

文章编号: 1000-7032(2015)03-0283-05

## 掺杂的 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 晶体的近红外发光性能

俞平胜<sup>1\*</sup>, 苏良碧<sup>2</sup>, 徐 军<sup>2</sup>

(1. 盐城工学院 材料工程学院, 江苏 盐城 224051;

2. 中国科学院上海硅酸盐研究所 透明与光功能无机材料重点实验室, 上海 201800)

**摘要:** 生长了 Mg、Ca 离子掺杂(提拉法)和 Cl 离子掺杂(坩埚下降法)的  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  (BGO) 晶体, 测试了晶体样品的吸收谱、光致发光谱和发光衰减时间等。这些掺杂的 BGO 晶体的可见光发光比纯 BGO 有所减弱, 但在 808 nm 和 980 nm 激光二极管(LD)激发下出现了纯 BGO 几乎没有的近红外发光, 归因于改变了能级的 Bi 离子或可能出现的低价态 Bi 离子。掺杂对近红外发光的影响跟掺杂离子价态有关, 同价态的掺杂离子对近红外发光的影响相差不大。

**关键词:**  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ; 光致发光; 近红外

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20153603.0283

## Near-infrared Luminescence in Doped $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ Crystals

YU Ping-sheng<sup>1\*</sup>, SU Liang-bi<sup>2</sup>, XU Jun<sup>2</sup>

(1. School of Materials Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224051, China;

2. Key Laboratory of Transparent and Opto-Functional Inorganic Materials, Shanghai Institute of Ceramics,

Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

\* Corresponding Author, E-mail: yupingsheng3110@163.com

**Abstract:** Mg and Ca doped  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  (BGO) crystals were grown by using Czochralski (Cz) technique, and Cl doped BGO crystal was prepared by Vertical Bridgman (VB) method. The absorption, photoluminescence (PL) and PL lifetime spectra were systematically investigated. The results reveal that the emission intensity of these doped BGO is weaker than that of pure BGO in visible region. Near infrared (NIR) emission is observed in doped BGO under 808 nm and/or 980 nm laser diodes (LDs) excitation, and the NIR emission should be ascribed to a changed Bi-related active center or lower valence Bi ions. The valence state of doped ions could be key to achieving the NIR emission in BGO crystals, and the doped ions with same valence could play the similar roles in our experiments.

**Key words:**  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ; photoluminescence; near infrared

### 1 引 言

$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  (BGO) 是一种性能优良的闪烁晶

体, 在高能粒子或高能射线激发下能发出峰值位于 480 nm 处的绿色荧光<sup>[1-2]</sup>。1965 年, Nitsche<sup>[3]</sup> 制出了第一根 BGO 单晶, 并研究了其光电性能。

收稿日期: 2014-11-27; 修订日期: 2015-01-06

基金项目: 国家自然科学基金(61078053); 江苏省自然科学基金(BK20141263)资助项目

1973年, Weber等<sup>[4]</sup>在探索新的闪烁材料时第一次发现了BGO晶体的闪烁性能,并测量了BGO的激发谱和发射谱,预言BGO将成为一种新型的闪烁晶体。后来有学者在研究BGO对 $\alpha$ 射线和 $\gamma$ 射线响应时,发现BGO的闪烁能力与 $\gamma$ 射线能量 $E$ 成线性关系,这奠定了BGO晶体作为闪烁体应用的基础<sup>[5]</sup>。BGO晶体现已成功地用于空间 $\gamma$ 射线探测器、电子能谱仪、电磁量能器、核燃料扫描仪、地质勘探等方面。 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 晶体属于立方晶系六四面体体心结构,晶胞内包含4个 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 分子,Bi离子处于6个 $\text{GeO}_4$ 四面体所形成的空隙中,分享6个 $\text{GeO}_4$ 四面体顶角的O原子形成变形的八面体结构<sup>[6-7]</sup>。BGO晶体的可见发光归因于 $\text{Bi}^{3+}$ <sup>[4]</sup>,其辐射跃迁可表示为: ${}^3\text{P}_{0,1,2} + {}^1\text{P}_1 \rightarrow {}^1\text{S}_0$ 。Bi离子还经常作为发光离子掺入到其他基体材料中<sup>[8-11]</sup>。有研究者把一些三价阳离子(如 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{B}^{3+}$ 等)掺入到 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{GeO}_2$ 和 $\text{GeO}_2$ 玻璃中,并发现了近红外发光<sup>[12-13]</sup>,但认为该近红外发光依然属于Bi离子。近年来,近红外发光及器件正成为研究的热点<sup>[14-15]</sup>。

