

稀土 Dy^{3+} , Tm^{3+} 单掺杂的四硼酸锌磷光体的热释光

刘丽艳^{a*} 孙一丹^a 于 湛^a 田 鹏^a 张向东^b 姜丽宏^c 李成宇^c

(^a沈阳师范大学化学与生命科学学院 沈阳 110034; ^b辽宁大学化学科学与工程学院 沈阳 110036;

^c中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

摘 要 通过高温固相法合成了 Dy^{3+} , Tm^{3+} 单掺杂的四硼酸锌 (ZnB_4O_7) 磷光体, 测定了室温下这 2 个磷光体经 ^{60}Co γ -射线辐照后的三维热释光谱。从三维热释光谱可以观察到: 这 2 个磷光体的主发光峰均位于 218 $^{\circ}\text{C}$; $\text{ZnB}_4\text{O}_7:\text{Tm}^{3+}$ 磷光体的主热释光峰的发射波长为 366、453、475、651 和 754 nm, $\text{ZnB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ 磷光体的主热释光峰的发射波长为 480、573、665 和 755 nm, 分别为稀土离子 Tm^{3+} 和 Dy^{3+} 的特征跃迁发射。对于 Tm^{3+} 掺杂的 ZnB_4O_7 磷光体, 热释光发射强度较高, 在辐射剂量学领域有潜在的应用。利用峰形法, 评估了 $\text{ZnB}_4\text{O}_7:\text{Tm}^{3+}$ 磷光体在 218 $^{\circ}\text{C}$ 时发光峰的动力学参数, 其陷阱深度 E 为 1.64 eV, 频率因子为 $3.42 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$, 遵循二级动力学。

关键词 高温固相法, 四硼酸锌, 稀土, 热释光

中图分类号: O482.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2014)07-0835-06

DOI: 10.3724/SP.J.1095.2014.30461

热释光 (Thermoluminescence, TL) 是指物质预先吸收辐射能 (X -、 β -、 γ -射线等) 之后的热激发光。热释光材料吸收电离辐射能后, 其原子会产生电离和激发, 电离后生成的自由电子和空穴可被靠近导带或价带的陷阱能级所俘获, 从而导致电离辐射能的沉积。当这些材料受热激发后, 会产生发光现象。具有较高发光灵敏度和稳定性的材料, 即可作为热释光剂量材料应用于辐射探测。热释光材料在辐射剂量学、核医学、地质测量和考古学等研究中有广泛应用^[1]。

大多数硼酸盐化合物的有效原子序数接近于空气和生物软组织, 即它们有好的组织等效性^[2]。此外, 它们还具有原料价格低廉易得、合成温度低和制备方法简单等优点^[3]。稀土离子掺杂的硼酸盐是一类重要的热释光剂量材料, 关于它们的制备和热释光性质的研究从未间断过。最近, 一些新的硼酸盐基质热释光材料 LiCaBO_3 ^[4]、 LiSrBO_3 ^[5]、 $\text{Sr}_2\text{Mg}(\text{BO}_3)_2$ ^[6-7]、 $\text{LiBa}_2\text{B}_5\text{O}_{10}:\text{Dy}$ ^[8] 和 $\text{LiSr}_4(\text{BO}_3)_3$ ^[9] 等已经被相继研制。而以 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 MgB_4O_7 为代表的四硼酸盐化合物, 一直以来以其优越的热释光性质而备受人们的青睐。最近, Kar 等^[10] 报道了 γ -射线辐照的 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ 单晶的热释光性质并发现, 其热释光峰具有较高的灵敏度, 在低辐照剂量领域有潜在应用前景。同时, 由于是在单晶中引入缺陷, 辐照样品的暗电流与光电流明显减少。一项针对纳米四硼酸盐 $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ 磷光体的热释光研究表明, 纳米磷光体比微晶粉末形式更适合于辐照射线的高剂量探测^[11]。但是, 相对于 $\text{LiF}:\text{Mg}, \text{Cu}, \text{P}$ 等高灵敏度热释光剂量材料, 四硼酸盐材料的灵敏度还需提高^[1]。加入共掺杂离子、不同稀土离子掺杂是提高四硼酸盐热释光材料灵敏度的有效方式, 如 $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}, \text{Na}$ ^[12]、 $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}, \text{Mn}$ ^[13] 和 $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tb}$ ^[14-15] 等的研制; 研究其它的稀土掺杂金属四硼酸盐是提高四硼酸盐热释光材料灵敏度的另一个有效途径。关于硼酸锌化合物 $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2:\text{Tb}$ 、 $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$ 和 $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}:\text{Dy}$ 的热释光研究已有报道^[16-18]。但是, 迄今为止, 稀土掺杂的四硼酸锌的热释光研究还没有被报道。

