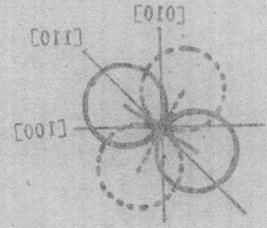
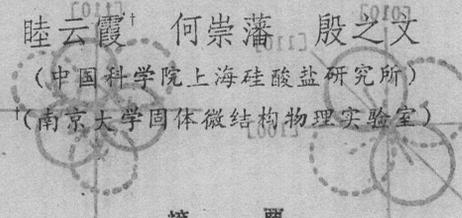
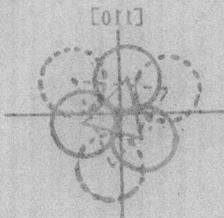


# 掺杂锗酸铋晶体(Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub>)的电子顺磁共振

魏宗英 金通政<sup>†</sup> 韩世莹<sup>†</sup>  
陆云霞<sup>†</sup> 何崇藩 殷之文  
(中国科学院上海硅酸盐研究所)  
(<sup>†</sup>南京大学固体微结构物理实验室)



## 摘 要

用电子顺磁共振方法对 Fe、Cr 和 Mn 杂质在 Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 晶体中的位置和价态进行了研究。测试并分析了 Fe<sup>3+</sup> 和 Cr<sup>3+</sup> 离子的 EPR 谱线位置随磁场方向的变化, 确定了 Fe<sup>3+</sup> 和 Cr<sup>3+</sup> 主要进入氧四面体占据 Ge 位。测试并分析了 Mn<sup>2+</sup> 和 Mn<sup>3+</sup> 掺杂样品各向异性的 EPR 谱线, 也测试了处于晶体粉末态及玻璃态的 Mn 掺杂样品的谱线, 认为 Mn<sup>2+</sup> 离子进入氧八面体占据 Bi 位。紫外线辐照后 Mn 离子 EPR 信号降低表明辐照导致 Mn 离子价态改变。

Fig. 1. Projection of the coordination of oxygen ions

关键词: 锗酸铋; 电子顺磁共振; 掺杂; 晶体

## 一、引 言

锗酸铋(简称 BGO, 分子式 Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub>)是一种性能良好的无机闪烁材料, 它是由高纯度的 GeO<sub>2</sub> 和 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 高温熔化后生长的无色透明晶体。已有的研究表明, 某些杂质显著地影响晶体的性能。Fe 和 Cr 的摄入使晶体在可见光波段的透过率下降, 微量 Fe 和 Mn 的污染足以使晶体发生严重的辐照损伤。为了解杂质对晶体性能的影响, 深入探讨这些杂质离子在晶体中所处的微观状态是十分必要的。本文报道了用电子顺磁共振方法(EPR)对 Fe、Cr 和 Mn 顺磁原子在 BGO 晶体中的位置和价态的研究结果。

## 二、晶 体 结 构

Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 是 Bi<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>(硅铋石)的类质同晶型体, 空间群是 T<sub>d</sub><sup>h</sup>-I 43 d, 每个立方晶胞包含四个 Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, 有十六个 BiO<sub>6</sub> 八面体和十二个 GeO<sub>4</sub> 四面体, 有关的键角、键长数据列于表 1 中<sup>[2]</sup>。

按四度反转轴的取向, 十二个 GeO<sub>4</sub> 四面体分为三组, 其 S<sub>4</sub> 轴分别沿立方晶胞的 [100] 方向。每一组内的四个四面体又分为二种, 以 [100] 为轴, 顺朝正反两个方向, 分别转过一个相同的角度。Bi 离子位于畸变氧八面体中, 按三度轴取向, 由十六个 BiO<sub>6</sub> 八面体分

