

# Er<sup>3+</sup> 在 KPb<sub>2</sub>Br<sub>5</sub> 晶体中的选择替位对上转换发光光谱的影响\*

凌志<sup>1)2)</sup> 李岚<sup>2)†</sup> 张晓松<sup>2)</sup> 周永亮<sup>2)</sup> 魏凤巍<sup>2)</sup> 冯志军<sup>2)</sup> 孙健<sup>1)2)</sup> 李德军<sup>3)</sup>

1) (天津理工大学理学院, 天津 300384)

2) (天津理工大学材料物理研究所, 显示材料与光电器件教育部重点实验室, 天津 300384)

3) (天津师范大学物理与电子信息学院, 天津 300387)

(2013年3月7日收到; 2013年7月16日收到修改稿)

通过高温固相法制备了不同 Er<sup>3+</sup> 掺杂浓度的 KPb<sub>2</sub>Br<sub>5</sub> 多晶粉末样品. 由 980 nm 半导体激光器激发下得到的上转换发射光谱显示, 当掺杂浓度为 2.5 mol% 时, 样品主要表现为 530 nm 和 550 nm 上转换发射, 分别对应激发态 <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> 和 <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> 向基态 <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 的跃迁; 掺杂浓度增加到 5 mol% 时样品以 490 nm 上转换发射为主, 对应由激发态 <sup>4</sup>F<sub>7/2</sub> 向 <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 的跃迁; 当掺杂浓度达到 7.5 mol% 时, 样品的上转换发射强度相比低浓度时大幅度下降, 主要以激发态 <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> 向基态 <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 跃迁的 690 nm 处发光为主. 利用第一性原理结合 Judd-Ofelt 理论讨论认为, Er<sup>3+</sup> 离子优先替代 Pb (1) 的位置, 随着浓度的提高, 部分 Er<sup>3+</sup> 离子会替代 Pb (2) 格位上的离子, 不同晶格位置的 Er<sup>3+</sup> 离子所处的晶体场的对称性有所不同, 从而影响了发光中心不同能级的跃迁概率, 体现在上转换发光光谱的差异上. 蓝、绿区域的上转换发光在高浓度掺杂下显示了明显的浓度猝灭, 此时样品以红色上转换发光为主.

**关键词:** KPb<sub>2</sub>Br<sub>5</sub>:Er<sup>3+</sup>, Judd-Ofelt 理论, 第一性原理, 上转换发射

**PACS:** 61.72.-y, 95.30.ky, 63.20.dk, 33.50.-j

**DOI:** 10.7498/aps.62.216101

## 1 引言

近几年, 由于在 3D 显示<sup>[1]</sup>, 光纤激光器<sup>[2]</sup>, 生物荧光标签<sup>[3]</sup> 等方面的潜在应用, 以三价镧系元素为主的上转换发射研究引起了广泛关注. 在三价稀土离子中, Er<sup>3+</sup> 在近红外区域的两个典型跃迁 <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> (at ≈ 980 nm) 和 <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> (at ≈ 800 nm) 分别对应于常用的半导体激光器的发射波长, 使得 Er<sup>3+</sup> 可以被高功率半导体激光器有效的激发并且产生多光子吸收过程, 进而实现上转换发射. 基质材料的特性在很大程度上影响发光中心上转换发光性质, 低声子能量是实现优良上转换发光的基本条件. 在目前已经报道的 Er<sup>3+</sup> 掺杂氧化物<sup>[4]</sup>、氟化物玻璃<sup>[5]</sup> 以及透明陶瓷材料<sup>[6]</sup> 的

