

# $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{TR}$ (TR=Pr, Eu, Ce) 晶体的 吸收和发光光谱\*

刘建成 殷之文 胡关钦 冯锡淇

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

## 摘 要

测量了  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  (BGO):Pr、Eu 和 Ce 的吸收、激发和发光光谱。掺杂 BGO 吸收和激发带相应于  $\text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{Ce}^{3+}$  离子特征跃迁。Xe 灯中不同波长激发所得到的掺杂 BGO 的发光光谱可通过  $\text{Bi}^{3+}$  心和掺杂材料之间能量传输过程加以解释。 $\text{Bi}^{3+}$  心 400—600nm 发射强度因受到 Ce 杂质影响变弱, 这现象在高 Ce 浓度晶体里更为显著。

关键词:  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{TR}$  (TR=Pr, Eu, Ce) 晶体, 吸收和激发带, 发光光谱

## 一、引 言

无色透明的  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  (BGO) 晶体具有发光衰减时间短、余辉短的闪烁特性, 作为不吸水和高原子序数闪烁材料已被广泛用作电磁簇射量能器。为了改进 BGO 性能, 特别是光输出和它的抗辐照损伤, 深入了解它的光谱性质是很重要的。Rogemond 等<sup>[1]</sup>使用激光激发技术系统研究 BGO 荧光性能。Zhou 等<sup>[2]</sup>研究 BGO 中的杂质元素与辐照损伤之间关系。为了开发 BGO 晶体新的用途, 了解杂质元素与在基质晶体中的光学行为, 以及杂质元素和基质中的  $\text{Bi}^{3+}$  之间能量传输关系, 作者生长掺 Pr、Eu 和 Ce 的 BGO 晶体, 测量这些晶体吸收、激发和发射光谱, 并对这些结果进行分析和解释。

## 二、实 验

使用国产  $\text{GeO}_2$  (6N) 和  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (5N) 按  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  化学计量配制, 分别掺入 1wt%  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ 、0.05mol%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  和 1wt%  $\text{CeO}_2$ , 使用自制 Bridgman 单晶炉, 在铂坩锅里生长, 分别得到绿色 (掺 Pr)、无色 (掺 Eu) 和淡黄色 (掺 Ce) 透明棒状单晶。吸收光谱是用美国的 Beckman 的 UV-5270 型分光光度计测量, 其波长范围是 300—800nm 和 800—2500nm。激发和发光光谱是用日本的 HITACHI 65—60 荧光光谱仪测量, 150W 的 Xe 灯激发。

## 三、未掺杂 BGO

$\text{Bi}^{3+}$  离子具有类似 Hg 的  $6s^2$  的电子结构, 其基态是  $^1S_0$ 。第一激发的电子结构是  $6s6p$ , 其激发态为  $^3P_{0,1,2}$  和  $^1P_1$ 。 $^1S_0$  基态和  $^3P_{0,1,2}$  及  $^1P_1$  激发态之间允许跃迁是  $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$  和  $^1S_0 \rightarrow$

\* 1990年3月10日收到。

$^1P_1$ 。未掺杂的BGO在0.3—6 $\mu\text{m}$ 范围内是透明的。在 $\approx 300\text{nm}$ 便已全部吸收。以300nm激发，在可见区有强的宽带发射，400—640nm范围，其峰值位置在498 nm和550 nm附近，这发射被认为是 $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ 跃迁。与吸收谱比较，其Stokes迁移为 $\approx 14000\text{cm}^{-1}$ 。在BGO晶体里由于 $\text{Bi}^{3+}$ 吸收和发射之间具有大的Stokes迁移，使 $\text{Bi}^{3+}$ 系统的能量迁移受到阻止。另外，由于 $^3P-^1S$ 能级差别大，使多声子过程中的非辐射衰减亦受到限制，这造成BGO晶体在可见区有强烈的宽带发射。采用监测498nm波长时，得到的激发谱是由二个部分组成：一个是230—258nm，峰值位置在250nm；另一个是262—305nm，峰值位置在272nm和285nm。这和Weber<sup>[8]</sup>测定吸收和反射谱结果一致。

