

## 발광재료 $\text{KNbWO}_6:\text{Ln}^{3+}$ ( $\text{Ln}=\text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Pm}, \text{Sm}, \text{Eu}$ )에 대한 제 1 원리적연구

최성혁, 최명

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《기계공학, 금속공학, 열공학, 재료공학을 비롯한 중요부문 기술공학들을 빨리 발전 시키고 그 성과를 여러 경제부문에 적극 받아들여야 합니다.》

지난 수십년간 수많은 발광재료들이 발명되어 형광등, 빛전자와 빛촉매, 의학분야에서의 조영제, 백색광원 등 많은 분야들에서 널리 리용되고있다. 발광재료들의 수명과 효율을 높이고 환경에 주는 영향을 줄이기 위한 연구가 활발히 벌어져 란타노이드이온을 삽입한 많은 발광재료들이 발명되였다. 그중에는 산화물재료인  $\text{ZrO}_2:\text{Tm}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ , 질화물인  $\text{LaSi}_3\text{N}_5:\text{Ce}^{3+}$ , 린산염인  $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 들도 있다.[1-3] 이밖에도 많은 유기물질들이 발광모체재료로 리용되었으며 그중에서도 이온반경이 큰 희토류이온들을 수용할수 있는 넓은 결정학적공간을 가진 모체재료들이 기대되고있다. 이런데로부터 최근에 넓은 통로구조를 가진 결합소록석형구조를 가진  $\text{KNbWO}_6\cdot\text{H}_2\text{O}:\text{Eu}^{3+}$ 에 대한 실험적연구가 진행되어 이 재료를 리용하여 효율적인 발광재료를 만들수 있다는것을 보여주었다.[4] 일반적으로 모체재료에 어떤 란타노이드이온을 삽입시키는가에 따라 그에 특징적인 발광성질을 나타내게 된다. 그러나  $\text{KNbWO}_6$ 을 모체재료로 하여 여러가지 란타노이드이온을 삽입하기 위한 연구는 진행되지 못하고있다.

본문에서는 발광모체재료로서의 성질이 확인된  $\text{KNbWO}_6$ 에 대한 여러가지 란타노이드이온들의 삽입가능성과  $\text{Ln}^{3+}$ 이 삽입된  $\text{KNbWO}_6:\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln}=\text{Cs}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Pm}, \text{Sm}, \text{Eu}$ )의 발광성질에 중요한 영향을 미치는 재료의 전자구조를 밝히기 위하여 밀도범함수리론을 리용한 제1원리적연구를 진행하였다. 계산은 Quantum Espresso 6.2응용프로그램을 리용하여 진행하였다.

$\text{AB}_3\text{O}_6$ 의 일반화학식을 가지는 결합소록석형구조를 가진 재료들은 립방정계의  $\text{Fd}3\text{m}$  공간군구조를 가진다. 결정은 모서리를 공유하는  $\text{BO}_6$  8면체들이 큰 통로구조를 이루고있으며 이 통로에 바로 A이온들이 놓이게 된다. 단위포에는 8개의 구조단위가 놓이며 총 72개의 원자가 놓이게 된다.  $\text{KNbWO}_6$ 의 경우에 B위치에는 Nb, W 원자들이 우연적으로 놓이며 K이온들은 A위치에 놓인다. 여기에  $\text{Ln}^{3+}$ 이 삽입되는 경우 전하중성조건을 만족시키기 위하여 3개의  $\text{K}^+$ 들이 빠져나가게 된다.

본문에서는 우선 여러가지  $\text{Ln}^{3+}$ 들이 삽입된 구조모형을 작성하고 완전구조최적화를 진행하여 살창상수와  $\text{Ln}^{3+}$ 의 삽입과정에 필요한 삽입에너지를 계산하여 여러가지 란타노이드이온들의 삽입가능성을 평가하였다. 삽입과정을 먼저 3개의 K원자가 빠져나가고 다음 여기에 Ln원자가 끼어들어온다고 볼수 있다. 3개의 K원자가 빠져나간 상태를 중간상태라고 하고 그때의 전에너지를  $E^*$ 로 표시하면 삽입되기 전 중간상과 3개의 K원자와의 결합에너지  $E_b(3\text{K})$ 와 삽입된 후 중간상과 Ln원자와의 결합에너지  $E_b(\text{Ln})$ 은 다음과 같이 표시된다.