上转换发射研究中, KPb<sub>2</sub>Br<sub>5</sub> 由于较好的化学和物理稳定性、低热损耗和低声子能量 (仅为 138 cm<sup>-1</sup>)<sup>[7]</sup>, 被认为是理想的上转换基质材料. 2005 年, Merkulov 等<sup>[8]</sup> 报道了通过布里奇曼法制备的 KPb<sub>2</sub>Br<sub>5</sub> 单晶样品并给出了晶格结构. 同年, Rademaker 等<sup>[9]</sup> 获得了 Nd<sup>3+</sup> 掺杂 KPb<sub>2</sub>Br<sub>5</sub> 的近红外发光. 掺杂离子在基质中的不同占位对其性能有至关重要的影响. 2008 年, Yu 等<sup>[10]</sup> 报道了在 BiFeO<sub>3</sub> (BFO) 陶瓷中, La<sup>3+</sup> 和 V<sup>5+</sup> 共掺时, 由于相近的离子半径, La<sup>3+</sup> (1.15 Å) 替代 Bi<sup>3+</sup> (1.20 Å), 而高价的阳离子 V<sup>5+</sup> (0.59 Å) 替代 Fe<sup>3+</sup> (0.64 Å), 二者共同补偿电荷缺陷, 导致 BFO 陶瓷传导率升高, 漏电流密度大幅度减小. 2009 年, Jiang 等<sup>[11]</sup> 报道了当稀土离子 Eu<sup>3+</sup> 同时替代 SrTiO<sub>3</sub> 中 Sr<sup>2+</sup> 和 Ti<sup>4+</sup> 离子, 产生的电荷补偿效应和晶格畸变效应共

\* 天津市自然科学基金 (批准号: 09JCYBJC01400) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: lilan@tjut.edu.cn

同引起了  $\text{Eu}^{3+}$  离子周围晶体场对称性变化, 使得  $\text{Eu}^{3+}$  的电偶极跃迁强度增大, 进而 590 nm 处的发光强度增强,  $\text{SrTiO}_3$  体系介电常数提高.

在理论方面, 密度泛函理论可以通过晶体结构的变化来预测相应的能带结构、电子态密度乃至晶体光、电和力学性质. 2007 年, 赵宗彦等<sup>[12]</sup> 采用密度泛函理论平面波超软赝势方法研究了过渡金属掺杂  $\text{TiO}_2$  的几何、电子结构以及光学特性. 他们指出不同的掺杂离子使得  $\text{TiO}_2$  的吸收带边和吸收系数明显的改变. 对于稀土掺杂材料的发光性能方面, 2011 年, Wang 等<sup>[13]</sup> 研究发现金属离子 (如  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ag}^+$  等离子) 共掺杂后使  $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$  的红光发射增强. 密度泛函理论分析显示, 金属离子的进入影响了 Pr-O 和 Ti-O 八面体周围氧空位, 使得体系中自由电子数目增多并引致  $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$  的红光发射变强. 同年, Guo 等<sup>[14]</sup> 基于第一性原理对  $\text{REZnOSb}$  体系的能带结构、电荷密度分布、Mulliken 布居等性质进行了计算. 他们指出  $\text{ZnSb}$  中存在的 LaO 具有电子受体和运输通道的作用, 由于  $\text{ZnSb}$  与 LaO 之间的相互作用增强了稀土离子 4f 壳层的电子跃迁提高了发光效率.

晶体场被认为是影响稀土离子的电子跃迁的重要因素, Judd-Ofelt 理论的强度常数则可以定性描述这一影响的程度<sup>[15,16]</sup>. 2010 年, Huang 等<sup>[17]</sup> 通过 Judd-Ofelt 理论, 计算了  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺杂  $\text{NaYF}_4$  纳米晶玻璃陶瓷材料的上转换发光性质, 随着掺杂浓度的增加, Judd-Ofelt 强度常数中的  $\Omega_2$  趋于减小, 晶体场对称性增强, 对应绿光上转换变弱, 而红光上转换变强.

本文通过高温固相法制备不同浓度  $\text{Er}^{3+}$  掺杂  $\text{KPb}_2\text{Br}_5$  多晶粉末. 研究了 980 nm 半导体激光器激发下的上转换发光特性. 通过 Materials Studio 软件计算得到的形成能, 分析了  $\text{Er}^{3+}$  在晶体中的不同占位的可能性并与实验结果进行了对比, 进一步利用 Judd-Ofelt 理论分析  $\text{Er}^{3+}$  浓度所引起的晶体场对称性变化与上转换发光的内在机理和相互关系.

## 2 实验方案

采用高温固相法, 将分析纯  $\text{KBr}$ ,  $\text{PbBr}_2$  和光谱纯  $\text{ErCl}_3$  (分别为 2.5%, 5%, 7.5%) 按摩尔比例称量, 加入 2 g  $\text{NH}_4\text{Br}$  并充分混合, 移入 800 °C 马弗炉中加热 30 min, 之后在碳粉还原气氛中以 300 °C 条件

下退火 1 h, 待样品降到室温, 研磨成粉末即得所需样品. 上转换光谱由激发波长为 980 nm 的半导体激光器和美国 Photo Research 650 光谱扫描色度计共同测量. 采用日立 U-4100 型紫外吸收分光光度计测量样品的吸收光谱. 利用 Rigaku D/max-2500 XRD 粉末衍射仪在辐射波长为 1.542 Å, 40 kV 和 150 mA, 以 Si 粉作为参考标相, 采用内标法分析样品的晶体结构.  $\text{Er}^{3+}$  离子位于晶格中不同格位的形成能由 Materials Studio 软件中的 CASTEP 模块计算获得.

