

수열법으로 합성한 $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 의 발광특성

김명성, 한영남

최근 세계적으로 희토류이온들이 첨가된 우수한 발광재료들이 개발되었으며 에너지를 소비가 적고 효율적이며 환경오염이 없는 긴잔광재료들에 대한 연구[3, 4]가 활발히 진행되고 있다. 선행연구[1]에서는 니오비움월프람산칼리움염에 Eu^{3+} , Dy^{3+} 이 동시첨가되었을 때의 발광특성을 해석하였으며 이때 CIE색자리표가 (0.447 6, 0.442 1)인 황색빛을 얻었다.

우리는 니오비움월프람산칼리움기질에 Eu^{3+} 과 Tb^{3+} 이 동시첨가되었을 때 발광특성을 고찰하였다.

실험 방법

시약으로는 분석순의 Nb_2O_5 , H_2WO_4 , $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$, KOH , HCl , $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 리용하였다.

$\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 는 선행연구[2]에서와 같은 방법으로 합성하였다.

$\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Tb}^{3+}$ 합성 $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 50mg을 증류수 60mL에 풀고 0.4mol/L $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ 2mL를 첨가한 다음 30min동안 교반하였다. 반응물을 수열반응장치에 넣고 180°C 에서 24h동안 반응시켰다.

$\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : x\text{Eu}^{3+}, y\text{Tb}^{3+}$ 합성 $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 50mg을 증류수 60mL에 넣고 0.4mol/L $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ 2mL와 0.2mol/L $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 1mL를 첨가한 다음 수열반응장치에 넣어 180°C 에서 24h동안 반응시켰다.

시료의 구조 및 결정상은 분말X선회절분석기(《Rigaku Miniflex》)로, 시료의 조성은 X선형광분석기(《ZSX Primus III +》)로, 시료의 형광스펙트르는 형광분광광도계(《RF 5000》)로 분석하였다.

실험결과 및 해석

구조분석 $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : x\text{Eu}^{3+}, y\text{Tb}^{3+}$ 의 XRD 도형은 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : 0.212\text{Tb}^{3+}$, $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : 0.046\text{Eu}^{3+}, 0.212\text{Tb}^{3+}$ 는 공간군 $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ 의 구조를 가진 $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 표준도형과 일치하며 불순물상은 나타나지 않았다. 따라서 희토류이온들이 첨가된 다음에도 결정 구조골격이 그대로 유지된다는것을 알수 있다. 희토류이온들이 첨가된 다음 회절봉우리가 약간 이동하였는데 이것은 K^+ 의 이온반경이

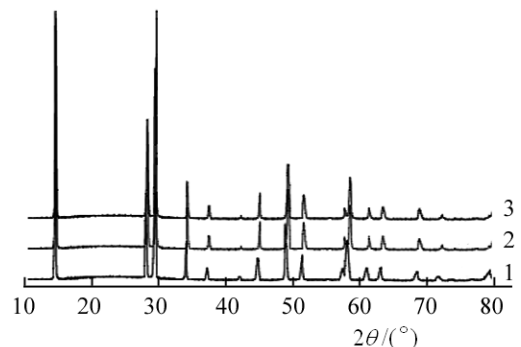


그림 1. $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : x\text{Eu}^{3+}, y\text{Tb}^{3+}$ 의 XRD도형
1- $x=0$, $y=0$; 2- $x=0$, $y=0.212$; 3- $x=0.046$, $y=0.212$

보다 작은 희토류이온들과 치환[2]되었기 때문이다.

합성한 시료들에 대한 X선형광분석결과 조성식들은 다음과 같다.



발광특성 $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : 0.212\text{Tb}^{3+}$ 의 러기(543nm)스펙트르는 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : 0.212\text{Tb}^{3+}$ 의 러기봉우리들은 각각 320, 352, 359, 369, 379nm에서 나타났으며 이 러기스펙트르들은 각각 Tb^{3+} 의 $^7F_6 \rightarrow ^5D_0$, $^7F_6 \rightarrow ^5D_2$, $^7F_6 \rightarrow ^5G_5$, $^7F_6 \rightarrow ^5G_6$, $^7F_6 \rightarrow ^5D_3$ 이행[5, 6]에 의하여 나타난것이다.

우리는 상대세기가 제일 큰 $^7F_6 \rightarrow ^5D_3(379\text{nm})$ 이행을 러기과장으로 선택하였다.

379nm에서 러기시킨 $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : 0.212\text{Tb}^{3+}$ 의 발광스펙트르는 그림 3과 같다.

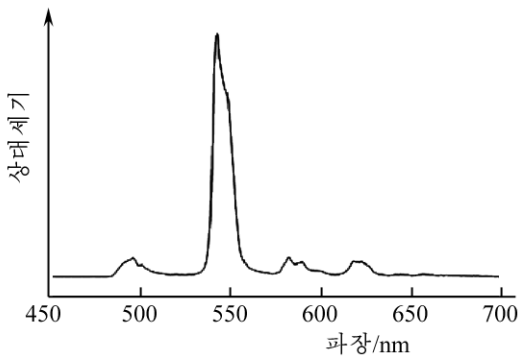


그림 3. $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : 0.212\text{Tb}^{3+}$ 의 발광스펙트르

계 이동할수 있다. 따라서 5D_4 준위로부터 이행하는 4개의 기본발광선들이 측정되었다.