本文制备了稀土 Tm^{3+} 或 Dy^{3+} 掺杂的 ZnB_4O_7 磷光体并研究了其热释光特性。研究结果表明, 二者的主发光峰均位于 218 $^{\circ}\text{C}$, 与掺杂离子无关。而发光波长则由稀土离子的特征能级跃迁决定。 Tm^{3+} 离

2013-09-12 收稿, 2013-12-12 修回, 2014-01-29 接受

辽宁省教育厅科学研究一般项目 (L2012393); 沈阳师范大学优秀人才支持计划项目 (2013 年) 资助

通讯联系人: 刘丽艳, 副教授; Tel: 024-86593304; Fax: 024-86593299; E-mail: liyanliu@synu.edu.cn; 研究方向: 稀土发光材料

子掺杂的 ZnB_4O_7 磷光体具有较高的热释光发射强度,在辐射剂量学领域有潜在的应用。

1 实验部分

以碱式碳酸锌 ($3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{ZnCO}_3$) (化学纯)、 H_3BO_3 (分析纯)、 Tm_2O_3 (99.99%) 及 Dy_2O_3 (99.99%) 为原料,按化学计量比配成起始反应物,其中 H_3BO_3 过量 3% 以弥补加热挥发造成的损失。试剂未经进一步提纯而直接使用。原料在玛瑙研钵中研细,在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 预烧 30 min 后,在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 大气氛围中烧结 8 h,经自然冷却至室温后研磨,得白色粉末样品。

利用日本 Rigaku 公司的 RINT 2500 型 X 射线粉末衍射仪对样品进行 XRD 分析,主要参数如下:辐射源为 $\text{CuK}\alpha_1$ 线 ($\lambda = 0.15405\text{ nm}$);扫描范围为 2θ 为 $10^\circ \sim 90^\circ$;扫描速度 $0.04^\circ/\text{s}$;工作电压 40 kV ;工作电流 20 mA 。利用美国 Nicolet 公司的 Nicolet 380 型傅里叶变换红外光谱仪测量了样品的红外光谱。使用 ^{60}Co 作为 γ -射线辐射源,在辐照之前,粉末样品被液压制成直径为 5 mm 、质量为 0.03 g 的圆片。利用中国科学院长春应用化学研究所自建的三维热释光谱仪测量样品的热释光发射光谱。测量前样品在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下热漂白 30 min,测量过程中样品加热后发出的光,经加热盘上方的聚光镜和反射镜,聚焦到平面光栅多色仪的狭缝上,经多色器分光后的光谱,使用 512×512 面阵 CCD 测量。热释光测量的主要参数为:采用程控线性自动升温,升温速率为 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{s}$;升温范围由室温至 $500\text{ }^\circ\text{C}$;测量的波长范围为 $320 \sim 800\text{ nm}$;分辨率约为 3 nm 。

2 结果与讨论

2.1 ZnB_4O_7 磷光体的结构表征

图 1 为 ZnB_4O_7 磷光体的 X 射线粉末衍射图。由图 1 可知, ZnB_4O_7 基质的 XRD 数据与标准卡片 JCPDS:73-1275 的基本一致,为 ZnB_4O_7 纯相,属正交晶系。