## 3 分析讨论

图 1(a), (b), (c) 给出了掺杂浓度分别为 2.5 mol%, 5 mol%, 7.5 mol% 时样品上转换发射光谱. 可以看出在低掺杂浓度时, 样品主要表现为绿光 530 nm 和 550 nm 处的发射 (图 1(a)), 分别对应  $\text{Er}^{3+}$  离子  $^2H_{11/2}$  和  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  的跃迁; 提高掺杂浓度后发现上转换光谱转变为以 490 nm 处的蓝光发射为主, 对应  $^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  的跃迁, 发射强度高于低掺杂浓度下的绿光发射, 如图 1(b) 所示; 继续增加  $\text{Er}^{3+}$  浓度, 位于 490 nm 的蓝光发射基本消失, 530 nm 和 550 nm 发射强度明显下降, 对应于  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  的 690 nm 跃迁为主要发射, 如图 1(c) 所示. 根据图 1(d) 的  $\text{Er}^{3+}$  离子能级结构图,  $\text{Er}^{3+}$  离子的三个不同波段的上转换发光过程可以解释为: 980 nm 半导体激光器的抽运下, 基态电子经过两步激发过程到达  $^4F_{7/2}$  能级, 经无辐射弛豫过程分别到达  $^2H_{11/2}$  和  $^4S_{3/2}$  能级, 回到基态并产生 530 nm 和 550 nm 处的发射, 若  $^4F_{7/2}$  能级上的直接回到基态, 则发射 490 nm 处的蓝光. 样品中  $\text{Er}^{3+}$  的上转换发光光谱随不同掺杂浓度的显著改变意味着不同能级跃迁概率的变化, 可能来源于  $\text{Er}^{3+}$  离子所处不同格位的晶体场环境差异<sup>[18]</sup>.

Judd-Ofelt 理论中的强度参数  $\Omega_2$  代表稀土发光中心周边配位场的对称性和共价性<sup>[19]</sup>,  $\Omega_2$  的值越大表明稀土周围的对称性越低. 图 2 给出了掺杂浓度为 2.5 mol%, 5 mol%, 7.5 mol% 时  $\text{KPb}_2\text{Br}_5:\text{Er}^{3+}$  样品的吸收光谱. 可以看出吸收图谱中有多个吸收峰出现, 分别对应于  $\text{Er}^{3+}$  的  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$ ,  $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ ,  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ ,  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ ,  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$  以及  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  的电子跃迁, 随着掺杂浓度的提高呈逐渐升高的变化趋势.

