几千戈瑞至 几百千戈瑞不等。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 学特性进行综合分析,以确定其在特定辐射环境 中的探测性能和实用性。PM-355、Garfilm-EM与 SCU-200现已用于实际剂量监测工作,具有剂量 测量限值高且测量范围宽等特点。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,希望基于该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材料未来的 研究和发展方向提供参考与思路。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址: http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/ CJL.20240042.

#### 参考文献:

- [1] YANAGIDA T, OKADA G, KATO T, et al. A review and future of RPL dosimetry [J]. Radiat. Meas., 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].
   J. Appl. Phys., 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. Dosimetric properties of GD-300 series of radiophotoluminescent glass detector [J]. At. Energy Sci. Technol., 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(7): 731-749.
   LIQL, LINX, LIYC, et al. Research progress of radio-photoluminescence materials and their applications [J]. J. Inorg. Mater., 2023, 38(7): 731-749. (in Chinese)
- [5] Galante A M S, Campos, L L. Mapping radiation fields in containers for industrial-irradiation using polycarbonate dosimeters [J]. Appl. Radiat. Isotopes., 2012, 70(7): 1264-1266.
- [6]凡思军,于春雷,何冬兵,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(7):1872-1877.

FAN S J, YU C L, HE D B, et al. Physical, chemical and spectroscopic properties of radio-photoluminescent glass [J]. Acta Opt. Sinica, 2010, 30(7): 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(3): 502-507. FAN S J, YU C L, HE D B, et al. Preparation and property of radio-photoluminescence dosimeter glass [J]. At. Energy Sci. Technol., 2013, 47(3): 502-507. (in Chinese)
- [ 8 ] SARAUOA E, JKHOURYA H, VSILVEIRAA S. Effects of gamma-irradiation on some properties of durolon polycarbonate [J]. Radiat. Phys. Chem., 1998, 53(1): 79-84.
- [9] ZAKI M F, GHALY W A, EL-BAHKIRY H S. Photoluminescence, optical band gap and surface wettability of some polymeric track detectors modified by electron beam [J]. Surf. Coat. Technol., 2015, 275: 363-368.
- [10] KUROBORI T, ZHENG W, MIYAMOTO Y, et al. The role of silver in the radiophotoluminescent properties in silveractivated phosphate glass and sodium chloride crystal [J]. Opt. Mater., 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]. Jap. J. Appl. Phys., 2022, 61(SB): SB1026.

