

## 辐射光致发光材料及其应用研究进展

李乾利<sup>1</sup>, 黎乃鑫<sup>1</sup>, 李育成<sup>1</sup>, 刘慎业<sup>2</sup>, 程帅<sup>3</sup>,  
杨光<sup>1</sup>, 任宽<sup>2</sup>, 王峰<sup>2</sup>, 赵景泰<sup>1,3</sup>

(1. 上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200444; 2. 中国工程物理研究院 激光聚变研究中心, 绵阳 621050; 3. 桂林电子科技大学 广西电子信息材料构效关系重点实验室, 桂林 541004)

**摘要:** 随着我国核辐射技术的进步, 辐射探测在近些年也得到了高速发展, 并被广泛应用于辐射安全监测、放射性医学诊疗、X射线安监系统、工业无损探伤以及微观粒子轨迹探测等诸多领域。辐射光致发光(Radiophotoluminescence, RPL)是一种在电离辐射作用下, 材料内部产生新的发光中心, 并被紫外光激发进而发光的现象, 可作为一种新型辐射探测手段。RPL材料通常具有存储辐射信息、信息几乎不衰减、剂量线性响应好、均匀稳定的高辐射灵敏度、能量依赖性小和可重复读数等特点, 弥补了光释光(Optically stimulated luminescence, OSL)和热释光(Thermally stimulated luminescence, TSL)材料在存储稳定性和重复使用性等方面的不足。自RPL现象被报道以来, RPL材料层出不穷, 如传统的Ag掺杂磷酸盐玻璃、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C,Mg和LiF, 再到新型的Cu离子掺杂体系、Sm离子掺杂体系以及无掺杂体系材料等。同时, RPL应用也被不断发掘, 目前它已成为辐射探测领域不可或缺的材料之一。基于此, 本文概述了RPL材料的最新进展, 重点梳理了传统和新型RPL材料的发光原理、性能特点及其应用, 特别对比了不同RPL材料在辐射探测性能方面的差异。最后, 本文对RPL材料的优势及其不足之处进行了归纳分析, 并对其发展趋势进行了展望。

**关键词:** 辐射光致发光; 辐射探测; 剂量监测; Ag掺杂磷酸盐玻璃; X射线成像; 综述

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

## Research Progress of Radio-photoluminescence Materials and Their Applications

LI Qianli<sup>1</sup>, LI Naixin<sup>1</sup>, LI Yucheng<sup>1</sup>, LIU Shenye<sup>2</sup>, CHENG Shuai<sup>3</sup>, YANG Guang<sup>1</sup>,  
REN Kuan<sup>2</sup>, WANG Feng<sup>2</sup>, ZHAO Jingtai<sup>1,3</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 2. Laser Fusion Research Center, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621050, China; 3. Guangxi Key Laboratory of Information Materials, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

**Abstract:** With the progress of nuclear radiation technology in China, radiation detection has been developed rapidly in recent years for the wide usage in radiation safety monitoring, radioactive medicine diagnosis/treatment, X-ray

收稿日期: 2022-11-14; 收到修改稿日期: 2022-12-27; 网络出版日期: 2023-02-21

基金项目: 国家自然科学基金(11905122, 11805184); 中国工程物理研究院院长基金(YZJLX2019011); 中国工程物理研究院激光聚变研究中心青年人才基金攀登基金(RCFPD4-2020-1); 广西科技基地和人才专项(2020AC18005); 中央引导地方科技发展资金专项(桂科 ZY22096009)

National Natural Science Foundation of China (11905122, 11805184); President's Foundation of China Academy of Engineering Physics (YZJLX2019011); Youth Talent Foundation of Laser Fusion Research Center of China Academy of Engineering Physics (RCFPD4-2020-1); Guangxi Science and Technology Base and Talent Special Project (2020AC18005); Central Government Guided Local Science and Technology Development Fund Project (ZY22096009)

作者简介: 李乾利(1989-), 男, 博士, 副教授. E-mail: liqianli@shu.edu.cn

LI Qianli (1989-), male, PhD, associate professor. E-mail: liqianli@shu.edu.cn

通信作者: 任宽, 副研究员. E-mail: yunlongrk1990@sina.com; 赵景泰, 教授. E-mail: jtzhao@guet.edu.cn

REN Kuan, associate professor. E-mail: yunlongrk1990@sina.com; ZHAO Jingtai, professor. E-mail: jtzhao@guet.edu.cn

security inspection, industrial non-destructive detection, microscopic particle track detection, and many other fields. Radio-photoluminescence (RPL), as a new radiation detection method, is a phenomenon in which a new luminescence center is generated inside a material under ionizing radiation which can be excited by ultraviolet light to emit a special light. RPL materials usually have characteristics of storing radiation information, almost no attenuation of information, good linear dose response, high radiation sensitivity, low energy dependence, and repeatable reading, which can overcome the shortcomings in stability and reusability of optically stimulated luminescence (OSL) materials and thermally stimulated luminescence (TSL) materials. Since the RPL phenomenon was reported, RPL materials have emerged constantly, from the traditional materials as Ag-doped phosphate glass,  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ , Mg and LiF, to the novel materials such as Cu-doped RPL system, Sm-doped RPL system and undoped RPL system materials. Meanwhile, applications of RPL materials have also been explored, enabling them to become one of the indispensable materials in the field of radiation detection. Based on above aspects, this paper summarizes the latest development of RPL materials, focuses on the luminescence principle, performance characteristics and applications of traditional and novel RPL materials, and especially compares the performance of different RPL materials in radiation detection. Finally, advantages and disadvantages, accompanied by prospected development trend of RPL materials are summarized and analyzed

**Key words:** radio-photoluminescence; radiation detection; dose detection; Ag-doped phosphate glass; X-ray imaging; review

随着 X 射线以及其他高能粒子和射线不断发展和进步, 以此为基础的辐射探测技术在工业生产、生物医药、科学研究等领域已成为一项不可或缺的技术手段, 并被广泛应用于辐射安全监测、放射性医学诊疗、安检系统、工业无损探测和微观粒子轨迹探测等诸多领域<sup>[1-3]</sup>(图 1)。目前常用的辐射

探测材料按照发光机制可分为闪烁材料、辐射光致发光(Radio-photoluminescence, RPL)材料<sup>[4]</sup>、热释光(Thermally stimulated luminescence, TSL)材料<sup>[5]</sup>和光释光(Optically stimulated luminescence, OSL)材料<sup>[6]</sup>等, 其中三者通常被统一归类为辐射存储发光材料。

RPL 是通过电离辐射与介质材料相互作用, 在材料内部形成一个或多个发光中心, 这些发光中心被紫外光激发进而发光的现象。一般情况下, RPL 形成的发光中心是稳定的, 并随着一定时间内累积辐射剂量的增加而增加。由于发光中心通常具有光致发光(Photoluminescence, PL)的特性, 且 PL 强度与辐射剂量呈线性关系, 因此可通过观察 PL 强度评估所测量的辐射剂量<sup>[7]</sup>。相比于其他辐射存储发光材料, RPL 材料最显著的特点就是能够将采集到的辐射信号稳定地存储于材料本身, 且能够被几乎无损地重复读出, 进而减小监测结果的不确定性。1951 年, Schulman 等<sup>[8]</sup>首次在 Ag 掺杂磷酸盐玻璃中发现了 RPL 现象, 并将其应用于意外事故的剂量监测, 可测量的剂量范围为 0.1~10 Gy。20 世纪 50 年代末, 英国原子能研究机构开发了一款基于 RPL 的剂量学系统, 实现对辐照剂量的读取。1966 年, Yokota 等<sup>[9]</sup>通过调整玻璃的成分, 研发出性能更优的锂铝磷酸盐玻璃, 可测量的剂量范围扩展至 0.1 mGy~10 Gy。由于当时的旧式辐射剂量计读数系统无法去除 RPL 信号中玻璃本身的固有 PL 信号以及由玻璃表面污垢引起的背景噪声信号, RPL 剂量

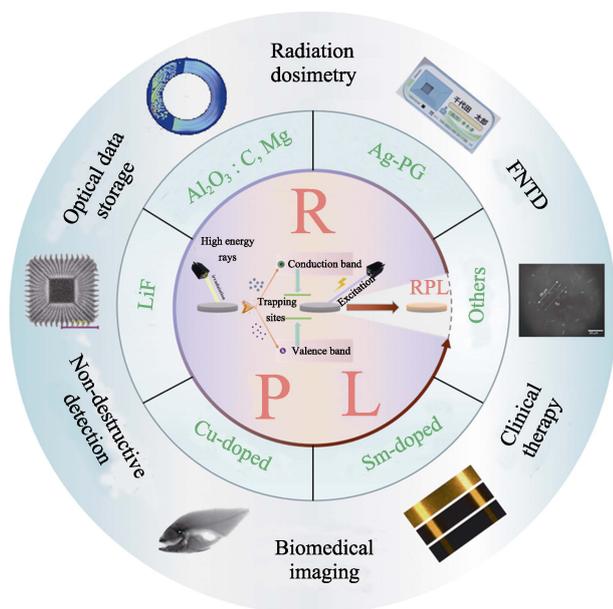


图 1 RPL 材料及其应用

Fig. 1 RPL materials and their applications

The central area is a general luminescence diagram of RPL materials, the central ring area introduces common and new RPL materials, and the outer ring area lists some potential applications of RPL materials. FNTD: fluorescent nuclear track detector

计未能大规模普及应用。直到 1986 年, Piesch 等<sup>[10]</sup>采用脉冲激光束作为激发紫外光, 有效地解决了 PL 背景噪声信号的问题。1990 年, 日本东芝公司和德国卡尔斯鲁厄核研究中心联合研发了一款新型 RPL 剂量计以及读数系统, 大幅度提升了读出效率和精确度, 读出时间也从秒级减小到了微秒级, 这一进展也为此后辐射剂量计的大规模推广打下了一定的基础。2006 年, 日本 Chiyoda 公司开始大规模量产钠铝磷酸盐玻璃剂量计, 并正式开放人体剂量监测服务<sup>[7]</sup>。除了 Ag 掺杂磷酸盐玻璃 (Ag-doped phosphate glass, Ag-PG) 外, 其它一些 RPL 材料 (如  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ , Mg 和 LiF 等) 也相继被发现, 并应用于人体临床诊疗及粒子轨迹探测等<sup>[11-12]</sup>。此外, 随着辐射成像技术的广泛应用, RPL 材料作为一种极具潜力的 X 射线成像介质, 也可以满足兼具高空间分辨率及定量化辐射信息存储的需求。

本文概述了传统和新型 RPL 材料的发光原理、性能特点及其应用, 特别总结了不同 RPL 材料在辐射探测性能方面的差异。最后, 本文归纳分析了 RPL 材料的优势及其不足之处, 探讨了目前存在的主要问题以及可能的解决思路, 并对其发展趋势进行了展望, 以期为我国 RPL 材料的发展和應用提供帮助和参考。

## 1 RPL 原理及特点

RPL 是指当某些材料经受高能射线 (如: X 射线、 $\gamma$  射线) 或高能粒子 (如:  $\alpha$  粒子) 辐照后, 再由紫外光激发, 能发射出一定波长可见光的现象。其本质上是一种辐射诱导的发光现象, 源自材料与电离辐射相互作用, 在其内部产生一个或多个新的发光中心。在发光中心处, 位于基态的电子能够被多种形式的能量激发, 如光能、热能和电离辐射等<sup>[7]</sup>。根据不同形式的激发能量导致的发光现象, 可以分为 OSL、TSL 和 RPL。在 RPL 中, 吸收的辐射能量以电子空穴的形式存储, 价带上的电子被激发至导带, 而后被禁带中的电子陷阱捕获, 形成新的发光中心, 如图 2(a) 所示。当受到紫外光激发时, 陷阱中的电子会获得足够多的能量跃迁至更高的能级 (或导带), 在激发过程后弛豫回到基态, 最终和发光中心中的空穴结合引起发光<sup>[13]</sup>。其发光特征 (包含激发波长、发射波长、发光寿命、量子效率等) 主要取决于发光中心的类型, 因此发光中心在 RPL 中起到重要的作用, 这些由 RPL 引起的发光中心又被称为 RPL 中心。由于 RPL 中心具备 PL 的特性, 且 RPL 中心的

数量随着辐射剂量的增加而线性增加, 因此可通过监测 RPL 产生的 PL 强度, 间接评估辐射剂量的多少。由于产生的发光现象是 RPL 中心内的电子跃迁导致, 电子在形成 PL 后会返回到原本的电子陷阱, 整个过程中发光中心并不会消失, 也不会涉及电子空穴对的消耗, 且信号在重复读出的过程中是一致的, 不会因读出过程而丢失, 所以 RPL 信号能够被反复读数<sup>[14]</sup>。此外, RPL 还具有较大的辐射响应动态范围、均匀稳定的辐射灵敏度和能量依赖性小等特点, 且大多数 RPL 材料也表现出良好的辐射剂量线性响应<sup>[7]</sup>。因此, RPL 材料常被作为固态剂量计进行辐射剂量的监测及定量化处理。类似的辐射存储发光还包括 OSL 和 TSL。在 OSL 和 TSL 中, 电离辐射产生的电子电荷同样被禁带中的陷阱捕获形成发光中心, 当受到光或热刺激时会被释放, 而后在发光中心处重新组合发出可见光, 如图 2(a) 所示。由于其 PL 强度和辐射剂量呈线性关系, 因此 OSL 和 TSL 也常被用于剂量监测<sup>[15-16]</sup>。OSL 和 TSL 剂量计具有灵敏度高、能量响应好等特点<sup>[5]</sup>, 但其 PL 强度在读出过程中会随着时间的推移呈指数型减小, 难以实现重复读数<sup>[7]</sup>。

尽管这些发光机制之间存在差异, 但它们仍具有共同的物理过程, 例如电子电荷的产生、捕获和转移。为了更深入地研究这些机制, Okada 等<sup>[17]</sup>构建了一款兼具 TSL/OSL/RPL 的自动化集成测量系统, 该系统提供了几种不同发光特性及其对应的 X 射线诱导闪烁光谱的自动化测试。

## 2 RPL 材料的种类

20 世纪 60 年代发现 RPL 现象以来, 科研人员就一直致力于寻找更多具备 RPL 特性的材料。但目前为止依旧只有少数材料能够表现出 RPL 特性, 其中最具代表性的有三类: Ag-PG<sup>[18]</sup>,  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ , Mg<sup>[19]</sup> 和 LiF<sup>[20-21]</sup>。此外, 还有 Cu 离子掺杂体系、Sm 离子掺杂体系以及无掺杂型体系等。表 1 总结了目前文献报道的具有代表性的一些 RPL 材料。

### 2.1 Ag 离子掺杂磷酸盐玻璃

作为辐射探测领域应用最广的 RPL 材料, 科研人员在 20 世纪中期就对 Ag 掺杂体系 RPL 材料展开了学术理论和应用价值的研究, 并在近几十年不断对其灵敏度、稳定性、动态范围及读数系统等进行改进, 目前已成功应用于人体常规剂量监测服务。