#### 四、BGO:Pr

图1是BGO:Pr在室温下300—800nm和800—2500nm范围内吸收光谱。接近300nm已全部吸收，这和未掺杂的BGO相似。图中尖锐吸收峰均为 $\text{Pr}^{3+}$ 离子 $LS$ 项跃迁。通过 $\text{Pr}^{3+}$ 在其它化合物光谱（如 $\text{LaF}_3:\text{Pr}$ 晶体）以及 $\text{Pr}^{3+}$ 离子 $4f$ 能级机制指定了这些谱线<sup>[4]</sup>。另外，由后面发光谱测量知道在646nm有发光峰，采用监测646nm发光，测量BGO: $\text{Pr}^{3+}$ 的激发光谱。在441—482nm范围内得到谱线与吸收谱线相一致，这些谱线是 $\text{Pr}^{3+}$ 基态( $^3H_4$ )和相应能级之间跃迁。在482—600nm范围内未观察到激发峰。然而，在激发谱短波范围，观察到240—320nm有宽激发带，646nm是 $\text{Pr}^{3+}$ 的 $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ 发光峰， $\text{Bi}^{3+}$ 在这波长范围内没有发光，可能是 $\text{Bi}^{3+}$ 吸收能量传输给 $\text{Pr}^{3+}$ 。表1列出BGO:Pr中的 $\text{Pr}^{3+}$ 室温吸收和激发谱线。

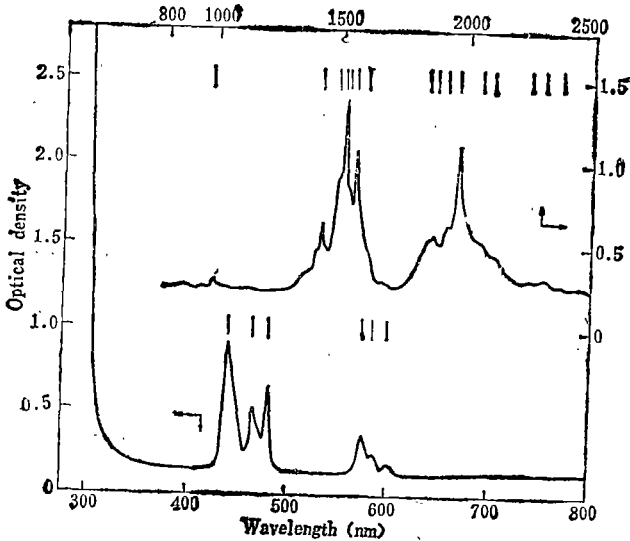


图1 BGO:1wt% $\text{Pr}_2\text{O}_3$ 晶体室温下的吸收光谱

Fig.1 Room temperature absorption spectrum of BGO:1wt%  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  single crystal

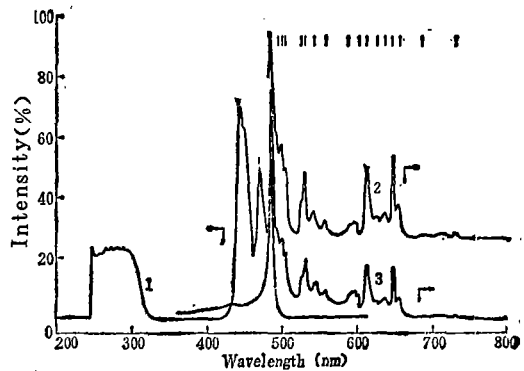


图2 BGO:1wt% $\text{Pr}_2\text{O}_3$ 晶体室温激发和发光光谱

Fig.2 Excitation and photoluminescence spectra of BGO:1wt%  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  crystal at room temperature

1—Emission wavelength 646nm,  
2—Excitation wavelength 442nm,  
3—Excitation wavelength 300nm