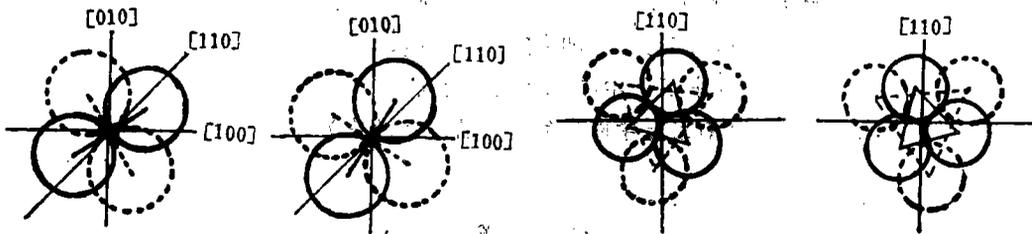
\* 1988 年 3 月 2 日收到初稿, 5 月 5 日收到修改稿。

本课题受南京大学固体微结构物理开放实验室基金资助。

表 1 BGO 晶体结构的键角与键长

Table 1. Bond angle and bond distance of BGO crystal structure

Ge-O distance	1.74 Å ( $\times 4$ )
O-Ge-O angles	117.26° ( $\times 2$ ); 105.72° ( $\times 4$ )
Bi-O distances	2.161 Å ( $\times 3$ ); 2.605 Å ( $\times 3$ )



(a) Two  $\text{GeO}_4$  tetrahedra rotate about the axis  $[001]$  through opposite angles  $\theta = 15.6^\circ$ .

(b) Two  $\text{BiO}_6$  octahedra are of mirror reflection about plane  $(110)$ .

图 1 Ge 和 Bi 离子周围 O 离子位置投影图  
Fig. 1. Projection of the coordination of oxygen ions O around Ge and Bi ions

成四组，其  $C_2$  轴分别沿立方晶胞的四条体对角线。每一组内的四个八面体又分为两种，相对于  $(\bar{1}10)$  面镜面反演，见图 1。

### 三、样品制备

将高纯度的  $\text{GeO}_2$  (6N) 和  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (5N) 原料使用下降法生长的 BGO 晶体粉碎，分别掺入纯净的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_2$  和  $\text{MnSO}_4$ ，掺杂量为  $10^{-4}$  mol/kg (BGO)，再次使用下降法生长出掺杂的 BGO 晶体。X 光定向后，把晶体切割成约  $2.5 \times 1.2 \times 8.0 \text{ mm}^3$  的薄片。为了得到玻璃态的掺 Mn 样品，把纯净的 BGO 碎块分别与  $\text{MnO}_2$  和  $\text{MnSO}_4$  均匀混合后在炉中熔化，熔体取出后立即投入冷水中冷却。X 射线衍射实验表明生长物为玻璃态。待测样品在  $200^\circ\text{C}$  中退火 2 h。

### 四、实验结果

电子顺磁共振实验是在 BRUKER ER-200-D-SRC 谱仪上进行的，使用 X 波段和 Q 波段微波源及 100 kHz 调制场，并用核磁共振谱仪测定磁场。测量单晶样品时，将样品按一定取向安装在一维或二维测角器上，以便使磁场维持在某个晶面上。旋转样品，记录磁场相对于晶体不同方向的电子顺磁共振谱。比较样品在辐照前后的 EPR 信号时，使用高压水银灯作为紫外线辐照源。

对 Fe、Cr 和 Mn 掺杂样品的测试结果归纳如下：

### 1. Fe

样品在室温有明显的 EPR 谱，谱线的位置随磁场的取向改变，线宽约  $2 \times 10^{-2}$ T。图 2 给出谱线位置与磁场方向的关系。由于 Fe 离子进入晶格，它可能处于不同取向的多个晶位中，因此，图 2 反映的是这些晶位中 Fe 离子共同的贡献。样品在紫外线辐照后颜色变深，其 EPR 谱线信号有所降低，200℃退火后谱线强度恢复。