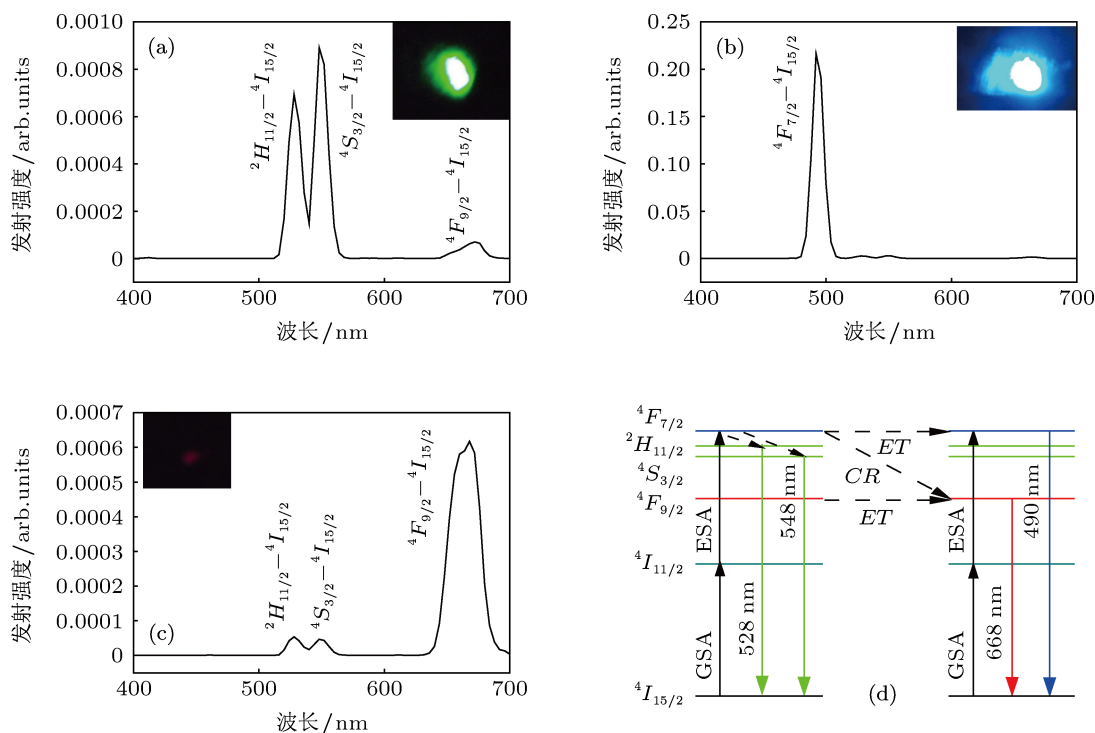


图1 室温下, 980 nm 激发下不同掺杂浓度样品的上转换发射光谱 (a), (b), (c) 分别对应 2.5 mol%, 5 mol%和 7.5 mol% 的 Er<sup>3+</sup> 掺杂浓度 (插图为对应的样品上转换发光照片); (d) 为简化的 Er<sup>3+</sup> 能级图及电子跃迁过程

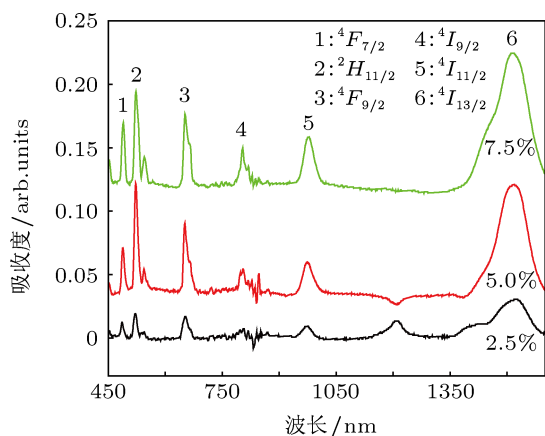


图2 掺杂浓度分别为 2.5 mol%, 5 mol%, 7.5 mol%时的吸收图谱

由吸收光谱得到的不同 Er<sup>3+</sup> 掺杂浓度下的 Judd-Ofelt 强度参数  $\Omega_2$  和对应于  $^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  能级的跃迁概率、荧光分支比如表 1 所示. 可以看出,  $\Omega_2$  值随 Er<sup>3+</sup> 掺杂量的增加先增大后减小. 掺杂浓度为 5 mol%和 7.5 mol%时, 得到的强度参数  $\Omega_2$  相近, 且高于掺杂浓度为 2.5 mol%的  $\Omega_2$ , 此

时发光中心周围晶体场对称性较弱, 电偶极跃迁增强. 由跃迁概率可以看出, 对应的 5 mol%浓度的  $^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  的蓝色发光的跃迁概率增大, 与实验获得的结果一致. 对于 7.5 mol%浓度下, 荧光发射下降明显, 可能由于浓度增加之后 Er<sup>3+</sup> 之间的浓度猝灭所致.

据报道<sup>[20]</sup>, KPb<sub>2</sub>Br<sub>5</sub> 晶体中 Pb<sup>2+</sup> 离子拥有两种不同的格位, 一是位于三棱柱上, 另一种则是处于扭曲的八面体中心位置, 分别为 Pb(1) 和 Pb(2). 相对于 Pb(2) 和 K<sup>+</sup>, Pb(1) 格位上的 Pb<sup>2+</sup> 离子最容易被掺杂阳离子所替代, 同时给 K<sup>+</sup> 空位提供电荷补偿<sup>[21]</sup>, 不同掺杂格位的 Er<sup>3+</sup> 离子处于不同对称性的晶体场中, 使得上转换发光光谱有所改变. 利用 Materials Studio 软件模拟 Er<sup>3+</sup> 进入 KPb<sub>2</sub>Br<sub>5</sub> 晶格后不同占位的晶格结构图如图 3 所示, 未掺杂和三种掺杂方式分别标记为 KPB, KPB-A, KPB-B, KPB-C.