当 Ag-PG 受到 X 射线辐照后, 再经 337 nm 的紫外光激发时会发出 600~700 nm 的橙色光。在

表 1 不同种类的 RPL 材料  
Table 1 Different kinds of RPL materials

No.	Material	Material form <sup>a</sup>	RPL center	$\lambda_{em}/\text{nm}$	$\lambda_{ex}/\text{nm}$	Sensitivity/Gy	Build-up	Ref.
1	NaPO <sub>3</sub> -Al(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> :Ag	Glass	Ag <sup>0</sup> , Ag <sup>2+</sup> , Ag <sub>2</sub> <sup>+</sup>	400–500 600–700	325/339	1×10 <sup>-6</sup> –10	Yes <sup>b</sup>	[22-24]
2	LiPO <sub>4</sub> -Al(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> :Ag	Glass	Ag <sup>2+</sup>	630	340			[25]
3	KPO <sub>3</sub> -Al(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> :Ag	Glass	Ag <sup>2+</sup>	550–700	300–350	0.1–10		[26]
4	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Na <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub> :Ag	Glass	Ag <sup>0</sup> , Ag <sup>2+</sup> , Ag <sub>2</sub> <sup>+</sup>	460 630	310	0.1×10 <sup>-3</sup> –10	Yes	[27]
5	NaCl:Ag	S.C	Ag <sup>0</sup>	550–650 500–600	289 339			[28]
6	KCl:Ag	S.C	Ag <sup>0</sup>	400–550 500–700	289 339			[28]
7	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :C,Mg	S.C.	F <sup>+</sup> (Mg) F <sub>2</sub> F <sub>2</sub> <sup>+</sup> (2Mg) F <sub>2</sub> <sup>2+</sup> (2Mg)	325 500 750 510	255 300 355 435	2×10 <sup>-3</sup> –200	Yes	[11,19, 29]
8	LiF:Mg	S.C.	F <sub>3</sub> <sup>+</sup> , F <sub>2</sub>	530	450	0.1–1.4×10 <sup>4</sup>	Yes	[30]
9	MgF <sub>2</sub> :Sm	P.C.	Sm <sup>2+</sup>	700–800	340	1–1×10 <sup>3</sup>	No	[31]
10	SrB <sub>4</sub> O <sub>7</sub> :Sm	P.C.	Sm <sup>2+</sup>	670–830	408	0.2–5×10 <sup>3</sup>		[32]
11	BaAlBO <sub>3</sub> F <sub>2</sub> :Sm	G.C.	Sm <sup>2+</sup>	670–850	300–500	0.01–10	No	[33]
12	CaSO <sub>4</sub> :Sm	P.C.	Sm <sup>2+</sup>	600–900	300	0.015–5	No	[34]
13	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> :Eu	P.C.	Eu <sup>2+</sup>	500–800	250–500	0.01–10		[35]
14	BaAlBO <sub>3</sub> F <sub>2</sub> :Eu	G.C.	Eu <sup>2+</sup>	510	300–450	0.02–10	Yes	[36]
15	KCaPO <sub>4</sub> :Eu	P.C.	Eu <sup>2+</sup>	610 490	200–500 350	0.01–10		[37]
16	90KPO <sub>3</sub> -10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Ce	S.C.	Ce <sup>3+</sup>	300–400	310	1×10 <sup>-5</sup> –1		[38]
17	NaCl:Yb	S.C.	Yb <sup>2+</sup>	425–430	200–400	0.1–100		[39]
18	C:N	S.C. film	NV	689	546		Yes	[40]
19	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:Cu	Glass	Cu <sup>+</sup>	500–800	240	~500	Yes	[41]
20	MgF <sub>2</sub>	P.C.		415 700	340	100–1000	Yes	[42]
21	CaF <sub>2</sub>	S.C.	F <sub>2</sub> <sup>+</sup> (F <sub>2</sub> <sup>+</sup> ) <sub>A</sub>	660 760	370/560 390/610			[43]
22	CaF <sub>2</sub> :Na	S.C.	(F <sub>2</sub> <sup>+</sup> ) <sub>A</sub> F <sub>3</sub>	750 950	390/610 450/610	1×10 <sup>-5</sup> –10		[44]
23	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	P.C.		470	340	1×10 <sup>-5</sup> –0.1		[45]
24	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	P.C.		440	340	1×10 <sup>-3</sup> –10		[46]
25	CaSO <sub>4</sub>	P.C.		690	590	4×10 <sup>-4</sup> –5	No	[47]

<sup>a</sup> S.C., P.C., and G.C. are single crystal, multi-crystal, and glass-ceramics; <sup>b</sup> Determined at low temperature (10–300 K)

Ag-PG 中, 银以一价态(Ag<sup>+</sup>)的形式稳定存在, 并充当着电子和空穴的陷阱。当玻璃受到 X 射线辐射后, 会产生大量电子空穴对, 电子随着辐射扩散直接被玻璃结构中的 Ag<sup>+</sup>捕获转变为 Ag<sup>0</sup>。同时, 空穴首先被宿主基质的 P-O 键捕获, 形成磷氧空穴中心, 而后此中心内的空穴受热被重新激活, 与 Ag<sup>+</sup>相遇结合形成 Ag<sup>2+</sup>。在 Ag-PG 中, Ag<sup>0</sup> 和 Ag<sup>2+</sup> 离子都充当

RPL 发光中心<sup>[48]</sup>。但 Ag<sup>2+</sup> 中心发光较强, 是主要 RPL 发光中心, 为了加速空穴的扩散形成 Ag<sup>2+</sup>, 通常将样品在 100 °C 下预热 30 min 以实现更好的 RPL 信号探测。Ag<sup>+</sup> 中心的发射波长和激发波长较短, 且发光强度弱, 导致测量信号强度较弱, 目前还没有得到很好的应用<sup>[25]</sup>。此外, 还有文献表明可以通过 Ag<sup>+</sup> 在扩散中和 Ag<sup>0</sup> 结合形成二聚体 Ag<sub>2</sub><sup>+</sup> 中

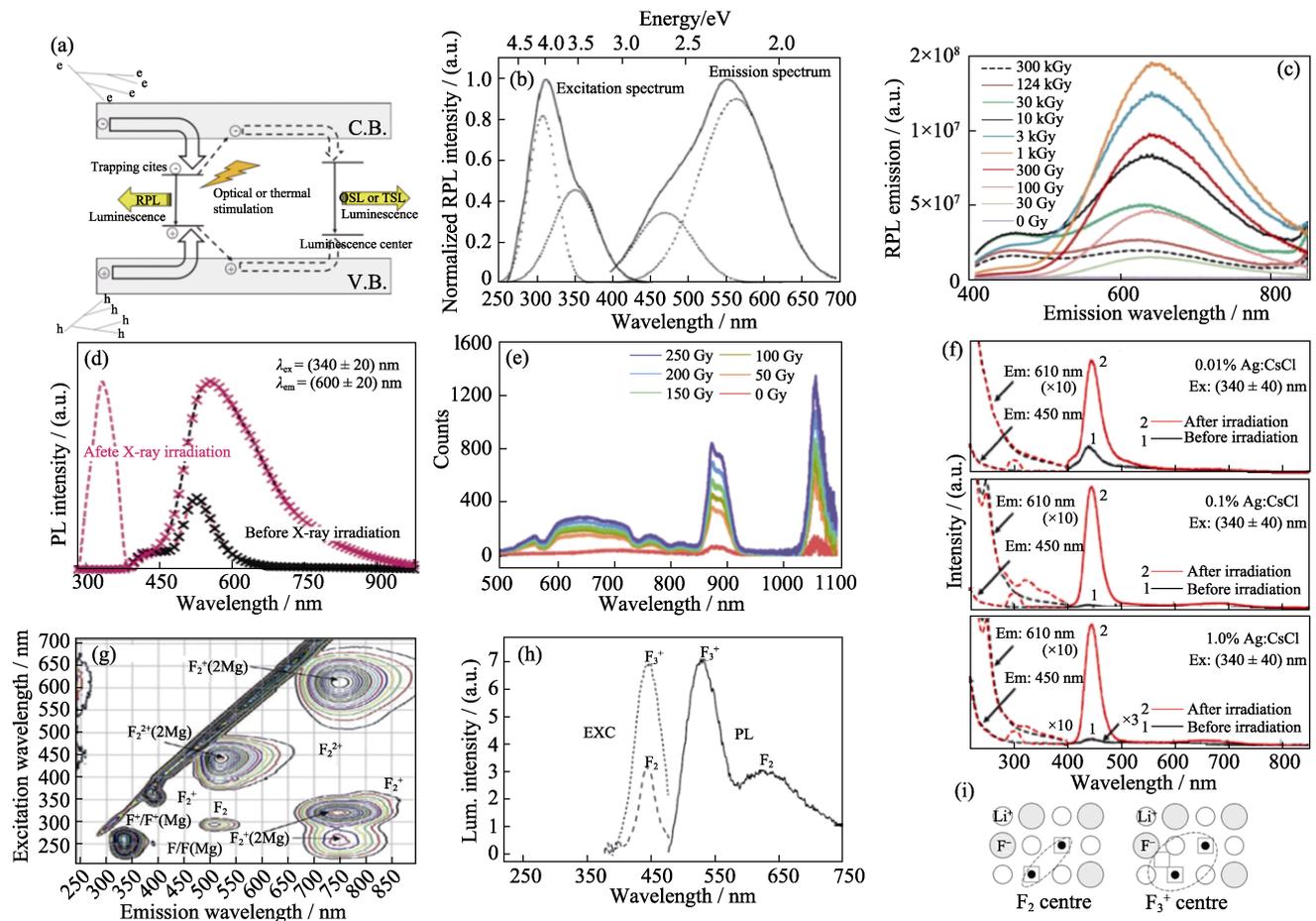


图 2 三种通用发光机制的示意图以及 Ag 离子掺杂材料、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C,Mg 和 LiF 的 RPL 响应及其 RPL 中心  
 Fig. 2 Schematic diagram of three general luminescence mechanisms, and RPL responses and RPL centers of Ag-doped materials, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C,Mg and LiF

(a) Schematic diagram of RPL/OSL/TSL general luminescence mechanisms<sup>[13]</sup>; (b) Excitation and emission spectra of Ag-PG<sup>[7]</sup>; (c) Emission spectra of Ag-PG under different doses of X-ray irradiation<sup>[51]</sup>; (d) Excitation spectrum (pink dotted line) and emission spectrum of Ag-Rb glass before and after X-ray (10 Gy) irradiation<sup>[53]</sup>; (e) Emission spectra of Ag-Nd co-doped phosphate glass at different radiation doses (310 nm excitation)<sup>[54]</sup>; (f) Excitation spectrum (dashed line) and emission spectrum (solid line) of Ag-doped CsCl before and after X-ray irradiation<sup>[58]</sup>; (g) Excitation and emission contour spectra of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C,Mg irradiated by  $\beta$ -rays (<sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y)<sup>[61]</sup>; (h) Excitation spectrum and emission spectrum of LiF after X-ray irradiation (126 Gy)<sup>[62]</sup>; (i) RPL defect center in LiF, where F<sub>3</sub><sup>+</sup> is formed by three anionic vacancies capturing two electrons and F<sub>2</sub> is formed by two anionic vacancies capturing two electrons<sup>[7]</sup>; Colorful figures are available on website

心<sup>[49]</sup>。图 2(b)显示了 Ag-PG 的激发谱和发射谱。激发光分别为 310 和 340 nm。同样, 发射光谱也包含两部分, 其中一部分是位于 450 nm 处较弱的发射峰, 主要由 340 nm 的波段激发, 此发射峰对应发光中心 Ag<sup>0</sup>; 另一部分是位于 630 nm 处较为显著的发射峰, 主要由 310 nm 的波段激发, 此发射峰对应发光中心 Ag<sup>2+</sup>, 发出橙光<sup>[7]</sup>。当 Ag-PG 受到 X 射线辐照时, RPL 强度会随着辐照时间的延长而增加。当 X 射线辐照停止后, RPL 强度依旧能够保持上升趋势, 这是由 RPL 的“积聚效应”导致<sup>[50]</sup>。图 2(c)显示了 Ag-PG 在不同剂量的 X 射线辐照下的发射谱, 当辐射剂量为 1 kGy 时, RPL 强度达到最高值, 但随着辐射剂量的继续增加, RPL 强度逐渐降低, 当达到 300 kGy 时, RPL 信号几乎消失, 这是由于过饱和的辐射剂量使得 Ag-PG 中的 RPL 中心对 X 射线灵敏度下降, 最

终造成辐射损伤。目前, Ag-PG 的辐射剂量检测范围已扩展至 10  $\mu$ Gy~1 kGy<sup>[51]</sup>。此外, 可通过对 Ag-PG 进行退火处理(400  $^{\circ}$ C), 消除其 RPL 中心, 以实现材料循环使用的目的<sup>[7,52]</sup>。

Ag-PG 具有较宽的动态范围、高灵敏度和重现性等特点, 但仍有一些问题需要解决, 例如以钠铝磷酸盐作为基质材料, 玻璃的耐久性较弱。目前, 已有不少针对磷酸盐玻璃的改进方案正在开展。Shiratori 等<sup>[53]</sup>研发了一款用于 X 射线成像的重元素 RPL 玻璃(Ag<sub>2</sub>O-R<sub>2</sub>O-BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)。在这项研究中, 商用 RPL 玻璃中的一些成分被重元素(如 K、Rb 和 Cs)取代。图 2(d)显示了在 X 射线(10 Gy)辐照前后 Ag-Rb 玻璃的激发谱和发射谱, X 射线辐照前, 发射峰位于 440 和 530 nm; 而 X 射线辐照后, 发射峰主要位于 600 nm。研究还将这种玻璃应用于 X 射

线成像,空间分辨率达到 8 lp/mm 以上,并且其 RPL 积聚过程在 60 s 内就快速达到稳定(商用 FD-7 型玻璃需要 1~2 h,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$  玻璃需要超过 12 h)。Ma 等<sup>[54]</sup>报道了银钕共掺杂铝钼偏磷酸盐玻璃。图 2(e)给出了 Ag-Nd 共掺杂磷酸盐玻璃在不同辐射剂量下的发射谱(310 nm 激发),显示出由 Ag 离子中心和  $\text{Nd}^{3+}$  离子中心形成的发射峰,并且这些发射峰的强度均随着辐射剂量增加而提高。因此,这种新型磷酸盐玻璃可应用于双波长或多波长的 RPL 传感器,以此提高辐射探测的精度和稳定性。此外,还有一些复合型磷酸盐玻璃也表现出 RPL 的特性,如锂钠、钾钠、铷钠、铯钠、铟钠、铊钠铝磷酸盐玻璃等<sup>[55-57]</sup>。

除磷酸盐玻璃之外,研究还发现少部分的 Ag 掺杂卤化物材料也能够表现出 RPL 的特性。Kawamoto 等<sup>[28]</sup>结合荧光和电子自旋共振光谱对 Ag 掺杂 NaCl 和 KCl 中 RPL 中心的形成机理进行了研究,发现 NaCl 中的电子会被  $\text{Ag}^+$  离子捕获形成  $\text{Ag}^0$ , 空位则被  $\text{Cl}^-$  离子捕获形成  $\text{V}_\text{K}$  中心;而 KCl 中的电子和空穴都被  $\text{Ag}^+$  离子捕获形成  $\text{Ag}^0$  和  $\text{Ag}^{2+}$  中心。此外, Kimura 等<sup>[58]</sup>通过放电等离子烧结技术制备并报道了 0.01%、0.1% 和 1% (摩尔分数) Ag 掺杂 CsCl 中的 RPL 特性。图 2(f)显示了 X 射线辐照前后 Ag 掺杂 CsCl 的激发谱图和发射谱图。经 340 nm 激发,辐照前在 450 nm 观察到一个较弱的发射峰,而辐照后发射峰的强度大幅度增强,此发射峰是由  $\text{Ag}^0/\text{Ag}_2^+$  中心引起。此外,1% Ag 离子掺杂的样品在 3 mGy~10 Gy 的剂量范围内表现出良好的线性响应(400~550 nm 的发射范围内)。

