

웃전환형광성을 가진 $\text{NaGdF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 나노립자의 용매열합성

박동훈, 안봉철

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《최신과학기술의 급격한 발전과 사회경제생활에서의 과학기술적변혁들은 다 정보기술과 나노기술, 생물공학의 발전에 기초하여 이루어지고있습니다.》(《김정일선집》 증보판 제22권 21페이지)

최근에 웃전환특성을 가진 희토류형광체나노립자를 합성하고 응용하기 위한 연구[1—3]들이 활발히 진행되고있다. 웃전환특성을 가진 희토류형광체들은 적외선대역의 긴 파장의 빛을 흡수하여 가시선대역의 짧은 파장의 형광을 내보내는데 형광스펙트르의 봉우리들이 예리하고 형광세기가 대단히 높은 우점이 있다.

우리는 용매열법을 리용하여 웃전환특성을 가진 복합불화물계희토류형광체 $\text{NaGdF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 나노립자를 합성하기 위한 연구를 하였다.

실험 방법

기구로는 항온건조로(《DHG—9123A》), 용매열합성장치, 자석교반기, 원심분리기, 분말X선회절분석기(《D/max 2550 VB/PC》), 투과전자현미경(《Tecnai—12》), 적외선분광기(《Magna—IR 550》), 형광광도계(《FLS920》)를, 시약으로는 $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (분석순), $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (분석순), $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (분석순), NaCl (분석순), NH_4F (분석순), 폴리에틸렌이민(PEI, 분석순, 분자량 25 000), 에틸렌글리콜(분석순), 에틸알콜(95%, 분석순), 탈이온수를 리용하였다.

$\text{NaGdF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 의 합성 GdCl_3 0.468mmol, YbCl_3 0.12mmol, ErCl_3 0.012mmol, NaCl 1.2mmol과 PEI 0.36g을 에틸렌글리콜 9mL에 넣고 방온도에서 완전히 용해시킨다. 또한 NH_4F 7.2mmol을 에틸렌글리콜 6mL에 넣고 방온도에서 완전히 용해시킨다. 두 혼합용액을 혼합한 다음 테프론수지로 안붙임한 용매열합성장치에 넣고 200℃에서 7h동안 반응시킨다. 용매열합성장치를 방온도까지 냉각시킨 후 반응물을 원심분리기에 넣고 5 000r/min의 속도로 원심분리한다. 다음 에틸알콜, 탈이온수로 여러번 세척하고 진공건조시킨다.

나노립자의 분석 분말X선회절분석기로 합성된 나노립자의 구조를 분석하였으며 투과전자현미경으로 립자의 크기와 모양을 측정하였다. 또한 나노립자에 폴리에틸렌이민이 들어있는가를 적외선분광기로 확인하였으며 형광광도계로 웃전환형광체의 형광스펙트르를 측정하였다.

실험결과 및 해석

Gd^{3+} 과 F^- 의 물질량비가 각이한 경우 합성된 $\text{NaGdF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 의 XRD도형은 그림 1과 같다.

Gd^{3+} 과 F^- 의 물질량비가 1 : 5인 경우 합성된 $\text{NaGdF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 에서는 립방정계에 속하는 한가지 결정상만 나타났다. 그러나 물질량비가 1 : 12인 경우에는 육방정계에 속하는 한가지 결정상만이 나타났다. 즉 용매열합성에서 Gd^{3+} 과 F^- 의 물질량비를 조절하는 방법으로 각이한 상을 가진 $\text{NaGdF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 를 합성할수 있다는것을 알수 있다.

립방정계에 속하는 $\text{NaGdF}_4(\alpha\text{-NaGdF}_4)$ 에 비하여 육방정계에 속하는 $\text{NaGdF}_4(\beta\text{-NaGdF}_4)$ 은 열안정성이 보다 높다. 또한 $\beta\text{-NaGdF}_4$ 을 웃전환형광체의 기지체로 리용하는 경우 $\alpha\text{-NaGdF}_4$ 에 비하여 훨씬 더 센 형광세기를 나타낸다.

Gd^{3+} 과 F^- 의 물질량비가 1 : 12인 조건에서 Ln^{3+} 과 Na^+ 의 물질량비를 변화시키면서 용매열법으로 합성한 $\text{NaGdF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 의 TEM사진은 그림 2와 같다.