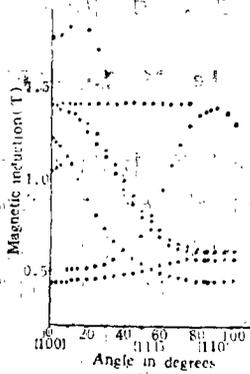


图 2 室温下 33.97GHz 微波频率时 BGO 中 Fe<sup>3+</sup> 在(110)平面的 EPR 谱线位置变化图

Fig. 2. Angular variation of the EPR spectrum of Fe<sup>3+</sup> in BGO in plane (110) at room temperature at 33.97 GHz

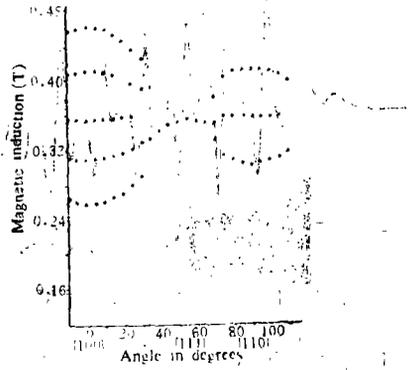


图 3 室温下 9.775 GHz 微波频率时 BGO 中 Cr<sup>3+</sup> 在(110)平面的 EPR 谱线位置变化图

Fig. 3. Angular variation of the EPR spectrum of Cr<sup>3+</sup> in plane (110) of BGO at 9.775 GHz at room temperature

### 2. Cr

样品在室温有明显的 EPR 谱，线宽约  $2 \times 10^{-2}$ T。图 3 给出谱线位置与磁场方向的关系。

### 3. Mn

样品在室温有明显的 EPR 谱，线宽约  $2 \times 10^{-3}$ T，谱线集中在  $0.35 \pm 0.1$  T 范围内，由核自旋  $I = 5/2$  引起的六条超精细谱线是 Mn 顺磁信号的特征。分别测试 Mn<sup>2+</sup> 掺杂和 Mn<sup>4+</sup> 掺杂两类样品，得到相同谱线。图 4 给出这两类样品 X 波段的 EPR 谱线。把 Mn<sup>4+</sup> 掺杂样品置于还原气氛中高温退火，然后测试其 EPR 谱，没有发现谱线的位置、形状和

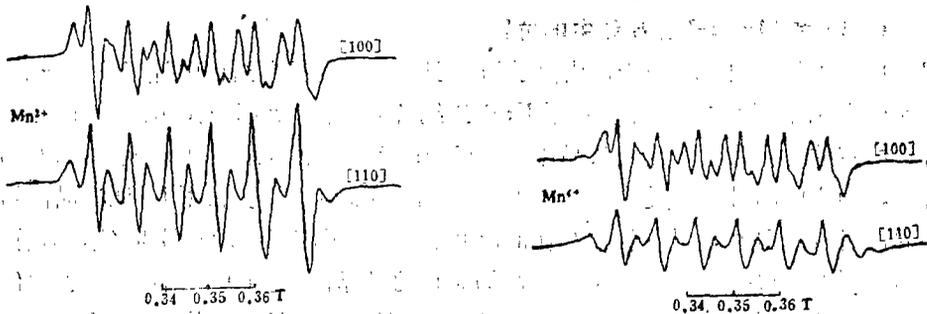


图 4 室温下 X 波段 Mn<sup>4+</sup> 和 Mn<sup>2+</sup> 掺杂 BGO 的 EPR 谱线  
Fig. 4. EPR spectra of BGO doped with Mn<sup>4+</sup> and Mn<sup>2+</sup> in X band at room temperature

强度明显变化,而 $Mn^{2+}$ 掺杂样品熔化后在富氧气氛中高温处理后,EPR信号显著减弱。分别测试掺Mn晶体粉末样品和玻璃态样品的EPR谱,两类样品谱线的位置和形状相似,但前者细结构比较清楚。样品经紫外线辐照后EPR谱线强度显著降低,但谱线位置和形状不变,如图5所示。

