

# Cu 离子注入 NaCl 陶瓷的光释光特性研究\*

潘燕良<sup>1)2)</sup> 董亚军<sup>3)</sup> 李章展<sup>4)</sup> 陈凯<sup>1)2)</sup> 周晨<sup>1)2)</sup> 赵修良<sup>1)2)†</sup> 贺三军<sup>1)2)</sup>

1) (南华大学核科学技术学院, 衡阳 421001)

2) (南华大学, 先进核能技术设计与安全教育部重点实验室, 衡阳 421001)

3) (南华大学附属第二医院医学装备部, 衡阳 421001)

4) (南华大学附属南华医院肿瘤防治中心, 衡阳 421001)

## 摘要

NaCl 因其广泛应用以及在回顾性剂量学和辐射应急领域表现出的潜在光释光应用价值而持续受到关注, 实现其光释光响应进一步调控的关键在于探索针对发光中心的高效改性方法。采用 Cu 离子注入结合退火处理得到 NaCl:Cu 陶瓷, 并利用 X 射线衍射、光致发光及 X 射线辐照后的光释光测量研究其结构、发光特性和剂量响应。结果表明: 样品保持 NaCl 岩盐型主相, 衍射峰整体轻微向高角度偏移; 在 250nm 激发下, 样品在 359nm 和 440nm 处出现明显发射, 359nm 发射更可能与相对孤立的 Cu<sup>+</sup>中心有关, 440nm 宽带发射更可能与 Cl 空位、F 类色心等注入诱导缺陷及局域低对称配位环境参与形成的 Cu 复合中心有关。最小可探测剂量约为 209  $\mu$ Gy, 在 0-3 Gy 范围内呈良好线性剂量响应; 1 min 光漂白后剩余信号约为初始值的 1.0%, 5 min 后接近本底, 且重复性和批内一致性良好。Cu 离子注入显著改变了 NaCl 陶瓷中 Cu 相关发光中心及光释光响应, 表明 Cu 离子注入结合退火是调控 NaCl 基光释光材料局域发光行为与 OSL 响应的一种可行非平衡改性策略。

**关键字:** 光释光, 离子注入, NaCl:Cu, 剂量响应

PACS: 78.60.Kn, 78.55.Fv

基金: 湖南省研究生科研创新项目 (批准号: CX20251451) 资助的课题。

† 通信作者. E-mail: [zhaoxiul@usc.edu.cn](mailto:zhaoxiul@usc.edu.cn)

# 1 引言

光释光 (optically stimulated luminescence, OSL) 是指材料预先在电离辐射作用下储存能量, 俘获载流子于陷阱能级中; 此后在光激发下, 这些载流子被释放并通过复合中心复合而发光的现象<sup>[1-4]</sup>。与依赖升温读出热释光 (thermoluminescence, TL) 不同<sup>[5]</sup>, OSL 可通过调节刺激条件实现部分陷阱电荷释放, 因而具有重复读出和便携式测量的潜力, 在辐射应急与现场快速评估中具有应用优势。

NaCl 作为典型碱金属卤化物, 具有晶体结构简单、来源广泛、成本低和辐射响应明显等特点, 在回顾性剂量学和辐射应急领域受到持续关注<sup>[6, 7]</sup>。已有研究表明, 普通食盐在 mGy 及更低剂量范围内即可产生可测 OSL 信号<sup>[8-12]</sup>, 然而, 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C 和 BeO 等成熟 OSL 剂量材料相比, NaCl 体系在稳定性和应用成熟度等方面仍存在一定差距<sup>[13]</sup>, 因此, 如何通过有效改性调控 NaCl 中的陷阱结构与发光中心、提升其 OSL 性能, 仍是该类材料研究中的重要问题。

掺杂是提升 NaCl 光释光性能的重要手段。已有研究表明, Ca、Cu、P 共掺杂可显著增强 NaCl 的 OSL 信号, 其发光强度可达商用 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C 的约 14 倍<sup>[14]</sup>; 烧结法制备的 NaCl:Cu 剂量片在 1 Gy 以下具有良好的线性响应, OSL 计数较纯 NaCl 提高约 2~4 倍<sup>[15]</sup>。掺杂还可引入新的发光中心并改变陷阱分布, 例如 Eu<sup>2+</sup>掺杂 NaCl 单晶在 X 射线辐照后产生了峰值约 430 nm 的 OSL 信号<sup>[16]</sup>; Cu 离子的引入则导致 NaCl 出现新的发光峰和捕获能级<sup>[17, 18]</sup>。纳米化调控也被用于提升 NaCl 体系的辐射发光灵敏度, 通过共沉淀法和声化学法制备的 NaCl:Cu 与 NaCl:Mn 纳米颗粒在 TL 和 PL 表征中显示, 粒径减小有助于提高材料对高剂量  $\gamma$  辐射的灵敏度<sup>[19]</sup>。这些结果表明, NaCl 的发光性能与其缺陷结构

和发光中心密切相关。现有研究主要集中于传统掺杂以及烧结、晶体生长等常规制备工艺，而对能够同时调控杂质引入与辐照缺陷形成的非平衡改性策略关注不足。因此，探索新的非平衡改性方法以实现陷阱中心和发光中心的协同调控，具有重要研究意义。

离子注入是一种能够在较低热条件下同时引入杂质和缺陷的非平衡改性方法。对于 NaCl 这类 OSL 性能高度依赖陷阱结构的材料，离子注入不仅可实现掺杂元素引入，还可能通过辐照损伤改变缺陷分布，从而为陷阱中心和发光中心的协同调控提供新的途径。高能离子注入过程中也可能引起晶格损伤甚至局部非晶化，因而通常需要结合热退火以修复辐照缺陷并激活掺杂中心<sup>[20]</sup>。在材料发光调控方面，离子注入已被证实可显著改变缺陷结构并影响发光行为，例如 Co 离子注入 MgTiO<sub>3</sub> 薄膜后，随注入剂量增加，其发光峰强度明显减弱并发生峰位偏移<sup>[21]</sup>。在 OSL 剂量材料领域，C 离子注入亦被用于构建或增强 OSL 活性缺陷中心：例如通过 C<sup>+</sup>离子注入制备  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C 用于医学剂量学研究<sup>[22, 23]</sup>，以及在阳极氧化铝基质中进行 50 keV 碳离子注入获得约 20 倍的 CW-OSL 灵敏度提升<sup>[24]</sup>。这些研究表明，离子注入在构建 OSL 活性缺陷中心方面具有应用潜力。