## 2.2 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}, \text{Mg}$

Akselrod 等<sup>[59]</sup>在 2003 年发现向  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中掺入 C 和 Mg 能够展现出 RPL 特性,不过当时并没有将其用于辐射剂量监测,而是用于光学信息存储。在后续的研究中,  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}, \text{Mg}$  展示出在 5 mGy~200 Gy 的剂量范围内良好的 RPL 特性,并且其发光中心能够在 600 °C 的温度下稳定存在<sup>[60]</sup>。此外,它还具有较短的发光寿命、无损读出的特性以及辐射成像的应用潜力。2006 年,  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}, \text{Mg}$  正式投入到辐射剂量学领域,并在核轨迹探测中发挥重要作用<sup>[19]</sup>。

$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}, \text{Mg}$  具有高度稳定的电子和空穴陷阱以及高捕获截面,它的光学特性主要由形成的聚集缺陷(两个氧空位和两个镁杂质原子组成)引起,即  $\text{F}_2^{2+}(2\text{Mg})$  和  $\text{F}_2^+(2\text{Mg})$ <sup>[59-60]</sup>。当  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}, \text{Mg}$  受到电离辐照后,产生的电子和空穴分别被  $\text{F}_2^{2+}(2\text{Mg})$  和  $\text{F}_2(2\text{Mg})$  捕获,形成发光中心  $\text{F}_2^+(2\text{Mg})$ 。其发射波长

为 750 nm,激发波长为 260、335 和 620 nm,荧光寿命为  $(75 \pm 5)$  ns<sup>[29,61]</sup>,如图 2(g)所示。需要注意的是,电荷捕获中心不仅限于上述中心<sup>[7]</sup>。

## 2.3 LiF

LiF 的 RPL 特性在 1976 年被 Levita 等<sup>[20]</sup>发现,当 LiF 受到高剂量  $\gamma$  射线辐照时,由不同电子轨道产生的 F 中心会聚集形成  $\text{F}_2$  和  $\text{F}_3^+$  中心(图 2(i)),并在高剂量区(0.1~100 kGy)产生强烈的 RPL<sup>[30]</sup>。基于此, LiF 荧光粉逐渐被用于高剂量辐射监测。此外, LiF 的有效原子序数( $Z_{\text{eff}}$ )近似于生物软组织( $Z_{\text{eff}} \approx 7.13$ ),这也使其成为人体剂量学应用中最有吸引力的材料之一。但由于其辐射灵敏度较低,目前仍无法用于个人剂量监测<sup>[7, 62-63]</sup>。

图 2(h)给出了 LiF 在 X 射线(126 Gy)辐照后的激发谱和发射谱,谱中显示出两个不同的 F 发光中心,其中一个为  $\text{F}_3^+$ ,其发射峰位于 540 nm;另一个为  $\text{F}_2$ ,其发射峰位于 630 nm,且经 750 °C 预热 1 h,其峰值达到最高,二者都可以被 440 nm 的蓝光激发<sup>[30]</sup>。此外, Mroziak 等<sup>[63]</sup>还报道了 LiF:Mg,Ti 和 LiF:Mg,Cu,P 两种材料的 RPL 特性,二者均可由蓝光(460 nm)激发,并在 530 nm 附近观察到发射峰。同时,研究还将它们作为辐射探测器用于高剂量场,最大辐射剂量检测范围高达 100 kGy。

## 2.4 Cu 离子掺杂 RPL 材料

事实上,有关 Cu 离子掺杂材料的辐射发光现象早已被广泛研究,不过多集中在 TSL、OSL 和闪烁发光,基于 RPL 特性的研究有限<sup>[41]</sup>。大多数 Cu 离子掺杂体系的 RPL 材料能够显示良好的化学耐久性,但由于较低的辐射探测灵敏度,并不适用于个人剂量监测,但在大剂量监测方面具有较大的应用潜力。

Hashikawa 等<sup>[41]</sup>报道了 Cu 掺杂铝硼硅酸盐玻璃( $25\text{Na}_2\text{O} \cdot 25\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{SiO}_2$ , ABS25)的 RPL 特性,当受到 X 射线或  $\gamma$  射线辐照时在可见光区域表现出强烈的 PL。在初始状态下, Cu 离子以一价和二价的形式存在于玻璃基质中。当玻璃受到电离辐射时,会产生电子空穴对。电子被  $\text{Cu}^{2+}$  捕获形成  $\text{Cu}^+$ ,在 500 nm 处形成强烈的 PL,这是  $\text{Cu}^+$  的  $3d^9 4s^1 \rightarrow 3d^{10}$  跃迁所致<sup>[64-65]</sup>,如式(1)所示。还有一些空穴在辐照前就被玻璃中的  $\text{Cu}^+$  捕获,如式(2)所示。当辐照前的玻璃中存在大量的  $\text{Cu}^+$  时,会引起两种反应激烈竞争。因此, Cu 离子的浓度对于观察明显 RPL 现象至关重要。



图 3(a)显示了未掺杂、0.005%和 0.01%(摩尔分数)Cu 掺杂的铝硼硅酸盐玻璃在自然光和紫外光 (254 nm)照射下的照片, 玻璃的褐色部分暴露于 X 射线下。未掺杂的玻璃在紫外光照射下没有观察到发光现象, 而两种 Cu 掺杂的铝硼硅酸盐玻璃均观察到明显的发光现象。对于 0.005% Cu 掺杂玻璃, 可以观察到其发光主要来源于 X 射线曝光部分, 这表明 X 射线辐照诱导了玻璃中 Cu<sup>+</sup>的发光; 而 0.01% Cu 掺杂玻璃中的未曝光部分也能观察到发光现象, 这是由于未曝光部分也含有足够多的 Cu<sup>+</sup>。图 3(b)显示了辐照前后未掺杂和 Cu 掺杂的玻璃在 240 nm 激发下的发射谱。未掺杂的玻璃在辐照前后都无法观察到发射带, 而 Cu 掺杂玻璃的发射带在辐照前后都位于约 2.5 eV。X 射线辐照前, 0.01% Cu 掺杂

玻璃的强度远大于 0.005% Cu 掺杂玻璃。而 X 射线辐照后, 0.01% Cu 掺杂玻璃的强度相比于辐照前略有下降; 而 0.005% Cu 掺杂玻璃的强度显著增加(约 4 倍), 位于长波一侧的发射带比辐照前更宽, 这可能是辐照前存在的 Cu<sup>+</sup>离子和辐照产生的 Cu<sup>+</sup>离子的配位环境不同所致<sup>[41]</sup>。为了测定发光强度与辐照剂量之间的关系, 图 3(c)显示了 0.005% Cu 掺杂玻璃在  $\gamma$  射线(<sup>60</sup>Co)辐照后的 PL 强度与辐照(或吸收)剂量的关系曲线, 可以看到在 1 Gy~0.7 kGy 的剂量范围内呈良好的线性响应。图 3(d)显示了热处理对 0.005% Cu 掺杂铝硼硅酸盐玻璃的影响, 发现即使在 150 °C 下加热 6 h, 也可以稳定地观察到 RPL 现象。但当玻璃在 500 °C 下加热 2 h 后, RPL 信号被完全擦除, 恢复到辐照前的初始状态。

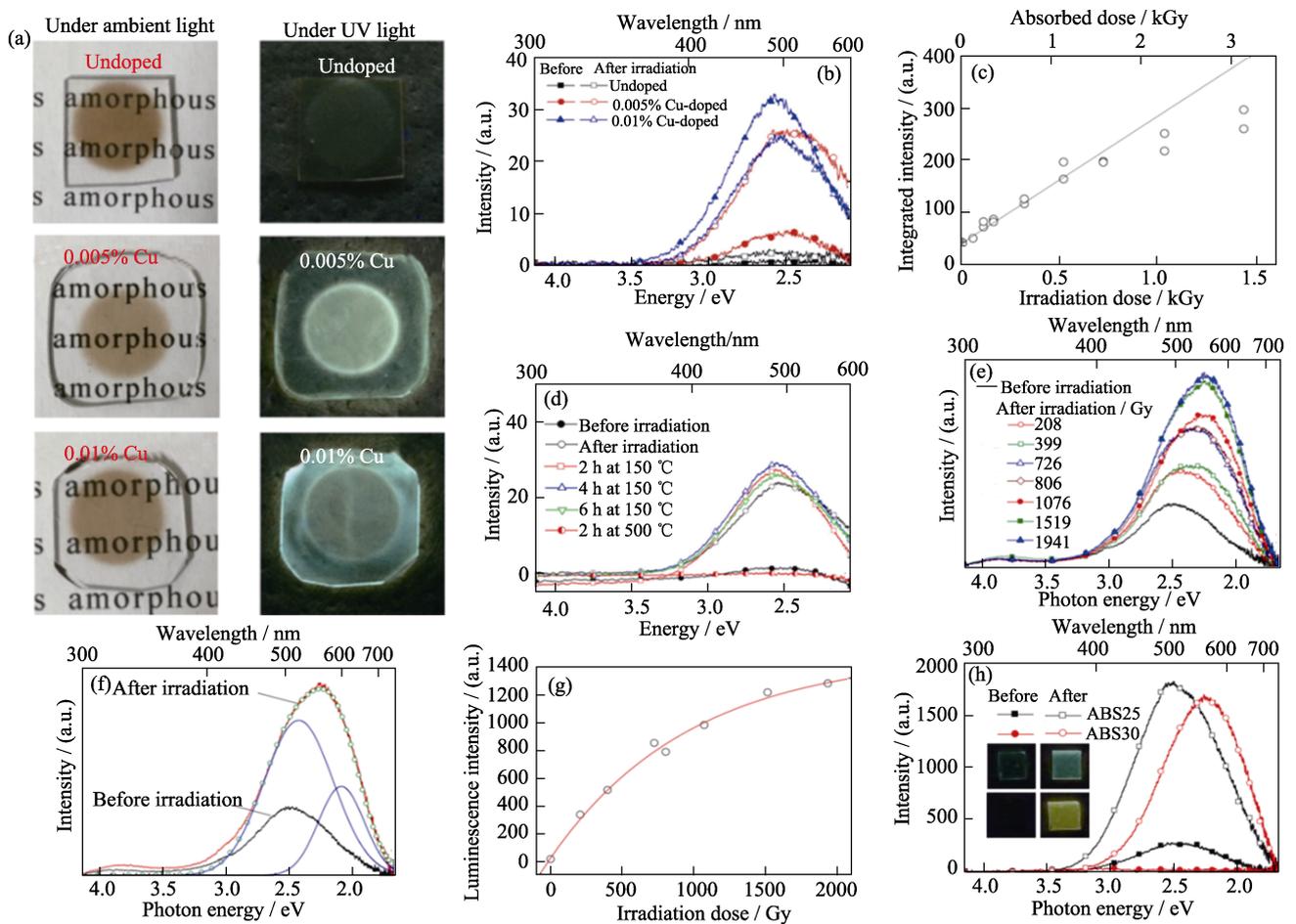


图 3 Cu 离子掺杂材料的 RPL 现象及其响应

Fig. 3 RPL and its responses of Cu-doped materials

(a) Photos of undoped, 0.005% and 0.01% Cu-doped (in mole fraction) aluminoborosilicate glass under natural and ultraviolet light (254 nm) with brown part of the glass being exposed to X-ray<sup>[41]</sup>; (b) Emission spectra of undoped and doped aluminoborosilicate glass at 240 nm excitation before and after X-ray irradiation<sup>[41]</sup>; (c) Relationship between PL intensity and irradiation (or absorption) dose of 0.005% Cu-doped aluminoborosilicate glass irradiated by  $\gamma$ -ray (<sup>60</sup>Co)<sup>[41]</sup>; (d) Effect of heat treatment on X-ray irradiated 0.005% Cu-doped aluminoborosilicate glass<sup>[41]</sup>; (e) Emission spectra of Cu-doped silica glass before and after  $\gamma$ -ray irradiation at 240 nm excitation<sup>[64]</sup>; (f) Emission spectra of Cu-doped silica glass before and after irradiation with  $\gamma$ -rays (1519 Gy) with emission band after irradiation containing two bands of 2.5 and 2.1 eV (blue line)<sup>[64]</sup>; (g) Fitting curve of the relationship between PL intensity and radiation dose of Cu-doped silica glass<sup>[64]</sup>; (h) Emission spectra of Cu-doped aluminoborosilicate glasses before and after X-ray irradiation at 240 nm with inset showing ABS25 (top) and ABS30 (bottom) before (left) and after (right) X-ray irradiation, respectively<sup>[65]</sup>

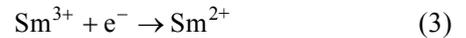
随后, Hashikawa 等<sup>[64]</sup>研究了 Cu 掺杂二氧化硅玻璃的 RPL 特性, 并与 Cu 掺杂铝硼硅酸盐玻璃的性能进行了比较。图 3(e)显示在 240 nm 激发下, Cu 掺杂二氧化硅玻璃在不同剂量  $\gamma$  射线辐照前后的发射谱。辐照前, 发射峰位于 2.5 eV, 这与 Cu 掺杂铝硼硅酸盐玻璃中的现象一致。辐照后, 发射峰强度增加, 且峰位向低能侧偏移, 如图 3(f)所示。同时, 辐照后的 RPL 强度随着辐照剂量增大而增加。图 3(g)显示了 Cu 掺杂二氧化硅玻璃的 PL 强度与辐射剂量关系的拟合曲线, 二者之间呈亚线性关系, PL 强度在超过 2 kGy 的剂量下接近饱和。

此外, Nishi 等<sup>[65]</sup>优化了 Cu 掺杂铝硼硅酸盐玻璃(ABS25)的原料配比, 制备得到改进型 Cu 掺杂玻璃( $30\text{Na}_2\text{O}\cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{B}_2\text{O}_3\cdot 40\text{SiO}_2$ , ABS30)。图 3(h)显示在 240 nm 激发下, 两种 Cu 掺杂的铝硼硅酸盐玻璃在 X 射线辐照前后的发射谱, 插图分别显示了 ABS25(上)和 ABS30(下)在 X 射线辐照前(左)和后(右)的发光现象。ABS30 在辐照前没有观察到发光现象, 但在辐照后的发光强度与 ABS25 相当, 这表明 ABS30 的 RPL 性能更加突出。ABS30 的发射峰位于 2.25 eV, 相比于 ABS25 向更长的波长移动, 这也导致两种玻璃在辐照后的 RPL 现象不同(ABS25: 蓝光; ABS30: 黄光)。此外, ABS30 也可通过在 500 °C 下加热 2 h, 以消除记录的 RPL 信号。

## 2.5 Sm 离子掺杂 RPL 材料

相比于前几种 RPL 材料, 镧系元素掺杂体系在近些年才被深入研究。例如二价的镧系化合物中,  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Sm}^{2+}$  和  $\text{Yb}^{2+}$  等元素在辐照前就具有 PL 特性;  $\text{Dy}^{2+}$ ,  $\text{Nd}^{2+}$ ,  $\text{Er}^{2+}$  等元素则需要通过辐照或特定的合成方法实现<sup>[66]</sup>。Sm 离子是目前研究最多的镧系元素, Sm 离子掺杂体系的 RPL 特性于 21 世纪初被发现, 但最初并没有用于辐射剂量学, 而是用于高密度的光学存储器<sup>[7]</sup>。直到 2011 年, Okada 等<sup>[67-68]</sup>才将 Sm 离子掺杂材料用于 X 射线微束的剂量分布检测。基于 Sm 离子掺杂的 RPL 材料体系有许多, 主要包括氟磷酸盐、氧化物、氟氧化物和卤化物等, 但实际只有少部分能够表现出 RPL 特性。特别需要指出的是, Sm 离子掺杂材料具有极大的剂量范围(mGy~kGy), 且大部分材料具有较好的辐射灵敏度和可循环使用性等特点<sup>[31,33,69]</sup>。此外, Sm 离子掺杂材料记录的 RPL 信号极其稳定, 几乎不会衰退。同时, 辐照后产生的 RPL 信号具有极短的积聚时间, 因此适用于辐射剂量的实时监测。在 Sm 离子体系的化合物中, Sm 离子在二价和三价下均具有稳定的