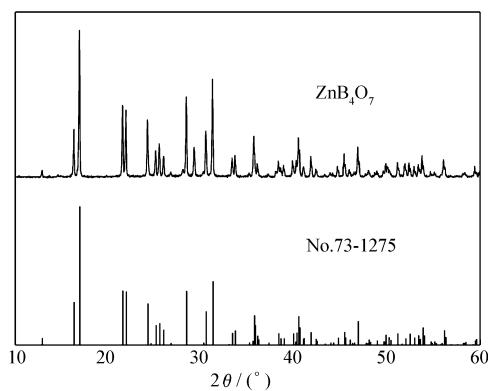


图 1 ZnB_4O_7 磷光体的 X 射线粉末衍射

Fig. 1 X-ray powder diffraction pattern of ZnB_4O_7 phosphor

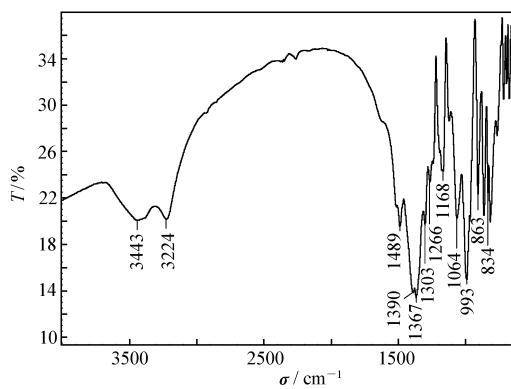


图 2 ZnB_4O_7 磷光体的红外光谱

Fig. 2 IR spectrum of ZnB_4O_7 phosphor

为了确定 ZnB_4O_7 中 B-O 的配位情况,测定了 ZnB_4O_7 的红外光谱,实验结果见图 2。由图 2 可知, 3443 和 3224 cm^{-1} 处吸收峰可归属为 H—O 键的伸缩振动; 1489 、 1390 、 1367 、 1303 和 1266 cm^{-1} 处吸收峰为三配位氧键 $[\text{OB}_3]$ 的非对称伸缩振动; 1168 、 1064 和 993 cm^{-1} 处吸收峰为 $[\text{BO}_4]$ 的非对称和对称伸缩振动^[19], 863 和 834 cm^{-1} 处吸收峰为晶体学上非独立的 $[\text{BO}_4]$ 和 $[\text{OB}_3]$ 相互作用产生的 B—O—Zn、O—B—O、B—O—B 和 B—O 伸缩和弯曲振动^[20]。这些吸收峰的存在说明 ZnB_4O_7 中存在晶体学上独立和非独立的 $[\text{OB}_3]$ 和 $[\text{BO}_4]$ 官能团。

2.2 Dy^{3+} 、 Tm^{3+} 单掺杂的 ZnB_4O_7 磷光体的热释光谱

图 3 为 $\text{ZnB}_4\text{O}_7:0.04\text{Tm}^{3+}$ 磷光体,室温辐照 3.5 kGy ^{60}Co γ -射线后的三维热释光谱。从图 3 可知, $\text{ZnB}_4\text{O}_7:0.04\text{Tm}^{3+}$ 磷光体有 2 个热释光峰,分别为位于约 $218\text{ }^\circ\text{C}$ 的主发射峰和位于约 $308\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温发射峰。从峰形上看,这 2 个发射峰重叠部分很少,相对比较独立。并且主发射峰位于 $218\text{ }^\circ\text{C}$,可用于热释

光剂量测量。同时可以观察到,218 ℃ 主发光峰的发射波长为 366、453、475、651 和 754 nm,来自于 Tm³⁺ 的¹D₂→³H₆、¹D₂→³F₄、¹G₄→³H₆、¹D₂→³H₄和¹D₂→³F₃、³F₂的能级跃迁发射^[21-22]。308 ℃ 发射峰的发射波长为 475 和 554 nm。475 nm 的热释光发射来自于 Tm³⁺ 的特征¹G₄→³H₆跃迁发射,而 554 nm 的宽带发射峰则可归因于 Tm³⁺-O²⁻之间的电荷迁移带。