激发谱中的300nm ( $\text{Bi}^{3+}$ 的 $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ )和442nm ( $\text{Pr}^{3+}$ 的 $^3H_4 \rightarrow ^3P_2$ )是强激发峰,可作为光致发光的激发波长。用300nm和442nm激发,得到峰形完全相同的发射谱。以300nm激发并没有观察到 $\text{Bi}^{3+}$ 的宽带发射,而仅仅是 $\text{Pr}^{3+}$ 离子发光。由于 $\text{Bi}^{3+}$ 的宽带发射(400—640nm)与 $\text{Pr}^{3+}$ 的吸收带( $\approx 439\text{--}481\text{nm}$ ;  $576\text{--}602\text{nm}$ )重叠,产生从 $\text{Bi}^{3+}$ 到 $\text{Pr}^{3+}$ 能量传输,有利于 $\text{Pr}^{3+}$ 离子发光。图2是BGO:Pr晶体室温下激发和发光光谱。表2列出Xe灯中的442nm激发BGO:Pr中的 $\text{Pr}^{3+}$ 的发光线。其中482nm ( $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ )是最强发光峰,其次是528nm ( $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$ )和610nm ( $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ )。

表 1 BGO:Pr中的 $\text{Pr}^{3+}$ 室温下吸收和激发谱线  
Table 1 Room temperature absorption and excitation lines of  $\text{Pr}^{3+}$  in BGO:Pr

Energy level	Absorption line		Excitation line	
	wavelength (nm)	Location of energy level ( $\text{cm}^{-1}$ )	wavelength (nm)	Location of energy level ( $\text{cm}^{-1}$ )
			244	40983*
			320	81250*
$^3P_2$	439	22779	441	22675
	445	22471	446	22421
$^3P_1$	466	21459	468	21367
	$^3P_0$ 481	20790	482	20746
$^1D_2$	576	17361		
	588	17006		
	602	16611		
$^3G_4$	988	10121		
$^3F_4$	1425	7017		
$^3F_2$	1489	6715		
	1513	6609		
	1531	6531		
	1553	6439		
	1609	6215		
$^3F_4$	1850	5405		
	1873	5339		
	1920	5208		
	1963	5094		
	2069	4833		
	2111	4737		
$^3H_6$	2260	4424		
	2310	4329		
	2373	4214		

\* Absorbed by  $\text{Bi}^{3+}$ .

表 2 Xe灯中442nm激发BGO:Pr中的Pr<sup>3+</sup>的发光线  
 Table 2 Luminescence lines of Pr<sup>3+</sup> in BGO:Pr  
 under Xe lamp excitation with 442nm

		$\lambda_{exc}(nm)$ 442				$\hbar\omega_{exc}(cm^{-1})$ 22624	
Transition	$\lambda_{lum}(nm)$	$\hbar\omega_{lum}(cm^{-1})$	$I/I_0^*$	Transition	$\lambda_{lum}(nm)$	$\hbar\omega_{lum}(cm^{-1})$	$I/I_0^*$
$^3P_0 \rightarrow ^3H_4$	482	20746	100	$^3P_0 \rightarrow ^3H_5$	600	16666	8
	489	20449	52	$^1D_2 \rightarrow ^3H_4$	610	16393	35
	496	20161	46	$^3P_0 \rightarrow ^3H_6$	624	16025	11
	502	19920	34		634	15772	13
$^3P_0 \rightarrow ^3H_5$	524	19083	16	$^1D_2 \rightarrow ^3H_4$	645	15503	39
	528	18939	32	$^3P_0 \rightarrow ^3H_6$	653	15313	17
	541	18484	13		684	14619	2
	554	18050	9	$^3P_0 \rightarrow ^3F_2$	730	13698	3
	586	17064	8				

\* Ratio of the emission intensity.

### 五、BGO:Eu

掺Eu<sup>3+</sup>的BGO晶体吸收边在330nm, 较之纯BGO向长波移动30nm(图3), 这和后面谈到在334nm有一个宽带发射峰相一致。晶体的吸收峰均为Eu<sup>3+</sup>离子LS项跃迁。通

