

## BGO:TR (TR = Nd, Er), Cr, Fe 晶体的 吸收光谱和发光光谱\*

刘建成 胡关钦 冯锡淇

赵元龙 王效仙 薛志麟 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

### 摘 要

在化学计量的  $\text{Bi}_2\text{O}_3(5N)$  和  $\text{GeO}_2(6N)$  的配料里, 加入  $0.01 \text{ wt}\% \text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $0.01 \text{ wt}\% \text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $0.02 \text{ wt}\% \text{Cr}_2\text{O}_3$  或  $0.02 \text{ wt}\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ , 用 Bridgman 方法生长  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  掺杂晶体。给出 eulytite 的结构投影和 BGO 晶体的点阵常数。掺杂稀土 BGO 晶体的室温吸收光谱由稀土离子所特有的几个吸收带所组成。采用  $3d^3$  电子的能量久期方程计算  $O_h$  场下掺  $\text{Cr}^{3+}$  BGO 的库仑相互作用参数和内晶体场参数, 其吸收光谱是由基态  $^4A_2$  到  $^2E$ ,  $^4T_2$  和  $^4T_1$  跃迁的三个带组成。以  $300 \text{ nm}$  激发观察到纯锗酸铋强的宽带发光, 其峰值位置在  $498$  和  $550 \text{ nm}$ 。这种发射被认为是  $\text{Bi}^{3+}$  的  $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$  跃迁。由于存在大的 Stokes 迁移,  $\text{Bi}^{3+}$  系统猝灭心受到阻止。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。通过接收  $498 \text{ nm}$  发射波长, 测量纯 BGO 室温激发光谱, 其峰值位置在  $250$ 、 $272$  和  $285 \text{ nm}$ , 这和 M. J. Weber 测定的吸收和反射光谱的结果基本一致。按不同波长范围分别采用光电倍增管和 PbS 接收, 测量了 BGO 掺  $\text{Nd}^{3+}$  的  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ ,  $^4I_{13/2}$  跃迁; 掺  $\text{Er}^{3+}$  的  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  跃迁的荧光光谱。强的荧光发射以及发射带宽界于 YAG 和玻璃之间, 表明掺杂稀土的 BGO 晶体是一类有希望的激光材料。

关键词:  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO); 晶体结构; 吸收光谱; 发光光谱; 稀土元素; 过渡金属; 掺杂

### 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, 已被广泛用作电磁簇射量能器, 另外在表面声波器件、电光传感器方面也有一定应用。晶体在 Bridgman 法生长过程中, 由于杂质富集, 使后期生长晶体杂质特别是 Pb、Mn、Fe、Co、Cr 等含量增加, 引起晶体辐射损伤。目前, 国内外对 BGO 的研究主要在质量改进、生长技术、热处理损伤恢复和应用方面<sup>[1-5]</sup>。关于“稀土和过渡金属离子在 BGO 晶体中光色、激光和能量传输中的作用”, 国内未专门研究, 仅在改进晶体质量, 提高抗光伤能力研究中涉及到某些方面内容。国外对掺杂稀土 BGO 激光基质方面, 美国、苏联和日本都已进行研究, 但尚需深入和完善<sup>[6-11]</sup>。波兰科学院物理所曾观察到掺 Mn、Cr 的  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  和  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  的光色现象, 并用光诱导电荷转移解释<sup>[12,13]</sup>。本工作作为上述课题的基础研究内容之一, 用 Bridgman 法生长 BGO:TR (TR = Nd, Er)、Cr、Fe 晶体, 讨论该晶体结构, 测量杂质离子在 BGO 中的吸收光谱和发光光谱。并用  $O_h$  场  $3d^3$  电子能量久期方程计算  $\text{Cr}^{3+}$  离子的库仑相互作用参数 B、C 和内晶体场参数  $D_q$ 。

\* 1988年4月13日收到初稿, 6月27日收得修改稿。

## 二、晶体生长和晶体结构

用国产 C O<sub>2</sub>(6 N)和 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(5 N)按 BGO 化学计量配制,并分别掺入 0.01 wt% 的 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、0.02 wt% 的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。使用自制单晶炉,以 Bridgman 法在铂坩埚里生长棒状单晶。

分别采用日本 D-9 C 型和西德西门子 D-500 型 X 射线衍射仪, CuK $\alpha$ , 30~40 kV, 8~20 mA, 1 $\circ$ /min, 纸速为 2 cm/min, D.S=1 $\circ$ , R.S.=0.05, 对 BGO 和掺杂的 BGO 样品进行测试。仪器经仔细调整,并用美国 SRM-640 纯硅粉作标准,来校正 2 $\theta$  角的准确角度值。采用自编的 Apple II 微机 BASIC 语言指标化和最小二乘法计算点阵常数。得到  $a_0 = 10.5187 \text{ \AA}$  (纯 BGO) 和  $a_0 = 10.516 \text{ \AA}$  (掺 0.2 wt% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)。给出了  $d$  值  $> 0.7974 \text{ \AA}$  的所有衍射指标数据<sup>[14,15]</sup>。