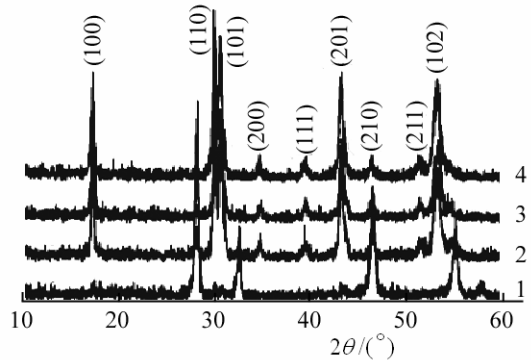


그림 1. $\text{NaGdF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 의 XRD도형
1-4는 Gd^{3+} 과 F^- 의 물질량비가 각각 1 : 5, 1 : 8, 1 : 10, 1 : 12인 경우

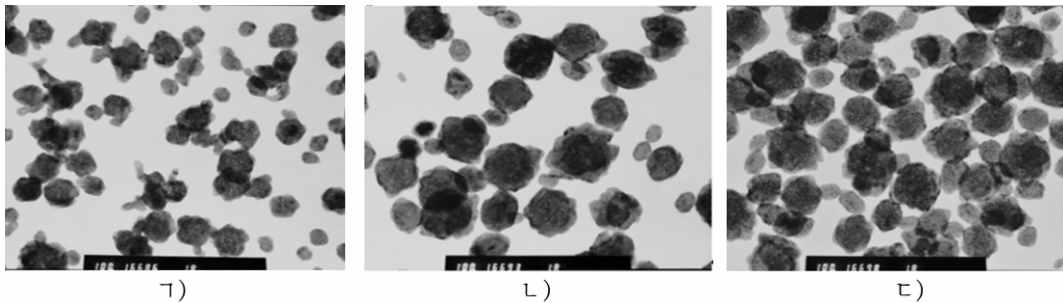


그림 2. $\text{NaGdF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 의 TEM사진

a) Ln^{3+} 과 Na^+ 의 물질량비 1 : 2, 용매열합성시간 7h, b) Ln^{3+} 과 Na^+ 의 물질량비 1 : 1, 용매열합성시간 7h, c) Ln^{3+} 과 Na^+ 의 물질량비 1 : 1, 용매열합성시간 9h

그림 2에서 보는바와 같이 용매열법으로 합성된 $\text{NaGdF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 나노립자의 결모양은 강냉이튀기모양과 비슷하다.

Ln^{3+} 과 Na^+ 의 물질량비가 1 : 2이고 7h동안 용매열합성하였을 때 얻어지는 나노립자의 평균크기는 41.4nm, 물질량비가 1 : 1이고 7h동안 용매열합성하였을 때 얻어지는 나노립자의 평균크기는 52.4nm, 물질량비가 1 : 1이고 9h동안 용매열합성하였을 때 얻어지는 나노립자의 평균크기는 57.4nm이다. Ln^{3+} 과 Na^+ 의 물질량비가 1 : 2인 경우 1 : 1인 경우에 비하여 립자의 평균크기가 작은것은 Na^+ 의 첨가량이 리론량보다 많을수록 초기 결정씨의 생성에 유리한 조건을 지어주기때문이다.

반응시간이 9h인 경우 7h인 경우에 비하여 립자의 평균크기가 크며 크기분포도 좁다. 그것은 반응시간이 길수록 결정의 숙성과정정이 충분히 진행되기때문이다.

PEI를 계면활성제로 리용한 경우와 리용하지 않은 경우 합성된 $\text{NaGdF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 의 적외선흡수스펙트르는 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 PEI를 계면활성제로 리용한 경우 1 380~1 630 cm^{-1} 와 2 850~2 960 cm^{-1} 에서 새로운 흡수띠가 나타난다.