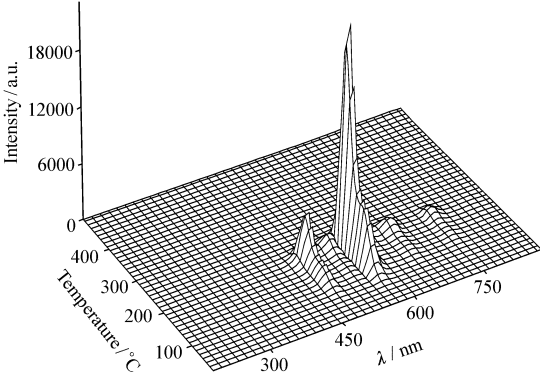
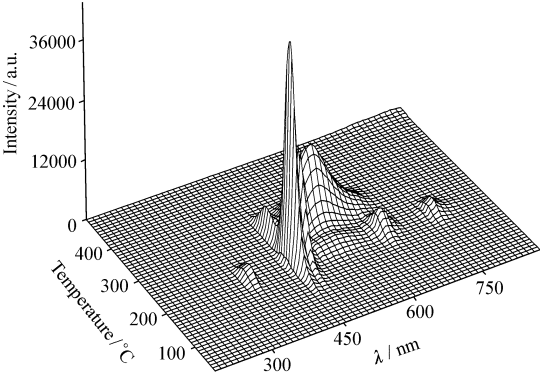


图 3 ZnB₄O₇:0.04Tm³⁺ 磷光体室温辐照 3.5 kGy ⁶⁰Co γ-射线后的三维热释光谱

Fig. 3 The 3D TL emission spectrum of ZnB₄O₇:0.04Tm³⁺ phosphor irradiated by 3.5 kGy ⁶⁰Co γ-ray at room temperature

图 4 ZnB₄O₇:0.04Dy³⁺ 磷光体室温辐照 3.5 kGy ⁶⁰Co γ-射线后的三维热释光谱

Fig. 4 The 3D TL emission spectrum of ZnB₄O₇:0.04Dy³⁺ phosphor irradiated by 3.5 kGy ⁶⁰Co γ-ray at room temperature

图 4 为 ZnB₄O₇:0.04Dy³⁺ 磷光体室温辐照 3.5 kGy ⁶⁰Co γ-射线后的三维热释光谱。从图 4 可知,该样品在 218 ℃ 主发光峰的发射波长为 480、573、663 和 755 nm,归因于 Dy³⁺ 离子特征的⁴F_{9/2}→⁶H_{15/2}、⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2}、⁴F_{9/2}→⁶H_{11/2}和⁴F_{9/2}→⁶H_{9/2}跃迁发射。在此样品中,并未发现 308 ℃ 的高温热释光峰及其热释光发射。这可能是由于 Dy³⁺ 离子掺杂的 ZnB₄O₇磷光体热释光灵敏度较低,深陷阱没有得到很好的填充。

关于稀土 Tm³⁺ 或 Dy³⁺ 离子掺杂的 ZnB₄O₇磷光体热释光发射的研究表明,Tm³⁺ 或 Dy³⁺ 离子为此磷光体的热释光发射中心。本工作的研究结果与张纯祥等^[23] 报道的稀土掺杂的硫酸盐热释光磷光体的发射中心结果一致。推断稀土 Tm³⁺ 或 Dy³⁺ 离子掺杂的 ZnB₄O₇磷光体热释光发射机理为:俘获在某个位置的电子和/或空穴在热激发下被释放、复合后,放出的能量传递给 Tm³⁺ 或 Dy³⁺ 离子,导致其能量水平间的跃迁发射。Meijerink 等^[16] 报道的关于 Zn₄B₆O₁₃:Mn²⁺ 晶体,紫外光诱导的热释光和电子顺磁(EPR)共振的研究发现:与 Mn 相关的氧空位为电子陷阱而与硼酸根相关的为空穴陷阱。Dubovik 等^[24] 研究了辐照诱导的 Li₂B₄O₇:Eu 晶体的缺陷,认为氧空位或某些与氧空位相关的陷阱,在此材料中担当俘获中心。然而,很难知道 Tm³⁺ 或 Dy³⁺ 离子掺杂的 ZnB₄O₇磷光体热释光机制的细节。相关的研究正在进一步进行。