若掺入不同价态的阳离子和阴离子到BGO晶体中,在BGO中替代某种离子而形成缺陷,将可能出现新的发光。本文用提拉法生长了 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 掺杂的BGO晶体,用坩埚下降法生长了 $\text{Cl}^-$ 掺杂的BGO晶体,对它们的吸收、可见及近红外发光进行了测试。

## 2 实 验

将纯度为99.999%的 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 和 $\text{BiCl}_3$ 粉料按表1所示的量比混合,配制成生长 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Cl}^-$ 掺杂的BGO晶体的混合料。

表1 掺杂的 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 的原料组分

Table 1 Components of  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Cl}^-$  doped BGO crystal samples (raw materials)

Sample	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	$\text{GeO}_2$	$\text{MgO}$	$\text{CaO}$	$\text{BiCl}_3$
BGO	0.667	1	0	0	0
Mg: BGO	0.667	0.99	0.01	0	0
Ca: BGO	0.667	0.99	0	0.01	0
BGO(Cl)	0.667	1	0	0	0.02

主体反应方程式为: $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 3\text{GeO}_2 \rightarrow \text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 。采用提拉法(Mg: BGO, Ca: BGO)和坩

埚下降法(BGO(Cl))生长的这几种晶体质量好。我们把这些晶体制成大小厚度和表面抛光程度一致的样品。 $\text{Mg}^{2+}$ 和 $\text{Ca}^{2+}$ 在掺杂的BGO晶体中的含量由ICP-AES(Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry)测得,而 $\text{Cl}^-$ 通过电化学法测得。对阳阴离子掺杂的BGO晶体样品进行了XRD分析(Rigaku D/max 2550V X-ray diffractometer)。晶体的吸收光谱在Perkin Elmer Lambda 900 UV/VIS光谱仪上测定。用Fluorolog-3(Jobin Yvon, France)荧光光谱仪测量样品的光致发光谱。

## 3 结果与讨论

$\text{Mg}^{2+}$ 和 $\text{Ca}^{2+}$ 在原料中的摩尔分数都是1.0%(相对于 $\text{GeO}_2$ ),它们在掺杂的BGO晶体中的摩尔分数分别为0.31%和0.26%(由ICP-AES测得)。 $\text{Cl}^-$ 在原料中的摩尔分数为6.0%(相对于 $\text{GeO}_2$ ),用电化学法测得晶体中 $\text{Cl}^-$ 的摩尔分数为1.42%。

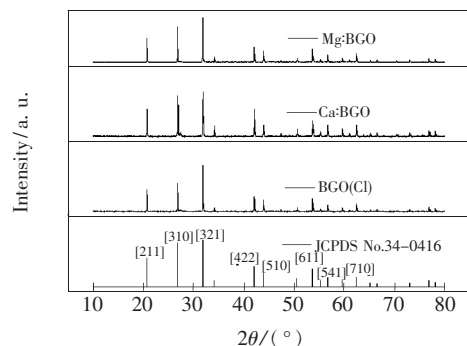


图1 掺杂的BGO晶体样品的XRD图谱

Fig. 1 XRD patterns of doped BGO crystal samples

图1为掺杂的BGO晶体样品的XRD图谱,从图中可看出,掺入 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 或 $\text{Cl}^-$ 的BGO有着和纯BGO基本一致的XRD图谱(JCPDS No. 34-0416,立方晶系,空间群 $43m$ ),表明掺杂 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 或 $\text{Cl}^-$ 后,BGO的结构没有发生根本的变化。这些掺杂的BGO晶体XRD图谱的极大峰值均在 $31.8^\circ$ 左右。