表 1 由 Judd-Ofelt 理论计算得到的强度参数 ( $\Omega_2$ ) 和对应于  $^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  能级的跃迁概率 ( $A_{ed}$ ) 以及荧光分支比 ( $\beta$ )

Er <sup>3+</sup> 掺杂浓度/mol%	强度参数 $\Omega_2/10^{-21} \text{ cm}^2$	跃迁概率 $A_{ed}/\text{s}^{-1}$	荧光分支比 $\beta/\%$
2.5	39.33	153.93	38.3
5	53.23	369.96	47.29
7.5	52.08	249.13	44.83

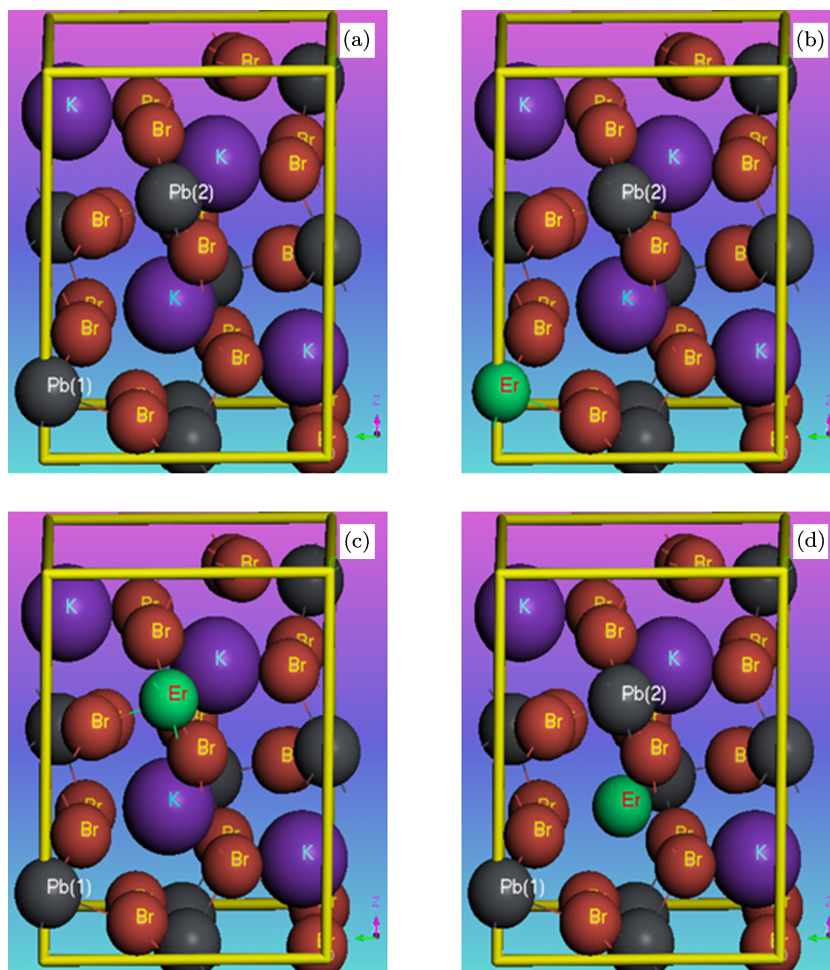


图3  $\text{KPb}_2\text{Br}_5$  原胞以及 Er 在  $\text{KPb}_2\text{Br}_5: \text{Er}^{3+}$  晶胞的不同占位结构示意图 (a)  $\text{KPb}_2\text{Br}_5$  原胞; (b)  $\text{Er}^{3+}$  占据 Pb(1) 格位; (c)  $\text{Er}^{3+}$  替代 Pb(2) 格位上的  $\text{Pb}^{2+}$ ; (d)  $\text{Er}^{3+}$  替代  $\text{K}^+$  位置

形成能  $E_F$  的数值可以直接反应特定缺陷形成的难易程度、材料合成环境对于缺陷形成的影响以及复合缺陷体系的稳定性等等. 一般情况下, 经由 MS 计算得到的形成能为负值, 形成能的绝对值越小, 系统越稳定. 由表 2 给出的  $\text{Er}^{3+}$  不同替代下系统的形成能的变化趋势来看, 未掺杂  $\text{KPb}_2\text{Br}_5$  体系最稳定, 三种替代模式下的形成能中, KPB-A 最容易形成, 而形成 KPB-C 替代模式的可能性不大, 这与文献中 [21] 中报道的结论一致.