对于 NaCl 体系，现有研究主要集中于传统掺杂方式及常规制备工艺，尚未见针对 Cu 离子注入 NaCl 陶瓷及其 OSL 剂量响应特性的专门报道。因此，有必要围绕 Cu 离子注入对 NaCl 陶瓷结构、发光特性及剂量响应行为的影响开展系统研究。基于此，本文采用离子注入方法制备 NaCl:Cu 陶瓷圆片，并通过 X 射线衍射（X-ray diffraction, XRD）和光致发光（photoluminescence, PL）光谱表征其结构与发光特性，结合 X 射线辐照实验研究其 OSL 剂量响应行为。

本文旨在探讨 Cu 离子注入对 NaCl 陶瓷结构和发光性质的影响，评估其作为 OSL 剂量材料的可行性，并为 NaCl 基低成本 OSL 剂量材料的改性研究提供实验依据。

## 2 实验方法

实验原料为分析纯 NaCl 粉末（纯度 $\geq 99.6\%$ ，天津市众联化学试剂有限公司）。实验开始前，先将 NaCl 粉末研磨并筛分，选取粒度为 100~300 目的粉末用于压片。随后使用电子天平（奥豪斯仪器（常州）有限公司，CP213，分辨率 0.001 g）称取  $0.040\text{ g} \pm 0.001\text{ g}$  NaCl 粉末，置于直径 5 mm 的光学模具（天津天光光学仪器有限公司，HSY-2）中在 2 Mpa 压力下压片成型 1 分钟，制得厚度约为 1 mm 的 NaCl 压坯。随后将压坯置入管式炉（合肥科晶材料技术有限公司，OTF-1200X），以  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ，在空气气氛下恒温烧结 6 h，之后随炉自然冷却至室温，最终获得陶瓷状 NaCl 圆片。

Cu 离子注入在北京师范大学离子注入平台完成。注入离子为 Cu，注入剂量为  $2 \times 10^{14}\text{ ions}/\text{cm}^2$ ，离子能量为 40 keV，束流强度约为 0.2 mA，入射角为  $7^\circ$ ，真空度约为  $2 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ ，注入过程在室温下进行。受实验条件限制，难以对注入 Cu 离子的价态进行严格控制，因此注入后的 NaCl:Cu 样品中 Cu 可能以不同价态形式存在，如  $\text{Cu}^+$  和  $\text{Cu}^{2+}$  等，其掺杂效应可视为多种价态共同作用的结果。需要指出的是，离子注入属于典型的近表层改性过程，注入离子及其诱导缺陷通常主要分布于样品表面及近表层区域，并表现出明显的深度分布特征，因此其改性效应与传统体相均匀掺杂存在差异。将注入后的样品在高纯 Ar 气氛（99.999%）下进行退火处理，以  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至  $250\text{ }^\circ\text{C}$ ，保温 30 min 后随炉冷却至室温。退火后，将样品每四片一组封装于滑片中，并用塑料薄膜密

封，以防止样品吸潮和便于拿取；同时，该封装形式与兰道尔公司 InLightA200 OSL 读出仪相匹配，适用于后续 OSL 测读。

样品的 X 射线辐照在南华大学附属南华医院的 Elekta Infinity 医用直线加速器上进行，采用 6 MV X 射线，辐照剂量范围为 10 mGy~30 Gy，辐射源到样品表面的距离（SSD）设定为 1.0 m。照射过程在室温下进行，辐照结束后将样品置于暗盒中转移。样品的 XRD 测试在日本 Rigaku Smart Lab SE 衍射仪上完成，采用微区 XRD 进行表征，该设备在测试前已经校准。测试使用 Cu 靶辐射，波长为 1.5406 Å。样品的 PL 光谱采用英国 Edinburgh Instruments 公司 FLS1000 稳态/瞬态荧光光谱仪测试，采用 250 nm 激发，发射扫描范围为 270~870 nm。微区 XRD 主要用于表征样品的长程有序结构及平均晶体学信息；PL 光谱则对局域配位环境和缺陷相关发光中心更为敏感，可用于辅助分析离子注入后局域结构扰动对发光行为的影响。OSL 测读使用兰道尔公司生产的 Inlight A200 商用 OSL 读出仪进行。读出光源为绿光 LED(中心波长约为 532 nm)，弱光模式。除有额外说明，单次测读时间均为 1 s。测读时间与辐照时间间隔为 1 h。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 X 射线衍射与光致发光分析

X 射线衍射结果如图 1 所示。NaCl:Cu 样品的衍射峰位置与标准 NaCl 卡片（PDF#01-077-2064）基本一致，表明经 Cu 离子注入及退火处理后，样品整体仍以 NaCl 岩盐型晶体结构为主，未观察到明显的体相主相转变。与标准 NaCl 相比，样品部分主衍射峰呈轻微高角度偏移趋势。根据布拉格方程，若该偏移来源于晶面间距变化，对应晶面间距减小，并暗示晶格参数可能发生一定变

化，提示 Cu 离子注入及后续退火对 NaCl 晶格环境产生了一定影响<sup>[25, 26]</sup>。该变化可能与 Cu 的引入、离子注入诱导的点缺陷、局域应变以及退火后的缺陷重构等因素共同有关<sup>[27]</sup>。图中未观察到 Cu 及其氧化物的明显衍射峰，说明在本实验 XRD 检测限内，样品中未发现明显的晶态铜相关第二相；若存在铜相关聚集体，其含量可能较低，或以非晶态、纳米尺度高度分散等形式存在。结合碱卤化物的缺陷化学特征以及离子注入、退火过程可能导致的非平衡缺陷演化，Cu 离子注入除引入 Cu 相关中心外，还更可能在 NaCl 中诱导以 Cl 空位及其相关 F 类色心为主的局域结构缺陷，并伴随少量 Na 空位、局域应变和低对称配位环境。考虑到离子注入属于近表层非平衡改性过程，上述变化更可能首先发生在样品表面及近表层区域，并通过局域缺陷、应变和配位环境变化对平均晶格参数产生影响，而样品体相长程主体结构总体仍保持 NaCl 岩盐型特征。