图2为掺阳阴离子的BGO晶体的照片,Mg: BGO晶体(提拉法)呈现淡黄色,Ca: BGO晶体(提拉法)基本为无色,BGO(Cl)(坩埚下降法)为淡褐色。

Mg: BGO晶体呈现出淡黄色,说明掺入Mg后,可能形成了F色心(俘获了电子的阴离子空

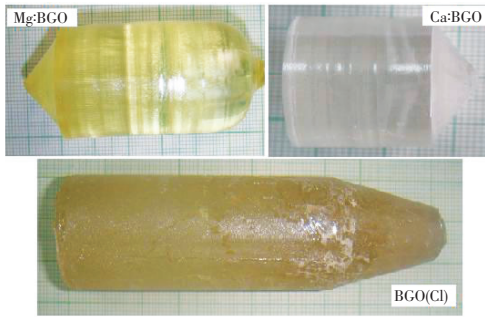
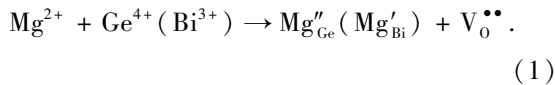


图 2 掺杂的 BGO 晶体照片

Fig. 2 Photo of the doped BGO crystals

位)。这是由于 Mg<sup>2+</sup> 取代 Ge<sup>4+</sup> 或 Bi<sup>3+</sup>, 造成了负电荷过剩, 而由阴离子空位来达到电荷平衡。该过程可表示为:



而 BGO(Cl) 晶体呈现出淡褐色, 则有可能 Cl 取代了 O 离子, 产生了多余的正电荷, 形成了 V 色心(俘获了空穴的阳离子空位)。

图 3 为掺杂的 BGO 晶体样品的吸收光谱, 样品厚度均为 2.5 mm, 测试波长范围为 300 ~ 1 500 nm。所有样品都出现了位于 300 nm 附近的相似吸收边, 这应归因于 Bi<sup>3+</sup> 离子的 <sup>1</sup>S<sub>0</sub> → <sup>3</sup>P<sub>1</sub> 跃迁。BGO(Cl) 样品在 568 nm 处另有一吸收峰, 表明 Cl 离子掺杂引起了晶体在可见光波段的吸收 (BGO(Cl) 样品呈浅褐色, 吸收其互补色)。

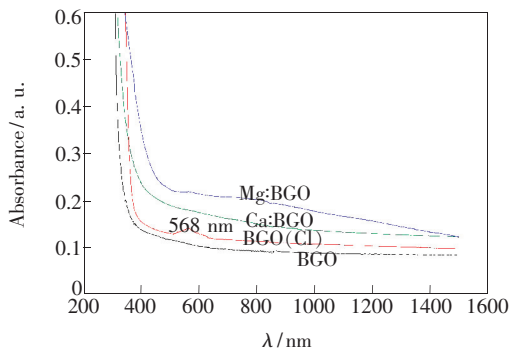


图 3 掺杂的 BGO 晶体样品的吸收谱

Fig. 3 Absorption spectra of doped BGO crystals

掺杂的 BGO 晶体样品的可见发射光谱如图 4 所示(283 nm 氙灯激发), 发光峰位于 475 ~ 490 nm 处。掺入 Mg、Ca 和 Cl 离子后, 这些晶体样品的可见发光强度均有所下降, 这应该归因于这些掺杂晶体不是完全无色透明的晶体。