BGO 相似于硅酸铋(eulytite)晶体结构,用 eulytite 结构可以得到有关 BGO 晶体结构的知识。Bi<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 结构由 Menzer<sup>[16]</sup>使用 X 射线方法加以测定,以及由 Segaletal<sup>[17]</sup>使用中子衍射数据加以修正。表 1 列出它们的坐标参数。

表 1 eulytite 晶体的原子坐标参数

Table 1. Coordinate parameters in cubic unit cell for eulytite crystal

Space group $I\bar{4}3m$ , Cell parameter $a = 10.300 \text{ \AA}$				
Atom	NP and WN*	X	Y	Z
Bi	16 C	0.0857	0.0857	0.0857
Si	12 a	3/8	0	1/4
O	48 e	0.0607	0.1335	0.2875

\* Number of position, Wyckoff notation

Bi<sup>3+</sup> 离子占据晶胞中 16 c 特殊等效点系,由近邻的六个 O<sup>2-</sup> 离子配位,形成畸变的八面体。Si<sup>4+</sup> 离子占据 12 a 特殊等效点系,由近邻的四个 O<sup>2-</sup> 离子配位,形成四面体。48 个 O<sup>2-</sup> 离子占据一般等效点系。16 个 Bi<sup>3+</sup> 中的 4 个以等距离 4.46  $\text{ \AA}$  占据体对角线  $[111]$  上,它们的坐标是:  $x, x, x(x=0.0857)$ ;  $x+1/4, x+1/4, x+1/4$ ;  $x+1/2, x+1/2, x+1/2$ ;  $x+3/4, x+3/4, x+3/4$ 。然而在 eulytite( $a_0 = 10.300 \text{ \AA}$ )中最短的 Bi—Bi 距离不在体对角线上,而是在图 2 的黑线上, Bi—Bi 间距是 3.82  $\text{ \AA}$ 。具有 eulytite 晶型的 BGO ( $a_0 = 10.518 \text{ \AA}$ ), 其 Bi—Bi 间距可估算为 4.55  $\text{ \AA}$  (体对角线上)和 3.90  $\text{ \AA}$ 。每一个 O 原子被一个 BiO<sub>6</sub> 八面体和一个 SiO<sub>4</sub> 四面体共用, BiO<sub>6</sub> 八面体和 SiO<sub>4</sub> 四面体本身并不共用 O 原子。Si—O 距离是 1.63  $\text{ \AA}$ 。图 1、2 分别表示 eulytite 沿 Z 轴的结构投影。

## 三、Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub>:TR, Cr, Fe 的吸收光谱

Bi 原子的核外电子排布为  $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$ , 即  $[\text{Hg}] 6p^3$ , Bi<sup>3+</sup> 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  $6s 6p$ , 其激发态为  $^3P_{0,1,2}$  以及  $^1P_1$ 。在中间耦合图式里,  $^1S_0$  基态和  $^3P_{0,1,2}$  和  $^1P_1$  激发态之间允许跃迁是  $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$  和

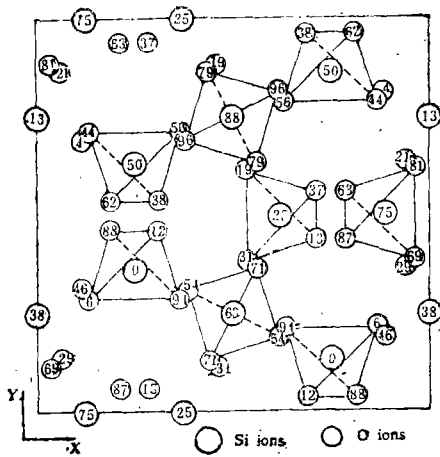


图 1 eulytite 沿 Z 轴投影

Fig. 1. Projection of the structure of eulytite along Z-axis. The  $\text{Si}^{4+}$  ions are coordinate tetrahedrally by four  $\text{O}^{2-}$  ions

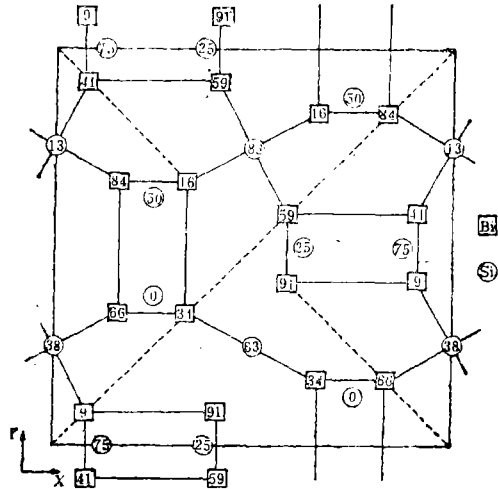


图 2 eulytite 单胞在  $a-a$  平面 (XY) 投影里阳离子位置

Fig. 2. Cation positions in the unit cell of eulytite projected in  $a-a$  plane (XY)

