

Eu, Dy가 동시첨가된 결함소록석형재료의 발광특성

김명성, 한영남

희토류이온을 첨가한 무기물재료들은 효과성이 높고 환경에 영향을 미치지 않으며 비용이 적게 드는것으로 하여 조명장치, 현시장치, 빛촉매제조 등에 광범히 리용되고있다.[1-3]

$\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Eu}^{3+}$ 는 464nm에서 여기되어 612nm에서 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 이행에 해당하는 등적색빛을 나타내며 $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Dy}^{3+}$ 는 388nm에서 여기되어 574nm에서 $^6H_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$ 이행에 해당하는 강한 노란색빛을 나타낸다.[5] 그러나 Eu와 Dy가 동시첨가된 결함소록석형재료의 발광특성에 대한 연구결과는 발표된것이 없다.

우리는 수열법으로 합성한 니오비움월프람산칼리움기질에 희토류이온인 Eu^{3+} , Dy^{3+} 을 동시첨가하였을 때 재료의 발광특성을 고찰하였다.

실험 방법

시약으로는 분석순의 Nb_2O_5 , $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$, KOH, HCl, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, H_2WO_4 를 리용하였다.

$\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 합성[5] 1.0g의 Nb_2O_5 과 5.0g의 KOH를 60mL의 증류수와 섞어 30min동안 교반하고 80mL들이 수열반응장치에 넣어 조립한 다음 180°C에서 2일동안 반응시켜 $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19}$ 용액을 얻었다. 다음 2.4mL의 $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19}$ 용액(0.018 6mol/L)에 20mL의 n -옥타놀을 넣고 Nb와 W의 물질량비가 1 : 2.5 되게 H_2WO_4 를 첨가한 다음 묽은 염산으로 용액의 pH를 7.2로 조절하였다. 용액을 40mL들이 수열반응장치에 넣어 조립한 후 220°C에서 2일동안 반응시킨다. 방온도까지 식히고 시료를 증류수와 에타놀로 원심분리기에서 세척한 다음 60°C에서 10h동안 건조시켜 $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 제조하였다.

$\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : x\text{Ln}^{3+}$ (Ln=Eu, Dy)의 합성 $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.05g과 0.2mol/L $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ 용액 2.5mL를 혼합하고 증류수 60mL를 넣은 다음 수열장치를 조립하고 180°C에서 2일동안 수열반응시킨다. 얻어진 양금을 원심분리기에서 증류수로 세척하고 60°C에서 10h동안 진공건조시킨 다음 450°C에서 2h동안 가열하여 $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : x\text{Dy}^{3+}$ 를 합성하였다.

같은 방법으로 Eu^{3+} , Dy^{3+} 이 동시첨가된 $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : x\text{Ln}^{3+}$ (Ln=Eu, Dy)를 합성하였다.

분석방법 분말X선회절분석기(《Rigaku Miniflex》)로 시료의 구조를 분석하고 X선형광분석기(《ZSM Primus II》)로 조성을 결정하였다.

시료의 형광스펙트르는 방온도에서 형광분광광도계(《RF 5000》)로 측정하였다.

실험결과 및 해석

조성분석 합성한 시료들에 대한 X선형광분석결과 조성식들은 다음과 같다.

$\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : 0.126\text{Dy}^{3+}$, $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : 0.089\text{Eu}^{3+} 0.042\text{Dy}^{3+}$, $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : 0.092\text{Eu}^{3+} 0.036\text{Dy}^{3+}$

구조 및 상분석 합성한 시료들의 XRD도형은 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 모든 시료의 XRD도형들은 결함소록석형구조의 $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 표준도형(JCPDS 25-0668)과 잘 일치하며 불순물상은 나타나지 않았다. $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}:0.126\text{Dy}^{3+}$ 의 살창상수는 $a=1.046$ nm로서 $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}(a=1.049$ nm)에 비하여 작아졌다. 이것은 희토류이온이 혼입된 다음 기질결정의 골격구조는 그대로 유지되며 결정살창이 약간 줄어드는것은 이온반경이 작은 Eu^{3+} 및 Dy^{3+} 이 K^+ 과 치환[4]되었기때문이다.

$\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}:0.126\text{Dy}^{3+}$ 의 발광특성 574nm의 발광파장에서 $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}:0.126\text{Dy}^{3+}$ 의 러기스펙트르는 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 351, 366, 388, 426nm에서 Dy^{3+} 의 ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{7/2}$, ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{5/2}$, ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}$, ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{11/2}$ 과 같은 전자적이행에 해당하는 러기파장들이 나타난다. 이것은 Dy^{3+} 이 결정구조안에서 이온통로에 위치[5]하고있기때문이다.

러기파장 388nm에서 $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}:0.126\text{Dy}^{3+}$ 의 발광스펙트르는 그림 3과 같다.