表 2 通过 MS 软件中 CASTEP 模块计算得到的不同掺杂模型下的形成能

$\text{Er}^{3+}$ 占位	未掺杂	KPB-A	KPB-B	KPB-C
形成能/ $10^4$ eV	-2.37413	-2.73099	-2.73104	-2.81866

当  $\text{Er}^{3+}$  进入到  $\text{KPb}_2\text{Br}_5$  晶格中, 由于离子半径的和所占位置的差异, 会引起晶胞畸变以及晶格常数的改变. 图 4(a) 给出了以 Si 作为参考标相时, 不同掺杂浓度下样品的 XRD 图谱, 与 JCPDS 标准谱

比较可知, 样品属于  $P2_1/c$  空间群, 为单斜晶系 [7]. 放大谱图 4(b) 显示, 不同掺杂浓度在衍射角为  $32^\circ$  处相比于未掺杂情况峰值位置有微小移动. 低掺杂浓度 (2.5 mol%) 时, 衍射角趋向于向大角度移动. 当进一步提高掺杂浓度后, 位于  $31.82^\circ$  的主衍射峰相比于未掺杂时移动均小于  $0.02^\circ$ , 考虑到仪器的精度为  $0.02^\circ$ , 可以认为掺杂浓度为 5 mol% 及其以上样品的主峰位置基本与未掺杂的相符. 我们认为, 低掺杂浓度 (2.5 mol%) 时,  $\text{Er}^{3+}$  ( $1.062 \text{ \AA}$ ,  $\text{CN} = 9$ ) 以替代 Pb(1) 格位上的  $\text{Pb}^{2+}$  ( $1.35 \text{ \AA}$ ,  $\text{CN} = 9$ ) 离子为主, 同时给  $\text{K}^+$  空位提供电荷补偿 [20], 由于离子半径和  $\text{K}^+$  空位共同作用, 导致晶格被压缩, 晶格常数变小, 衍射角向大角度移动; 当掺杂浓度增加时 ( $\geq 5 \text{ mol\%}$ ), 由于  $\text{KPb}_2\text{Br}_5$  晶格中将出现部分  $\text{Er}^{3+}$  替代 Pb(2) 格位上的  $\text{Pb}^{2+}$  离子, 两种情况的共同作用使得晶格畸变趋于减小, 衍射角趋于未掺杂时的情况. 利用 JADE 5.0 软件计算得到样品晶格常数由表 3 给出.

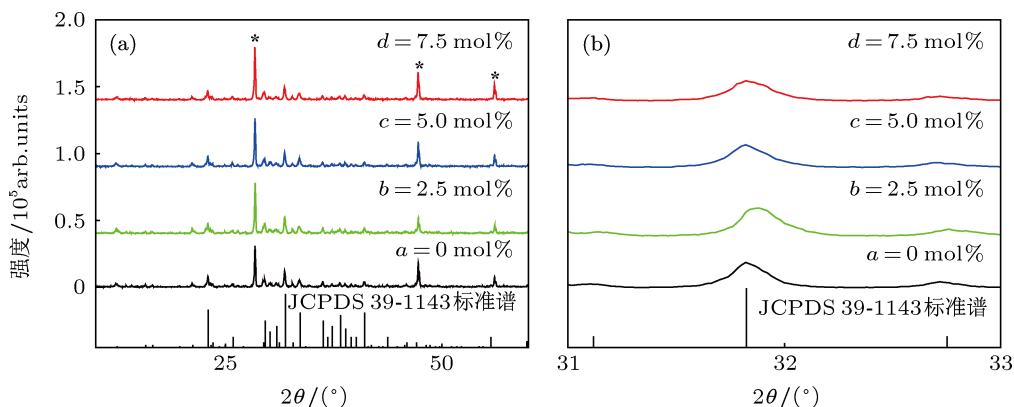


图4 (a) 内标法得到的  $\text{KPb}_2\text{Br}_5:\text{Er}^{3+}$  样品 XRD 衍射图谱; (b) 放大后的 XRD 衍射图谱 (其中标有 \* 的峰位属于 Si 的衍射峰)