- [12] SATO F, HASHIMOTO T, TAMAKI S, et al. Development of string-shaped radiophotoluminescence dosimeter for highradiation field [J]. Radiat. Meas., 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 radiophotoluminescence glass dosimeter [J]. Radiat. Meas., 2013, 55: 75-78.
- [14] AKSELROD M S, AKSELROD A E. New Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: C, Mg crystals for radiophotoluminescent dosimetry and optical imaging [J]. *Radiat. Prot. Dosimetry*, 2006, 119(1-4): 218-221.
- [ 15 ] AKSELROD G M, AKSELROD M S, Benton E R, et al. A novel Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fluorescent nuclear track detector for heavy charged particles and neutrons [J]. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sec. B: Beam Int. Mater. At., 2006, 247(2): 296-306.
- [ 16 ] AKSELROD M S, AKSELROD A E, ORLOV S S, et al. Fluorescent aluminum oxide crystals for volumetric optical data storage and imaging applications [J]. J. Fluoresc., 2003, 13(6): 503-511.
- [17] SYKORA G J, AKSELROD M S. Photoluminescence study of photochromically and radiochromically transformed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:
   C, Mg crystals used for fluorescent nuclear track detectors [J]. *Radiat. Meas.*, 2010, 45(3-6): 631-634.
- [ 18 ] ELLER S A, AHMED M F, BARTZ J A, et al. Radiophotoluminescence properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: C, Mg crystals [J]. Radiat. Meas., 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]. Radiat. Meas., 2011, 46(12): 1671-1679.
- [20] HASHIKAWA R, FUJII Y, KINOMURA A, et al. Radiophotoluminescence phenomenon in copper-doped aluminoborosilicate glass [J]. J. Am. Ceram. Soc., 2019, 102(4): 1642-1651.
- [21] HASHIKAWA R, TAKADA Y, NISHI Y, et al. Electron and hole capture processes in Cu-doped glass exhibiting radiophotoluminescence [J]. J. Phys. : Condens. 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]. J. Mater. Res., 2022, 37(9): 1626-1637.
- [ 23 ] HELOU NAL, HAMZAOUI HEI, CAPOEN B, et al. Effects of ionizing radiations on the optical properties of ionic copper-activated sol-gel silica glasses [J]. Opt. Mater., 2018, 75: 116-121.
- [24] MANDLIK N, BAKARE J S, SAHARE P D, et al. Thermoluminescence and photoluminescence properties of K<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>-(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>: Cu nanophosphor for gamma radiation dosimetry [J]. Indian J. Pure Appl. Phys., 2012, 50(11): 859-862.
- [ 25 ] MARTIN V, OKADA G, TONCHEV D, et al. Samarium-doped oxyfluoride borophosphate glasses for X-ray dosimetry in microbeam radiation therapy [J]. J. Non-Cryst. Solids, 2013, 377: 137-141.
- [26] OKADA G, NAKAMURA F, KAWANO N, et al. Radiation-induced luminescence centres in Sm: MgF<sub>2</sub> ceramics [J]. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sec. B: Beam Int. Mater. At., 2018, 435: 268-272.
- [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]. J. Am. Ceram. Soc., 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]. Phys. Status Solidi C, 2011, 8(9): 2822-2825.
- [29] CHICILO 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]. J. Mater. Sci. : Mater. Electron. , 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-dose and high-resolution dosimetric applications in microbeam radiation therapy at the Canadian synchrotron [J]. Opt. Mater., 2013, 35(11): 1976-1980.
- [31] RAHMAN A Z M, CAO X Z, WEI L, et al. Irradiation-induced valence conversion of samarium ions in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [J]. Appl. Phys. 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 J. Quantum Electron., 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]. Radiat. Meas., 2020, 133: 106274.
- [34] OLLIER N, DOUALAN J L, PUKHKAYA V, et al. Evolution of Yb3+ environment and luminescence properties under

ionizing irradiation in aluminoborosilicate glasses [J]. J. Non-Cryst. Solids, 2011, 357(3): 1037-1043.