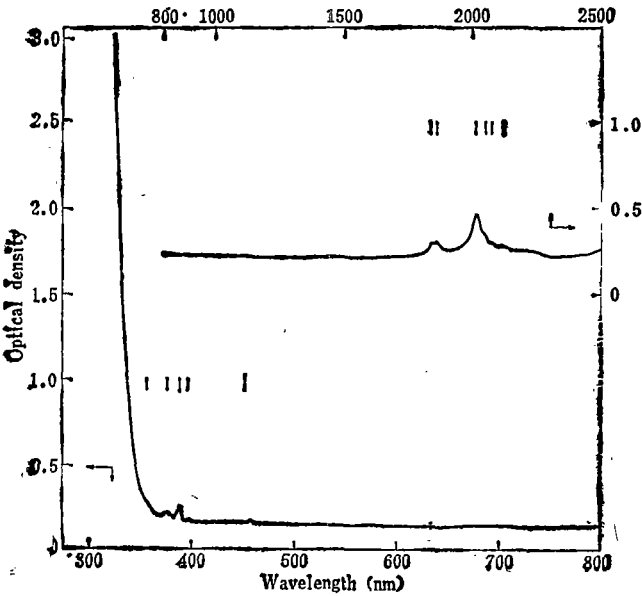


图 3 BGO:0.05mol%Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>晶体室温下的吸收光谱

Fig.3 Room temperature absorption spectrum of BGO:0.05mol% Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystal

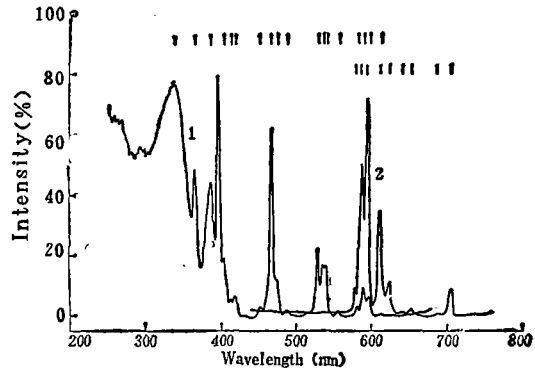


图 4 BGO:0.05mol%Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>激发和发射光谱

Fig.4 Excitation and photoluminescence spectra of BGO:0.05mol% Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystal at room temperature

1—Emission wavelength 704nm, 2—Excitation wavelength 392nm

表 3 BGO:Eu中的Eu<sup>3+</sup>室温下吸收和激发谱线  
Table 3 Room temperature absorption and excitation lines of Eu<sup>3+</sup> in BGO:Eu

Energy level	Absorption line		Excitation line	
	Wavelength (nm)	Location of energy level (cm <sup>-1</sup> )	Wavelength (nm)	Location of energy level (cm <sup>-1</sup> )
Emission of Bi <sup>3+</sup>			260	38461
			288	34722
			(284—298)	
			334	29940
<sup>5</sup> D <sub>4</sub>	358	27932	361	27700
	378	26455	382	26178
	389	25706	392	25510
	396	25252	400	25000
<sup>6</sup> D <sub>3</sub>			409	24449
			414	24154
<sup>6</sup> D <sub>2</sub>			448	22321
	460	21739	462	21645
			471	21231
<sup>8</sup> D <sub>1</sub>			485	20618
			526	19011
			532	18796
			536	18656
			552	18115
			578	17301
			586	17064
			594	16835
<sup>7</sup> F <sub>0</sub>			610	16393
	1834	5452		
	1856	5387		
	2008	4980		
	2048	4882		
	2070	4830		
	4730			

过Eu<sup>3+</sup>在其它化合物光谱(如YVO<sub>4</sub>晶体)以及Eu<sup>3+</sup>离子4f能级机制指定了这些谱线<sup>[4]</sup>。BGO结构为立方晶系, Eu<sup>3+</sup>离子处在O<sub>h</sub>对称格位上。Eu<sup>3+</sup>基态<sup>7</sup>F<sub>0</sub>到<sup>5</sup>D<sub>4</sub>和<sup>7</sup>F<sub>6</sub>分别是4根和6根吸收线。由发光谱知道, Eu<sup>3+</sup>在594nm和704nm有发光峰。采用监测这两个波长, 测量BGO:Eu<sup>3+</sup>的激发光谱, 得到二个波形完全相同激发谱, 这说明Eu<sup>3+</sup>离子占据相同的结构位置。位于260nm, 288nm和334nm的紫外区有三个激发带, 这里Bi<sup>3+</sup>心特征激发。其中334nm为最强的宽带激发峰, 这个峰在BGO:Pr的激发谱里并没有观察到, 可能是Bi<sup>3+</sup>心吸收尾和BGO:Eu<sup>3+</sup>吸收边重叠。704nm是Eu<sup>3+</sup>发光, 而不是Bi<sup>3+</sup>发光。334nm