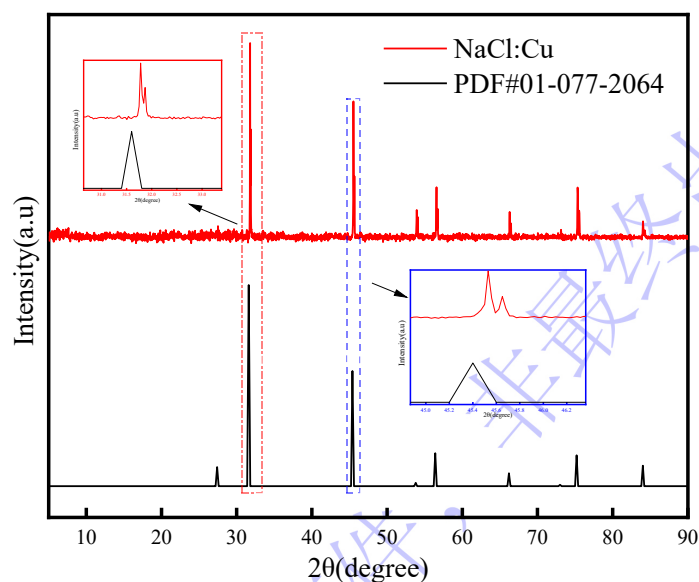


图 1 Cu 离子注入制备的 NaCl:Cu 的 XRD 图

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of NaCl:Cu prepared by Cu ion implantation

PL 结果如图 2 所示，在 250 nm 激发下，NaCl:Cu 样品在 359 nm 和 440 nm 处出现明显发射，表明样品中至少存在两类局域环境不同的发光中心。由发射

能量关系式

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

可得 359 nm 和 440 nm 分别对应约 3.45 eV 和 2.82 eV，说明两者对应的辐射跃迁能级结构存在明显差异。结合已有关于  $\text{Cu}^+$  在碱卤化物中的研究，359 nm 发射可归因于  $\text{Cu}^+$  相关中心，其发光通常与  $3d^{10} \rightarrow 3d^9 4s$  激发后的弛豫辐射跃迁有关<sup>[28]</sup>。

相比之下，440 nm 发射带明显更宽，且在长波方向具有拖尾特征。按照构型坐标模型，发光中心的 Stokes 位移可表示为

$$\Delta E_S = E_{abs} - E_{em} \quad (2)$$

在单模近似下，可进一步写为

$$\Delta E_S \approx 2S\hbar\omega \quad (3)$$

其中， $S$  为 Huang - Rhys 因子， $\hbar\omega$  为耦合振动模能量。一般而言， $S$  越大，发射带越宽，长波拖尾也越明显。这表明 440 nm 宽带发射对应的中心可能具有更强的电子-声子耦合和更复杂的局域环境。结合 NaCl 作为典型碱卤化物的缺陷化学特征以及离子注入、退火过程可能导致的非平衡缺陷演化，除相对孤立的  $\text{Cu}^+$  相关中心外，样品中还更可能存在由 Cl 空位及其相关 F 类色心、少量 Na 空位、局域应变及低对称配位环境共同参与形成的 Cu 相关复合中心。该类中心由于受到邻近缺陷和局域结构畸变的扰动，更可能表现出不同于孤立  $\text{Cu}^+$  中心的宽带发光特征<sup>[29-31]</sup>。

从 OSL 机理角度看，这类缺陷相关结构更可能与电荷俘获有关，在 X 射线辐照后俘获载流子并形成 OSL 活性陷阱；在光刺激下，俘获载流子从这些陷阱中释放，并迁移至 Cu 相关发光中心复合，从而产生光释光信号。因此，相

对孤立、局域环境较规则的  $\text{Cu}^+$  相关中心更可能对应 359nm 发射，而受缺陷扰动形成的 Cu 相关复合中心更可能对应 440nm 宽带发射。

已有 NaCl:Cu 相关研究表明，除约 360 nm 的  $\text{Cu}^+$  发射外，蓝光区还可能出现约 420 nm 的  $\text{Cu}^+\text{-OH}^-$  相关发射，以及约 445 nm 的缺陷的 Cu 相关发射。因此，本工作中 440 nm 宽带更接近文献中约 445 nm 的缺陷相关发光。另一方面，考虑到 NaCl 具有较强吸湿性，少量表面吸附的  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$  也可能对近表层局域配位环境产生一定扰动，并进一步影响蓝光区发射带的峰形和展宽特征<sup>[29-31]</sup>。基于本文样品中 440nm 发射带明显展宽并具有长波拖尾的特征，本文认为该发射仍主要来源于缺陷相关的 Cu 复合中心，但不能完全排除少量表面吸附  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$  对其发射行为产生辅助扰动作用。359nm 发射峰较窄，更可能对应相对孤立、局域环境较规则的  $\text{Cu}^+$  相关中心。

需要指出的是，基于本工作现有的 XRD、PL 和 OSL 结果，目前尚无法对具体缺陷种类及其能级结构作出唯一判定，上述归属仍属于基于实验现象和已有文献的合理推断。