表3 利用 XRD 图谱分析软件 JADE 计算得到的结果

$\text{Er}^{3+}$ 离子浓度/mol%	晶格常数			
	$a/\text{Å}$	$b/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$V/\text{Å}^3$
0	9.2703	8.3765	13.0466	1014.31
2.5	9.3628	8.3756	12.9194	1013.13
5	9.2683	8.3794	13.0579	1014.11
7.5	9.2514	8.3884	13.0730	1014.52
10	9.2670	8.3783	3.0664	1014.49

低掺杂浓度时,  $\text{Er}^{3+}$  主要替代  $\text{Pb}(1)$  格位上的  $\text{Pb}^{2+}$  离子, 由于晶格畸变引起晶格对称性的改变, 主要表现为 530 nm 和 550 nm 的发射; 随着  $\text{Er}^{3+}$  掺杂浓度升高,  $\text{Er}^{3+}$  从替代  $\text{Pb}(1)$  格位上的  $\text{Pb}^{2+}$  离子过渡到同时替代  $\text{Pb}(1)$ ,  $\text{Pb}(2)$  位置上的  $\text{Pb}^{2+}$  离子, 使得晶体场的对称性降低 (如表 1 所示), 跃迁概率增大, 上转换发光由以  ${}^2\text{H}_{11/2}/{}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  的绿色发射为主转变为以  ${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  的蓝光发

射为主; 进一步提高掺杂浓度 (如 7.5 mol%), 使得  $\text{Er}^{3+}-\text{Er}^{3+}$  之间交叉弛豫增加, 导致浓度猝灭发生, 主要表现为  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  的能级跃迁。

## 4 结论

利用高温固相法制备了不同浓度的  $\text{Er}^{3+}$  掺杂  $\text{KPb}_2\text{Br}_5$  粉末样品并观察到了浓度改变下的蓝光、绿光和红光上转换发射. 通过第一性原理和 Judd-Ofelt 理论对  $\text{Er}^{3+}$  离子掺杂下的晶格畸变和晶体场的对称性的变化分析认为:  $\text{Er}^{3+}$  进入  $\text{KPb}_2\text{Br}_5$  基质晶格后优先替代  $\text{Pb}(1)$  格位上的  $\text{Pb}^{2+}$  离子, 表现出绿色上转换发光; 随掺杂浓度的提高, 部分  $\text{Er}^{3+}$  离子还会占据  $\text{Pb}(2)$  格位, 使得上转换发光以蓝色的为主; 当掺杂浓度继续增大, 由于浓度猝灭使得红光上转换发射成为主要发射位置。

- [1] Amancio C T, Assumpcao T A, Kassab L R 2010 *25th Symposium on Microelectronics Technology and Devices* Sao Paulo, Brazil, September 6–9, 2010 p237
- [2] Moglia F, Reichert F, Huber G 2012 *Advances in Optical Materials (AIOM)* San Diego, CA, February 1, 2012 pIW5D.6
- [3] Chatterjee D K, Gnanasammandhan M K, Zhang Y 2010 *Small* **6** 2781
- [4] Patra A, Friend C S, Kapoor R, Paras N P 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 284
- [5] Liu M Y, Sun W J 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 077804 (in Chinese) [刘名扬, 孙维瑾 2011 物理学报 **60** 077804]
- [6] Huang Y H, Jiang D L, Zhang J X, Lin Q L 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 300 (in Chinese) [黄毅华, 江东亮, 张景贤, 林庆玲 2010 物理学报 **59** 300]
- [7] Hömmerich U, Nyein E E, Trivedi S B 2005 *Journal of Luminescence* **113** 1
- [8] Merkulov A A, Isaenko L I, Pashkov V M, Mazur V G, Virovets A V, Yu D 2005 *J. Struct. Chem.* **46** 103
- [9] Rademaker K, Heumann E, Huber G, Payne S A, Krupke W F, Isaenko L I, Burger A 2005 *Opt. Lett.* **30** 729
- [10] Yu B F, Li M Y, Liu J, Guo D Y, Pei L, Zhao X Z 2008 *J. Phys. D Appl. Phys.* **41** 065003
- [11] Jiang C G, Fang L, Shen M R, Zheng F G, Wu X L 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 071110
- [12] Zhao Z Y, Liu Q J, Zhang J, Zhu Z Q 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 11 (in Chinese) [赵宗彦, 柳清菊, 张瑾, 朱忠其 2007 物理学报 **56** 11]
- [13] Wang X W, Liu W, Yang Y, Zhang L, Yun J N, Zhang Z Y 2011 *Symposium on Photonics and Optoelectronics (SOPO)* Wuhan, China, May 16–18, 2011 p1
- [14] Guo K, Man Z Y, Cao Q G, Chen H H, Guo X X, Zhao J T 2011 *Chem. Phys.* **380** 54
- [15] Judd B R, 1962 *Phys. Rev.* **127** 750
- [16] Ofelt G S, 1962 *J. Chem. Phys.* **37** 511
- [17] Huang P, Chen D Q, Yu Y L, Wang Y S 2010 *J. Alloys Compd* **490** 74
- [18] Cascales C, Fernandez J, Balda R 2005 *Opt. Express* **13** 2141

