

결함소록석형 $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : x\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}$)의 발광특성

한영남, 김명성, 윤명

소록석형 화합물은 화학 및 물리적 안정성이 높은 것으로 하여 린광체를 대신하는 무기 물기질 재료로 이용되고 있다.[2, 3] 소록석 산화물 중 A와 B 위치의 원소는 많은 종류의 원소에 의해 치환될 수 있다.[2]

우리는 이미 두 단계의 용매열법으로 결함소록석형 $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 제조[1]하였다.

본문에서는 수열법에 의해 희토류이온(Eu^{3+} , Dy^{3+})이 첨가된 $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : x\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}$)를 제조하고 그것의 발광특성을 서술하였다.

실험 방법

Nb_2O_5 , H_2WO_4 , $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$, KOH , HCl , $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 는 모두 분석순이다.

$\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 합성[1] Nb_2O_5 1.0g과 KOH 5.0g을 증류수 60mL와 섞어 30min 동안 교반시킨 다음 80mL들이 수열반응장치에 넣어 조립한 후 180°C 에서 2일 동안 반응시켜 $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19}$ 용액을 얻었다. $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19}$ 용액(0.018 6mol/L) 2.4mL에 n -옥타놀 20mL를 넣고 Nb와 W의 물질량비가 1 : 2.5되게 H_2WO_4 를 첨가한 다음 묽은 염산으로 용액의 pH를 7.2로 조절하였다. 40mL들이 수열반응장치에 넣어 조립한 후 220°C 에서 2일 동안 반응시킨 다음 방온도까지 식히고 시료를 꺼내어 증류수와 에틸알콜로 원심분리세척한 후 진공건조함에 넣어 60°C 에서 10h 동안 건조시켜 $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 얻었다.

$\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : x\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}$) 합성 $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.05g과 0.2mol/L $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 2.5mL, 증류수 60mL를 수열장치에 넣어 조립한 후 180°C 에서 2일 동안 수열반응시켰다. 얻어진 침전물을 증류수로 원심분리세척하고 진공건조함에 넣어 60°C 에서 10h 동안 건조시킨 후 450°C 에서 2h 동안 가열하여 $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : x\text{Eu}^{3+}$ 시료를 얻었다.

같은 방법으로 Dy^{3+} 이 첨가된 $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : x\text{Dy}^{3+}$ 시료를 제조하였다.

분석방법 분말 X선 회절기(《Rigaku D/Max2550V/PC》)로 시료의 구조를 분석하였다.

이온 농도는 유도결합플라즈마(ICP)분광광도계(《Perkin Elmer》)로, 형광스펙트럼은 방온도에서 450W 크세논등(《Edinburgh FLS920》)으로 측정하였다.

실험결과 및 해석

ICP 분석결과에 의하면 수열법으로 제조한 시료의 구조식은 각각 $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : 0.126\text{Dy}^{3+}$, $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : 0.131\text{Eu}^{3+}$ 이다.

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

그림 1에서 보는바와 같이 모든 시료의 XRD 도형은 결함소록석형 $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (JCPDS

25-0668)와 일치하였으며 불순물상은 없다. 이것은 결합소록석형의 순수한 상을 그대로 유지한다는것을 보여준다.

$\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : 0.131\text{Eu}^{3+}$, $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : 0.126\text{Dy}^{3+}$ 의 살창상수(a)는 각각 1.045 8, 1.046 7nm로서 $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1.049 9nm)에 비해 작아졌다. 결정살창이 약간 줄어드는것은 이온반경이 작은 Eu^{3+} 및 Dy^{3+} 이 K^+ 과 치환되었기때문이다.[4]

$\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : 0.131\text{Eu}^{3+}$ 의 발광특성 시료의 러기(610nm)스펙트르는 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 화합물의 러기파장은 394, 414, 464nm에서 나타난다. 비교적 강한 610nm의 발광빛을 낼수 있는 러기파장은 464nm에 있으며 각각 Eu^{3+} 의 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ 전자이행복사에 속한다.[5] 이것은 $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : 0.131\text{Eu}^{3+}$ 에서 Eu^{3+} 이 결정구조의 통로사이에 있어 이동할수 있기때문이다.