掺杂的 BGO 晶体样品在 808 nm LD 激发下的近红外发射光谱如图 5 所示。Mg: BGO 和 Ca: BGO

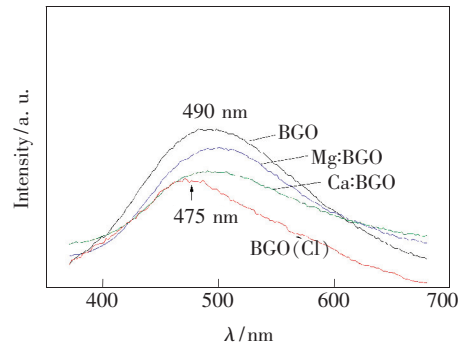


图 4 可见发射光谱(283 nm 氙灯激发)

Fig. 4 Visible emission spectra under 283 nm xenon lamp excitation

样品在约 1 330 nm 处出现了较强的发射峰, 而 BGO(Cl) 在 1 185 nm 处有明显的较强宽发射峰。对于纯 BGO 在近红外的微弱发光峰, 应归因于能级发生了改变的 Bi<sup>3+</sup> 离子(出现了本征缺陷)。

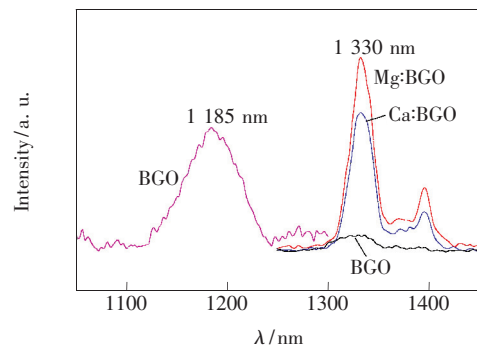


图 5 掺杂的 BGO 晶体在 808 nm LD 激发下的近红外发射光谱

Fig. 5 NIR emission spectra under 808 nm LDs excitation

图 6 为 Mg: BGO 晶体样品在 1 330 nm 处的发光衰减曲线, 衰减时间为 83.5 μs (一阶指数拟合), 该衰减时间比 2Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-3GeO<sub>2</sub> 玻璃近红外发光的衰减时间(200 μs 级)短<sup>[16]</sup>。

图 7 为掺杂的 BGO 晶体样品在 980 nm LD 激发下的近红外发射光谱。Mg: BGO 和 Ca: BGO 在约 1 250 nm 处有明显的发射峰, 且 Mg: BGO 比 Ca: BGO 的发射峰强。而 BGO(Cl) 在 1 345 nm 处出现了较强的发射峰。

对于 Mg: BGO 和 Ca: BGO 晶体, 考虑到 Mg<sup>2+</sup> 的半径是 4.9 × 10<sup>-11</sup> m, Ca<sup>2+</sup> 的半径是 9.9 × 10<sup>-11</sup> m, Ge<sup>4+</sup> 的半径是 4.0 × 10<sup>-11</sup> m, Bi<sup>3+</sup> 的半径是 9.6 × 10<sup>-11</sup> m, 我们推测 Mg<sup>2+</sup> 可能取代 Ge<sup>4+</sup> 或 Bi<sup>3+</sup>, 以致改变了某些 Bi<sup>3+</sup> 的能级(或使 Bi 离子的价态出现变化)。而 Ca<sup>2+</sup> 可能只取代 Bi<sup>3+</sup> (如

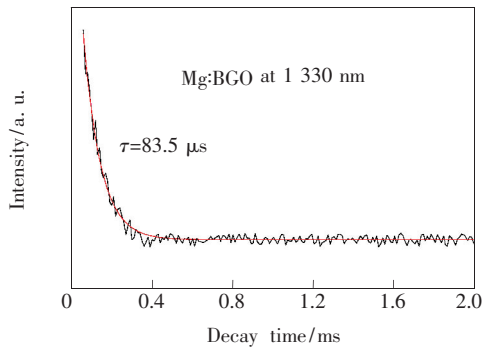


图 6 Mg:BGO 在 1 330 nm 处发射峰的衰减曲线 ( $\lambda_{ex} = 808$  nm)

Fig. 6 Emission decay curve of Mg:BGO crystal (monitored at 1 330 nm under 808 nm excitation)