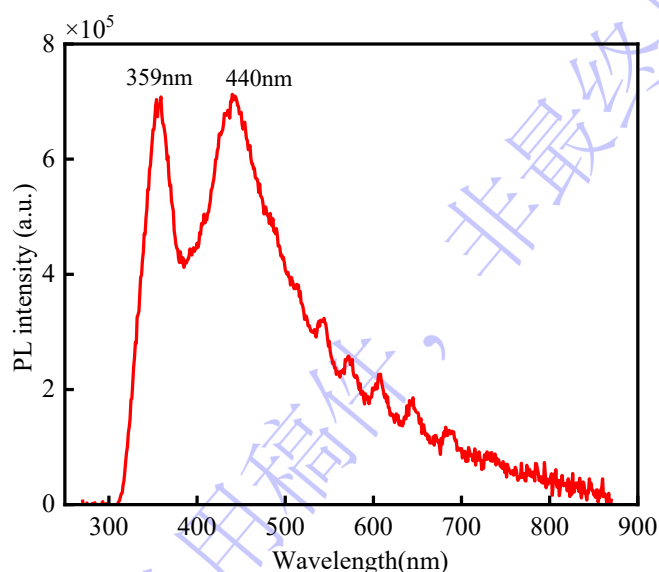


图 2 NaCl:Cu 样品在 250 nm 激发下的 PL 发射光谱

Fig. 2. PL emission spectrum of the NaCl:Cu sample excited at 250 nm

## 3.2 光释光特性研究

### 3.2.1 MDD 最小可探测剂量

为评估样品的最小可探测剂量 (minimum detectable dose, MDD), 首先对剂量片退火 20 min, 然后进行本底测读, 得到本底信号平均值为 5.58, 标准差为 2.83。随后对样品进行 10 mGy 辐照, 并在辐照后间隔 1h 进行测读, 其平均信号为 412.0。MDD 按下式计算

$$MDD = \frac{X \times D}{Y} \quad (4)$$

其中,  $X$  为本底信号的  $3\sigma$ ,  $D$  为已知辐照剂量(10mGy),  $Y$  为扣除本底后 10 mGy 的净信号值。经计算, 样品的最小可探测剂量约为 209  $\mu$ Gy。

### 3.2.2 漂白特性

为研究样品的光漂白特性, 元件接受 800 mGy 辐照后, 使用兰道尔公司配套的 LED 光退火设备对其进行漂白处理, 结果如图 3 所示。经 1 min 光漂白后, 剩余信号约为初始信号的 1.0%; 随着漂白时间增加, 剩余信号进一步减少, 至 5 min 时已降至接近本底水平。该结果表明, NaCl:Cu 样品辐照后的剂量信号能够被快速有效地清除, 具有较好的光漂白性能。

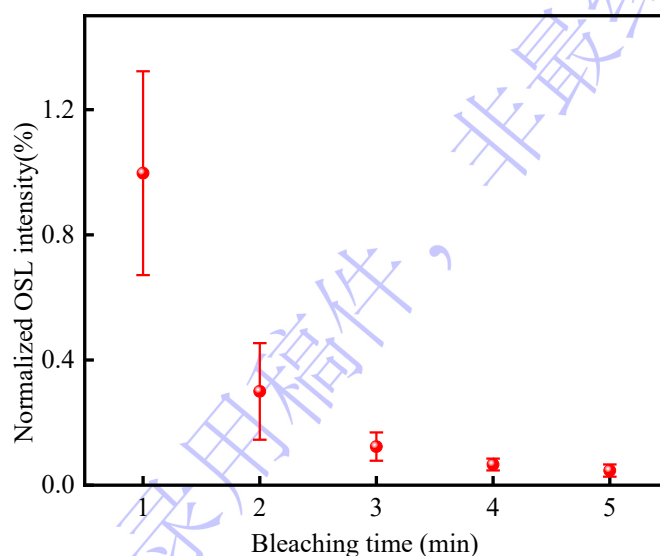


图 3 NaCl:Cu 样品的光漂白特性

Fig. 3. Photobleaching behavior of the NaCl:Cu sample

### 3.2.3 重复特性与循环稳定性评估

为评估 NaCl:Cu 剂量元件在重复使用过程中的响应稳定性及同批元件之间的一致性，选取 8 个元件进行了 8 轮循环测试。每轮测试均包含辐照、OSL 测读和光漂白 3 个步骤，且各步骤所采用的实验条件相同。

#### (1) 元件重复使用稳定性:

采用单个元件在 8 次重复循环测试中的测量结果计算变异系数 (coefficient of variation, CV)，以评价元件重复使用时的稳定性。结果如图 4 所示，8 个元件的 CV 总体分布在较低水平，多数元件的 CV 小于 5%，表明其在多次循环使用过程中具有较好的响应重复性。其中，元件 5 和元件 6 的 CV 略高于 5%，说明这两个元件对实验条件的微小波动可能更为敏感，或存在一定的个体差异。总体来看，NaCl:Cu 元件在重复使用过程中表现出较好的稳定性。

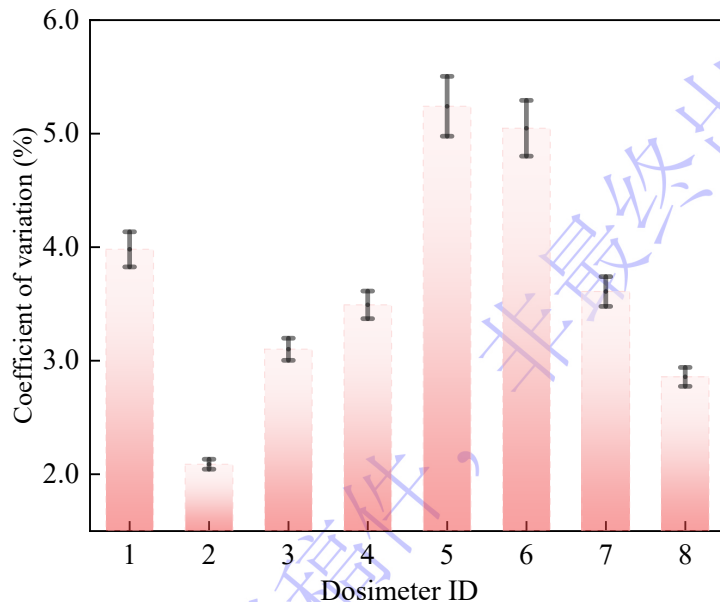


图 4 NaCl:Cu 元件重复测读过程中的变异系数

Fig. 4. Coefficient of variation of the NaCl:Cu dosimeter during repeated readout

#### (2) 循环中批内元件一致性:

为考察同一循环条件下不同元件响应的一致性，对每次读出所得的 8 个元件测量结果计算批内变异系数。结果见图 5，各循环对应的组间 CV 均处于 3.4 %~4.5 % 范围内，整体变化较小，平均约为 3.9 %。这说明在多次重复测试过程中，该批 NaCl:Cu 元件之间保持了较好的响应一致性，系统具有较稳定的批内重复性。