$\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : 0.131\text{Eu}^{3+}$ 의 발광(464nm)스펙트르는 그림 3과 같다.

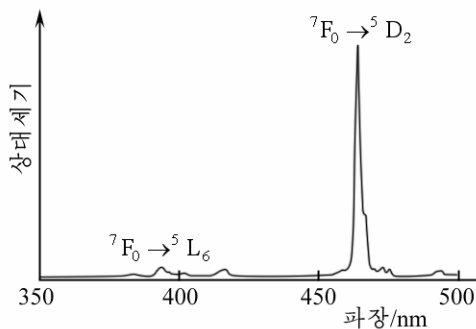


그림 2. $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : 0.131\text{Eu}^{3+}$ 의 러기스펙트르

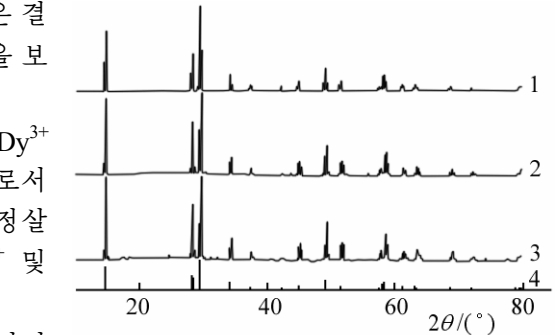


그림 1. $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : x\text{Eu}y\text{Dy}$ 의 XRD도형
1- $x=0, y=0$; 2- $x=0, y=0.126$; 3- $x=0.131, y=0$;
4- $x=0, y=0$ 의 표준도형

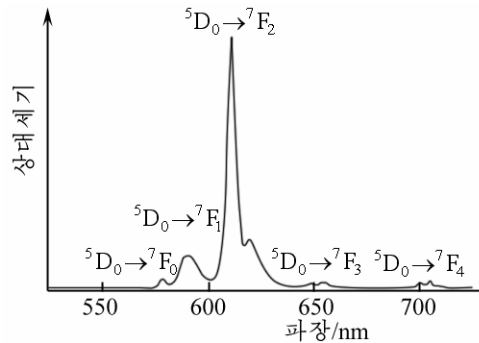


그림 3. $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : 0.131\text{Eu}^{3+}$ 의 발광스펙트르

그림 3에서 보는바와 같이 580nm에서 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ 이행에 해당하는 발광봉우리가, 584~604nm에서 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 에 해당하는 발광봉우리가, 604~640nm에서 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 이행에 해당하는 발광봉우리가 나타난다.

Eu^{3+} 의 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ 이행 및 발광봉우리의 분별정도는 Eu^{3+} 이 있는 결정체의 위치대칭성 및 결정체마당세기에 달려있다. 580nm의 발광봉우리는 Eu^{3+} 이 있는 결정체위치가 대칭성이 비교적 낮다는것을 보여준다. ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ 이행은 전기쌍극자에 의한 이행이며 Eu^{3+} 이 자유이온일때 금지되지만 고체의 경우에는 흔히 발생할수 있다.[5, 6] ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 이행은 자기쌍극자에 의한 이행이며 그 세기는 결정체마당의 영향을 거의 받지 않는다. 그러나 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 이행은 Eu^{3+} 이 있는 결정학적위치의 대칭성의 영향을 세게 받는다. 즉 대칭성이 낮을수록 발광봉우리 세기는 강하다.

${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 이행과 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 이행의 세기비는 1보다 작으며 이것은 $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : 0.131\text{Eu}^{3+}$ 에서 Eu^{3+} 이 비대칭중심을 가지는 위치에 있음을 보여준다.[5] $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : 0.131\text{Eu}^{3+}$ 는 464nm에서 러기되어 612nm에서 강한 적색빛을 내보낸다.

$\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : 0.126\text{Dy}^{3+}$ 의 발광특성 시료의 러기(574nm)스펙트르는 그림 4와 같다.