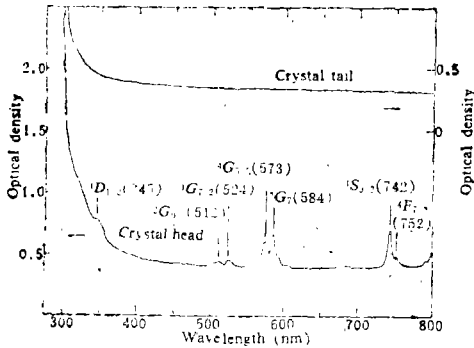


图 3 室温下 2 mm 厚的  $\text{BGO}:0.01 \text{ wt}\% \text{Nd}_2\text{O}_3$  晶体的吸收光谱  
Fig. 3. RT absorption spectrum of 2 mm thick  $\text{BGO}:0.01 \text{ wt}\% \text{Nd}_2\text{O}_3$  single crystal (300~800 nm)

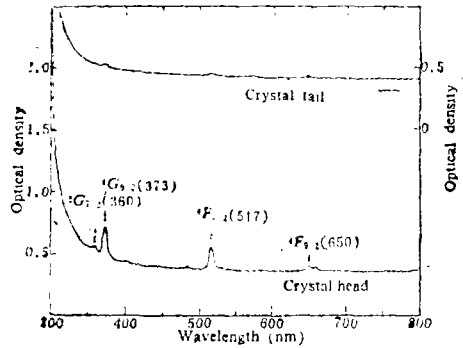


图 4 室温下厚 2 mm 的  $\text{BGO}:0.01 \text{ wt}\% \text{Er}_2\text{O}_3$  晶体的吸收光谱  
Fig. 4. RT absorption spectrum of 2 mm thick  $\text{BGO}:0.01 \text{ wt}\% \text{Er}_2\text{O}_3$  single crystal (300~800 nm)

$^1s_0 \rightarrow ^3p_1$ 。纯的 BGO 在  $0.3 \sim 6 \mu\text{m}$  范围内是透明的, M.J.Weber<sup>[18]</sup>早在 1973 年测量过它的室温吸收光谱和反射光谱。 $\sim 290 \text{ nm}$  和  $250 \text{ nm}$  分别由  $^1s_0 \rightarrow ^3p_1$  和  $^1s_0 \rightarrow ^1p_1$  跃迁产生。

本工作采用美国 Beckman 的 UV-5270 型分光光度计对掺 Nd、Er、Cr 和 Fe 的 BGO 样品在  $400 \sim 800$ 、 $800 \sim 2700 \text{ nm}$  范围内进行吸收光谱测定。用 BGO 光谱仪对纯 BGO 和掺 Cr、Fe 的 BGO 样品在  $300 \sim 700 \text{ nm}$  范围内进行透射光谱测定。由纯的和掺杂的 BGO 吸收图谱可看到在  $\sim 300 \text{ nm}$  已全部吸收, 这和 Weber 的结果是一致的, 属  $^1s_0 \rightarrow ^3p_1$  跃迁。 $> 300 \text{ nm}$  范围, BGO 没有吸收, 因此掺杂晶体仅需考虑杂质离子中的电子跃迁。Bridgman 法生长的  $\text{BGO}:\text{Nd}$  体呈淡紫色,  $\text{BGO}:\text{Er}$  呈淡红色。这二个晶体头部颜色较尾部深, 说

明稀土离子在低浓度情况下分配系数较大。掺钕和铒的 BGO 晶体室温吸收光谱分别由  $\text{Nd}^{3+}$  和  $\text{Er}^{3+}$  离子所特有的几个吸收带所组成。对应  $\text{Nd}^{3+}$  基态  $^4I_{9/2}$  到  $^4D_{1/2}$  (345 nm),  $^2G_{9/2}$  (512 nm),  $^4G_{7/2}$  (524 nm),  $^4G_{5/2}$ ,  $^2G_{7/2}$  (573, 584 nm),  $^4S_{3/2}$  (742 nm),  $^4F_{7/2}$  (752 nm),  $^4F_{5/2}$  (790 nm),  $^4F_{3/2}$  (860 nm) 和  $^4I_{13/2}$  (2405 nm) 激发态的跃迁吸收以及对应掺  $\text{Er}^{3+}$  基态  $^4I_{16/2}$  到  $^2G_{7/2}$  (360 nm),  $^4G_{8/2}$  (373 nm),  $^4F_{7/2}$  (517 nm),  $^4F_{6/2}$  (650 nm) 和  $^4I_{13/2}$  (1518, 1530 nm) 激发态的跃迁吸收分别见图 3~5。

Bridgman 法生长掺铒 BGO 晶体没有看到铒的凝聚, 杂质铒均匀分布在晶体里, 呈绿色。 $\text{Cr}^{3+}$  的分配系数接近 1。 $\text{Cr}^{3+}$  离子半径是 0.63 Å, 而 BGO 中的  $\text{Bi}^{3+}$  的离子半径是 0.96 Å, 两个离子同为 +3 价, 因此,  $\text{Cr}^{3+}$  离子被认为是置换  $\text{Bi}^{3+}$  离子, 处于  $O_h$  场静电环境, 形成氧八面体。金属 Cr 的电子排布  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  的外层电子排布为  $3d^3$ , 自由离子的基态谱项为  $4f$ 。在  $O_h$  场作用下, 各谱项将发生分裂, 基态  $^4f$