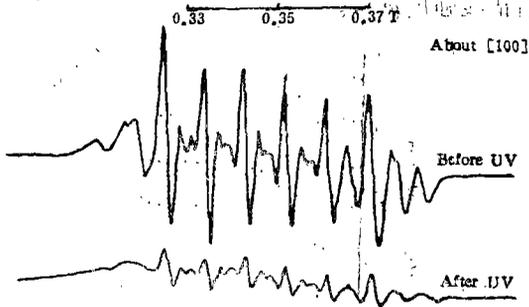


图5 紫外线辐照前后BGO中Mn的EPR谱线

Fig. 5. The EPR spectra of Mn in BGO before and after ultraviolet irradiation

异能移 $\delta = 0.25 \text{ mm/s}$ ,核四极分裂 $\Delta = 0.28 \text{ mm/s}^{[2]}$ ,表明Fe主要以 $Fe^{3+}$ 形式存在,未发现 $Fe^{2+}$ 存在的可靠证据。

$Mn^{4+}$ 和 $Mn^{2+}$ 掺杂两种样品在宏观上有相同的光学性质,晶体无色透明,易受辐照损伤,并且恢复很慢。EPR实验进一步表明,两类样品有相同的EPR谱。看来,进入晶体的Mn离子所占的晶位和所取的化合价与掺杂剂中Mn的价态无关。那么,晶体中的Mn离子是 $Mn^{2+}$ 还是 $Mn^{4+}$ 呢?从实验结果分析,四价掺杂样品还原退火后EPR谱线强度不变,而二价掺杂样品富氧退火后EPR谱线强度减弱,说明晶体中的Mn离子以低价形式(即 $Mn^{2+}$ )存在的可能性是很大的。另外,大量关于玻璃中Mn离子的EPR研究认为Mn以 $Mn^{2+}$ 形式存在于玻璃网络修饰子位置,从热力学考虑,这样有利于体系处于能量较低状态。Mn掺杂BGO玻璃态样品与晶体粉末态样品EPR谱线位置和形状相似的实验事实也支持了Mn在BGO中以 $Mn^{2+}$ 形式存在的看法。晶体粉末态样品谱线的细结构比较清楚,是因为玻璃态样品中 $Mn^{2+}$ 周围氧离子位置不如晶体状态下严格, $Mn^{2+}$ 离子所在处晶场彼此有点差异。

## 2. Fe、Cr和Mn离子在晶体中的位置

晶体中离子的g因子不同于自由离子的g因子。当离子在结构中处于非立方对称位置时,g因子是各向异性的,从而决定了EPR谱线各向异性。g因子是由离子所在位置的局部对称性决定的一个张量。我们从晶体在磁场中转动时谱线位置的变化规律可以确定谱图的对称性,而谱图的对称性反映了离子所在位置的局部对称性。根据BGO的晶体结构,Ge离子的局部对称性是 $S_6$ ,对称轴沿晶体的[100];Bi离子的局部对称性是 $C_3$ ,对称轴沿晶体的[111]。如果顺磁离子进入Ge位,晶场对称轴沿晶体的[100],有六个物理环境相同而磁性不等价的位置;如果顺磁离子进入Bi位,晶场对称轴沿晶体的[111],有八个物理环境相同而磁性不等价的位置。进一步考虑轴间晶场, $g_{xx} = g_{yy}$ ,则顺磁离子进入Ge位有三个磁性不等价位置,进入Bi位有四个磁性不等价位置。在BGO中,无论顺磁离子进