그림 4에서 보는바와 같이 351, 366, 388, 426nm에서 일어나는 러기빛은 Dy^{3+} 의 ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{7/2}$, ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{5/2}$, ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}$, ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{11/2}$ 전이행에 해당한다. 이것은 $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : 0.126\text{Dy}^{3+}$ 에서 Dy^{3+} 이 결정구조의 통로사이에 있어 이동할수 있기때문이다.[6]

$\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : 0.126\text{Dy}^{3+}$ 의 발광(388nm)스펙트르는 그림 5와 같다.

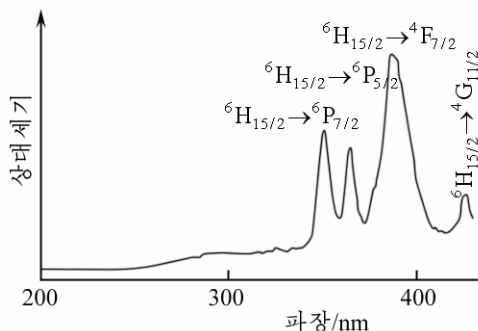


그림 4. $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : 0.126\text{Dy}^{3+}$ 의 러기스펙트르

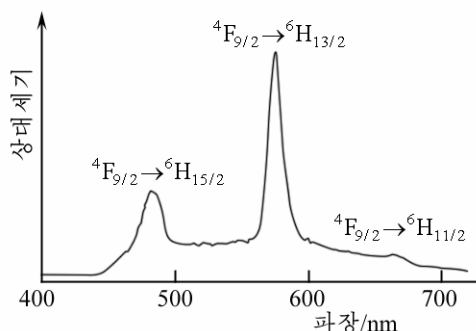


그림 5. $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : 0.126\text{Dy}^{3+}$ 의 발광스펙트르

그림 5에서 보는바와 같이 481, 574nm의 발광빛은 Dy^{3+} 의 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$, ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ 전이행에 해당되며[7, 8] 이것은 388nm의 빛러기에서 $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : 0.126\text{Dy}^{3+}$ 의 Dy^{3+} 이 대칭이 비교적 낮은 위치 즉 기질구조에서의 비중심대칭 위치를 차지한다는것을 말해준다. $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : 0.126\text{Dy}^{3+}$ 는 388nm의 빛에서 러기되어 강한 황색/청색빛을 내보낸다.

맺 는 말

수열법으로 $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : x\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}$)를 제조하였다. XRD분석결과 $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 에서 K^+ 이 Ln^{3+} 에 의하여 교환되며 $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : x\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}$)는 결함소록석형구조를 가진다. $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : 0.131\text{Eu}^{3+}$ 는 464nm에서 러기되어 강한 적색빛을 내보내며 $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : 0.126\text{Dy}^{3+}$ 는 388nm에서 러기되어 강한 황색/청색빛을 내보낸다.

참 고 문 헌

- [1] 김일성종합대학학보(자연과학), 62, 4, 91, 주체105(2016).
- [2] A. E. Haimouti et al.; J. Alloys Compd., 363, 130, 2004.
- [3] K. Holliday et al.; J. Nucl. Mater., 433, 479, 2013.
- [4] A. T. Moller et al.; Chem. Mater., 13, 4767, 2001.
- [5] D. Machon et al.; Phys. Rev., B 70, 094117, 2004.
- [6] Y. N. Han et al.; RSC Adv., 4, 42, 24142, 2014.
- [7] J. Pisarska; J. Opt. Appl., 40, 367, 2010.
- [8] A. B. Padlyak et al.; J. Non-Cryst. Solids, 367, 58, 2013.

주체105(2016)년 6월 5일 원고접수

Luminescence Characteristics of Rare Earth doped Defect Pyrochlore $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : x\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Dy}$)

Han Yong Nam, Kim Myong Song and Yun Myong

$\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : x\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Dy}$) is prepared by hydrothermal method. As the result of XRD analysis, K^+ of $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ exchanged by Ln^{3+} and $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : x\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Dy}$) keeps its defect pyrochlore structure. $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ can be used as efficient luminescent host.

Key words: defect pyrochlore, Eu^{3+} , Dy^{3+} , luminescence, $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$