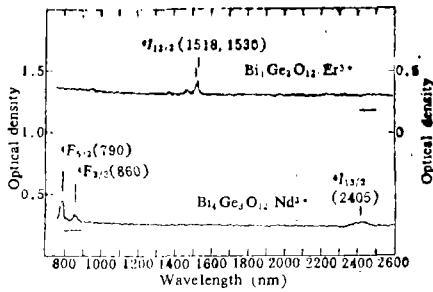


图 5 BGO: $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  晶体在 800~2600 nm 范围内的室温吸收光谱  
Fig. 5. RT absorption spectrum of BGO: $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  crystals in 800~2600 nm region

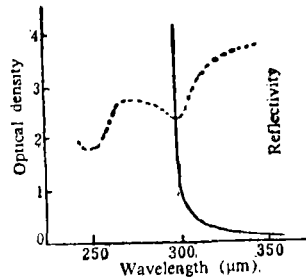


图 6 BGO 在 295 K 的吸收和反射光谱  
Fig. 6. Absorption and reflection spectra of BGO at 295 K  
Absorption pathlength: 0.022 cm<sup>[10]</sup>

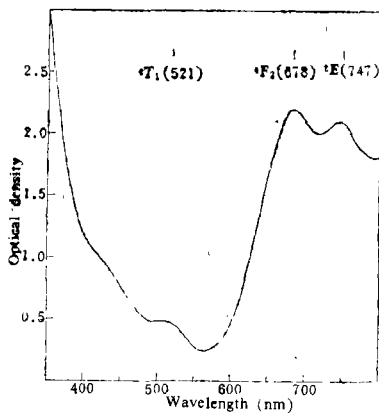


图 7 BGO:0.02 wt%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  晶体室温下的吸收光谱  
Fig. 7. RT absorption spectrum of BGO:0.02 wt%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  crystal (400~800 nm)

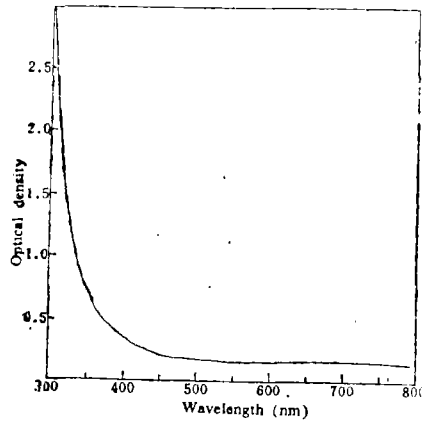


图 8 BGO:0.02 wt%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (熔体) 晶体室温下的吸收光谱 (300~800 nm)  
Fig. 8. RT absorption spectrum of BGO:0.02 wt%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (melt) crystal (300~800 nm)

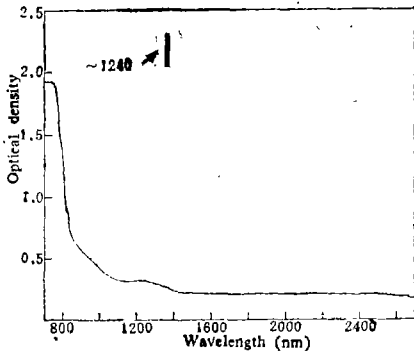


图9 BGO:0.02 wt%Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体室温下吸收光谱(800~2600 nm)

Fig. 9. RT absorption spectrum of BGO: 0.02 wt% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystal (800~2600 nm)

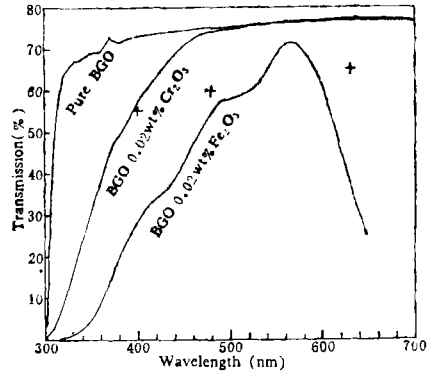


图10 BGO晶体的透射光谱 (图中的Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对调)

Fig. 10. Transmission spectra of BGO crystals

项分裂出<sup>4</sup>A<sub>2</sub>与<sup>4</sup>T<sub>2</sub>、<sup>4</sup>T<sub>1</sub>。另外,二重态<sup>2</sup>G分裂产生<sup>2</sup>E、<sup>2</sup>T<sub>1</sub>、<sup>2</sup>T<sub>2</sub>项。光谱带的辨认注意以下几点,自旋的选择定则决定了 $\Delta S = 0$ 比 $\Delta S \neq 0$ 的跃迁强度大得多。在强场情况下,两电子的跃迁(例如 $t_2^3 T_1 \rightarrow e^2 {}^3 A_2$ )应比单电子跃迁弱。图6~10是掺铬和掺铁BGO的吸收和透射光谱。