$$E_b(3K) = E^* + 3E_K - E(\text{KNbWO}_6) \quad (1)$$

$$E_b(\text{Ln}) = E^* + E_{\text{Ln}} - E(\text{KNbWO}_6 : \text{Ln}^{3+}) \quad (2)$$

여기서  $E(\text{KNbWO}_6)$ ,  $E(\text{KNbWO}_6 : \text{Ln}^{3+})$  은 각각 삽입되기 전과 삽입후의 전에너지이며  $E_K$ ,  $E_{\text{Ln}}$  은 고립된 K, Ln원자들의 전에너지값이다. 그러면 삽입과정에 필요한 삽입에너지는 중간상태와 3K, Ln사이의 결합에너지의 차로써 다음과 같이 계산할수 있다.

$$E_{\text{삽입}} = E(\text{KNbWO}_6 : \text{Ln}^{3+}) - E_{\text{Ln}} + 3E_K - E(\text{KNbWO}_6) (= E_b(3K) - E_b(\text{Ln})) \quad (3)$$

얻어진 살창상수와 삽입에너지의 값을 표에 보여주었다.

표.  $\text{KNbWO}_6 : \text{Ln}^{3+}$  의 살창상수와 삽입에너지

Ln	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$	$E_{\text{삽입}}/\text{eV}$
Ce	10.39	10.34	10.38	1 115.82	0.10
Pr	10.39	10.34	10.38	1 114.60	0.13
Nd	10.39	10.33	10.37	1 113.72	0.19
Pm	10.39	10.33	10.37	1 112.83	0.28
Sm	10.38	10.33	10.37	1 112.04	0.39
Eu	10.38	10.33	10.36	1 111.31	0.48

표에서 보는바와 같이 단위포체적은 삽입이온의 원자번호가 증가함에 따라 작아진다. 이것은 삽입이온의 원자번호가 증가함에 따라 이온반경이 작아지는것으로 설명할수 있다. 또한 삽입에너지를 보면 원자번호가 증가함에 따라 점차적으로 커져서 Eu를 삽입하는 경우에 0.48eV로서 최대값을 가진다. 이것은  $\text{KNbWO}_6$ 재료에 Ce, Pr, Nd, Pm, Sm과 같은 희토류이온을 삽입하는것이 Eu를 삽입하는것보다 더 쉽다는것을 보여준다. 즉 이 재료를 발광성질을 가진 여러가지 희토류이온의 삽입에 대한 모체재료로 리용할수 있다.

다음으로 완전구조최적화결과에 얻어진 구조를 리용하여  $\text{KNbWO}_6 : \text{Ln}^{3+}$  전자구조계산을 진행하였다.(그림)

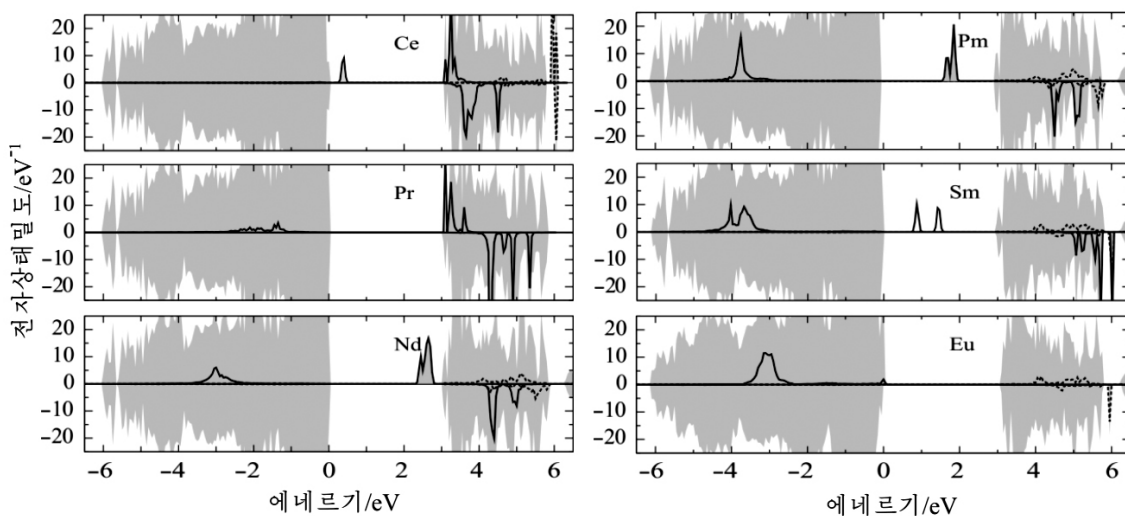


그림.  $\text{KNbWO}_6 : \text{Ln}^{3+}$ 의 전자상태밀도  
실선—Ln(4f), 점선—Ln(5d)