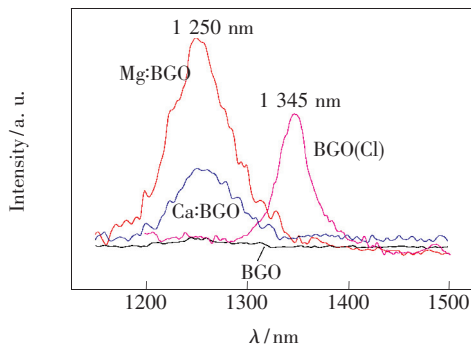
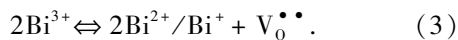
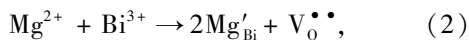


图 7 掺杂的 BGO 晶体在 980 nm LD 激发下的近红外发射光谱

Fig. 7 NIR emission spectra under 980 nm LDs excitation

果  $\text{Ca}^{2+}$  取代  $\text{Ge}^{4+}$ , 将造成 Ca:BGO 晶体的晶格变形过大), 也将改变部分  $\text{Bi}^{3+}$  的能级(或使 Bi 离子的价态出现变化), 这将可能产生新的发光。可能出现的价态变化可表示如下:



有学者通过能量计算表明: 在 BGO 系统中, 最容易出现的本征缺陷是 Bi/Ge 换位(或记为  $\text{Bi}_{\text{Ge}}$ )<sup>[17]</sup>。当  $\text{Cl}^-$  掺入到 BGO 中时, 我们推测将产生多余的正电荷(由  $\text{Cl}^-$  占据  $\text{O}^{2-}$  的位置而产

生), 这些正电荷可能会与由  $\text{Bi}_{\text{Ge}}$  产生的负电荷形成缔合中心, 势必会影响到 Bi 离子的能级(或使 Bi 离子的价态出现变化), 这将可能导致新的发光。

虽然通过掺入阳阴离子才出现了近红外发光, 但这几种掺杂的 BGO 晶体样品的近红外发光还应归功于 Bi 离子(Mg、Ca、Cl 在其中不会发光)。由于掺杂改变了 Bi 离子的能级, 或使 Bi 离子的价态出现变化, 使原本在近红外不发光的 BGO 晶体出现了发光。在本实验中, 掺杂对发光的影响跟掺杂离子价态有关, 同价态的离子对发光的影响相差不是很大。通过掺入阳阴离子, 使 BGO 出现了近红外发光, 有助于对 Bi 等主族离子自激活发光的研究。但要精确解释这些近红外发光还要做进一步的工作。Mg:BGO、Ca:BGO 和 BGO(Cl) 晶体的近红外发光可应用在硅基光纤信号放大器的低损耗 O 波段(1 260 ~ 1 360 nm), 但还有待于进一步探索。

## 4 结 论

通过提拉法制备了 Mg、Ca 离子掺杂的 BGO 晶体, 而 Cl 离子掺杂的 BGO 晶体由坩埚下降法制得。这些晶体样品的可见发光均比纯 BGO 稍弱, 这是由于掺杂晶体不是完全无色透明造成的。这些掺杂晶体在 808 nm 和 980 nm LDs 激发下出现了纯 BGO 几乎没有的近红外发光。由于掺杂离子可能与 BGO 中的离子发生不同价态间离子取代, 以致改变某些  $\text{Bi}^{3+}$  的能级(或使 Bi 离子的价态出现变化), 因此这些近红外发光都应归因于改变了能级的 Bi 离子或可能出现的低价态 Bi 离子。掺杂对发光的影响跟掺杂离子价态有关, 同价态的离子对近红外发光的影响相差不大(Mg:BGO 和 Ca:BGO), 而掺 Cl 离子的 BGO 晶体的近红外发光峰位不同于掺 Mg、Ca 离子的晶体。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] Ji Z M, Ni H H, Yuan L Y, *et al.* Investigation of optical transmittance and light response uniformity of 600-mm-long BGO crystals [J]. *Nucl. Instrum. Meth. A*, 2014, 753:143-148.
- [ 2 ] Sasano M, Nishioka H, Okuyama S, *et al.* Geometry dependence of the light collection efficiency of BGO crystal scintillators read out by avalanche photo diodes [J]. *Nucl. Instrum. Meth. A*, 2013, 715:105-111.
- [ 3 ] Nitsche R. Crystal growth and electro-optic effect of bismuth germanate,  $\text{Bi}_4(\text{GeO}_4)_3$  [J]. *J. Appl. Phys.*, 1965, 36 (8):2358-2360.