先拟定678 nm最强吸收带是基态<sup>4</sup>A<sub>2</sub>到<sup>4</sup>T<sub>2</sub>谱项之间的跃迁,747 nm的基态到<sup>2</sup>E跃迁,521 nm是基态到<sup>4</sup>T<sub>1</sub>跃迁。通过吸收峰的波数值可计算出Cr<sup>3+</sup>离子的晶体场参数D<sub>q</sub>和库仑相互作用参数B、C。对于d<sup>3</sup>电子在O<sub>h</sub>场中的能量可以得到下列能量久期方程<sup>[19~21]</sup>。

$$\begin{matrix}
 {}^2E & t_2^2 & t_2^2({}^1A_1)e & t_2^2({}^1E)e & e^3 \\
 t_2^2 & \left| \begin{array}{cccc}
 -12D_q - 6B + 3C - E & -6B\sqrt{2} & -3B\sqrt{2} & 0 \\
 -6B\sqrt{2} & -2D_q + 8B + 9C - E & 10B & (2B+C)\sqrt{3} \\
 -3B\sqrt{2} & 10B & -2D_q - B + 3C - E & 2B\sqrt{3} \\
 0 & (2B+C)\sqrt{3} & 2B\sqrt{3} & (18D_q - 8B + 4C - E)
 \end{array} \right| \\
 t_2^2({}^1A_1)e & & & & \\
 t_2^2({}^1E)e & & & & \\
 e^3 & & & & 
 \end{matrix} = 0 \tag{1}$$

$$\begin{matrix}
 {}^4T_1 & t_2^2({}^3T_1)e & t_2e^2({}^3A_2) \\
 t_2^2({}^3T_1)e & \left| \begin{array}{cc}
 -2D_q - 3B - E & 6B \\
 6B & 8D_q - 12B - E
 \end{array} \right| \\
 t_2e^2({}^3A_2) & & 
 \end{matrix} = 0 \tag{4}$$

$${}^4A_2 \quad t_2^2 \quad -12D_q - 15B - E = 0 \tag{7}$$

$${}^4T_2 \quad t_2^2({}^3T_1)e \quad -2D_q - 15B - E = 0 \tag{8}$$

由方程(7)和(8)可得到:  $10D_q = E({}^4T_2) - E({}^4A_2) \Rightarrow$

$D_q = [E({}^4T_2) - E({}^4A_2)]/10$ 。再由方程(4)得到:

$$E({}^4T_1) = [6D_q - 15B \pm \sqrt{(6D_q - 15B)^2 + 64D_q^2}]/2,$$

再减去方程(7)中的 $E({}^4A_2)$ 得到:

$$E({}^4T_1) - E({}^4A_2) = [6D_q - 15B \pm \sqrt{(6D_q - 15B)^2 + 64D_q^2}]/2 - [-12D_q - 15B]$$

$$\Rightarrow B = \frac{1}{30} \left[ \frac{64D_q^2}{36D_q - 2[E({}^4T_1) - E({}^4A_2)]} \right] + 2[E({}^4T_1) - E({}^4A_2)] - 24D_q.$$

然后利用给出的  ${}^4A_2 \rightarrow {}^2E$  跃迁的吸收光谱的波数值和方程(1)、(7)来求  $c$ 。很显然由方程(1)、(7)化出的是一个关于  $c$  的一元四次方程。要求出它的根  $c$  值,可利用牛顿替代法。通过计算可知实验得到的吸收图谱中的三个吸收峰分别对应于  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$  的跃迁,波数为  $13387 \text{ cm}^{-1}$  (747 nm);  ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$  的跃迁,波数为  $14749 \text{ cm}^{-1}$  (678 nm);  ${}^4T_1 \leftarrow {}^4A_2$  的跃迁,波数为  $19194 \text{ cm}^{-1}$  (521 nm)。 $O_h$  场下掺  $\text{Cr}^{3+}$  BGO 的库仑相互作用参数  $B = 415 \text{ cm}^{-1}$ ,  $c = 3375.7 \text{ cm}^{-1}$  和内晶体场参数  $D_q = 1474.9 \text{ cm}^{-1}$ 。上述的分析和计算是假定  $\text{Cr}^{3+}$  置换  $\text{Bi}^{3+}$ , 处于氧八面体的  $O_h$  场静电环境中,如若  $\text{Cr}^{3+}$  同时也置换  $\text{Ge}^{4+}$ , 则部分  $\text{Cr}^{3+}$  将处于氧四面体的  $T_d$  场静电环境,情况就变得复杂。