그림에서 보는바와 같이 모든 희토류이온들의  $f$ 상태들은 점유된 상태와 점유되지 않은 빈 상태의 두가지 상태로 갈라져있다. Ce에서는 찬 상태가 VBM가까이 금지띠안에 있다. 또한 빈 상태들은 CBM을 이루며 전도띠안에 있다. Pr에서도 빈 상태들이 CB안에 놓인다. 그러나 점유된 상태는 VB안에 놓인다. Nd, Pm, Sm, Eu에서도 점유된 상태들은 VB안에 놓이고 빈 상태들은 금지띠안에 놓이며 Eu의 경우에는 우에서도 본바와 같이 VBM에 놓인다. 또한 전체적으로 볼 때 스핀아웃상태의  $f$ 상태들은 삽입이온의 원자번호가 증가함에 따라 점차 에너지적으로 낮은 위치로 이동한다. 단지 Eu의 경우 점유된 상태가 Sm에 비하여 조금 높은 에너지값을 가진다.

이처럼 금지띠안에 점유되지 않은  $f$ 상태들이 놓인다는것은 재료가 발광특성을 가질 수 있다는것을 보여주며 실지 삽입이온들의  $f$ 상태에서 나타난 이러한 경향성은 발광재료로서 널리 이용되고있는  $\text{LaSi}_3\text{N}_5:\text{Ln}^{3+}$ [5]재료에서와 같은것이다.

이러한 결과는 결합피로클로르산화물인  $\text{KNbWO}_6$ 을 리용하여 여러가지 희토류이온을 삽입한 발광재료를 만들수 있다는것을 보여준다.

## 맺 는 말

$\text{KNbWO}_6:\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln}=\text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Pm}, \text{Sm}, \text{Eu}$ )의 삽입에너지를 계산하여 결합소록석형구조를 가진  $\text{KNbWO}_6$ 에 여러가지 란타노이드이온들을 삽입할수 있다는것을 확인하였으며 전자구조계산을 진행하여 이 재료들이 발광특성을 나타낼수 있다는것을 밝혔다.

## 참 고 문 헌

- [1] W. Yang et al.; Nanotechnology, **25**, 482001, 2014.
- [2] F. Chen et al.; Phys. Chem. Chem. Phys., **17**, 1189, 2015.
- [3] B. Mutlet et al.; Dalton Trans., **44**, 1186, 2015.
- [4] Y. N. Han et al.; RSC Adv., **4**, 24142, 2014.
- [5] I. A. M. Ibrahim et al.; J. Lumin., **164**, 131, 2015.

주체109(2020)년 3월 5일 원고접수

## First Principles Study on Luminescence Material $\text{KNbWO}_6:\text{Ln}^{3+}$ ( $\text{Ln}=\text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Pm}, \text{Sm}, \text{Eu}$ )

*Choe Song Hyok, Choe Myong*

We performed the first principles calculations to investigate the possibility of doping  $\text{Ln}^{3+}$  ions into defect pyrochlore oxide  $\text{KNbWO}_6$  and trend in electronic structures of  $\text{KNbWO}_6:\text{Ln}^{3+}$  that plays an important role in luminescence materials. The calculation results reveal that  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln}=\text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Pm}, \text{Sm}$ ) doping is rather more feasible than  $\text{Eu}^{3+}$  doping, and the trends in electronic structures are quite similar to  $\text{LaSi}_3\text{N}_5:\text{Ln}^{3+}$  phosphor, and thus,  $\text{KNbWO}_6:\text{Ln}^{3+}$  can be used as effective luminescence materials.

Keywords: first principles, luminescence, defect pyrochlore oxide