对于 Dy³⁺ 或 Tm³⁺ 离子掺杂的 ZnB₄O₇磷光体,室温辐照相同剂量⁶⁰Co γ-射线后,ZnB₄O₇:Tm³⁺ 磷光体 218 ℃ 热释光峰有较高的热释光发射强度,灵敏度较高。对于 ZnB₄O₇:0.04Tm³⁺ 磷光体,我们进一步作了动力学方面的研究。

2.3 ZnB₄O₇:0.04Tm³⁺ 磷光体的动力学

利用 Chen 的峰形法^[25],评估了 ZnB₄O₇:0.04Tm³⁺ 磷光体 218 ℃ 主发光峰的动力学参数。Chen 方法的通用级数激活能表达式如下:

$$E_{\alpha} = c_{\alpha} \left(\frac{kT_m^2}{\alpha} \right) - b_{\alpha} (2kT_m) \tag{1}$$

α 可选择为 τ、δ 或 ω;其中 τ = T_m - T₁, δ = T₂ - T_m, ω = T₂ - T₁。T_m 为热释光峰的峰温,T₁ 和 T₂ 分别为低温半宽和高温半宽时对应的温度,k 为玻尔兹曼常数,c_α 和 b_α 的表达式由 τ、δ 和 ω 决定。由 τ、δ 和 ω 决

定的 c_α 和 b_α 的表达式如下:

$$c_\tau = 1.51 + 3.0(\mu_g - 0.42), b_\tau = 1.58 + 4.2(\mu_g - 0.42)$$

$$c_\delta = 0.976 + 7.3(\mu_g - 0.42), b_\delta = 1$$

$$c_\omega = 2.52 + 10.2(\mu_g - 0.42), b_\omega = 1$$

$\mu_g = \delta/\omega$, 为几何因子。Chen 等给出了几何因子 μ_g 与动力学级数 b 的关系图。通过激活能与动力学级数的值,可依据方程(2)评估频率因子 s 的值。方程(2)中 β 为加热速率,此实验中为 5 K/s。

$$s = \frac{\beta E}{k T_m^2} \exp\left(\frac{E}{k T_m}\right) \left[1 + (b - 1) \frac{2k T_m}{E}\right]^{-1} \quad (2)$$

$\text{ZnB}_4\text{O}_7:0.04\text{Tm}^{3+}$ 磷光体的热释光发光曲线如图 5 所示, $T_1 = 471.1\text{ K}$, $T_2 = 513.6\text{ K}$, $T_m = 491.5\text{ K}$;可知,此峰的几何因子 $\mu_g = 0.52$,遵循二级动力学。 E_τ 、 E_δ 、 E_ω 和 s_τ 、 s_δ 、 s_ω 分别为利用高温半宽 τ 、低温半宽 δ 和全峰宽 ω 计算得到的陷阱深度和频率因子。 E 为 3 种方法计算所得的 E_τ 、 E_δ 、 E_ω 的平均值; s 则为 s_τ 、 s_δ 、 s_ω 的平均值,其值列于表 1。

表 1 $\text{ZnB}_4\text{O}_7:0.04\text{Tm}^{3+}$ 磷光体 218 °C 主热释光峰的动力学参数

Table 1 The kinetic parameters of 218 °C main thermoluminescence peak of $\text{ZnB}_4\text{O}_7:0.04\text{Tm}^{3+}$ phosphor

	τ	δ	ω	Average
E/eV	1.68	1.61	1.65	1.64
s/s^{-1}	6.10×10^{16}	1.10×10^{16}	3.07×10^{16}	3.42×10^{16}

通过 Chen 的峰形法计算的 $\text{ZnB}_4\text{O}_7:0.04\text{Tm}^{3+}$ 磷光体 218 °C 热释光峰的陷阱深度约为 1.64 eV,频率因子为 $3.42 \times 10^{16}\text{ s}^{-1}$,遵循二级动力学。与 Kitis 等^[26]计算的 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn, Si}$ 和 $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy, Na}$ 等组织等效性磷光体 200 °C 左右热释光峰的动力学参数结果相近,适合用作辐照剂量测量。