氧化态, 但它们却拥有不同的电子架构。基态下的  $\text{Sm}^{2+}$  在 4f 轨道上有 6 个电子( $4f^6$ ),  $\text{Sm}^{3+}$  有 5 个电子( $4f^5$ )。通常  $\text{Sm}^{3+}$  充当电子陷阱, 捕获导带中的电子, 形成亚稳态的  $\text{Sm}^{2+}$ , 充当 RPL 中心。当受到紫外光激发时, RPL 中心的电子被激发至激发态, 随后弛豫回到基态进行发光<sup>[7,31,70]</sup>, 如式(3)所示。而空穴的捕获则根据基质材料决定。



Okada 等<sup>[33]</sup>在 2017 年研究了 Sm 掺杂  $\text{BaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  的 RPL 性能。图 4(a)显示 Sm 掺杂  $\text{BaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  在 10 mGy~10 Gy 的剂量范围内呈良好的线性响应。此外, 有文献报道 Sm 掺杂  $\text{BaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  和  $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2$  的 RPL 现象仅能够在 525 和 550 °C 的退火样品中观察, 因此可以猜测当 Sm 离子掺杂在晶体中时, RPL 仅在晶体环境中有效<sup>[33,70]</sup>。Okada 等<sup>[34]</sup>还发现了 Sm 掺杂碱土金属硫酸盐( $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{SrSO}_4$  和  $\text{BaSO}_4$ )中的 RPL 特性。这三种 RPL 材料的发光都是由  $\text{Sm}^{2+}$  的 5d-4f 和 4f-4f 跃迁引起的发射特征组成, 并且在  $1\sim 1\times 10^4$  mGy 的剂量范围内呈良好的线性响应, 如图 4(b)所示, 其中 X 射线灵敏度最高的是  $\text{CaSO}_4\text{:Sm}$ 。但相比于商用 RPL 玻璃剂量计(Ag-PG),  $\text{CaSO}_4\text{:Sm}$  的灵敏度仍降低了约 75%。图 4(c)比较了 Sm 掺杂  $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{SrSO}_4$  和  $\text{BaSO}_4$  在紫外光激发下 RPL 信号的稳定性。其中,  $\text{CaSO}_4\text{:Sm}$  显示出最稳定的 RPL 响应, 它允许至少 20 次的重复读数而没有任何衰减和积聚产生, 而  $\text{SrSO}_4\text{:Sm}$  和  $\text{BaSO}_4\text{:Sm}$  的响应信号下降至初始值的 30%左右。

通过热处理或光照可擦除 Sm 掺杂材料的 RPL 信号, 实现循环使用的目的。同时, RPL 信号还可以被重复擦除。图 4(d)显示了热处理(550 °C 下加热 30 min)前后测得的剂量响应曲线, 证明 RPL 信号可通过热擦除的方式完成重现。图 4(e)显示使用 Sm 掺杂 RPL 探测器进行重复使用性的测试, 每组测试后会在紫外光(254 nm)下曝光 60 min。结果表明, 第二到第七组测试中得到的数据基本吻合, 但与第一组数据稍有偏差, 这可能是由于第一组的曝光时间不足, 曝光时间需要约 200 min。

此外, 为了探索发现更多的 RPL 材料, 科研人员也在不断探究 RPL 机制的来源。除了电荷补偿外, 图 4(f)从带隙能量的角度也给予了解释<sup>[71]</sup>。该图阐述了 Sm 掺杂体系中 RPL 的有效性与主体材料带隙能量之间的函数关系, 发现只有带隙能量较大的材料能够显示出 RPL 的特性, 这些相反类型之间的阈值大约在 7 eV。此外, 电荷捕获过程中,  $\text{Sm}^{3+}$

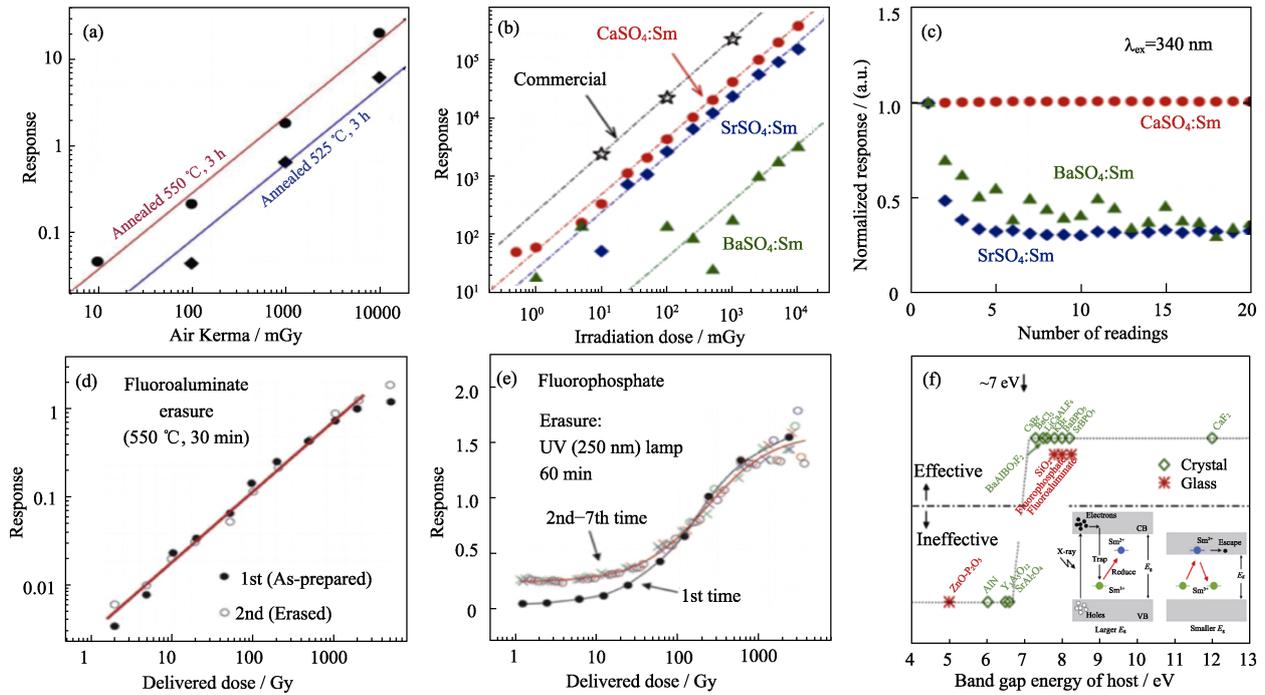


图 4 Sm 离子掺杂材料的 RPL 响应、重复使用性以及 RPL 有效性与主体材料带隙能量的关系

Fig. 4 RPL responses, reusability and effectiveness of RPL in relation to band gap energy of host in Sm-doped materials

(a) Linear response lines of RPL intensity and radiation dose of Sm-doped  $\text{BaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ <sup>[33]</sup>; (b) Dose response curves of Sm-doped  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$  and commercial RPL glass dosimeter ( $\text{Ag-PG}$ )<sup>[34]</sup>; (c) Stability curves of RPL signals doped with  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$  and  $\text{BaSO}_4$  during UV excitation. The measured irradiation dose of each group was fixed at 5.0 Gy, and PL spectra were measured every minute after irradiation (20 times in total) to obtain its response value<sup>[34]</sup>; Reusability of Sm-doped RPL detectors after (d) heat treatment and (e) UV irradiation erasure<sup>[7]</sup>; (f) Effectiveness of RPL in Sm-doped RPL materials as a function of band gap energy of host<sup>[71]</sup>

充当电子陷阱, 捕获导带中的电子形成  $\text{Sm}^{2+}$ 。如图 4(f) 插图所示,  $\text{Sm}^{2+}$  的势能高于  $\text{Sm}^{3+}$ , 当带隙能量较大时,  $\text{Sm}^{2+}$  位于禁带内,  $\text{Sm}^{2+}$  处捕获的电子依旧保持原来的状态。但当带隙能量较小时,  $\text{Sm}^{2+}$  位于导带内或接近底部, 捕获的电子很容易逃离到导带中, 导致  $\text{Sm}^{2+}$  失去一个电子返回到  $\text{Sm}^{3+}$ 。因此, 导带底部和  $\text{Sm}^{2+}$  之间的带隙能量是 Sm 掺杂体系材料是否具有 RPL 特性的重要指标。

### 2.6 其他材料

除上述几种体系外, 许多新型 RPL 材料也陆续被发现。例如, 氮掺杂碳(C:N)以碳作为基质且生物剂量当量非常高, 在人体剂量监测中引起了高度关注<sup>[40]</sup>。C:N 在与电离辐射相互作用时会在基质中产生晶格空位, 经高温热处理后, 空位会发生迁移, 在迁移的过程中被掺杂的氮原子捕获, 形成氮空位(Nitrogen vacancy, NV)中心。NV 中心是一种基于置换氮和相邻空位的发光点缺陷, 能够被 450~600 nm 激发, 在 600~800 nm 的范围内发出红光。Onoda 等<sup>[40]</sup>将金刚石中的 NV 中心用于荧光核轨迹探测器。

无掺杂型体系 RPL 材料(如:  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ <sup>[45]</sup>、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ <sup>[46]</sup>、 $\text{MgF}_2$ <sup>[42]</sup>、 $\text{CaSO}_4$ <sup>[47]</sup>等)也是近些年研究的重点之一<sup>[72-73]</sup>。和掺杂型材料不同, 由于没有掺杂杂质离子, 无掺

杂型材料的发光机理仍待探究。Nakamura 等<sup>[45]</sup>通过真空烧结技术制备出无掺杂的  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , 并观察到 RPL 现象。图 5(a)显示了  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  在 X 射线(10 mGy)辐照前后的发射谱, 发射峰位于 470 nm, 随着 X 射线的辐照, 发射峰增强。插图比较了 X 射线(1 Gy)辐照前后的激发谱, 可以看出后一种发射所对应的激发带位于(340±40) nm 处, 发光来源目前尚不清楚。图 5(b)显示了在(340±40) nm 激发下,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  的 RPL 强度随时间变化的曲线, 可以发现这种材料的 RPL 信号极其不稳定, 3 h 后的 RPL 强度仅为初始强度的 3%。此外,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  具有优异的 X 射线灵敏度(0.1 mGy), 线性区域约为 0.1~100 mGy, 和商用剂量计(Ag-PG)相当。此外,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  具有与生物组织等效的有效原子序数( $Z_{\text{eff}}=7.32$ )<sup>[45]</sup>, 有望用于个人或临床的剂量监测。

Okada 等<sup>[47]</sup>报道了未掺杂  $\text{CaSO}_4$  的 RPL 特性。图 5(c, d)显示了  $\text{CaSO}_4$  受到 X 射线(5 Gy)辐照前后的激发发射等值线图。辐射前, 样品的光谱中无法观察到 RPL 信号; 而辐射后, 样品的光谱中可以观察到强发射带, 激发峰位于 590 nm 处, 发射峰位于 690 nm 处, 发光的来源目前尚不清楚。图 5(e)显示了  $\text{CaSO}_4$  的 PL 光谱与辐照剂量的关系图, 可以清

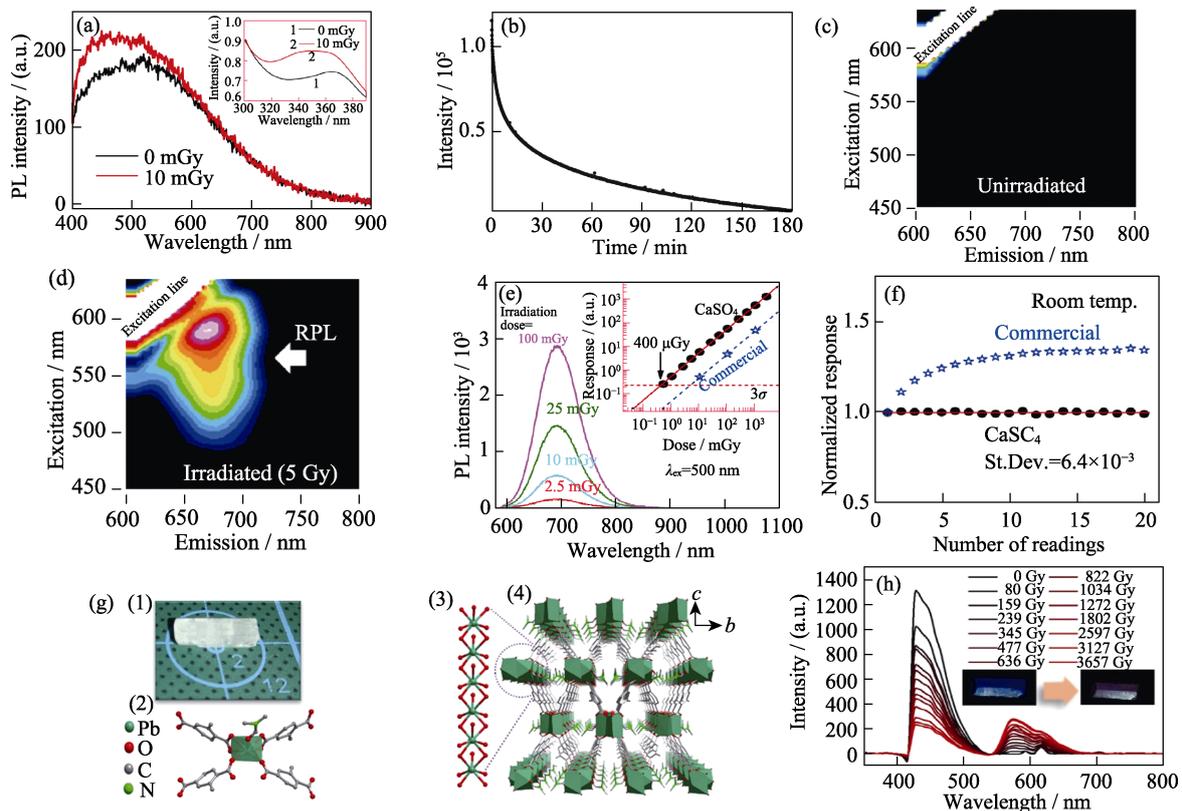


图 5 其他新型材料( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CaSO}_4$ 和 MOF 结构)的 RPL 响应以及 MOF 的晶体结构