在 BGO 熔体里掺杂 0.02 wt%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 以 Bridgman 方法生长单晶,可看到铁的凝聚,不容易进入晶体,说明铁在 BGO 晶体里分配系数小,因此大部分铁杂质聚集在晶体尾部(即晶体后期生长部分)。铁杂质使晶体呈淡褐色,在它的吸收谱里,只观察到 480 nm 开始有吸收,在 300 nm 已完全吸收。与纯 BGO 相比,吸收边存在红移(图 10)。铁在  $\text{LiNbO}_3$  晶体中是以  $\text{Fe}^{3+}$  或  $\text{Fe}^{2+}$  形式存在,在 400 nm 处禁带吸收由  $\text{Fe}^{3+}$  的  $O_{p\pi} \rightarrow \text{Fede}$  引起的,而 465 nm 处吸收峰是  $\text{Fe}^{2+}$  的  $\text{Fed } \epsilon \rightarrow \text{Nbd } \epsilon$  跃迁引起<sup>[22]</sup>。这是不同离子中的电子跃迁。BGO 中 480 nm 开始短波吸收可能亦属于  $\text{O}^{2-}$  或  $\text{Bi}^{3+}$  与铁离子之间的电子跃迁,有关这方面的机理,尚待进一步研究。

#### 四、 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{TR}, \text{Cr}, \text{Fe}$ 的发光光谱

发光光谱是用日本的 HITACHI 65-60 型荧光光谱仪进行的, Xe 灯激发(150 W)。纯的 BGO 晶体发光光谱是以 250 和 300 nm 激发,两种激发所得到的发光曲线形状是相同的,在可见区有强的宽带发射,400~640 nm 范围,其峰值位置都在 498 和 550 nm 附近。但 250 nm 激发的发光曲线向短波稍有偏移,并具有较高的荧光强度。由图 11 可以看到,未经光电倍增管修正的 BGO 发光曲线向短波移动,其峰值为 470 nm 附近,和 M. J. Weber<sup>[18]</sup>实验结果一致。纯的 BGO 发射被认为是  ${}^3p_1 \rightarrow {}^1s_0$  跃迁,比较图 6 中的  ${}^1s_0 \rightarrow {}^3p_1$  吸收谱,可知其 Stokes 迁移是很大的,  $\sim 14000 \text{ cm}^{-1}$ 。实验结果表明,在  $\text{Bi}^{3+}$  系统里通过能量迁移,可达到使铋的荧光衰减,并接着发生了猝灭。但是,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。这就造成 BGO 晶体在可见区有强烈的宽带发射。在测得它的发光谱之后,测量它的激发谱。接收 480 nm 波长的激发光谱是由二个部分组成:一个是 230~258 nm,峰值位置在 250 nm;另一个是 262~305 nm,峰值位置在 272 和 285 nm。这和 Weber 测定的吸收和反射光谱结果基本一致。Weber 测得在  $\geq 300 \text{ nm}$  吸收是非常强,并指出精确测量吸收峰是不可能的。这里采用激发光谱方法能精确表明这区域是由二个峰组成,即峰值位置在 272 和 285 nm,发射峰的范围在 262~305 nm,这也就是 Weber 所指的  ${}^3p_1-{}^1s_0$  之间跃迁。表 2 是它们的吸收、透射、反射和激发光谱实验结果的比较。

掺杂 BGO 晶体荧光光谱测试是用中国科学院上海光机所自制的荧光光度计进行的,使用 Xe 灯激发,  $\text{CuSO}_4$  滤波,按不同波长范围分别采用光电倍增管和 PbS 接收。测定了 1000~1500 nm 范围内 BGO: $\text{Nd}^{3+}$  晶体室温荧光光谱。对应于  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  出现 1053、

表 2 纯 BGO 晶体室温下吸收透射、反射和激发光谱的比较

Table 2. comparison for absorption, transmission, reflection and excitation spectra of pure BGO crystal at room temperature

Experimental method and condition	Range of the peak values (nm)	Positions of the peak values (nm)	Transition of the $\text{Bi}^{3+}$ levels	Note
Absorption spectrum, Cary 14 spectrophotometer		$\approx 300$	$^1s_0 \rightarrow ^3p_1$	Weber
Transmission spectrum BGO spectrophotometer		300	$^1s_0 \rightarrow ^3p_1$	This work
Reflection spectrum		250	$^1s_0 \rightarrow ^1p_1$	Weber
Excitation spectrum, emission wavelength 498 nm	262~305	272, 285	$^3p_1 \rightarrow ^1s_0$	This work
	230~258	250	$^1p_1 \rightarrow ^1s_0$	
Excitation spectrum		250	$^1p_1 \rightarrow ^1s_0$	Weber
		300	$^3p_1 \rightarrow ^1s_0$	

1067、1095 nm 谱带,最高峰值位置在 1067 nm 处。对应于  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  出现 1321、1343、1398 nm,最高为 1343 nm。从峰的强度和形状来看,  $\text{BGO}:\text{Nd}^{3+}$  荧光性能介于钕玻璃和 YAG 之间,是有希望的激光晶体材料。掺  $\text{Er}^{3+}$  的 BGO 晶体的  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  跃迁荧光光谱线由 1474、1491、1532、1543、1558、1568、~1628 nm 组成,最高峰值位置在 1543 nm 处。