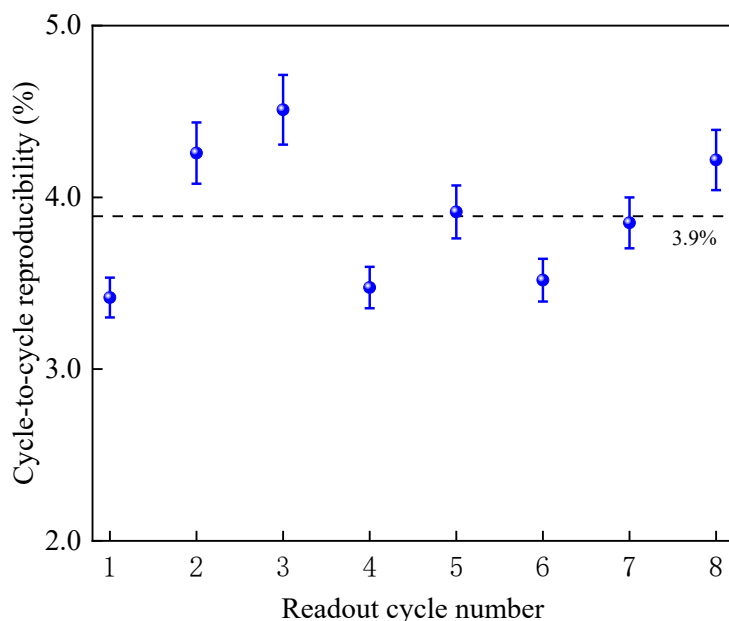


图 5 NaCl:Cu 元件在多次循环读出次数下的批内一致性

Fig. 5. Intra-batch consistency of the NaCl:Cu element over multiple readout cycles

### (3) 总体重复性统计分析

为进一步区分循环次数和元件个体差异对测量结果的影响，采用双因素加性模型对实验数据进行分析：

$$y_{ij} = u + A_i + B_j + \varepsilon_{ij} \quad (5)$$

其中， $y_{ij}$  表示第  $i$  次循环中第  $j$  个元件的测量值， $u$  为总体均值， $A_i$  为循环读出次数效应， $B_j$  为元件效应， $\varepsilon_{ij}$  为随机误差项。进一步采用方差分析检验两因素对测量结果的影响，其检验统计量分别为：

$$F_A = \frac{MS_A}{MS_E} \quad (6)$$

$$F_B = \frac{MS_B}{MS_E} \quad (7)$$

其中,  $F_A$ 用于检验循环读出次数效应是否显著,  $F_B$ 用于检验元件间差异是否显著。分析结果表明,  $F_A=0.7246, p=0.6518; F_B=1.2289, p=0.3053$ 。由于两者的  $p$  值均大于 0.05, 说明在本实验条件下, 循环次数和元件差异均未对测量均值产生显著影响。

### 3.2.4 衰减特性及表观动力学分析

#### (1)连续读出衰减特性

为研究 NaCl:Cu 元件在 OSL 读出过程中的衰减行为, 样品在单次辐照后连续进行了 5 次测读。InLightA200 读出仪单次测读时间为 10 s, 每次可输出 50 个中间积分值, 因此每个数据点对应 0.2 s 内的积分信号, 连续 5 次测读共获得 50 s 的衰减数据, 读出衰减结果见图 6。结果表明, 归一化 OSL 信号随读出时间延长持续下降, 整体呈现先快后慢的指数衰减特征。采用指数函数对数据进行拟合:

$$y = A_1 \exp\left(\frac{-x}{\tau}\right) + y_0 \quad (8)$$

拟合优度  $R^2$  达 0.996, 表明拟合结果与实验数据吻合良好。拟合得到的样品的表观衰减时间常数  $\tau=21.26 \pm 0.35$ s。该结果说明样品在连续读出条件下具有较好的衰减可预测性, 可为重复读出后的信号修正和剂量重建提供定量支持。

上述单指数拟合得到的  $\tau$  为当前 OSL 连续读出条件下的表观衰减时间常数, 主要反映样品信号在给定刺激波长、读出模式和测读时间条件下的整体衰减时间尺度。该参数可用于表征样品读出过程中的表观动力学行为, 但不能简单等同于单一陷阱的陷阱深度或频率因子, 因为 OSL 衰减过程通常还受到复合概率、

再俘获过程及陷阱分布等多种因素的共同影响<sup>[32]</sup>。对于测读段衔接处偏离整体趋势的个别数据点(红色数据点), 考虑其可能来源于仪器切换过程中的瞬态波动, 拟合时未将其纳入计算。

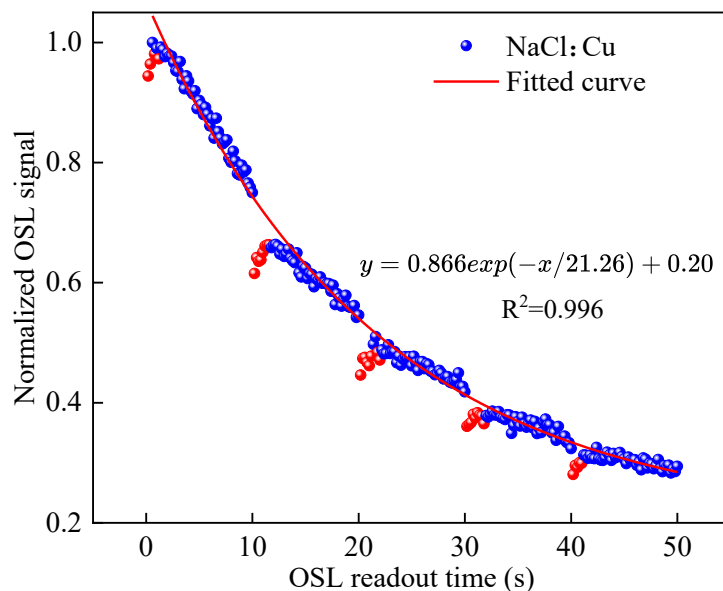


图 6 单次辐照后 NaCl:Cu 样品连续读出的 OSL 衰减曲线及拟合结果

Fig. 6. OSL decay curve of the NaCl:Cu sample during continuous readout after a single irradiation and the corresponding fitting results