Fig. 5 RPL responses of other novel materials and their crystal structure of MOF

(a) Emission spectra of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  before and after X-ray (10 mGy) irradiation, with the excitation wavelength of  $(340\pm 40)$  nm with inset showing the excitation spectrum before and after X-ray (1 Gy) irradiation at the monitoring wavelength  $470\text{ nm}^{[45]}$ ; (b) Curve of RPL response strength of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ceramics with time at the excitation of  $(340\pm 40)$  nm $^{[45]}$ ; (c) Excitation emission contour maps of undoped  $\text{CaSO}_4$  before (c) and after (d) X-ray irradiation (5 Gy) $^{[47]}$ ; (e) Relationship between PL spectrum and irradiation dose of undoped  $\text{CaSO}_4$  with inset showing the dose-response function compared with commercial RPL glass detector $^{[47]}$ ; (f) Relationship between the RPL response stability and the number of readings of  $\text{CaSO}_4$  and commercial RPL glass detectors $^{[47]}$ ; (g) Crystal structure of SCU-200 with schematic diagrams (1)-(4) indicating crystal habit and size of a crystal (1), coordination mode of the  $\text{Pb}^{2+}$  ion (2), one-dimensional chain constructed from  $\text{PbO}_7$  polyhedra (3), and three-dimensional arrangement of the one-dimensional chain (4), respectively $^{[74]}$ ; (h) Emission spectra of SCU-200 after irradiation with different doses of X-ray $^{[74]}$ ; Colorful figures are available on website

楚地看到 690 nm 处的发射带随着辐照剂量增大而增加。插图显示了  $\text{CaSO}_4$  与商业 RPL 玻璃探测器的剂量响应函数比较, 可以发现  $\text{CaSO}_4$  在  $400\ \mu\text{Gy}\sim 10^3\ \text{mGy}$  的剂量范围内呈良好的线性响应, 同时其 X 射线灵敏度比商用 RPL 探测器高出约 1 个数量级。图 5(f)显示了  $\text{CaSO}_4$  与商业 RPL 玻璃探测器的 RPL 响应稳定性与读出数量的关系曲线, 可以发现  $\text{CaSO}_4$  在重复读取 20 次后依然没有出现“积聚效应”, 具有用于实时剂量监测的潜力 $^{[47]}$ 。

目前绝大多数被发掘的 RPL 材料都限于金属离子掺杂的无机材料, Liu 等 $^{[74]}$ 首次报道了金属有机框架(Metal-organic framework, MOF)中的 RPL 现象。MOF 结构拥有结构设计好(图 5(g))、化学功能化以及良好的抗辐射性等特点, 近些年被引入辐射探测领域 $^{[75]}$ , 主要集中在检测灵敏度和极限、能量转换效率等方面, 基于 MOF 的剂量学研究要少得多。它的发光原理是经 X 射线诱导的自由基在有机

连接体上积累, 随后稳定在金属结构中的共轭片段中, 金属中心充当 X 射线衰减器。这些自由基在紫外激发和 X 射线激发的荧光光谱中提供了新的发射特征, 从而可以在辐射剂量和新发射特征的归一化强度之间建立线性关系。研究记录了基于 MOF 的 RPL 剂量计的第一个案例  $\text{Pb}(2\text{-MTA})\cdot\text{DMF}(2\text{-MTA}: 2\text{-甲基对苯二甲酸, DMF}; N,N\text{-二甲基甲酰胺})$  (SCU-200)。SCU-200 在剂量监测范围( $0.1\sim 3600\ \text{Gy}$  (甚至更高))、可循环使用性、发射稳定性和能量阈值等方面均表现出优异的性能。图 5(h)显示了 SCU-200 在不同剂量的 X 射线辐照后的发射谱, 可以观察到在紫外光激发下, SCU-200 的颜色逐渐由蓝色转变为粉色。并且随着辐照剂量增加, 465 nm 处的发射峰强度逐渐降低, 574 和 615 nm 处的发射峰强度逐渐增加, 这也导致了两个剂量区域中的 RPL 强度和(累积)辐照剂量之间存在两种不同的线性关系。SCU-200 的第一个线性剂量范围内的能量

阈值为 0.22 Gy, 最大剂量达到 1000 Gy。第二个线性剂量范围内的能量阈值为 1.07 Gy, 线性范围达到 1~3.6 kGy, 且在 3.6 kGy 处仍未达到饱和, 这也就意味着 SCU-200 能够记录到更高剂量的 RPL 信号。此外, SCU-200 可通过在 60 °C 下加热 12 h, 返回到辐照前的状态, 以实现材料循环使用的目的。目前, MOF 的 RPL 材料面临两个挑战。首先, MOF 中自由基的产生和稳定性能够改变电子结构, 但新的发光特性仍难以实现。其次, 大多数报道的光活性 MOF 在相对较低的能量下也会显示出对光子的响应, 因此需要引入高能阈值<sup>[74]</sup>。

### 3 RPL 材料的应用

#### 3.1 辐射剂量计

常见的辐射剂量计包括热释光剂量计、光释光剂量计和 RPL 玻璃剂量计(Radio-photoluminescence glass dosimeter, RPLGD)。目前, 热释光剂量计仍然是个人剂量监测和放射性诊疗中主要的辐射剂量监测技术, 但 RPLGD 凭借独特的可重复读数、良好的线性响应等特点, 也成为辐射剂量监测的重要手段之一<sup>[24]</sup>。

目前 RPLGD 中常用的读数系统为日本朝日科技玻璃公司生产的 Dose Ace FDG 型系统, 该系统采用波长为 337 nm 的脉冲紫外激光束作为激光源。图 6(a)显示了荧光衰减曲线(上)和新型读数技术(下)。在脉冲紫外激光激发系统中, 根据 RPL 的发光衰减时间特点, 衰减曲线可分为三部分: 第一部分是玻璃本身固有的发光, 主要由表面的污垢及预剂量引起, 在 1 μs 内发生衰减; 第二部分是辐射形成的发光中心引起的光信号, 在 40 μs 内发生衰减; 第三部分是玻璃表面污垢的预剂量经长时间衰减发出 1 ms 量级的长衰减信号。为了更加直观地读出系统中的 RPL 信号, 新型读数系统在数值上将 RPL 成比例的物理量定义为  $[RPL]=F_1-f_{ps}\times F_2$ , 式中  $F_1$  为  $t_1\sim t_2$  之间衰减曲线的积分面积, 代表辐射产生的光信号;  $F_2$  为  $t_3\sim t_4$  之间衰减曲线的积分面积; 参数  $f_{ps}$  是由衰减曲线确定的固有系数, 为梯形面积的转换因子。 $t_1\sim t_2$  之间的预剂量分量数值上约等于  $[f_{ps}\times F_2]$ , 但由于积分面积的下半部分为预剂量产生的, 因此需要被去除, 这也是和旧式读数系统最大的区别<sup>[24]</sup>。

图 6(b)显示了 RPL 剂量计的内部, 可以看到沿剂量计水平放置的一系列滤波器。每个滤波器元件下方的沉积能量取决于滤波器本身的材料以及辐射能量的大小。由于很多 RPL 材料的  $Z_{\text{eff}}$  不同于生物

组织, 辐射与 RPL 材料之间的相互作用不是组织等效的, 单独使用 RPL 剂量计得到的剂量值强烈依赖于辐射能量, 因此需要使用一系列的滤波器对能量进行校正, 并通过能量依赖性曲线得到实际受到辐照的剂量值<sup>[7]</sup>。图 6(c)比较了五种金属滤波器在不同高能射线(X、γ 和 β 射线)辐照下的 RPL 响应信号, 由于低能 X 射线和 β 射线与物质的相互作用概率较高, 因此其 RPL 响应很大程度上取决于过滤器的种类和位置。相比之下, 当受到 γ 射线辐照时, RPL 响应几乎一致。

#### 3.1.1 用于环境剂量监测的 RPLGD

2011 年, 福岛核电站发生了严重的核泄漏事故, 大量放射性物质散落在核电站周围。为了在恶劣的环境下拆除被摧毁的核反应堆, 需要研发能够在高温、高剂量、高湿度的环境下具备低衰减和高精度特性的辐射剂量计, 以减少工作人员的辐射暴露。Sato 等<sup>[76]</sup>采用熔融法制备了一种适用于高温环境的新型 Na-Ca 磷酸盐玻璃, 相比于传统的 Na-Al 磷酸盐玻璃, 改材料具备更加优良的温度依赖性。虽然这种玻璃剂量计的灵敏度仅有 Na-Al 磷酸盐玻璃剂量计的 0.8%, 但其获得的 RPL 信号能够在 573 K 下持续 3 h, 并且在  $10\sim 10^4$  mGy 的剂量范围内呈良好的线性响应。Iwao 等<sup>[77]</sup>也研发了一种以  $\text{Ag}_2\text{O}$  为活化中心的新型 RPL 玻璃( $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-SiO}_2\text{:Ag}$ , PANS), 并用于辐射剂量计。相比于传统的 FD-7 型 RPL 玻璃, PANS 玻璃具有相当的 RPL 性能, 但在耐候性上存在明显的优势, 经过长时间的测试后依旧能够表现出与初始值相同的 RPL 强度和外观。同时, PANS 玻璃在高湿度的环境下也不会出现表面浑浊的现象, 具备较高的重复使用率。

此外, 由于未经抛光的粗糙表面会引起光扩散和反射, 影响 RPLGD 的精确度, Sato 等<sup>[78]</sup>在 2013 年首次提出采用气体粒子喷射火焰系统制备球状 RPLGD, 并成功应用于福岛高放射性污染地区的剂量监测。但由于喷射火焰系统不适用于大规模的生产, 他们又提出采用熔融法制备球状 RPLGD<sup>[79]</sup>, 并将其附着在塑料片上制成 RPL 玻璃片材, 在 1~30 Gy 的剂量范围内表现出良好的线性响应, 空间分辨率约 0.2 mm, 如图 6(d)所示。这种玻璃片材的空间分辨率主要取决于玻璃球的直径大小。由于玻璃球个体间的差异以及玻璃球之间存在的间隙, 其空间分辨率一般小于传统的 RPL 玻璃板。因此, 该方法适用于大规模生产尺寸较大的球状 RPLGD, 用于 RPL 摄影显示高辐射场。图 6(e)显示了将这种球状 RPLGD 分散或喷洒至通道、沟渠和建筑外部

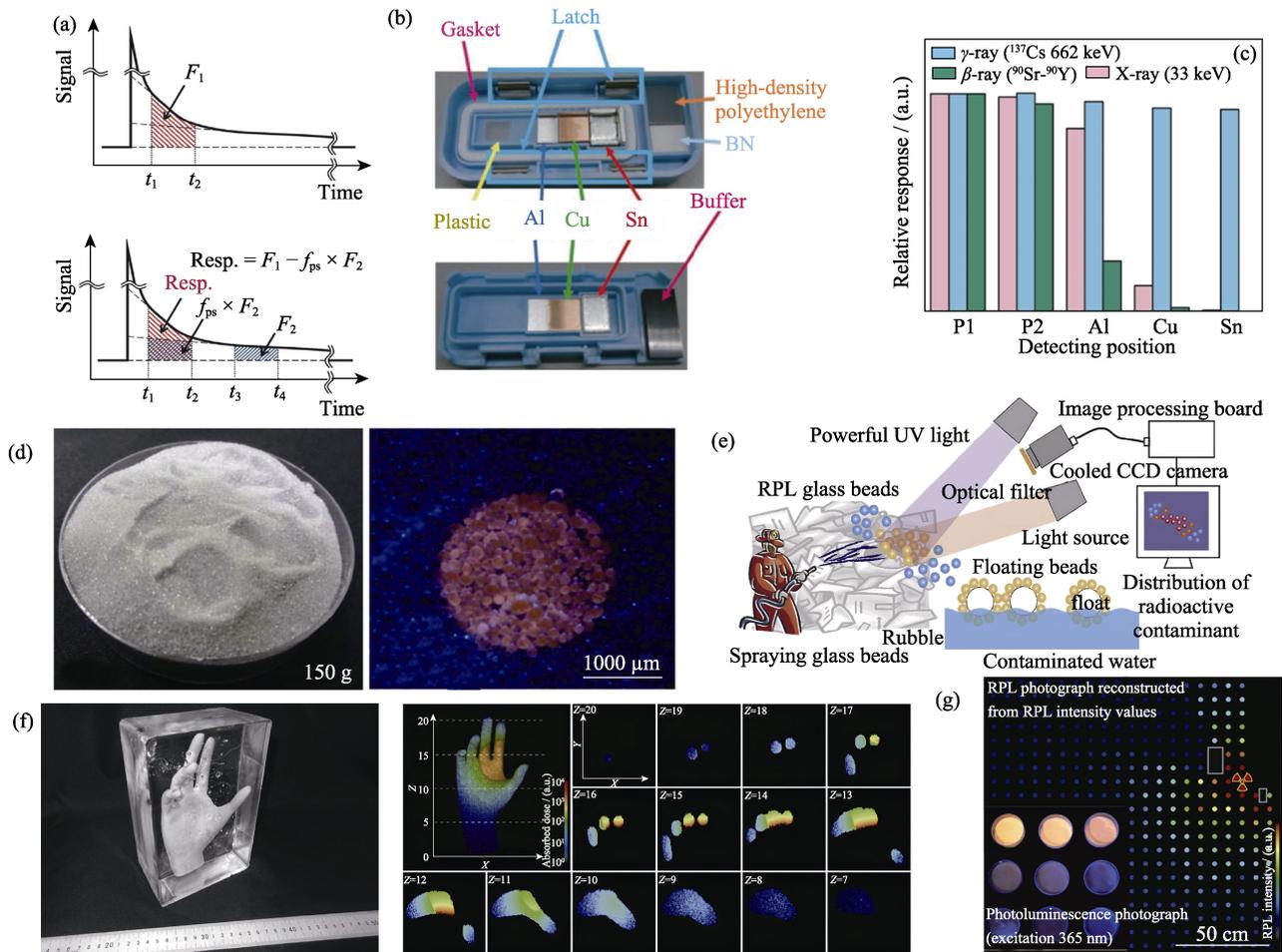


图 6 RPL 材料用于辐射剂量计

Fig. 6 RPL materials for radiation dosimetry

(a) Fluorescence attenuation curve (top) and novel readout technique using pulsed ultraviolet laser (bottom)<sup>[7]</sup>; (b) Internal images of RPLGD<sup>[7]</sup>; (c) Comparison of RPL response signals irradiated by different metal filters and different types of radiation (X,  $\gamma$  and  $\beta$ -rays)<sup>[7]</sup>; (d) Spherical RPLGD prepared by melting method<sup>[79]</sup>; (e) Spherical RPLGD used to monitor radioactive contaminants in harsh environments<sup>[80]</sup>; (f) 2D dose distribution of each layer at different depths of the hand model soaked in polyester resin block (left) and 3D dose distribution of the complete structure of the hand model after X-ray irradiation<sup>[83]</sup>; (g) Contrast enhanced image of RPL photograph after digital image processing with inset showing RPL glass particles covered with polystyrene plate placed in a petri dish. When the dose is higher than 5 Gy, RPL can be observed with a digital camera at a dose higher than 0.5 Gy, and when RPL glass particles were exposed to gamma rays ( $^{60}\text{Co}$ ) they can emit orange light under UV light<sup>[84]</sup>; Colorful figures are available on website

的墙壁上, 通过紫外光照射能够很轻易地观察到污染源的空间分布<sup>[80]</sup>。此外, 还可以将球状玻璃剂量计复合其他材料(如: 聚二甲基硅氧烷(Polydimethylsiloxane, PDMS)等), 制备具有柔性衬底的片状 RPLGD, 便于对狭窄缝隙、管道等环境进行剂量监测; 或者放置于防护设备中(如: 医用手套、护目镜等<sup>[7,81]</sup>), 便于在核事故的去污行动中进行实时监测。Sato 等<sup>[82]</sup>还利用 Ag-PG 和聚乳酸树脂的混合物通过纤维挤出机制备了一种线状 RPLGD, 空间分辨率约 3 mm, 有望用于先进放射治疗和高剂量场的剂量监测。