## 五、分析和讨论

### 1. Fe、Mn离子在BGO晶体中的价态

Fe在氧化物晶体中稳定的离子态是 $Fe^{3+}$ 和 $Fe^{2+}$ 。 $Fe^{2+}$ 电子自旋晶格弛豫短,要在液氮温度才能观察到EPR信号,而 $Fe^{3+}$ 的信号在室温下就可观察到。显然,本实验测试到Fe的各向异性顺磁信号来源于进入晶格的 $Fe^{3+}$ 离子。 $Fe^{2+}$ 是否存在呢?穆斯堡尔实验对同类样品测得同质

入 Ge 位或 Bi 位, (110) 平面都是  $g$  张量的主平面。旋转晶体, 使磁场在 (110) 平面内转向依次平行于晶体的 [100]、[111] 和 [110], 可寻找出谱线位置随磁场取向的变化规律。根据实验结果, 从掺  $\text{Fe}^{3+}$  和掺  $\text{Cr}^{3+}$  样品谱图的对称分布情况判断出, [100] 具有顺磁离子局部晶场对称轴的特征, 而 [111] 不具有这种特征, 从而认为 BGO 中  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  杂质离子主要取代 Ge 而处于氧四面体中。至于  $\text{Mn}^{2+}$ , 从 EPR 谱图的对称分布情况尚难以判断晶场对称轴的方向, 但根据  $\text{Mn}^{2+}$  的离子半径和电价可估计它进入 Bi 位。另外,  $\text{Mn}^{2+}$  在许多含锰的硅酸盐中一般位于  $\text{SiO}_4$  四面体外, 而在玻璃中则处于网络修饰子位置, 由此也能推测  $\text{Mn}^{2+}$  在 BGO 中不易占据 Ge 位而占据 Bi 位。

### 3. 顺磁离子在辐照损伤中价态的变化

图 5 表明, 紫外线辐照使 Mn 掺杂样品 EPR 信号降低, 说明辐照使顺磁离子化合价变化, 这个现象也能在 Fe 掺杂样品中观测到。BGO 晶体受紫外线或  $\gamma$  射线辐照后呈淡褐色, 辐照着色可归因于氧空位捕获电子形成电子中心。 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  对  $\text{Ge}^{4+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$  低价替代容易造成氧空位, 包含  $\text{Fe}^{3+}$  或  $\text{Mn}^{2+}$  原子集团电子最高占据轨道能量较高<sup>[3]</sup>, 是空穴陷阱, 因而这类掺杂晶体辐照后电子心浓度较高。掺杂样品 EPR 信号降低正是包含杂质的原子集团捕获空穴后杂质离子变价的结果。

### 参 考 文 献

- [1] Zhou, T. Q. He C. F. and Tan H. R.: LEP 3 Internal Note, Nov., 1984
- [2] Durie A. et Averbbuch-Pouchot M. T.: C. R. Acad. Sci, Paris, 295, 1982
- [3] Wei Zhongying et al.: to be published

## Electron Paramagnetic Resonance Study of Doped Bismuth Germanate Crystal

Wei Zongying    Jin Tongzheng<sup>†</sup>    Han Shiyong<sup>†</sup>  
Xu Yunxia<sup>†</sup>    He Chongfan    Yin Zhiwen  
(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica)

<sup>†</sup>(The Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University)

### Abstract

The position and valency of Fe, Cr and Mn impurities in  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  crystal were studied by means of electron paramagnetic resonance. The variation of EPR spectra of  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  with magnetic field directions was measured and analysed. It was determined that  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  ions mainly situated in Ge sites of oxygen tetrahedra. The anisotropic EPR spectra of  $\text{Mn}^{4+}$  doped and  $\text{Mn}^{2+}$  doped samples were measured and analysed, and the spectra of Mn doped samples in crystal powder state and in glass state were also measured. It was estimated that  $\text{Mn}^{2+}$  ions situated in Bi sites of oxygen octahedra. The decrease of EPR signal intensity of Mn ion means the change of the valency of Mn after ultraviolet irradiation.

Keywords: Bismuth Germanate;  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ; Electron paramagnetic resonance; Doped crystal