由铬和铁激活的 BGO 晶体,当采用 300 nm 激发时,具有相同的  $\text{Bi}^{3+}$  离子发光。与纯 BGO 相比,其峰值位置稍有偏移,并且第二个峰(550 nm)的强度稍有增加。由  $\text{Cr}^{3+}$  激活的  $\text{LiNbO}_3$  晶体使用 325 nm 激发,观察到~780 nm 附近有宽的发光带<sup>[10]</sup>。我们用 300 nm 激发  $\text{BGO}:\text{Cr}^{3+}$ ,仅观察到  $\text{Bi}^{3+}$  离子发光;用 530 nm 激发,具有 780 和 825 nm 小峰;用 680 nm 激发,具有 825 nm 小峰(图 14 中的  $\text{Cr}^{3+}$  发光峰是放大的)。由于  $\text{Cr}^{3+}$  发光峰一般是宽带发光,因此,  $\text{Cr}^{3+}$  离子在 BGO 晶体中是否发光尚难确定。 $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$  是全息存储介质,使用 488 nm 激发,在 732 和 825 nm 处有尖锐发光峰;用 325 nm 激发,仅有 825 nm 发光峰<sup>[13]</sup>。我们用 300 nm 激发  $\text{BGO}:\text{Fe}$ ,仅观察到  $\text{Bi}^{3+}$  离子发光;用 325 nm 激发,观察到 825 nm 发光峰;用 488 nm 激发,在 730 和 825 nm 处有小发光峰。这情况和

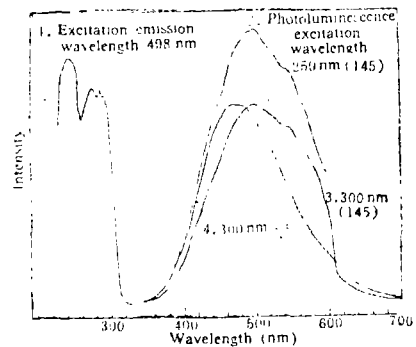


图 11 纯 BGO 晶体室温下激发光谱和发光光谱

Fig. 11. RT excitation and photoluminescence spectra of the pure BGO crystal

LiNbO<sub>3</sub>:Fe 有些相似。图 14、15 分别表示掺铬和掺铁的 BGO 晶体发光光谱。

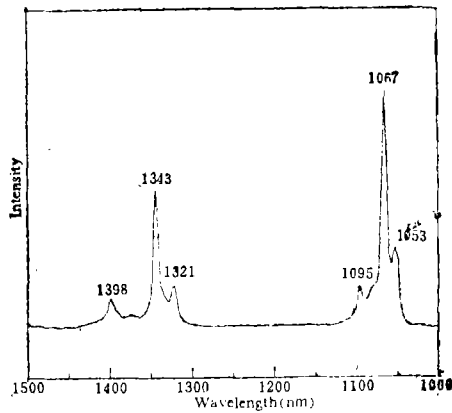


图 12 BGO:Nd<sup>3+</sup> 晶体在室温下  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  和  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$  跃迁的荧光光谱

Fig. 12 Fluorescence spectrum of BGO:N<sup>3+</sup> crystal associated with transitions from  ${}^4F_{3/2}$  level to  ${}^4I_{13/2}$  and  ${}^4I_{11/2}$  levels

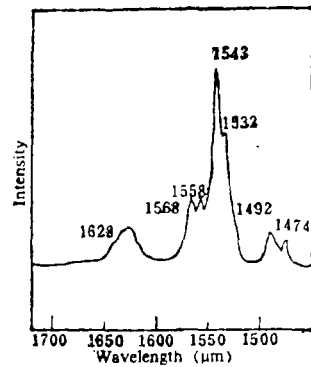


图 13 BGO:Er<sup>3+</sup> 晶体在室温下  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  跃迁的荧光光谱

Fig. 13. Fluorescence spectrum of BGO:Er<sup>3+</sup> crystal associated with transitions from  ${}^4I_{13/2}$  level to  ${}^4I_{15/2}$  level

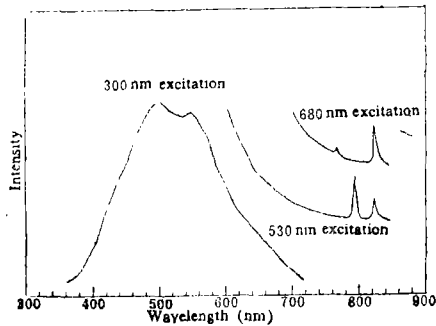


图 14 BGO: 0.02 wt% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体室温下发光光谱

Fig. 14. RT photoluminescence spectra of BGO:0.02 wt% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystal

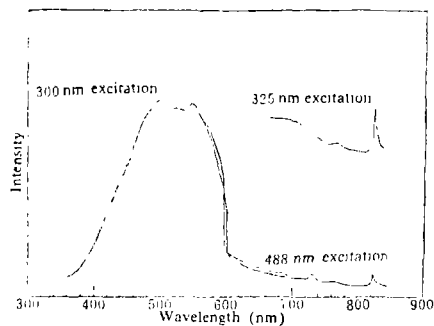


图 15 BGO:0.02 wt% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体室温下发光光谱

Fig. 15. RT photo luminescence spectra of BGO:0.02 wt% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystal