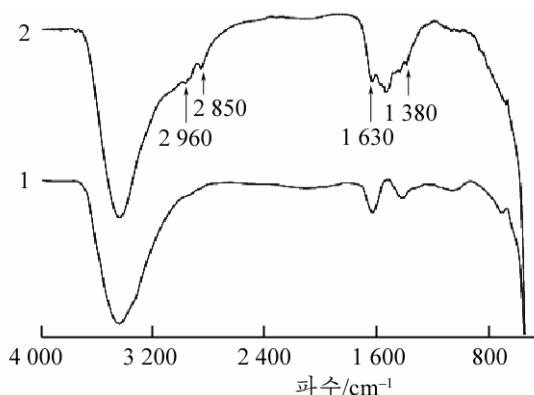


그림 3. NaGdF₄:Yb³⁺,Er³⁺의 적외선 흡수 스펙트럼
1—PEI를 계면활성제로 리용한 경우,
2—리용하지 않은 경우

2 850, 2 960cm⁻¹에서 —CH₂—기의 C—H신축진동에 해당한 흡수띠가, 1 630cm⁻¹에서 2급아민기의 C—N—H면각진동에 해당한 흡수띠가, 1 527cm⁻¹에서 C—N신축진동에 해당한 흡수띠가, 1 380cm⁻¹에서 1급아민기의 NH₂면각진동에 해당한 흡수띠가 나타난다. 적외선 흡수 스펙트럼으로부터 PEI가 나노립자에 들어있으며 또한 나노립자의 겉면에 2급 및 1급아민기들이 존재한다는 것을 알 수 있다. PEI의 아미노기는 나노립자의 겉면을 수식하는데서와 나노립자들 사이의 응집을 방지하는데서 중요한 역할을 한다.

파장이 980nm인 레이저 빛으로 여기시켰

을 때 NaGdF₄:Yb³⁺,Er³⁺의 윗전환형광 스펙트럼은 그림 4와 같다.

그림 4에서 보는바와 같이 530, 540, 656nm에서 특징적인 발광 봉우리가 나타나는데 이것은 Er³⁺의 ⁴H_{11/2}→⁴I_{15/2}, ⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2}, ⁴F_{9/2}→⁴I_{15/2} 이행에 각각 대응되는 봉우리들이다.

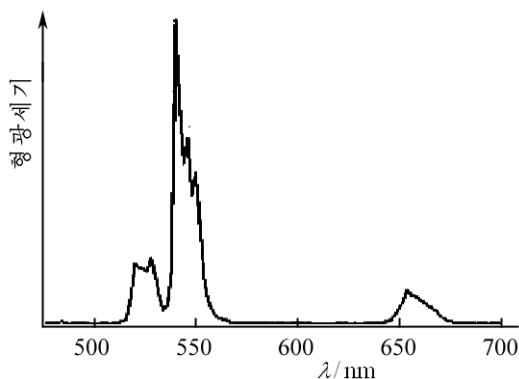


그림 4. NaGdF₄:Yb³⁺,Er³⁺의 윗전환형광 스펙트럼

맺는 말

Gd³⁺과 F⁻의 물질량비가 변화될 때 NaGdF₄:Yb³⁺,Er³⁺는 립방상으로부터 형광 세기가 높은 룡방상으로 전환된다. 합성된 나노립자의 평균크기는 41.4nm이며 나노립자에는 PEI가 존재한다. NaGdF₄:Yb³⁺,Er³⁺ 윗전환형광체의 형광 스펙트럼에서 530, 540, 656nm에서의 3개의 예리한 발광 봉우리는 각각 Er³⁺의 ⁴H_{11/2}→⁴I_{15/2}, ⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2}, ⁴F_{9/2}→⁴I_{15/2} 이행에 대응된다.

참고 문헌

- [1] C. L. Yan et al.; J. Am. Chem. Soc., 134, 8868, 2016.
- [2] N. Bogdan et al.; Nano Lett., 11, 835, 2015.
- [3] J. C. Boyer et al.; Nano Lett., 7, 847, 2015.

Solvothermal Synthesis of NaGdF₄ : Yb³⁺,Er³⁺ Nanoparticles with Up-Conversion Fluorescence

Pak Tong Hun, An Pong Chol

The phase structure of NaGdF₄ : Yb³⁺,Er³⁺ is transformed from cubic phase to high-fluorescence-intensity hexagonal phase by modulating the molar ratio of Gd³⁺ : F⁻. The mean size of nanoparticle is 41.4nm and PEI exists on the nanoparticles. In the fluorescent spectrum of NaGdF₄ : Yb³⁺,Er³⁺ up-converting fluorescent substances, three sharp emission peaks at 530, 540, and 656nm correspond with the ⁴H_{11/2}→⁴I_{15/2}, ⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2} and ⁴F_{9/2}→⁴I_{15/2} transitions of Er³⁺, respectively.

Key words: up-conversion luminescence, NaGdF₄ : Yb³⁺,Er³⁺, polyethylenimine, phase transformation