激发峰也可能包含 Bi<sup>3+</sup>吸收能量传输给 Eu<sup>3+</sup>。其它18个激发峰均为 Eu<sup>3+</sup>离子特征激发,最强为392nm,其次为462nm(图4)。关于掺杂 BGO 吸收边的机制,杂质离子与 Bi<sup>3+</sup>心能量传输尚需进一步研究。表3列出 BGO:Eu 中的 Eu<sup>3+</sup>室温吸收和激发线。

以392nm激发,测得 BGO:Eu<sup>3+</sup>的发射谱。得到9根发射谱线,它们相应于<sup>6</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>i</sub>的跃迁,最强发射是592nm,其次是586nm,610nm和704nm。表4列出晶体中 Eu<sup>3+</sup>离子发射线,并初步确定这些谱线相应的跃迁。这里并没有观察到 Bi<sup>3+</sup>在400—600nm的宽带发射。

表4 Xe灯中392nm激发 BGO:Eu 中的 Eu<sup>3+</sup>的发光线  
Table 4 Luminescence lines of Eu<sup>3+</sup> in BGO:Eu  
under Xe lamp excitation with 392nm

$\lambda_{exc}(nm)$ 392			
$h\nu_{exc}(cm^{-1})$ 25510			
Transition	$\lambda_{lum}(nm)$	$\tilde{h}\nu_{lum}(cm^{-1})$	$I/I_0$
<sup>6</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>0</sub>	578	17301	10
	586	17064	70
<sup>6</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>1</sub>	592	16891	100
	610	16393	48
<sup>6</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>2</sub>	622	16077	15
	640	15625	1
<sup>6</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>3</sub>	652	15337	3
	686	14577	1
<sup>6</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>4</sub>	704	14204	12

## 六、BGO:Ce

纯 BGO 在  $\approx 300nm$  便已全部吸收,属于 Bi<sup>3+</sup>离子的 <sup>1</sup>S<sub>0</sub>→<sup>3</sup>P<sub>1</sub>跃迁,大于 300nm 就没有吸收。掺 Nd<sup>3+</sup>的 BGO 在 345nm (<sup>4</sup>D<sub>1/2</sub>) 已出现 Nd<sup>3+</sup>窄带吸收;掺 Er<sup>3+</sup>的 BGO 在 360nm (<sup>2</sup>G<sub>7/2</sub>) 也出现 Er<sup>3+</sup>的吸收;掺 Pr<sup>3+</sup>的 BGO 情况亦相似。但是,掺 Ce 的 BGO 在  $\approx 360nm$  才完全吸收,在 360nm—475nm 存在宽带吸收,并随波长增大而变小。高浓度 Ce 晶体吸收较低浓度 Ce 的晶体来得大(图5)。Ce<sup>3+</sup>离子的 4f 电子只有一个,<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>和<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>能级差为 2000cm<sup>-1</sup>。由于它的 5d 态能级很低,和 4f 态的较高能级重叠,所以它被激发后就到达 5d 态,5d 态受到晶场影响强烈。由于吸收是基态<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>向 5d 态跃迁,因此 Ce<sup>3+</sup>的吸收就和其它的三价稀土离子吸收不同,不是线谱而是带谱。掺 Ce 的 BGO 晶体在 360—475nm 宽带吸收被认为是 Ce<sup>3+</sup>的基态<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>→<sup>2</sup>D<sub>3/2</sub>跃迁产生吸收峰一部分,是这个跃迁的吸收尾部。以 290nm 激发,得到不同掺 Ce 浓度和纯的 BGO 晶体室温下发光光谱(图6)。这 3 片晶体在 400—600nm 范围内都观察到 Bi<sup>3+</sup>离子宽带发光,发光峰的形状完全相同。但是掺杂 CeO<sub>2</sub>后,BGO 的 Bi<sup>3+</sup>心发光强度减弱。并且,随着 CeO<sub>2</sub>浓度增加,Bi<sup>3+</sup>心发光强度降低。监测 498nm 发光,测得 3 片晶体的激发谱,掺 Ce 的 BGO 和纯的 BGO 具有相同形状激发谱,并随着 Ce 浓度增加,激发峰强度降低,这情况和发射谱相同。