## (2) 储存时间衰减特性

为评估 NaCl:Cu 元件辐照后 OSL 信号的储存稳定性, 测量了样品在不同储存时间下的光释光读数, 结果见图 7。随着储存时间延长, 样品信号逐渐减弱, 表现出较为明显的时间衰减特征, 其中辐照后早期衰减较快, 之后衰减速率逐步减小。采用双指数函数:

$$y = A_1 \exp\left(\frac{-x}{t_1}\right) + A_2 \exp\left(\frac{-x}{t_2}\right) + y_0 \quad (9)$$

对实验数据进行拟合, 拟合优度  $R^2=0.996$ , 说明该模型能够较好描述样品的时间衰减行为。拟合得到的两个特征时间常数, 分别为  $t_1=1.76$  h,  $t_2=212.27$  h, 表明衰减过程由快、慢两个组分共同构成。根据拟合参数估算, 初始信号中

快衰减组分约占 69%，慢衰减组分约占 22%，长期残余项约占 9%，这说明 NaCl:Cu 样品辐照后的信号损失主要集中在早期阶段，而后期仍保留一定相对稳定的剩余信号。从动力学行为上看，快衰减组分更可能与稳定性较低、较易在室温储存过程中释放的陷阱贡献有关，而慢衰减组分则更可能与稳定性较高、较难释放的陷阱贡献有关。不过，现有双指数拟合参数本质上仍属于表观时间常数，只能反映体系中存在不同稳定性的动力学组分，尚不能据此直接给出具体陷阱深度  $E$  和频率因子  $s$  的数值，也不宜将快、慢组分唯一对应到某一确定陷阱能级<sup>[32]</sup>。在实际剂量评估及剂量回溯分析中，应考虑储存时间对 OSL 信号的影响，并进行相应的衰减校正。

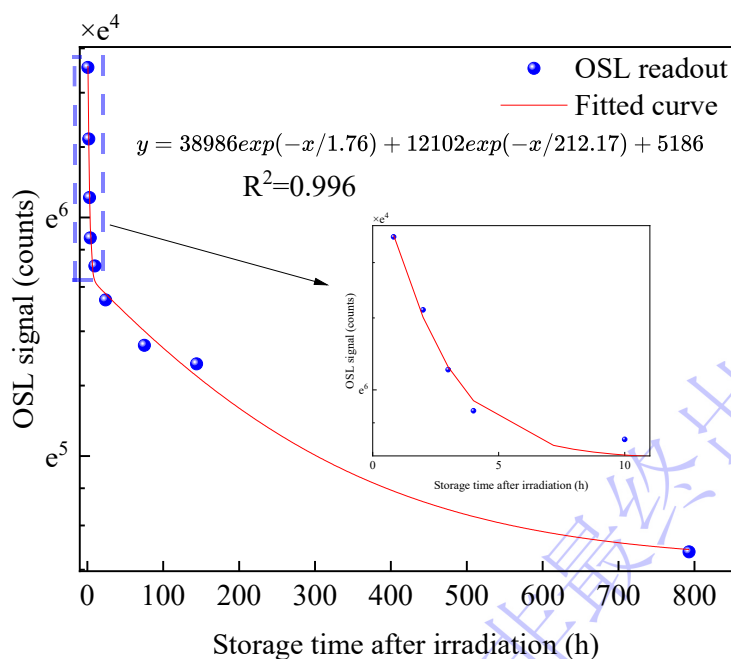


图 7 NaCl:Cu 样品光释光信号储存衰减曲线及双指数拟合结果

Fig. 7. Decay curve of the stored OSL signal of the NaCl:Cu sample and the corresponding biexponential fitting results

### 3.2.5 剂量响应

NaCl:Cu 元件的 OSL 剂量响应结果如图 8 所示。随着辐照剂量的增加，光释光强度不断升高，在低剂量范围内与剂量呈现较好的线性关系，而在高剂量

范围内则逐渐偏离线性并趋于饱和。为更客观地确定线性响应区间，采用 AIC 信息准则比较不同上限剂量条件下线性模型与二次模型的拟合效果，以降低目测选点带来的主观影响。结果表明，当上限剂量为 3 Gy 时，两种模型的 AIC 差值较小 ( $\Delta AIC < 2$ )，说明在该剂量范围内剂量响应仍可近似看作线性；当上限扩展至 5 Gy 及以上时，二次模型的 AIC 明显更低，表明响应已开始偏离线性。据此，将样品的线性剂量响应区间确定为 0-3 Gy。该区间内线性拟合优度  $R^2=0.999$ ，表明样品在低剂量范围内具有良好的定量响应特性。对 0-30 Gy 剂量区间进行拟合，剂量响应可由饱和型函数较好描述，拟合优度  $R^2=0.979$ ，拟合得到的特征剂量参数  $\tau=8.25$  Gy，表明样品响应在高剂量区逐渐趋于饱和，并在约 20~30 Gy 范围内接近饱和状态。