### 3.1.2 3D 模型用于人体的剂量监测

为了更好地研究人体四肢的剂量监测, 研究人员通过制备肢体模型以预评估在诊断放射学和放射

治疗的临床过程中可接受的剂量。从生物等效性的角度研究, 当剂量计所用材料的  $Z_{\text{eff}}$  接近人体软组织时, 可以省去对能量依赖性的数学校准, 因此在进行人体剂量监测(特别是辐射防护)时, 通常使用轻元素组成的材料。基于此, Sato 等<sup>[83]</sup>使用聚氨酯树脂、银活化偏磷酸盐玻璃颗粒和空心玻璃微球制备了一种密度为  $1.1 \text{ g/cm}^3$  且具有高辐射敏感性的 RPL 材料。该材料在  $10\sim 6\times 10^4 \text{ mGy}$  的剂量范围内呈良好的线性响应, 并且对超过 100 keV 的高能光子的响应与组织等效材料(聚甲基丙烯酸甲酯)相似。图 6(f)左)显示了使用这种材料制备的人体手部模型。首先, 利用 RPL 扫描仪对暴露于 X 射线的手部模型进行剂量分布的检测。随后, 使用金刚石线锯将手部模型在 X 射线沉积范围内切片, 得到不同

深度下各个切片的剂量信息。最后, 根据每块切片内的剂量分布, 结合计算机 3D 建模技术, 实现多层 X 射线成像信息的存储以及整个手部投影的 3D 剂量分布, 如图 6(f)右)所示。由于低能 X 射线在表层中的能量沉积, 所以 RPL 强度会随着深度的增加而逐渐降低。使用这种材料的 3D 剂量监测技术将有助于临床放射性治疗中对患者受到的辐射剂量进行测定与评估。

### 3.1.3 高辐射场的可视化

在高辐射场中, 大量的放射性粒子会被释放到自然环境中, 对工作人员产生不可逆转的伤害, 因此需要一种简单高效的针对高辐射场的剂量监测手段。基于此, Sato 等<sup>[84]</sup>提出了一种通过 RPL 摄影实现高辐射场的可视化的简单技术, 研究将球状 RPL 玻璃颗粒封装在聚苯乙烯球中作为累积型 RPL 探测器, 而后将数百个探测器放置于高辐射场中, 使用紫外光 LED 阵列均匀照射并对其进行 RPL 摄影。随后, 对 RPL 图像进行数字图像化处理, 得到高辐射场的空间剂量分布。图 6(g)插图显示将 RPL 玻璃颗粒放置于培养皿中并用聚苯乙烯板覆盖, 当受到高于 5 Gy 的  $\gamma$  射线辐照时, 在紫外光照射下能够产

生橙光。图 6(g)显示了经过数字图像化处理后的 RPL 图像的对比度增强图像, 可以观察到在射线源的周围存在明显的辐射剂量渐变。

### 3.2 荧光核轨道探测器

RPL 不仅可以被辐射照射诱导, 同样也可以被重粒子诱导。由于入射在材料上的重粒子在基体中发生非弹性迁移时会沉积它们的能量, 沉积的能量会诱导基体沿迁移轨迹发生电离作用。最终, 沿着重粒子的核轨迹路径产生一系列的 RPL 中心。由此产生的 RPL 信号不仅能够通过传统的稳态 PL 技术读出, 也可以通过共聚焦荧光显微镜技术读出。基于此, RPL 可被用于荧光核轨迹探测器(Fluorescent nuclear track detector, FNTD)。

Sykora 等<sup>[85]</sup>使用  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C},\text{Mg}$  晶体板作为 RPL 探测器, 共聚焦荧光显微镜作为读出装置得到了快中子轨迹的 2D 荧光图像, 通过观察荧光的离散轨道可以间接获得核子的移动轨迹, 如图 7(a)所示。由于 RPL 强度与沉积能量呈线性关系, 可通过轨道密度和分布的直方图区分重粒子的种类<sup>[86]</sup>, 如图 7(c)所示。此外, 为了研究  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C},\text{Mg}$  在 FNTD 的成像应用中的可重复性, Muncem 等<sup>[12]</sup>提出一种在

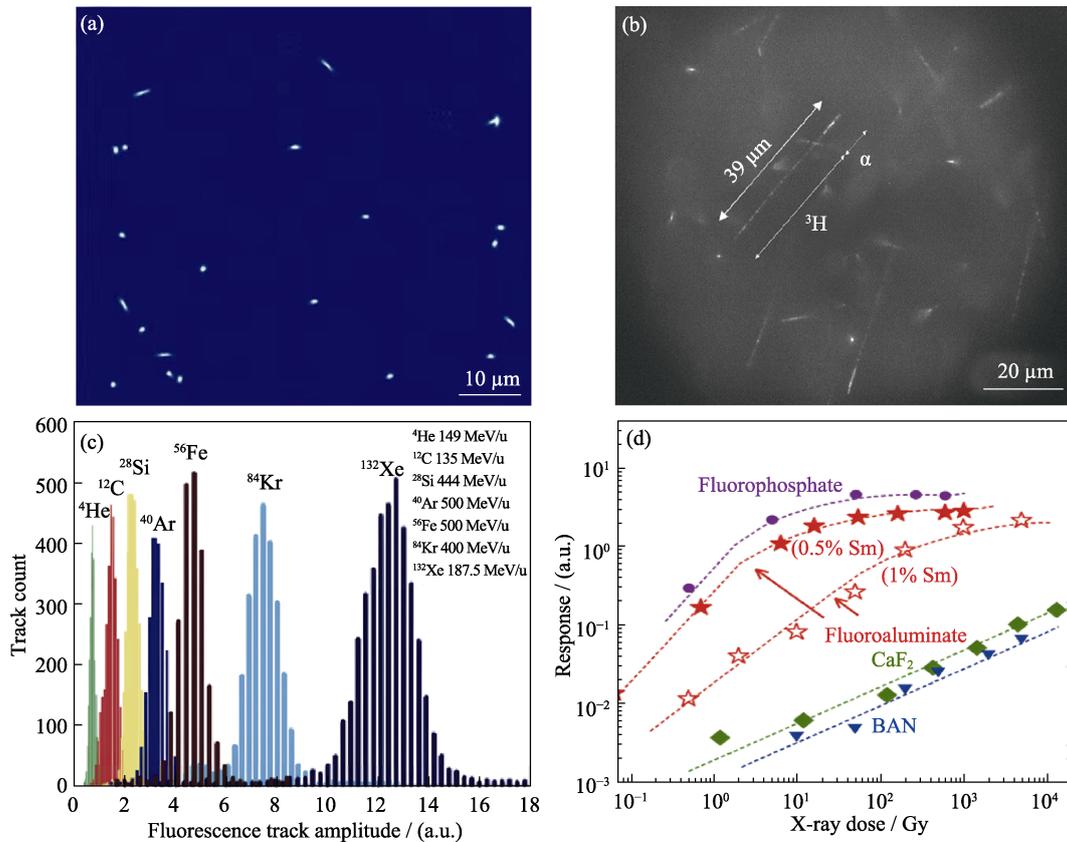


图 7 RPL 材料用于 FNTD 以及 MRT

Fig. 7 RPL materials for FNTD and MRT

(a) Nuclear track detection of fast neutrons demonstrated by using  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C},\text{Mg}$ <sup>[85]</sup>; (b) Nuclear track image obtained by using LiF as FNTD<sup>[7]</sup>; (c) Histogram of nuclear tracks detected by  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C},\text{Mg}$ <sup>[86]</sup>; (d) Dose response function of Sm-doped RPL materials for dose monitoring in MRT<sup>[71]</sup>

一定轨道密度下进行光学漂白的办法,发现  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C},\text{Mg}$  在高轨道密度下能够重复使用 7 次以上。此外, Bilski 等<sup>[87]</sup>将 LiF 用于 FNTD, 观察到入射的中子通过  ${}^6\text{Li}(n,\alpha){}^3\text{H}$  核反应和  ${}^6\text{Li}$  相互作用, 产生  $\alpha$  粒子和  ${}^3\text{H}$  核子, 如图 7(b)所示。Kodaira 等<sup>[88]</sup>将 Ag-PG 用于 FNTD, 在共聚焦显微镜下检测到从 C 到 Fe 等一系列重粒子的荧光核轨迹。Onoda 等<sup>[40]</sup>将金刚石中的 NV 中心用于 FNTD, 使用高能重带电粒子照射金刚石, 成功观察到金刚石中 NV 中心的离子轨迹。

此外, 研究人员通过使用受激发射损耗的显微技术(Stimulated emission depletion, STED)突破了衍射极限的瓶颈, 图像的空间分辨率可达几十纳米<sup>[7]</sup>。基于这项技术, FNTD 有望应用于辐射生物学领域, 如使用生物细胞包裹 RPL 探测器, 以检测生物细胞的移动轨迹或辐射损伤等<sup>[89]</sup>。

### 3.3 微束放射治疗

微束放射治疗(Microbeam radiation therapy, MRT)是一种很有前途的癌症治疗技术<sup>[68]</sup>。在治疗过程中, X 射线束从一系列方向将非常大的剂量传递到一个肿瘤内部, 肿瘤因受到强烈辐照而坏死。在 MRT 中, 一个高度准直的 X 射线束(平均 X 射线能量通常为 50~250 keV)由同步加速器产生, 再通过多缝准直器得到宽度不同的一系列微束阵列<sup>[7]</sup>。这种方式获得的独特光束几何形状, 可以使健康的人体组织承受比传统宽光束治疗(<50 Gy)更高的剂量。但由于峰谷剂量比治疗的成功性至关重要, 通常情况下微束中心的辐射剂量需要达到几百或上千 Gy, 而微束山谷处的辐射剂量需要控制在 10 Gy 以下, 因此为了推进 MRT 的研究, 准确掌握辐射剂量的分布且具有微米级的空间分辨能力极其重要。

针对 MRT 中具有高度挑战性的剂量学应用, 目前可考虑使用 Sm 离子掺杂 RPL 材料(如 Sm 掺杂氟铝酸盐、氟磷酸盐玻璃等)<sup>[68,90-91]</sup>。 $\text{Sm}^{3+}$ 和  $\text{Sm}^{2+}$ 的主发射带很容易区分, 所有的主要波段都位于光谱的红色区域, 所以和光学测量中使用的硅基探测器非常匹配。此外,  $\text{Sm}^{3+}$ 和  $\text{Sm}^{2+}$ 之间价态的转变还可为光学存储提供亚微米级的空间分辨能力<sup>[90]</sup>。因此, 利用 Sm 在电离辐射时表现出从三价态到二价态的转变, 可根据  $\text{Sm}^{3+}$ 和  $\text{Sm}^{2+}$ 的 PL 作为输送剂量的量度, 通过探测器板或具有微尺度分辨率的共聚焦荧光显微镜进行剂量分布的读数<sup>[71,92]</sup>。

图 7(d)比较了几种不同的 Sm 离子掺杂 RPL 材料的剂量响应函数, 可以看出辐射剂量检测范围因

主体材料而存在差异, 且与掺杂的 Sm 离子浓度有关。根据 MRT 中对检测剂量动态范围的要求, 1% Sm (摩尔分数)掺杂氟铝酸盐玻璃(1~1000 Gy)是最符合要求的材料。此外, Okada 等<sup>[68]</sup>制备了一种 Sm 掺杂的氟氧化物( $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-CaO-SmF}_3$ )玻璃陶瓷板, 作为用于 MRT 的新型 RPL 材料。这种材料的辐射剂量检测范围从 1 Gy 至数千 Gy 之间, 能够同时在微米尺度检测到 X 射线的剂量分布。此外,  $\text{Sm}^{2+}$ 的信号可通过加热或紫外光照射消除, 以达到材料循环使用的目的。因此, 这种具有  $\text{CaF}_2$  纳米晶体的新型 Sm 掺杂氟氧化物玻璃陶瓷展现出在 MRT 中兼备较大的辐射剂量检测范围以及高空间分辨率的潜力。

### 3.4 辐射成像

随着 X 射线成像的应用价值不断被挖掘, 目前常用的 X 射线图像信息储存设备(如 IP 板、CCD 相机和 X 射线胶片等)已经无法完全满足对兼备高空间分辨率以及定量化 X 射线成像信息存储的需求。随即, 研究人员将视线转移到 RPL 材料, 并将其作为 X 射线成像介质用于工业无损探测、医学成像、X 射线安检系统等众多领域, 取得了不错的效果。截至目前, 尽管 RPL 材料的辐射成像技术还不够成熟, 但已展现出具备良好成像性能的潜力。

近十年, Ag-PG 的 X 射线成像潜力逐渐被发掘。Kurobori 等<sup>[93]</sup>使用聚焦质子束在 Ag-PG 上写入微尺度图案, 并首次通过双光子共聚焦显微镜与锁模钛蓝宝石激光器产生的飞秒激光脉冲相结合, 对写入的微尺度图案进行可视化处理和 2D/3D 重建。图 8((a)-(1~3))显示了使用聚焦质子束在 Ag-PG 上写入的二维码图案和线、圆、点 2D 图像以及由 35 层点和线组成的 3D 图像。Harb 等<sup>[94]</sup>通过飞秒激光写入技术在含有高浓度氧化银的磷酸盐玻璃中产生银簇, 并利用这些银簇评估 X 射线剂量的范围和灵敏度, 实现灵敏可靠的空间分辨剂量计。Nanto 等<sup>[98]</sup>构建了一个基于 RPL 的 2D 图像读取系统, 并将辐射信息记录在 Ag-PG 上, 取得了理想的成像效果, 空间分辨率达到了微米级, 且记录的图像信息能够稳定存储 30 d 以上。Nanto 等<sup>[95]</sup>还将 Ag-PG 的 X 射线成像用于生物成像和无损探测, 如图 8(b)所示。此外, Okada 使用  $\text{LiCaAlF}_6:\text{Sm}^{69}$ 和  $\text{BaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3:\text{Sm}^{33}$ 进行了 X 射线成像研究, 空间分辨率达到百微米, 如图 8(c, d)所示。

Kurobori 等<sup>[96]</sup>在 2012 年基于 Ag-PG 首次提出一种具有高空间分辨率(1 mm)、高灵敏度(1 mGy)和无损读出的新型 2D/3D 圆盘式成像探测器, 并将