[19] LIN L S, XUE Y L, JIANG Q C 2008 *Journal of East China Normal University (Natural Sc)* **3** 109 [林良书, 薛燕陵, 蒋器成 2008 华东师范大学学报(自然科学版) **3** 109]

[20] Beck H P, Clicque G, Nau H 1986 *Z. Anorg. Allg. Chem.* **536** 35

[21] Balda R, Garcia-Adeva A J, Voda M, Fernandez J 2004 *Phys. Rev. B* **69** 205203

## Influence of site-selective doping of $\text{Er}^{3+}$ on the upconversion spectra in $\text{KPb}_2\text{Br}_5^*$

Ling Zhi<sup>1)2)</sup> Li Lan<sup>2)†</sup> Zhang Xiao-Song<sup>2)</sup> Zhou Yong-Liang<sup>2)</sup> Wei Feng-Wei<sup>2)</sup>  
Feng Zhi-Jun<sup>2)</sup> Sun Jian<sup>1)2)</sup> Li De-Jun<sup>3)</sup>

1) (College of Science, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China)

2) (Institute of Material Physics, Key Laboratory of Display Materials and Photoelectric Devices, Ministry of Education, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China)

3) (College of Physics and Electronic Information, Tianjin Normal University, Tianjin 300387, China)

(Received 7 March 2013; revised manuscript received 16 July 2013)

### Abstract

Different concentrations of  $\text{Er}^{3+}$  doped in  $\text{KPb}_2\text{Br}_5$  powders are prepared by solid-state reaction method. The upconversion spectra under the excitation of 980 nm laser are characterized and show the concentration-related change in emission band. With the doping concentration of 2.5 mol%, the sample exhibits mainly two green emission peaks at 530 nm and 550 nm, which correspond to the transitions of  $^2H_{11/2}$  and  $^4S_{3/2}$  levels to ground state  $^4I_{15/2}$  respectively. When the doping concentration of  $\text{Er}^{3+}$  is increased to 5 mol%, the upconversion emission is dominated by 490 nm, related to the transition of  $^4F_{7/2}$  to  $^4I_{15/2}$ . Increasing the doping concentration up to 7.5 mol%, the emission quenching is observed throughout and the emission band appears mainly at 690 nm which comes from the transition of  $^4F_{9/2}$  to  $^4I_{15/2}$ . The influence of possible substitution of  $\text{Er}^{3+}$  on lattice constant and upconversion emission properties of  $\text{KPb}_2\text{Br}_5$  are discussed based on the first-principles calculation and Judd-Ofelt theory. The results show that the substitution of  $\text{Er}^{3+}$  in  $\text{KPb}_2\text{Br}_5$  is dominated for Pb(1) in low concentration. When increasing the  $\text{Er}^{3+}$  doping concentration, it may substitute for Pb(2) Pb(1) and Pb(2) sites. The impact of the symmetry of the crystal field on the site-selective doping of  $\text{Er}^{3+}$  is proposed to explain the variation of upconversion luminescence spectrum.

**Keywords:**  $\text{KPb}_2\text{Br}_5$ ;  $\text{Er}^{3+}$ , Judd-Ofelt theory, first-principles, upconversion luminescence spectrum

**PACS:** 61.72.-y, 95.30.ky, 63.20.dk, 33.50.-j

**DOI:** 10.7498/aps.62.216101

\* Project supported by the Tianjin Natural Science Foundation, China (Grant No. 09JCYBJC01400).

† Corresponding author. E-mail: lilan@tjut.edu.cn