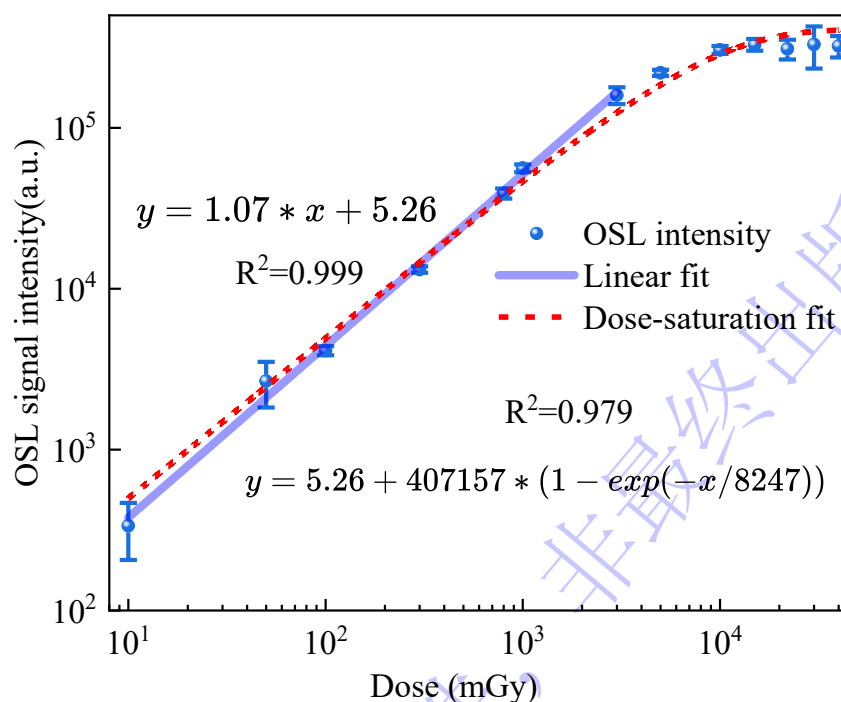


图 8 NaCl:Cu 样品光释光剂量响应曲线：低剂量线性区及高剂量饱和行为

Fig. 8. Dose-response curve of the NaCl:Cu sample based on the OSL signal, showing a linear region at low doses and saturation behavior at high doses

#### 4.结论

研究表明, Cu 离子注入结合退火处理未引起 NaCl 体相主相的明显改变, 但可对其局域晶格环境和缺陷分布产生影响。PL 结果显示, 样品在 359nm 和 440nm 处出现明显发射, 其中 359nm 发射更可能与相对孤立的 Cu<sup>+</sup>相关中心有关, 而 440nm 宽带发射则更可能与注入诱导缺陷、局域低对称配位环境参与形成的 Cu 相关复合中心有关。光释光测试表明, 样品具有较低的探测下限、良好的线性剂量响应以及较好的重复性和批内一致性; 连续读出衰减和储存衰减结果表明, 材料中存在不同稳定性的衰减组分, 结合其衰减行为, 可推测快、慢组分分别与稳定性不同的陷阱贡献有关, 但具体陷阱参数仍有待结合 TL 等方法进一步确定。结合 PL 与 OSL 结果推测, 离子注入及退火引入的局域缺陷结构与 Cu 相关中心之间的耦合作用, 可能共同参与构成样品的 OSL 活性中心, 其中缺陷相关结构更可能与载流子俘获有关, 而 Cu 相关中心更可能与辐射复合有关。总体而言, Cu 离子注入为 NaCl 基光释光材料中局域缺陷结构与发光中心的调控提供了一种可行的非平衡改性途径, 并表明所得材料在低成本 OSL 材料研究中具有一定的光释光剂量学应用潜力。受限于本工作现有的表征手段, 尚无法对具体缺陷种类及其能级结构作出唯一判定, 相关缺陷归属、陷阱参数及其与 Cu 中心的耦合机制仍需结合 EPR、XPS/XAFS、TL 及理论计算等手段进一步验证。

## 引用文献

- [1] Wu L, Wang Q, Li G D, Dou Q Y, Ji X 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 037802 (in Chinese) [吴丽, 王倩, 李国栋, 窦巧娅, 吉旭 2016 物理学报 **65** 037802]
- [2] Hu K Y, Li H J, Xu J, Yang Q H, Su L B, Tang Q 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 157802 (in Chinese) [胡克艳, 李红军, 徐军, 杨秋红, 苏良碧, 唐强 2012 物理学报 **61** 157802]
- [3] Yang X B, Li H J, Xu J, Cheng Y, Su L B, Tang Q 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7900 (in Chinese) [杨新波, 李红军, 徐军, 程艳, 苏良碧, 唐强 2008 物理学报 **57** 7900]
- [4] Tang Q, Zhang C X, Leung P L, Li D H, Luo D L 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 64

- (in Chinese) [唐强, 张纯祥, 梁宝鏊, 李德卉, 罗达玲 2005 物理学报 **54** 64]
- [5] Yang J, Zhao X L, Chen R D, Hou J B, Hou Y M, He S J, Zhou C, Liu L Y 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 137801 (in Chinese) [杨俊, 赵修良, 陈瑞达, 侯佳斌, 侯玉苗, 贺三军, 周超, 刘丽艳 2024 物理学报 **73** 137801]
- [6] Bernhardsson C, Christiansson M, Mattsson S, Rääf C L 2009 *Radiat. Environ. Biophys.* **48** 21
- [7] Ekendahl D, Judas L 2011 *Radiat. Prot. Dosim.* **145** 36
- [8] Waldner L, Rääf C, Bernhardsson C 2020 *Radiat. Environ. Biophys.* **59** 693
- [9] Alghamdi H, Sanderson D, Carmichael L, Cresswell A, Martin L 2022 *Front. Public Health* **10** 969829
- [10] Alghamdi H M S, Sanderson D C W, Cresswell A J, Fitzgerald S 2024 *Radiat. Meas.* **174** 107141
- [11] Ekendahl D, Čemusová Z, Sofer Z, Plutnarová I 2025 *Radiat. Meas.* **184** 107443
- [12] Fernandes C, Ulanski P 2024 *Radiat. Phys. Chem.* **214** 111251
- [13] Rodriguez-Lazcano Y, Correcher V, Garcia-Guinea J 2012 *Radiat. Phys. Chem.* **81** 126
- [14] Gaikwad S U, Patil R R, Kulkarni M S, Dudhe C M, Moharil S V 2020 *Radiat. Prot. Dosim.* **192** 27
- [15] Li Z X, Li X H, He S J, Zhou Z Q, Liu L Y, Yu W T, Zhao X L 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 137801 (in Chinese) [李哲旭, 李新换, 贺三军, 周芷千, 刘丽艳, 于万塘, 赵修良 2022 物理学报 **71** 137801]
- [16] Okada G, Motoki S, Sakamoto M A, Kusano E, Yada R, Fujimoto Y, Yanagida T, Nanto H 2021 *J. Alloys Compd.* **863** 158561
- [17] Pedrini C, Jacquier B 1980 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **13** 4791
- [18] Nanto H, Usuda T, Murayama K, Nakamura S, Inabe K, Takeuchi N 1993 *Radiat. Prot. Dosim.* **47** 293
- [19] Mehrabi M, Zahedifar M, Saeidi-Sogh Z, Ramazani-Moghaddam-Arani A, Sadeghi E, Harooni S 2017 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **846** 87
- [20] Bryant F J 1982 *Radiat. Eff.* **65** 81
- [21] Negi D, Shyam R, Shekhawat K, Pandey S, Dobbidi P, Vashishtha P, Gupta G, Devi D, Singh F, Nelamarri S R 2023 *Appl. Phys. A* **129** 389
- [22] Sharma S K, Pujari P K 2021 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **487** 90
- [23] Agarwal M, Garg S K, Asokan K, Thulkar S, Chander S, Dalai M K, Kumar P 2018 *Mater. Des.* **153** 317
- [24] Bhowmick S, Pal S, Singh A, Khan S A, Mishra D R, Choudhary R J, Phase D M, Chini T K, Bakshi A K, Kanjilal A 2021 *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **32** 10635
- [25] Sahu D, Verma A, Bisen D P, Brahme N, Belodhiya C, Tiwari K, Sahu A 2024 *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **35** 527
- [26] Bouras R, Khamis F, Kadari A, Halimi M, Azaiz A, Alexanderson H 2023 *J. Cluster Sci.* **34** 2347
- [27] Hou J B, Zhao X L, Chen M J, He L, He S J, Zhou C, Liu L Y 2025 *Radiat. Phys. Chem.* **233** 112697