- [ 35 ] ALI N, SAHARE 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]. J. Radioanal. Nucl. Chem., 2021, 330(3): 1397-1408.
- [36] YANG Z T, HU J Q, VAN DER HEGGEN D, et al. Realizing simultaneous X-ray imaging and dosimetry using phosphor-based detectors with high memory stability and convenient readout process [J]. Adv. Funct. Mater., 2022, 32(31): 2201684.
- [ 37 ] MOHAPATRA M, KADAM R M, MISHRA R K, et al. Gamma radiation induced changes in nuclear waste glass containing Eu [J]. Phys. B: Condens. 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 Conf. Ser. : Mater. Sci. Eng., 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]. J. Lumin., 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]. J. Lumin., 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]. Opt. Mater., 2019, 89: 414-418.
- [42] PICCININI M, AMPOLLINI A, PICARDI L, et al. Lithium fluoride colour centres-based imaging detectors for proton beam characterization at high doses [J]. Radiat. Meas., 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]. Radiat. Meas., 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]. Radiat. Meas., 2014, 71: 31-35.
- [45] NAKAMURA F, KATO T, OKADA G, et al. Scintillation, TSL and RPL properties of MgF<sub>2</sub> transparent ceramic and single crystal [J]. Ceram. Int., 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]. Opt. Mater., 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]. *Mater. Lett.*, 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: 139353.
- [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]. Opt. Mater., 2022, 126: 112125.
- [ 50 ] POSAVEC T, NEPAL S, DORDEVIC S V. Low temperature photoluminescence in some common polymers [J]. Mater. Perf. Charact., 2018, 7(1): 178-185.
- [51] BANDA M E, GRISERI V, TEYSSÈDRE G, et al. Polarization of electron-beam irradiated LDPE films: contribution to charge generation and transport [J]. J. Phys. D: Appl. Phys., 2018, 51(15): 155303.
- [ 52 ] ZAKI M F, ELMAGHRABY E K. Photoluminescence of irradiation induced defects on CR-39 [J]. Philos. Mag., 2008, 88(23): 2945-2951.
- [ 53 ] ZAKI M F, ELMAGHRABY E K. Photoluminescence of gamma-radiation induced defect on poly allyl diglycol carbonates [J]. J. Lumin., 2012, 132(1): 119-121.
- [54] RAHAMAN M, PERIYASAMI G, ALDALBAHI A. Effect of different gamma dose and chemical etching on pre- and post-alpha-irradiated PM-355 polymer [J]. Int. J. Polym. Sci., 2021, 2021; 8825079.
- [ 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]. Polym. Bull., 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]. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sec. B: Beam Int. Mater. At., 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]. Radiat. Phys. Chem. , 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]. Radiat. Phys. Chem., 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]. Phys. Scr., 2021, 96(12): 125814.
- [ 60 ] HAREESH K, RANGANATHAIAH C, RAMYA P, et al. Variation of lexan polycarbonate properties by electron beam [J]. J. Appl. Polym. Sci., 2013, 127(3): 2010-2018.
- [ 61 ] KAMURA Y, IMURA K. Space-selective fabrication of light-emitting carbon dots in polymer films using electron-beaminduced 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]. Adv. Mater., 2009, 21(1): 95-101.
- [ 63 ] LIU H Z, QIN H M, SHEN N N, et al. Emergence of a radical-stabilizing metal-organic framework as a radio-photoluminescence dosimeter [J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2020, 132(35): 15209-15214.
- [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 Appl. Mater. Interfaces, 2016, 8(30): 19192-19196.
- [ 65 ] BHAT R M, TOMAR B S. Evaluation of an indigenously manufactured Garfilm-EM-250 µm thick polyester film as a dosimeter for high-dose applications [J]. Radiat. Phys. Chem., 2008, 77(1): 64-73.
- [ 66 ] BHAVSAR S, SINGH N L, MURTHY K 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]. J. Fluoresc., 2023, 1-9. https://doi.org/10.1007/s10895-023-03425-7.
- [ 67 ] YOUSSEF H A, ALI Z I, AFIFY T A, et al. Preparation of cadmium sulfide/polystyrene nanocomposites films using gamma irradiation [J]. J. Inorg. Organomet. Polym. Mater., 2018, 28(3): 1187-1194.
- [ 68 ] MAGERRAMOV A M, RAMAZANOV M A, HAJIYEVA F. Properties and structure formation of cadmium sulfide nanocomposites with polypropylene [J]. Optoelectron. Adv. Mater. -Rapid Commun., 2008, 11(2): 743-745.
- [ 69 ] 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]. *Radiat. Phys. Chem.*, 2013, 84: 47-50.
- [70] 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]. Radiat. Phys. Chem., 2010, 79(3): 347-349.
- [71] DE FREITAS NASCIMENTO L, CASTELLANO F, GOOSSENS J, et al. Investigation of 2D radiophotoluminescence films in radiotherapy: multileaf collimator quality assurance and small field dosimetry [J]. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sec. A: Accel., Spectrom., Detect. Assoc. Equip., 2022, 1028: 166349.
- [72] 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 2-D imaging [J]. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sec. B: Beam Int. Mater. At., 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