Eu^{3+} 과 Dy^{3+} 을 동시첨가한 $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : 0.046\text{Eu}^{3+}, 0.212\text{Tb}^{3+}$ 의 발광스펙트르(러기과장 379nm)는 그림 4와 같다.

그림 4에서 보는바와 같이 러기과장 379nm에서 러기시킬 때 Tb^{3+} 의 자기쌍극자이행들인 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ 전자이행과 Eu^{3+} 의 전기쌍극자이행인 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 전자이행에 해당하는 발광봉우리들이 각각 543, 582, 620, 612nm에서 나타났다. 수열반응에 의하여 Eu^{3+} 및 Tb^{3+} 이 K^+ 과 치환되면 결정체의 수축에 의한 비대칭구조로 하여 전기쌍극자이행보다 자기쌍극자이행이 보다 우세하게 나타난다.[7] 또한 자외선 및 근자외선대역에서는 자기쌍극자이행이 전기쌍극자이행보다 우세하게 나타난다.[8] 그러므로 Eu^{3+} 과 Tb^{3+} 이 동시첨가된 니오비움월프람산칼리움은 379nm에서 러기시킬 때 자기쌍극자이행이 우세하게 나타난다.

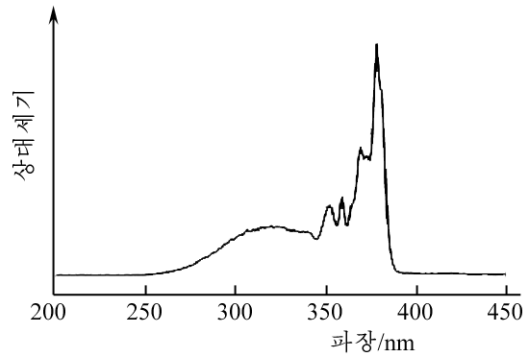


그림 2. $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : 0.212\text{Tb}^{3+}$ 의 러기스펙트르

그림 3에서 보는바와 같이 379nm에서 러기시킨 시료의 발광과장은 543(록색), 496(청색), 582(황색), 620nm(적색)이며 이것은 각각 Tb^{3+} 의 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ 이행[5]에 의하여 나타난것이다. 그러나 상대세기가 매우 큰 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 이행에 의한 스펙트르복사가 있으므로 $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : 0.212\text{Tb}^{3+}$ 는 록색발광을 나타낸다.[6]

Tb^{3+} 의 5D_3 와 5D_4 상태의 에네르기차가 작으므로 무복사이행에 의하여 5D_4 상태로 쉽게

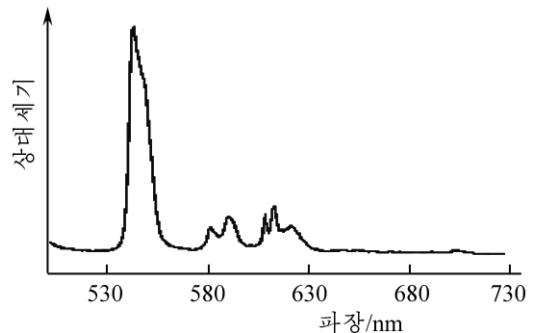


그림 4. $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : 0.046\text{Eu}^{3+}, 0.212\text{Tb}^{3+}$ 의 발광스펙트르

맺는 말

수열법으로 합성한 Eu^{3+} 및 Tb^{3+} 이 동시첨가된 $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 는 기질과 같은 결함소록석형구조를 가지며 기질살창에서 일부 K^+ 이 Eu^{3+} 및 Tb^{3+} 에 의하여 치환된다. 379nm의 여기조건에서 $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : 0.046\text{Eu}^{3+}, 0.212\text{Tb}^{3+}$ 는 강한 녹색발광을 나타낸다.

참고 문헌

- [1] 김일성종합대학학보(자연과학), 63, 12, 96, 주체106(2017).
- [2] Yong Nam Han et al.; J. RSC Adv., 4, 24142, 2014.
- [3] Gaorong Han et al.; Optical Materials, 31, 47, 2008.
- [4] Hao Feng et al.; Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 26, 3129, 2015.
- [5] B. Padlyak et al.; J. Non-Cryst. Solids, 367, 58, 2013.
- [6] B. Padlyak et al.; Opt. Appl., 42, 365, 2012.
- [7] M. Zawadzki et al.; Chem. Phys., 291, 275, 2003.
- [8] B. C. Jamalaiah et al.; Ceramics International, 40, 3399, 2014.

주체107(2018)년 1월 5일 원고접수

Luminescence Characteristics of $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ Synthesized by Hydrothermal Method

Kim Myong Song, Han Yong Nam

$\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ synthesized by hydrothermal method has the defect pyrochlore type structure and some K^+ of matrix lattice exchange with Eu^{3+} or Tb^{3+} .

Under excitation condition of 379nm, $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : 0.046\text{Eu}^{3+}, 0.212\text{Tb}^{3+}$ generates an intensive green emission.

Key words: $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$, luminescence, co-doping