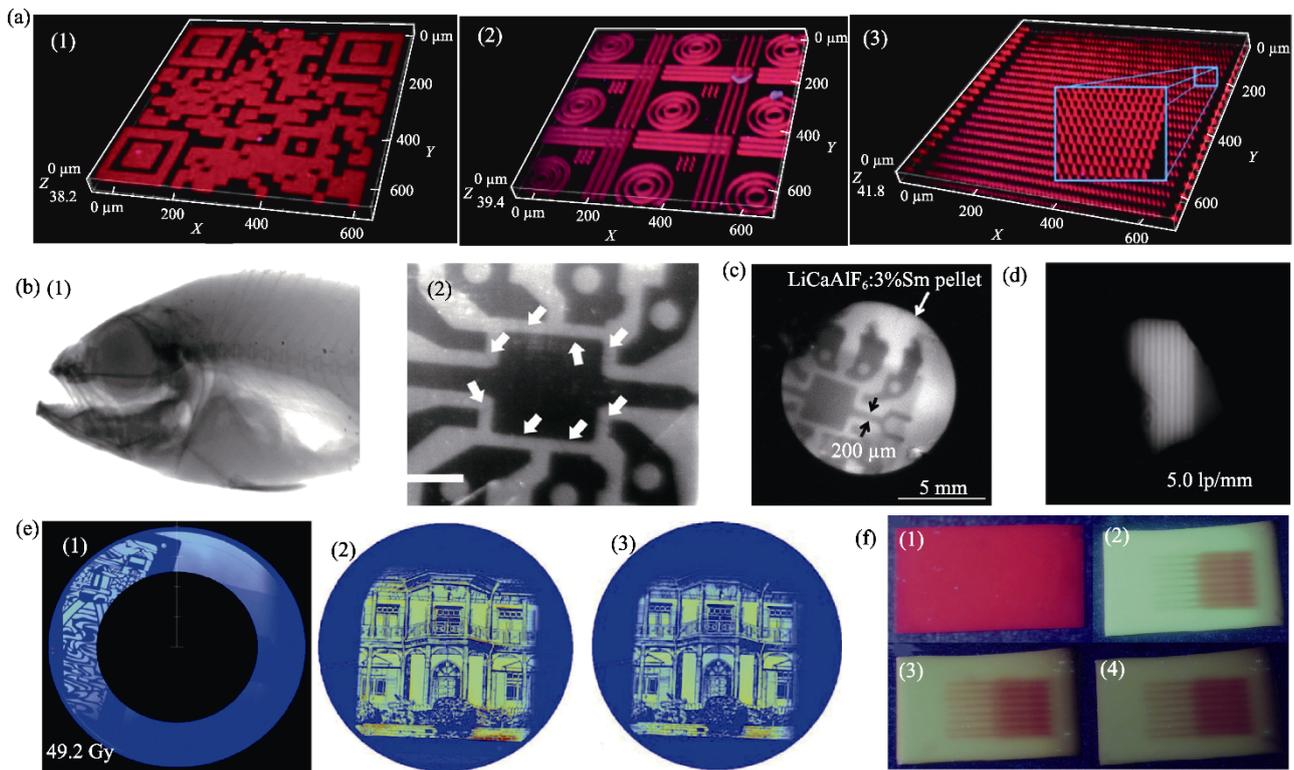


图 8 RPL 材料用于辐射成像

Fig. 8 RPL materials for radiation imaging

(a) Microscale patterns of (1) two-dimensional code, (2) lines, circles and dots written on Ag-PG using a focused proton beam with an energy of 1.7 MeV and a current of 4 pA, (3) 3D images of dots- and lines-patterns written on Ag-PG using a focused proton beam with an energy of 1.7 MeV and a current of 20 pA<sup>[93]</sup>; (b) X-ray imaging of Ag-PG used in (1) medical imaging and (2) industrial nondestructive testing<sup>[95]</sup>; (c) X-ray imaging of LiCaAlF<sub>6</sub>:3%Sm with the micron level spatial resolution<sup>[69]</sup>; (d) X-ray imaging of BaF<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sm with a spatial resolution of 51 lp/mm (100 μm)<sup>[33]</sup>; (e) X-ray images (1) using a disk-type imaging detector with LiF film<sup>[62]</sup> with two reconstructed dose distribution images using a disk-type Ag-PG detector in (2) orange and (3) blue RPL<sup>[98]</sup>; (f) Photograph of (1) a flexible imaging plate made by using (Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu before X-ray irradiation, (2) image of the X-ray irradiated imaging plate under UV excitation with the luminous color changing from red to green, X-ray images obtained after (3) 10 and (4) 28 d at room temperature in the dark<sup>[99]</sup>

记录的辐射信息通过计算机重建得到 2D/3D 剂量分布图像。随后, Kurobori 等<sup>[62,97]</sup>利用 Ag-PG 玻璃和 LiF 薄膜, 基于其 RPL 特性对得到的辐射信息进行 2D 图像的重建, 成功地证明了在大尺寸( $\phi 80 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ )成像板上具有兼备微米级的高空间分辨率、覆盖 11 个数量级(Ag-PG:  $1 \times 10^{-6} \sim 0.1 \text{ Gy}$ ; LiF:  $10 \sim 1 \times 10^5 \text{ Gy}$ )的宽辐射剂量检测范围以及无损读出的可能性。图 8((e)-(1))显示了使用 LiF 薄膜的圆盘式成像探测器获得的 X 射线成像。此外, Kurobori 等<sup>[98]</sup>还基于 Ag-PG 的蓝色和橙色 RPL 现象, 将圆盘式成像探测器用于 2D/3D X 射线成像, 并成功展示了微米级的高空间分辨率以及跨越三个数量级的辐射剂量检测范围。图 8((e)-(2, 3))分别显示了使用橙色和蓝色 RPL 的圆盘式 Ag-PG 探测器获得的两个重建剂量分布图像。此外, 还可以使用共聚焦检测系统和透明玻璃检测器将不同深度的图像进行组合, 以重建 3D 剂量分布。

相比于 X 射线平板探测器, 柔性 X 射线存储荧光屏能够在弯曲、狭窄的场所进行 X 射线的成像和

探测。Yang 等<sup>[99]</sup>报道将(Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu 细粉末掺入 PDMS 中制备成柔性 X 射线探测器, 并借助 Eu 离子价态的转变( $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ )进行 X 射线的剂量测定和成像, 图像空间分辨率达到 4 lp/mm, 成像信息可稳定保存超过 28 d, 表现出优异的存储能力和循环重现性。此外, 还可以通过 420 nm 的光照擦除成像信息, 进行循环使用。图 8((f)-(1))显示了使用(Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu 制成的柔性成像板的照片。图 8((f)-(2))显示了 X 射线辐照后的柔性成像板经紫外光激发的照片, 可以看出成像板的颜色从红色变为绿色。图 8((f)-(3, 4))分别显示了在室温黑暗环境下放置 10 和 28 d 得到的 X 射线图像。研究表明, 此材料在 X 射线微束放射治疗和无损检测方面存在巨大潜力。

## 4 结论

作为一种辐射存储发光技术, RPL 因其独特性和实用性在辐射探测领域展现出极大的潜力, 吸引

了越来越多的关注。Ag-PG、 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C,Mg}$  和 LiF 是目前应用最成熟的三种 RPL 材料。Ag-PG 在低剂量区( $1\times 10^{-5}\sim 10$  Gy)具有良好的辐射剂量线性响应和辐射灵敏度,并可通过退火处理擦除已记录的辐射信号,实现材料循环使用的目的。 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C,Mg}$  在  $5\times 10^{-3}\sim 2\times 10^2$  Gy 的剂量范围内具有良好的辐射响应,且拥有较短的发光寿命以及无损读出的特性。LiF 在高辐射剂量区(1~10 kGy)具有良好的剂量线性响应特性,但由于其灵敏度较低,目前只适用于加速器的大剂量监测。随着 RPL 材料研究的深入,新型 RPL 材料层出不穷。例如以磷酸盐玻璃为代表的基质材料的改进,如银钨共掺杂锂铝偏磷酸盐玻璃、锂钠磷酸盐玻璃、铷钠磷酸盐玻璃等。此外,以 Sm 离子为代表的稀土离子掺杂型 RPL 材料以及无掺杂型 RPL 材料也是近些年研究的热点。基于 Sm 离子掺杂的 RPL 材料体系有许多,主要包括氟磷酸盐、氧化物、氟氧化物和卤化物等,它们通常表现出极大的剂量范围,且大部分具有较好的辐射灵敏度、均匀稳定的 RPL 信号以及信号积聚时间短等特点。少数无掺杂型材料(如:  $\text{MgF}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CaSO}_4$  等)也显示出 RPL 性能。其中,  $\text{CaSO}_4$  表现出高于商用剂量计(Ag-PG)一个数量级的 X 射线灵敏度,并且在记录 RPL 信号的过程中没有显示出“积聚效应”,因此具有巨大的应用潜力,有望在未来被用于实时剂量监测。近些年科研人员在 MOF 结构材料中也发现了 RPL 的特性。这种材料在剂量检测范围、可重用性、发射稳定性和能量阈值方面具有优势。基于对电子结构和能量图的全面研究,可以预期 RPL 候选材料的合理设计和大量扩展。

目前 RPL 材料已成为辐射探测和成像领域不可或缺的材料之一,常被用于极端环境和人体剂量监测。同时,为了获得更好的成像分辨率并适应更多的测试条件,球状、线状和圆盘状等多种类型的 RPL 剂量计也相继被研发,用于 2D/3D 的剂量分布成像。其次, RPL 不仅可以被光子照射诱导,也可以被重粒子诱导发生电离作用,沿着重粒子的移动轨迹产生一系列的 RPL 中心,以此获得粒子轨迹的探测图像。此外,为了弥补传统 X 射线图像信息储存设备在兼备高空间分辨率和辐射信息定量化处理方面的不足,以 Ag-PG 为主的 RPL 材料也作为 X 射线成像介质应用于工业无损探测、医学成像等多个领域,获得了微米级的空间分辨率。由于 RPL 材料存储的辐射信息只有在特定条件(如紫外光激发)下可以读取,因此也具备信息加密以及防伪的应用潜力。

尽管 RPL 材料具有较大的性能优势以及美好的应用前景,但在探索的道路上仍存在一些障碍,包括由于衰减和积聚效应引起的 RPL 信号不稳定性、动态范围受限以及机理不清晰(如: RPL 的积聚过程、发光中心形成的初始化过程、RPL 和 PL 特性对玻璃成分的影响)等。近些年,越来越多的研究正致力于 Ag-PG 基质材料的改进、新型 RPL 材料的发掘以及 RPL 读数系统的完善。此外,随着对 RPL 材料的深入了解和研究,科研人员也在致力于揭示 RPL 现象产生的特征和规律,探索发现更多的新型 RPL 材料。相信在不久的将来, RPL 将迎来繁荣的发展,种类更多、性能更好的 RPL 材料将会被设计并制备, RPL 技术也将迎来更多新的发展和应用。

### 参考文献:

- [1] OU X Y, CHEN X, XU X N, *et al.* Recent development in X-ray imaging technology: future and challenges. *Research*, 2021, **2021**: 9892152.
- [2] ZHANG H J. Development trend of nuclear radiation detection equipment and technology. *Chemical Engineering and Equipment*, 2016, **8**: 277.
- [3] WU R, FAN D H, KANG Y, *et al.* Research progress on semiconductor materials and devices for radiation detection. *Journal of Synthetic Crystals*, 2021, **50(10)**: 1813.
- [4] TAKAYUKI Y, OKADA G, TAKUMI K, *et al.* A review and future of RPL dosimetry. *Radiation Measurements*, 2022, **158**: 106847.
- [5] DURAGKAR A, MULEY A, PAWAR N R, *et al.* Versatility of thermoluminescence materials and radiation dosimetry—a review. *Luminescence*, 2019, **34(7)**: 656.
- [6] YUAN L, JIN Y, SU Y, *et al.* Optically stimulated luminescence phosphors: principles, applications, and prospects. *Laser & Photonics Reviews*, 2020, **14(12)**: 2000123.
- [7] OKADA G, YANAGIDA T, NANTO H, *et al.* Radiophotoluminescence(RPL)//TAKAYUKI Y, MASANORI K. Phosphors for Radiation Detectors. Hoboken: Wiley, 2022: 247–281.
- [8] SCHULMAN J H, GINTHER R J, KLICK C C, *et al.* Dosimetry of X-rays and gamma-rays by radiophotoluminescence. *Journal of Applied Physics*, 1951, **22(12)**: 1479.
- [9] YOKOTA R, IMAGAWA H. Radiophotoluminescent centers in silver-activated phosphate glass. *Journal of the Physical Society of Japan*, 1966, **23(5)**: 1038.
- [10] PIESCH E, BURGHARDT B, FISCHER M. Properties of radioluminescent glass dosimeter systems using pulsed laser UV excitation. *Radiation Protection Dosimetry*, 1986, **17**: 273.
- [11] DE SAINT-HUBERT M, CASTELLANO F, LEBLANS P, *et al.* Characterization of 2D  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C, Mg}$  radiophotoluminescence films in charged particle beams. *Radiation Measurements*, 2021, **141**: 106518.
- [12] MUNEEM A, YOSHIDA J, EKAWA H, *et al.* Study on the reusability of fluorescent nuclear track detectors using optical bleaching. *Radiation Measurements*, 2022, **158**: 106863.
- [13] YANAGIDA T, OKADA G, KAWAGUCHI N. Ionizing-radiation-induced storage-luminescence for dosimetric applications. *Journal of Luminescence*, 2019, **207**: 14.
- [14] ASSENMACHER F, BOSCHUNG M, HOHMANN E, *et al.* Dosimetric properties of a personal dosimetry system based on radio-