- [ 4 ] Weber M J, Monchamp R R. Luminescence of  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ : Spectral and decay properties [J]. *J. Appl. Phys.*, 1973, 44 (12):5495-5499.
- [ 5 ] Nestor O H, Huang C Y. Bismuth germinate: A high-Z gamma-ray and charged particle detector [J]. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 1975, NS-2:68-72.
- [ 6 ] Marinova V, Petrova D, Lin S H, *et al.* Optical and holographic properties of Fe + Mn co-doped  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  crystals [J]. *Opt. Commun.*, 2008, 281(1):37-43.
- [ 7 ] Shim J B, Yoshikawa A, Bensalah A, *et al.* Luminescence, radiation damage, and color center creation in  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  fiber single crystals [J]. *J. Appl. Phys.*, 2003, 93(9):5131-5135.
- [ 8 ] Jin Y, Wang Q P. Crystal structure and photoluminescence properties of  $\text{MPO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  ( $M = \text{La}, \text{Gd}, \text{Y}$ ) phosphors [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2014, 35(1):61-65 (in Chinese).
- [ 9 ] Bao J X, Zhou S F, Feng G F, *et al.* Influence of melting temperature on the luminescence properties of bismuth-doped barium aluminosilicate glasses [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2007, 28(5):699-704 (in Chinese).
- [ 10 ] Zhou P, Su L B, Li H J, *et al.* Preparation and near infrared luminescence properties of Bi doped  $\text{BaF}_2$  crystal [J]. *Acta Phys. Sinica* (物理学报), 2010, 59(4):2827-2830 (in Chinese).
- [ 11 ] Peng M, Wondraczek L.  $\text{Bi}^{2+}$ -doped strontium borates for white light emitting diodes [J]. *Opt. Lett.*, 2009, 34(19):2885-2887.
- [ 12 ] Guo X, Li H J, Su L B, *et al.* Study on multiple near-infrared luminescent centers and effects of aluminum ions in  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{GeO}_2$  glass system [J]. *Opt. Mater.*, 2012, 34(4):675-678.
- [ 13 ] Peng M Y, Wang C, Chen D P, *et al.* Investigations on bismuth and aluminum co-doped germanium oxide glasses for ultra-broadband optical amplification [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2005, 351(30-32):2388-2393.
- [ 14 ] Tang Y G, He M, Cui J C, *et al.* Senamont based measuring method for birefringence of infrared crystal [J]. *Opt. Precision Eng.* (光学精密工程), 2012, 20(10):2176-2183 (in Chinese).
- [ 15 ] Wang S T, Zhang W, Wang Q. Measurement for detectivity of infrared detectors in low temperature background [J]. *Opt. Precision Eng.* (光学精密工程), 2012, 20(3):484-491 (in Chinese).
- [ 16 ] Guo X, Li H J, Su L B, *et al.* Near-infrared broadband luminescence in  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{GeO}_2$  binary glass system [J]. *Laser Phys.*, 2011, 21:901-905.
- [ 17 ] Jackson R A, Valerio M E G. Computer modelling of radiation generated defects in BGO scintillators [J]. *Nucl. Instrum. Meth. B*, 2004, 218:145-147.



俞平胜 (1975 - ), 男, 江西抚州人, 副教授, 2011 年于上海大学获得博士学位, 主要从事光学晶体材料的研究。

E-mail: yupingsheng3110@163.com