### 参 考 文 献

- [1] He Chongfan, Fan Shiji: Prog. Crystal Growth and Charact., 11, 1985: 253
- [2] 沈定中、魏宗英、殷之文: 无机材料学报, 1(4) 1986
- [3] Yin, Z. W.: "Effect of Different Impurities on the Radiation Damage and Its Recovery of BGO Crystals", Presentation on the CERN L3 Group General Meeting, MIT, U. S. A., April, 1985
- [4] Yin, Z. W.: "Optical Quality of BGO Crystals with Different Source of Materials", A Report to CERN, L3 Group, January, 1986
- [5] 阎永志等: 压电与声光, (1) 1986:
- [6] Johnson, L. F. and Ballman, A. A.: J. Appl. Phys., 40, 1969: 297
- [7] Kaminskii, A. A. et al: Phys Stat Sol. (a), 33, 1976: 737



- [ 8 ] Kaminskii, A. A. et al.: Phys stat. Sol. (a), 56, 1977 725  
[ 9 ] Kaminskii, A. A. et al.: Phys stat Sol. (a), 85, 1984 553  
[10] Dickinson, Stanleyk et al.: Mat Res Bull., 7, 1972 181  
[11] Takagi, K.: J. Crystal Growth, 52, 1981: 584—587  
[12] Wardzynski, W.: Opt. Comm., 30 (2) 1979  
[13] Wardzynski, W.: J. Phys. Chem. Solids, 43 (8) 1982 767  
[14] 刘建成, 何崇藩: 人工晶体, 16, 1987: 232  
[15] 刘建成, 张继周等: 无机材料学报, 4(4)1989  
[16] MENZER, G.: Z. Krist., 78, 1931: 136  
[17] SEGAL, D. J. et al: Z. Krist., 123, 73(1966)  
[18] Weber, M. J. et al.: J. Appl. Phys., 1973: 5495  
[19] 刘建成, 张继周等: 无材料学报, 5(2) 1990  
[20] Li Yunkui and Tang Honggao: "Spectral Properties of  $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$  Crystal", «1986 Inter. Symp. Laser and Optical Crystals, Advance Program», October 9—12, 1986, Shanghai  
[21] Tanabe, Y. and Sugano, S.: J. Phys. Soc. Japan, 9, 1954: 753  
[22] Clark, M. G.: et al.: J. Chem. Phys., 59, 1973: 6209

## Absorption and Luminescence Spectra of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{TR}$ ( $\text{TR} = \text{Nb}, \text{Er}$ ), Cr, Fe Single Crystals

Liu Jiancheng    Hu Guanqin    Feng Xigi    Zhao Yuanlong

Wang Xiaoxian    Xue Zhilin    Yin Zhiwen

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences)

### Abstract

Single crystals of bismuth germanate,  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Nd}$  (abbr. BGO:Nd, violetish crystal), BGO:Er (reddish), BGO:Cr (green), BGOFe: (brown), were grown by the Bridgman technique, using stoichiometric amounts of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (5N) and  $\text{GeO}_2$  (6N), with 0.01 wt%  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , 0.01 wt%  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , 0.02 wt%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 0.02 wt%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dopants respectively. The projection of the structure of eulytite and the cell parameter of BGO are given. The absorption spectra measured from BGO crystals doped with different rare earth ions show that they consist of several bands which are the characteristic of the rare earth ions in the crystals. The magnitudes of the parameters of Coulomb interaction and internal crystal field for BGO:Cr under  $O_h$  crystal-field were calculated by the secular equations of  $3d^3$  electrons. The absorption spectrum of  $\text{Cr}^{3+}$  ions in BGO consists of three bands transitioned from the ground state  ${}^4A_2$  to  ${}^2E$ ,  ${}^4T_2$  and  ${}^4T_1$  states. Luminescence in bismuth germanate has been observed. Excited by the radiation of light of 300 nm,  $\text{Bi}^{5+}$  shows a intense broad band emission peaked at about 498 and 550 nm. The emission is assigned to  ${}^3p_1 \rightarrow {}^1s_0$  transition of  $\text{Bi}^{3+}$ . The quenching centers of  $\text{Bi}^{3+}$  system are impeded by the large Stokes shift, and the nonradiative decay in multiphonon processes is limited for the large  ${}^3p-{}^1s$  energy difference. Having three peaks at 250, 272 and 285 nm, the excitation spectra of pure BGO at room temperature were also measured through detecting its emission wavelength excited by 498 nm light. The measured results coincide with the absorption and reflection spectra measured by M. J. Weber. The fluorescence spectra (corresponding to the  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  transition for  $\text{Nd}^{3+}$ ;  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  for  $\text{Er}^{3+}$ ) were measured with a spectrophotometer excited by  $\text{CuSO}_4$  filtered radiation from Xenon lamp and detected by photomultiplier and PbS response depending on the spectral region. The intensity of fluorescent emission and the width of emission bands are intermediate to that of YAG and glasses, which shows that rare earth-doped bismuth germanate crystal would be a promising material for medium-gain lasers.

Keywords:  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ; Crystal structure; Absorption spectra; Luminescence spectra; Transitional metals; Dopant