- [28] McClure D S 1985 Tunable Solid State Lasers (Springer Series in Optical Sciences, Vol. 47), ed Hammerling P, Budgor A B, Pinto A (Berlin: Springer) p172
- [29] Kurobori T, Taniguchi S, Takeuchi N 1993 *J. Lumin.* **55** 183
- [30] Kurobori T, Yonezawa H, Takeuchi N 1994 *J. Lumin.* **59** 157
- [31] Delgado L, Alvarez Rivas J L 1981 *Phys. Rev. B* **23** 6699
- [32] Guo J Y, Tang Q, Tang H M, Zhang C X, Luo D L, Liu X W 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 107802 (in Chinese) [郭竞渊, 唐强, 唐桦明, 张纯祥, 罗达玲, 刘小伟 2017 物理学报 66 107802]

## Study on the Optically Stimulated Luminescence Properties of Cu-Ion-Implanted NaCl Ceramics \*

PAN Yanliang<sup>1)2)</sup> DONG Yajun<sup>3)</sup> LI Zhangzhan<sup>4)</sup> CHEN Kai<sup>1)2)</sup> ZHOU Chen<sup>1)2)</sup> ZHAO Xiuliang<sup>1)2†)</sup> HE Sanjun<sup>1)2)</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)
- 3) (Department of Medical Equipment, The Second Affiliated Hospital, University of South China, Hengyang, 421001, China)
- 4) (Cancer Prevention and Treatment Center, Affiliated Nanhua Hospital of University of South China, Hengyang, 421001, China)

Abstract

NaCl has been investigated as a low-cost optically stimulated luminescence (OSL) material for retrospective dosimetry and radiation emergency assessment. Its OSL response is closely related to the formation of charge trapping defects and radiative recombination centers. However, previous studies on NaCl-based OSL materials have mainly relied on conventional doping, sintering, or crystal-growth methods, while non-equilibrium modification routes capable of simultaneously introducing impurity centers and irradiation-induced defects remain

insufficiently explored. In this work, NaCl:Cu ceramics were prepared by Cu ion implantation followed by annealing, and the effects of Cu implantation on the crystal structure, luminescence behavior, and OSL dose response were investigated. NaCl ceramic discs were fabricated by pressing and sintering NaCl powder, implanted with 40 keV Cu ions at a fluence of  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>, and annealed at 250 °C in high-purity Ar. Micro-area X-ray diffraction (XRD), photoluminescence (PL) spectroscopy, and OSL measurements after 6 MV X-ray irradiation were used to characterize the samples. The XRD results show that the implanted samples retain the rock-salt NaCl main phase, without detectable crystalline Cu or Cu oxide secondary phases within the XRD detection limit. A slight shift of the diffraction peaks toward higher angles suggests that Cu implantation and subsequent annealing affect the local lattice environment, probably through Cu introduction, implantation-induced point defects, local strain, and defect reconstruction. Under 250 nm excitation, two obvious PL emissions appear at 359 nm and 440 nm, indicating the presence of at least two different local luminescent environments. The 359 nm emission is more likely associated with relatively isolated Cu<sup>+</sup> centers, whereas the broad 440 nm band is tentatively attributed to Cu-associated complex centers influenced by implantation-induced defects, possibly including Cl vacancies, F-type color centers, local strain, and low-symmetry coordination environments.

These defect-related structures may contribute to charge trapping, whereas Cu-related centers are likely to participate in radiative recombination during the OSL process. The NaCl:Cu ceramics show an estimated minimum detectable dose of approximately 209  $\mu\text{Gy}$  and a good linear OSL dose response in the range of 0-3 Gy, with  $R^2 = 0.999$ . At higher doses, the response gradually deviates from linearity and tends toward saturation. The OSL signal can be effectively erased by optical bleaching: after 1 min of bleaching, the residual signal decreases to about 1.0% of the initial value, and after 5 min it approaches the background level. Repeated irradiation-readout-bleaching tests demonstrate good reproducibility and intra-batch consistency. These results demonstrate that Cu ion implantation combined with annealing provides a feasible non-equilibrium strategy for regulating local defect structures and Cu-related luminescence centers in NaCl ceramics, thereby offering an experimental basis for the development of low-cost NaCl-based OSL dosimetric materials.

**Keywords:** optically stimulated luminescence; ion implantation; NaCl:Cu; dose response

---

Supported by the Graduate Research and Innovation Project of Hunan Province (Grant No.

CX20251451).

† Corresponding author. E-mail: [zhaoxiul@usc.edu.cn](mailto:zhaoxiul@usc.edu.cn)