3 结 论

通过高温固相法合成了 ZnB_4O_7 磷光体。红外表征发现, ZnB_4O_7 中的硼酸根是由三硼氧配阴离子和四氧硼配阴离子聚合而成。热释光研究表明,这 2 个磷光体均有一个位于 218 °C 的主热释光峰,其热释光发射为稀土离子的特征跃迁发射。 Tm^{3+} 离子掺杂的 ZnB_4O_7 磷光体有较高的热释光发射效率,利用 Chen 的峰形法,计算了 $\text{ZnB}_4\text{O}_7:\text{Tm}^{3+}$ 的 218 °C 主热释光峰的动力学参数:陷阱深度为 1.64 eV,频率因子为 $3.42 \times 10^{16}\text{ s}^{-1}$,遵循二级动力学。

参 考 文 献

[1] McKeever S W S. Thermoluminescence of Solid[M]. CAI Gangang, WU Fang, WANG Suoting, Trans. Beijing: Atomic Energy Press, 1993:12-19(in Chinese).
McKeever S W S 著. 固体热释光[M]. 蔡干钢, 吴方, 王所亭, 译. 北京:原子能出版社, 1993:12-19.

[2] Prokic M. Lithium Borate Solid TL Detectors[J]. Radiat Meas, 2001, 33(4):393-396.

[3] Zeng Q, Pei Z, Wang S, et al. Luminescent Properties of Divalent Samarium-Doped Strontium Hexaborate[J]. Chem Mater, 1999, 11(3):605-611.

[4] Anishia S R, Jose M T, Annalakshmi O, et al. Dosimetric Properties of Rare Earth Doped LiCaBO_3 Thermoluminescence Phosphors[J]. J Lumin, 2010, 130(10):1834-1840.

[5] Jiang L H, Zhang Y L, Li C Y, et al. Thermoluminescence Studies of $\text{LiSrBO}_3:\text{RE}^{3+}$ (RE = Dy, Tb, Tm and Ce)[J]. Appl Radiat Isotopes, 2010, 68(1):196-200.

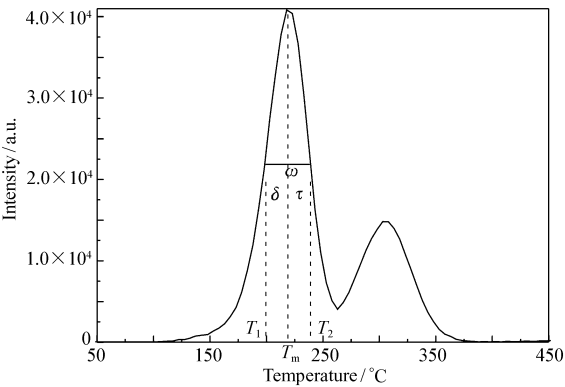


图 5 $\text{ZnB}_4\text{O}_7:0.04\text{Tm}^{3+}$ 磷光体室温辐照 3.5 kGy ^{60}Co γ -射线后的热释光发光曲线

Fig. 5 The thermoluminescence glow curve of $\text{ZnB}_4\text{O}_7:0.04\text{Tm}^{3+}$ phosphor irradiated by 3.5 kGy ^{60}Co γ -ray at room temperature