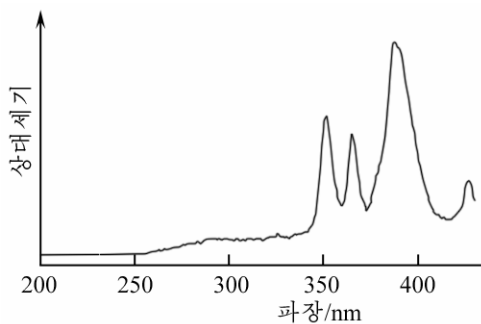


그림 2. $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}:0.126\text{Dy}^{3+}$ 의 러기스펙트르

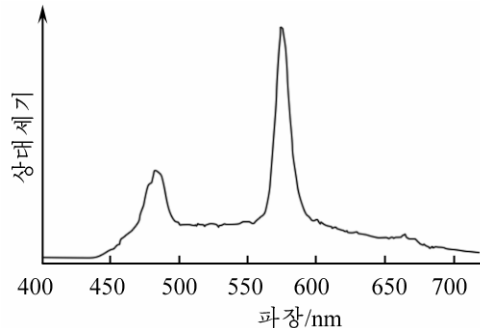


그림 3. $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}:0.126\text{Dy}^{3+}$ 의 발광스펙트르

그림 3에서 보는바와 같이 481, 574nm에서 Dy^{3+} 의 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$, ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ 과 같은 전자적이행에 해당하는 발광봉우리들이 나타난다. 388nm의 파장으로 러기시킬 때 Dy^{3+} 은 대칭성이 비교적 낮은 위치 즉 기질구조에서 비중심대칭 위치를 차지하며 치환된 Dy^{3+} 에 의하여 388nm의 러기파장에서 강한 노란색빛을 내보낸다.

$\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}:x\text{Eu}^{3+}y\text{Dy}^{3+}$ 의 발광특성 러기파장 388nm에서 $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}:x\text{Eu}^{3+}y\text{Dy}^{3+}$ 의 발광스펙트르는 그림 4와 같다.

그림 4에서 보는바와 같이 481, 574, 612nm에서 발광봉우리가 나타났는데 이것은 각각 Dy^{3+} 의 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$, ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$, Eu^{3+} 의 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 과 같은 전자적이행에 해당한다.

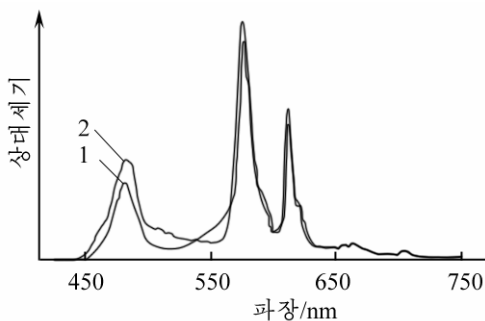


그림 4. $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}:x\text{Eu}^{3+}y\text{Dy}^{3+}$ 의 발광스펙트르

1- $x=0.092$, $y=0.036$, 2- $x=0.089$, $y=0.042$

Dy^{3+} 이 첨가되었을 때와 Dy^{3+} 과 Eu^{3+} 이 동시에 첨가되었을 때 CIE색자리표계에서 위치 변화가 명백하다. 388nm에서 여기된 $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : 0.126\text{Dy}^{3+}$ 의 색위치는 (0.389 4, 0.449 1)이고 $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : 0.092\text{Eu}^{3+} 0.036\text{Dy}^{3+}$ 의 색위치는 (0.447 6, 0.442 1)이다. 즉 Eu^{3+} 과 Dy^{3+} 이 첨가된 경우 Dy^{3+} 만 첨가된 경우보다 흰빛으로 다가간다.

맺는 말

수열법으로 희토류이온이 동시첨가된 $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : 0.092\text{Eu}^{3+} 0.036\text{Dy}^{3+}$ 를 제조하였다. $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 에서 K^+ 은 Eu^{3+} 과 Dy^{3+} 에 의하여 교환되며 $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : 0.092\text{Eu}^{3+} 0.036\text{Dy}^{3+}$ 는 결합소록석형구조를 가진다.

Eu^{3+} 과 Dy^{3+} 이 동시에 첨가된 $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : 0.092\text{Eu}^{3+} 0.036\text{Dy}^{3+}$ 재료는 388nm의 여기파장에서 연한 노란색을 나타낸다.

참고 문헌

- [1] Y. B. Liao et al.; J. Alloys Compounds, **561**, 214, 2013.
- [2] O. S. Dymshits et al.; J. Non-Crystalline Solids, **409**, 54, 2015.
- [3] M. A. Frechero et al.; J. Non-Crystalline Solids, **407**, 349, 2015.
- [4] Raju Reddy Jitta et al.; J. Alloys and Compounds, **618**, 815, 2015.
- [5] Yong Nam Han et al.; J. RSC Adv., **4**, 24142, 2014.

주체106(2017)년 8월 5일 원고접수

Luminescence Characteristics of Eu, Dy Co-Doped Defect Pyrochlore-Type Material

Kim Myong Song, Han Yong Nam

We prepared $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : 0.092\text{Eu}^{3+} 0.036\text{Dy}^{3+}$ by hydrothermal method.

K^+ of $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ is exchanged by Eu^{3+} and Dy^{3+} , and $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : 0.092\text{Eu}^{3+} 0.036\text{Dy}^{3+}$ keeps its defect pyrochlore structure.

Eu^{3+} and Dy^{3+} co-doped $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : 0.092\text{Eu}^{3+} 0.036\text{Dy}^{3+}$ present thin yellow under the excitation wavelength of 338nm.

Key words: luminescence, defect pyrochlore structure, hydrothermal method, $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$