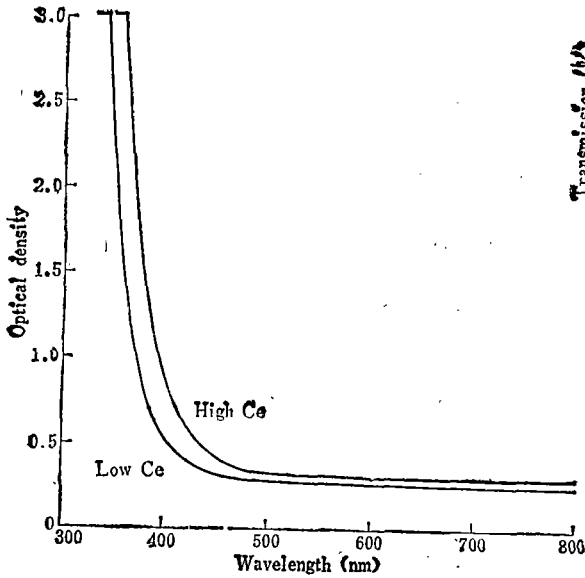


图 5 BGO:1wt%CeO<sub>2</sub>晶体室温下的吸收光谱

Fig.5 Room temperature absorption spectrum of BGO:1wt%CeO<sub>2</sub> single crystal

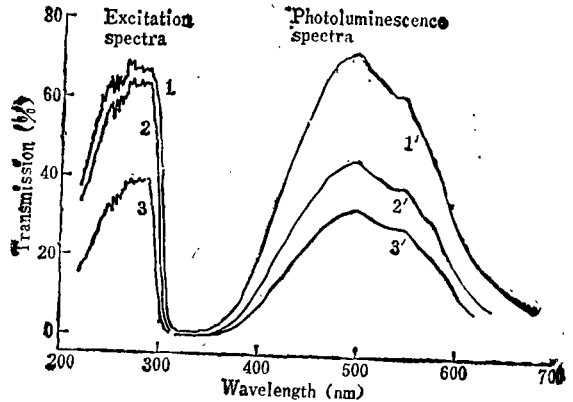


图 6 BGO:1wt%CeO<sub>2</sub>晶体室温激发和发光光谱 (发射波长 498nm, 激发波长 290 nm)

Fig.6 Room temperature excitation and photoluminescence spectra of pure Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (BGO) and BGO:1wt%CeO<sub>2</sub> crystals

(emission and excitation wavelength are 498 and 290nm respectively)

1,1'—Pure BGO, 2,2'—BGO:Ce (low concentration), 3,3'—BGO:Ce (high concentration)

### 参 考 文 献

- [1] F.Rogmond, C.Pedrini, B.Moine, et al., *Journal of Luminescence*, 33(1985)455.
- [2] T.Q.Zhou, H.R.Tan, and C.F.He, "Study of Radiation Damage of Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> Crystal"1986 International Symposium Laser and Optical Crystals, Advance Program, Oct.9—12, 1986 Shanghai PRC.
- [3] M.J.Weber, *J. Appl. Phys.*, 44[12](1973)5495.
- [4] A.A.Kaminskii, 《激光晶体》(中译本), 科学出版社(1981)68, 82.

## ABSORPTION AND LUMINESCENCE SPECTRA OF Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub>:TR (TR=Pr, Eu, Ce) CRYSTALS

Liti Jiancheng Yin Zhiwen Hu Guangqin Feng Xiqi  
(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica)

### Abstract

The absorption, excitation and luminescence spectra of Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub>(BGO):Pr, Eu, Ce were measured. Absorption and excitation bands of the doped BGO correspond to the well known transitions of the Pr<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> and Ce<sup>3+</sup> ions, respectively. The luminescence spectra of the doped BGO obtained under Xe lamp excitation with different wavelengths can be explained by an energy transfer process between the Bi<sup>3+</sup> center and the doping materials. Bi<sup>3+</sup> center emission intensity of 400—600nm region are decreased by the influence of Ce impurities, and this phenomenon becomes more pronounced for crystals having high Ce concentration.

**Key words**, Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub>:TR (TR=Pr, Eu, Ce) crystal, absorption and excitation bands, luminescence spectrum