- [6] Liu L Y, Zhang Y L, Hao J Q, *et al.* Thermoluminescence Studies of Rare Earth Doped $\text{Sr}_2\text{Mg}(\text{BO}_3)_2$ Phosphor[J]. *Mater Lett*, 2006, **60**(5):639-642.
- [7] LIU Liyan, LI Chengyu, HAO Jingquan, *et al.* Effect of Single- and Co-dopant on TL of $\text{Sr}_2\text{Mg}(\text{BO}_3)_2$ Phosphor[J]. *Acta Chim Sin*, 2009, **67**(11):1201-1204 (in Chinese).
刘丽艳, 李成宇, 郝景权, 等. 单掺杂与共掺杂离子对 $\text{Sr}_2\text{Mg}(\text{BO}_3)_2$ 磷光体热释发光的影响[J]. 化学学报, 2009, **67**(11):1201-1204.
- [8] Liu L, Zhang Y, Hao J, *et al.* Thermoluminescence Studies of $\text{LiBa}_2\text{B}_5\text{O}_{10}:\text{RE}^{3+}$ (RE = Dy, Tb and Tm)[J]. *J Phys Chem Solids*, 2007, **68**(9):1745-1748.
- [9] Jiang L H, Zhang Y L, Li C Y, *et al.* Thermoluminescence Properties of Ce^{3+} -Doped $\text{LiSr}_4(\text{BO}_3)_3$ Phosphor[J]. *Mater Lett*, 2007, **61**(29):5107-5109.
- [10] Kar S, Verma S, Bartwal K S. Optical and Thermoluminescence Characteristics of Gamma Irradiated Mn Doped $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Single Crystals[J]. *Physica B*, 2010, **405**(20):4299-4302.
- [11] Lochab S P, Pandey A, Sahare P D, *et al.* Nanocrystalline $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ for High dose Measurement of Gamma Radiation [J]. *Phys Status Solidi A*, 2007, **204**(7):2416-2425.
- [12] Bahl S, Pandey A, Lochab S P, *et al.* Synthesis and Thermoluminescence Characteristics of Gamma and Proton Irradiated Nanocrystalline $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$, Na[J]. *J Lumin*, 2013, **134**:691-698.
- [13] MA Weijiang, TANG Qiang, ZHANG Chunxiang, *et al.* Thermoluminescent Spectra of MgB_4O_7 Doped with Mn and Dy[J]. *Nucl Tech*, 2010, **33**:31-34. (in Chinese).
马卫江, 唐强, 张纯祥, 等. 掺 Dy 与 Mn 的硼酸镁热释光发光光谱[J]. 核技术, 2010, **33**(1):31-34.
- [14] CHEN Guoyun, XIN Yong, HUANG Guoqing. Synthesis of the Phosphor $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tb}$ and Its Thermoluminescence (TL) Characteristics[J]. *Radia Prot*, 2008, **28**(4):202-207 (in Chinese).
陈国云, 辛勇, 黄国庆. $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tb}$ 磷光体的研制及其热释光 (TL) 特性[J]. 辐射防护, 2008, **28**(4):202-207.
- [15] CHEN Guoyun, TANG Qiang, ZHANG Chunxiang. Thermoluminescence Characteristics of MgB_4O_7 Doped with Dy or Tb [J]. *Chinese J Lumin*, 2006, **27**(3):313-319 (in Chinese).
陈国云, 唐强, 张纯祥. Dy 或 Tb 掺杂的 MgB_4O_7 磷光体的热释光特性[J]. 发光学报, 2006, **27**(3):313-319.
- [16] Meijerink A, Blasse G, Glasbeek M. Photoluminescence, Thermoluminescence and EPR Studies on $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$ [J]. *J Phys-condens Matter*, 1990, **2**(29):6303-6313.
- [17] LI Juan, HAO Jingquan, ZHANG Chunxiang, *et al.* Thermoluminescence Properties of Electron Trapping Material $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}:\text{Dy}^{3+}$ [J]. *Chem Res Chinese Univ*, 2005, **26**:1-4 (in Chinese).
李娟, 郝景权, 张纯祥, 等. 电子俘获材料 $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}:\text{Dy}^{3+}$ 的热释光特性研究[J]. 高等学校化学学报, 2005, **26**(1):1-4.
- [18] Li J, Zhang C X, Tang Q, *et al.* Synthesis, Photoluminescence, Thermoluminescence and Dosimetry Properties of Novel Phosphor $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2:\text{Tb}$ [J]. *J Phys Chem Solids*, 2007, **68**(2):143-147.
- [19] Chen T, Deng J C, Wang L S, *et al.* Preparation and Characterization of Nano-zinc Borate by a New Method[J]. *J Mater Process Tech*, 2009, **209**(8):4076-4079.
- [20] Kaindl R, Sohr G, Huppertz H. Experimental Determinations and Quantum-chemical Calculations of the Vibrational Spectra of $\beta\text{-ZnB}_4\text{O}_7$ and $\beta\text{-CaB}_4\text{O}_7$ [J]. *Spectrochim Acta A*, 2013, **116**:408-417.
- [21] Jia G H, Tu C Y, Li J F, *et al.* Spectroscopy of $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Tm}^{3+}$ Crystal[J]. *J Appl Phys*, 2004, **96**(11):6262-6266.
- [22] Tsuboi T, Murayama H, Shimamura K. Low Temperature Luminescence of Tm^{3+} Ions in LiYF_4 Crystal[J]. *J Alloy Compd*, 2006, **408/412**:776-779.
- [23] ZHANG Chunxiang, TANG Qiang, LUO Daling, *et al.* Thermoluminescent Spectra of MgSO_4 Doped with Dy and Mn, P, Cu [J]. *Acta Phys Sin*, 2000, **49**(10):2072-2077 (in Chinese).
张纯祥, 唐强, 罗达玲, 等. 掺稀土元素 Dy 和 Mn, P, Cu 的 MgSO_4 的热释发光光谱[J]. 物理学报, 2000, **49**(10):2072-2077.
- [24] Dubovik M, Tolmachev A, Grinyov B, *et al.* Luminescence and Radiation-induced Defects in $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Eu}$ Single Crystals [J]. *Semicond Phys Quantum Electron Optoelectron*, 2000, **3**(3):420-422.
- [25] Chen R. Glow Curves with General Order Kinetics[J]. *J Electrochem Soc*, 1969, **116**(9):1254-1257.
- [26] Kitis G, Furetta C, Prokic M, *et al.* Kinetic Parameters of Some Tissue Equivalent Thermoluminescence Materials[J]. *J Phys D Appl Phys*, 2000, **33**(11):1252.