- photoluminescence of silver doped phosphate glass. *Radiation Measurements*, 2017, **106**: 235.
- [15] CHAND S, MEHRA R, CHOPRA V. Recent developments in phosphate materials for their thermoluminescence dosimeter (TLD) applications. *Luminescence*, 2021, **36(8)**: 1808.
- [16] JAIN M, KUMAR R, KOOK M. A novel coupled RPL/OSL system to understand the dynamics of the metastable states. *Scientific Reports*, 2020, **10(1)**: 15565.
- [17] OKADA G, HIRASAWA K, YANAGIDA T, *et al.* TSL/OSL/RPL automated and integrated measurement system (TORAIMS). *Sensors and Materials*, 2021, **33(6)**: 2117.
- [18] 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. *Optical Materials*, 2010, **32(9)**: 1231.
- [19] AKSELROD G M, AKSELROD M S, BENTON E R, *et al.* A novel  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fluorescent nuclear track detector for heavy charged particles and neutrons. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2006, **247(2)**: 295.
- [20] LEVITA M, SCHLESINGER T, FRIEDLAND S S. LiF dosimetry based on radiophotoluminescence (RPL). *IEEE Transaction Nuclear Science*, 1976, **23**: 667.
- [21] REGULLA D F. Lithium fluoride dosimetry based on radiophotoluminescence. *Health Physics*, 1972, **22(5)**: 491.
- [22] MCKEEVER S W S, SHOLOM S, SHRESTHA N. Observations regarding the build-up effect in radiophotoluminescence of silver-doped phosphate glasses. *Radiation Measurements*, 2019, **123**: 13.
- [23] KAWAMOTO H, FUJIMOTO Y, KOSHIMIZU M, *et al.* Temperature dependence of radiophotoluminescence in Ag-doped phosphate glasses containing different alkali metals. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2019, **58(6)**: 062003.
- [24] HUANG D Y C, HSU S M. Radio-photoluminescence Glass Dosimeter (RPLGD). *Advances in Cancer Therapy*, INTECH, 2011: 553–568.
- [25] TATSUMI H, OKADA G, MASAI H, *et al.* Radiophotoluminescence and thermally-stimulated luminescence of Ag-doped  $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Al}(\text{PO}_3)_3$  glass. *Journal of Luminescence*, 2016, **179**: 545.
- [26] SHIRATORI D, ISOKAWA Y, SAMIZO H, *et al.* Evaluation of optical and radio-photoluminescence properties in Ag-doped  $30\text{KPO}_3\text{-}70\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  glasses. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2019, **127(7)**: 455.
- [27] KATO T, SHIRATORI D, IWAO M, *et al.* Ag concentration dependence of build-up effect of radio-photoluminescence in Ag-doped  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-SiO}_2$  glasses. *Sensors and Materials*, 2021, **33(6)**: 2163.
- [28] KAWAMOTO H, KOSHIMIZU M, FUJIMOTO Y, *et al.* Formation of radiophotoluminescence centers at room temperature in Ag-doped alkali halides. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2019, **58(6)**: 062004.
- [29] SYKORA G J, AKSELROD M S. Photoluminescence study of photochromically and radiochromically transformed  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C,Mg}$  crystals used for fluorescent nuclear track detectors. *Radiation Measurements*, 2010, **45**: 631.
- [30] GOPAL J N, SANYAL B, LAKSHMANAN A. Radiophotoluminescence and thermoluminescence characteristics of undoped and Mg doped LiF phosphor in the high dose region. *Radiation Measurements*, 2018, **109**: 24.
- [31] OKADA G, NAKAMURA F, KAWANO N, *et al.* Radiation-induced luminescence centres in Sm:MgF<sub>2</sub> ceramics. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 2018, **435**: 268.
- [32] BELEV G, OKADA G, TONCHEV D, *et al.* Valency conversion of samarium ions under high dose synchrotron generated X-ray radiation. *Physica Status Solidi C-Current Topics in Solid State Physics*, 2010, **8(9)**: 2822.
- [33] OKADA G, SHINOZAKI K, KOMATSU T, *et al.* Radiophotoluminescence in Sm-doped  $\text{BaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  glass-ceramics. *Radiation Measurements*, 2017, **106**: 73.
- [34] OKADA G, HIRASAWA K, KUSANO E, *et al.* Radiophotoluminescence properties of samarium-doped alkaline earth sulfates. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 2020, **466**: 56.
- [35] ASADA S, OKADA G, KATO T, *et al.* Eu-doped  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  as a new radio-photoluminescence phosphor. *Chemistry Letters*, 2018, **47(1)**: 59.
- [36] OKADA G, SHINOZAKI K, SHIRATORI D, *et al.* Radiophotoluminescence observed in Eu-doped BABF glass-ceramics. *Ceramics International*, 2019, **45(7)**: 9376.
- [37] SHIRATORI D, KATO T, NAKAUCHI D, *et al.* Luminescence properties of Eu:KCaPO<sub>4</sub> ceramics that generate new luminescent centers upon X-ray irradiation. *Sensors and Materials*, 2021, **33(6)**: 2171.
- [38] SHIRATORI D, ISOKAWA Y, SAMIZO H, *et al.* Dosimetric, optical and radio-luminescence properties of Ce-doped  $90\text{KPO}_3\text{-}10\text{Al}_2\text{O}_3$  glasses. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 2019, **30(3)**: 2464.
- [39] FUJIMOTO Y, OKADA G, SEKINE D, *et al.* Radiation induced change in the optical properties of NaCl:Yb crystal. *Radiation Measurements*, 2020, **133**: 106274.
- [40] ONODA S, HARUYAMA M, TERAJI T, *et al.* New application of NV centers in CVD diamonds as a fluorescent nuclear track detector. *Physica Status Solidi A-Applications and Materials Science*, 2015, **212(11)**: 2641.
- [41] HASHIKAWA R, FUJII Y, KINOMURA A, *et al.* Radiophotoluminescence phenomenon in copper-doped aluminoborosilicate glass. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, **102(4)**: 1642.
- [42] NAKAMURA F, KATO T, OKADA G, *et al.* Scintillation, TSL and RPL properties of MgF<sub>2</sub> transparent ceramic and single crystal. *Ceramics International*, 2017, **43(9)**: 7211.
- [43] KATO T, NAKAUCHI D, KAWAGUCHI N, *et al.* Radiophotoluminescence phenomenon in non-doped CaF<sub>2</sub> ceramic. *Materials Letters*, 2020, **270**: 127688.
- [44] KATO T, OKADA G, NAKAUCHI D, *et al.* Na-concentration dependence on radiophotoluminescence properties of CaF<sub>2</sub>. *Solid State Sciences*, 2022, **128**: 106892.
- [45] NAKAMURA F, KATO T, OKADA G, *et al.* Non-doped  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ceramics as a new radio-photoluminescence material. *Materials Letters*, 2018, **221**: 51.
- [46] NAKAMURA F, KATO T, OKADA G, *et al.* Radiophotoluminescence in non-doped  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ceramics. *Materials Letters*, 2018, **211**: 100.
- [47] OKADA G, KOGUCHI Y, YANAGIDA T, *et al.* Undoped CaSO<sub>4</sub> showing highly enhanced radio-photoluminescence properties. *Materials Today Communications*, 2020, **24**: 101013.
- [48] YAMAMOTO T, MAKI D, SATO F, *et al.* The recent investigations of radiophotoluminescence and its application. *Radiation Measurements*, 2011, **46(12)**: 1554.
- [49] MCKEEVER S W S, SHOLOM S, SHRESTHA N, *et al.* Build-up of radiophotoluminescence (RPL) in Ag-doped phosphate glass in real-time both during and after exposure to ionizing radiation: a proposed model. *Radiation Measurements*, 2020, **132**: 106246.
- [50] MIYAMOTO Y, KINOSHITA K, KOYAMA S, *et al.* Emission and excitation mechanism of radiophotoluminescence in Ag<sup>+</sup>-activated phosphate glass. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2010, **619(1/2/3)**: 71.
- [51] SHOLOM S, MCKEEVER S W S. High-dose dosimetry with

- Ag-doped phosphate glass: applicability test with different techniques. *Radiation Measurements*, 2020, **132**: 106263.
- [52] 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. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2022, **61(SB)**: SB1026.
- [53] SHIRATORI D, TAKEBUCHI Y, KATO T, *et al.* Radio-photoluminescence properties of heavy-element-based alkaline phosphate glasses and their application to X-ray imaging. *Sensors and Materials*, 2022, **34(2)**: 745.
- [54] MA X B, CHENG J M, FAN S J, *et al.* Silver-neodymium codoped lithium aluminum metaphosphate glasses for radio-photoluminescence dosimeter. *Materials*, 2022, **15(16)**: 5527.
- [55] FAN S J, YU C L, HE D B, *et al.* Preparation and property of radio-photoluminescence dosimeter glass. *Atomic Energy Science and Technology*, 2013, **47(03)**: 502.
- [56] TANAKA H, FUJIMOTO Y, SAEKI K, *et al.* Radiophotoluminescence properties of Ag-doped mixed phosphate glasses. *Radiation Measurements*, 2017, **106**: 180.
- [57] ARYAL P, KIM H, SAHA S, *et al.* Radio-photoluminescence of silver-doped phosphate glass. *New Physics: Sae Mulli*, 2019, **69(7)**: 714.
- [58] KIMURA H, OKADA G, KATO T, *et al.* Radio-photoluminescence properties of silver-doped cesium chloride transparent ceramics. *Journal of Luminescence*, 2021, **236**: 118099.
- [59] AKSELROD M S, AKSELROD A E, ORLOV S S, *et al.* Fluorescent aluminum oxide crystals for volumetric optical data storage and imaging applications. *Journal of Fluorescence*, 2003, **13(6)**: 503.
- [60] AKSELROD M S, AKSELROD A E. New  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ , Mg crystals for radiophotoluminescent dosimetry and optical imaging. *Radiation Protection Dosimetry*, 2006, **119**: 218.
- [61] AKSELROD M S, SYKORA G J. Fluorescent nuclear track detector technology—a new way to do passive solid state dosimetry. *Radiation Measurements*, 2011, **46(12)**: 1671.
- [62] 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. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2014, **326**: 76.
- [63] MROZIK A, BILSKI P, MARCZEWSKA B, *et al.* Radio-photoluminescence of highly irradiated LiF:Mg,Ti and LiF:Mg,Cu,P detectors. *Radiation Measurements*, 2014, **71**: 31.
- [64] HASHIKAWA R, TAKADA Y, NISHI Y, *et al.* Electron and hole capture processes in Cu-doped glass exhibiting radiophotoluminescence. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2022, **34(2)**: 025701.
- [65] NISHI Y, OKADA A, KINOMURA A, *et al.* Radiation-induced valence conversion and photoluminescence of copper ions in aluminoborosilicate glasses. *Journal of Materials Research*, 2022, **37(9)**: 1626.
- [66] SCHUYT J J, WILLIAMS G V M. Oxygen-impurity charge transfer in  $\text{NaMgF}_3\text{:Ln}$  (Ln = Yb, Sm, or Eu): establishing the lanthanide energy levels in  $\text{NaMgF}_3$ . *Journal of Luminescence*, 2019, **211**: 413.
- [67] OKADA G, MORRELL B, KOUGHIA C, *et al.* Spatially resolved measurement of high doses in microbeam radiation therapy using samarium doped fluorophosphate glasses. *Applied Physics Letters*, 2011, **99(12)**: 121105.
- [68] OKADA G, UEDA J, TANABE S, *et al.* Samarium-doped oxy-fluoride glass-ceramic as a new fast erasable dosimetric detector material for microbeam radiation cancer therapy applications at the Canadian synchrotron. *Journal of the American Ceramic Society*, 2014, **97(7)**: 2147.
- [69] OKADA G, KAWAGUCHI N, KASAP S, *et al.* Radio-photoluminescence properties of  $\text{LiCaAlF}_6\text{:Sm}$ . *Radiation Measurements*, 2020, **132**: 106251.
- [70] SCHUYT J J, WILLIAMS G V M. Quenching of the  $\text{Sm}^{2+}$  luminescence in  $\text{NaMgF}_3\text{:Sm}$  via photothermal ionization: alternative method to determine divalent lanthanide trap depths. *Applied Physics Letters*, 2019, **115(18)**: 181104.
- [71] OKADA G. Novel radio-photoluminescence materials and applications. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2021, **129(7)**: 419.
- [72] TAKUMI K, DAISUKE N, NORIAKI K, *et al.* Radio-photoluminescence properties of  $\text{CaF}_2$  transparent and opaque ceramics. *Current Applied Physics*, 2020, **20(11)**: 1195.
- [73] OKADA G, KOJIMA T, USHIZAWA J, *et al.* Radio-photoluminescence observed in non-doped  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  single crystal. *Current Applied Physics*, 2017, **17(3)**: 422.
- [74] LIU H Z, QIN H M, SHEN N N, *et al.* Emergence of a radical-stabilizing metal-organic framework as a radio-photoluminescence dosimeter. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, **59(35)**: 15209.
- [75] DOTY F P, BAUER C A, SKULAN A J, *et al.* Scintillating metal-organic frameworks: a new class of radiation detection materials. *Advanced Materials*, 2009, **21(1)**: 95.
- [76] SATO F, ZUSHI N, NAGAI T, *et al.* Development of radiophotoluminescence glass dosimeter usable in high temperature environment. *Radiation Measurements*, 2013, **53–54**: 8.
- [77] IWAO M, TAKASE H, SHIRATORI D, *et al.* Ag-doped phosphate glass with high weathering resistance for RPL dosimeter. *Radiation Measurements*, 2021, **140**: 106492.
- [78] SATO F, TOYOTA Y, MAKI D, *et al.* Development of bead-type radiophotoluminescence glass dosimeter applicable to various purposes. *Radiation Measurements*, 2013, **55**: 68.
- [79] SATO F, TOYOTA Y, ZUSHI N, *et al.* Synthesis and characterization of spherical radiophotoluminescence glass detectors by melting method. *Radiation Measurements*, 2018, **113**: 1.
- [80] YAMAMOTO T, YANAGIDA-MIYAMOTO Y, IIDA T, *et al.* Current status and future prospect of RPL glass dosimeter. *Radiation Measurements*, 2020, **136**: 106363.
- [81] NAGAMOTO K, MORITAKE T, NAKAGAMI K, *et al.* A multicenter study of radiation doses to the eye lenses of clinical physicians performing radiology procedures in Japan. *Journal of Occupational Health*, 2021, **63(1)**: e12305.
- [82] SATO F, HASHIMOTO T, TAMAKI S, *et al.* Development of string-shaped radiophotoluminescence dosimeter for high-radiation field. *Radiation Measurements*, 2018, **111**: 1.
- [83] SATO F, MAEKAWA T, SAKIYAMA T, *et al.* Development of human hand phantom containing radiophotoluminescence material. *Radiation Measurements*, 2016, **85**: 18.
- [84] SATO F, ZUSHI N, MAEKAWA T, *et al.* Visualization of high radiation field by radiophotoluminescence photography. *Radiation Measurements*, 2014, **68**: 23.
- [85] SYKORA G J, SALASKY M, AKSELROD M S. Properties of novel fluorescent nuclear track detectors for use in passive neutron dosimetry. *Radiation Measurements*, 2008, **43**: 1017.
- [86] SYKORA G J, AKSELROD M S, BENTON E R, *et al.* Spectroscopic properties of novel fluorescent nuclear track detectors for high and low LET charged particles. *Radiation Measurements*, 2008, **43**: 422.
- [87] BILSKI P, MARCZEWSKA B, KLOSOWSKI M, *et al.* Detection of neutrons with LiF fluorescent nuclear track detectors. *Radiation Measurements*, 2018, **116**: 35.
- [88] KODAIRA S, KUSUMOTO T, KITAMURA H, *et al.* Characteristics of fluorescent nuclear track detection with  $\text{Ag}^+$ -activated

- phosphate glass. *Radiation Measurements*, 2020, **132**: 106252.
- [89] NIKLAS M, ABDOLLAHI A, AKSELROD M S, *et al.* Subcellular spatial correlation of particle traversal and biological response in clinical ion beams. *International Journal of Radiation Oncology Biology Physics*, 2013, **87(5)**: 1141.
- [90] VAHEDI S, OKADA G, MORRELL B, *et al.* X-ray induced  $\text{Sm}^{3+}$  to  $\text{Sm}^{2+}$  conversion in fluorophosphate and fluoroaluminate glasses for the monitoring of high-doses in microbeam radiation therapy. *Journal of Applied Physics*, 2012, **112(7)**: 073108.
- [91] CHICILLO F, OKADA G, BELEV G, *et al.* Instrumentation for high-dose, high-resolution dosimetry for microbeam radiation therapy using samarium-doped fluoroaluminate and fluorophosphate glass plates. *Measurement Science and Technology*, 2020, **31(1)**: 015201.
- [92] 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. *Optical Materials*, 2013, **35(11)**: 1976.
- [93] KUROBORI T, KADA W, SHIRAO T, *et al.* Two-photon excited microscale colour centre patterns in Ag-activated phosphate glass written using a focused proton beam. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2018, **57(2S2)**: 02CC01.
- [94] HARB J, GUERINEAU T, MORANA A, *et al.* Femtosecond direct laser writing of silver clusters in phosphate glasses for X-ray spatially-resolved dosimetry. *Chemosensors*, 2022, **10(3)**: 110.
- [95] NANTO H, OKADA G, HIRASAWA K, *et al.* Radiophotoluminescence imaging reader for passive dosimetry. *Sensors and Materials*, 2022, **34(2)**: 757.
- [96] KUROBORI T, NAKAMURA S. A novel disk-type X-ray area imaging detector using radiophotoluminescence in silver-activated phosphate glass. *Radiation Measurements*, 2012, **47(10)**: 1009.
- [97] KUROBORI T, MATOBA A. Development of accurate two-dimensional dose-imaging detectors using atomic-scale color centers in Ag-activated phosphate glass and LiF thin films. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2014, **53(2S)**: 02BD14.
- [98] KUROBORI T, TAKEMURA A, MIYAMOTO Y, *et al.* A disk-type dose imaging detector based on blue and orange RPL in Ag-activated phosphate glass for 2D and 3D dose imaging applications. *Radiation Measurements*, 2015, **83**: 51.
- [99] 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. *Advanced Functional Materials*, 2022, **32(31)**: 2201684.