Thermoluminescence of Rare Earth Ion Dy^{3+} / Tm^{3+} Doped Zinc Tetraborate Phosphors

LIU Liyan^{a*}, SUN Yidan^a, YU Zhan^a, TIAN Peng^a, ZHANG Xiangdong^b, JIANG Lihong^c, LI Chengyu^c

(^a*School of Chemical and Life Sciences, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China;*

^b*School of Chemistry and Chemical Engineering, Liaoning University, Shenyang 110036, China;*

^c*Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)*

Abstract Dy^{3+} or Tm^{3+} doped zinc tetraborate (ZnB_4O_7) phosphors were prepared by the method of high temperature solid-state synthesis. The 3-dimensional thermoluminescent (TL) spectra of the phosphors after ^{60}Co γ -ray radiation were measured at room temperature. The 3-dimensional TL spectra show that the main TL glow peaks of these phosphors appear at about 218 °C. 3-Dimensional emission spectra of main TL peaks for the $\text{ZnB}_4\text{O}_7:\text{Tm}^{3+}$ phosphor are at 366, 453, 475, 651 and 754 nm, while TL peaks for the $\text{ZnB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ phosphor are at 480, 573, 665 and 755 nm, respectively. The formation of all peaks is ascribed to the characteristic rare earth ion transitions of Tm^{3+} and Dy^{3+} . The $\text{ZnB}_4\text{O}_7:\text{Tm}^{3+}$ phosphor exhibits a higher TL emission efficiency, indicating its latent applicability in the field of radiation dosimetry compared with the $\text{ZnB}_4\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ phosphor. The kinetics parameters of the main TL peak of the $\text{ZnB}_4\text{O}_7:\text{Tm}^{3+}$ phosphor at 218 °C were investigated by using the peak shape method. This peak shows the second-order kinetics while the trap depth (E) and the frequency factor are evaluated as 1.64 eV and $3.42 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$, respectively.

Keywords solid-state reaction, zinc tetraborate, rare earth, thermoluminescence

Received 2013-09-12; Revised 2013-12-12; Accepted 2014-01-29

Supported by the Scientific Research Fund of Liaoning Provincial Education Department (No. L2012393), Program of Excellent Talents in Shenyang Normal University (2013)

Corresponding author: LIU Liyan, associate professor; Tel: 024-86593304; Fax: ; E-mail: liyanliu@synu.edu.cn; Research interests: rare earth luminescent materials