Journal of the Korean Chemical Society
2007, *Vol. 51, No. 3*
Printed in the Republic of Korea

Nb를 포함하는 불소산화물에서 구조적 뒤틀림에 따른 에너지 띠 간격의 변화

김현준 · 김승주*
아주대학교 에너지시스템학부
(2007. 3. 22 접수)

Variation of Band Gap Energy upon Structural Distortion for Nb-containing Oxyfluorides

Hyun-Jun Kim and Seung-Joo Kim*
Division of Energy Systems Research, Ajou University, Suwon 443-749, Korea
(Received March 22, 2007)

요 약. 국부적인 결정구조와 에너지 띠 간격 간 상관관계를 고찰하기 위하여 Nb를 포함하는 일련의 불소산화물에 대하여 결정구조와 자외선-가시광선 확산 반사율 스펙트럼을 비교, 연구하였다. 이 실험에서 다룬 $RbSrNb_2O_6F$와 $RbCaNb_2O_6F$, $RbNb_2O_5F$는 공통적으로, 꼭지점 공유를 하고 있는 NbO_5F 팔면체로 구성되어 있다. 구조적 뒤틀림 정도의 척도로 볼 수 있는 Nb-O(F)-Nb 평균 결합각은 $RbSrNb_2O_6F$에서 158.6°, $RbCaNb_2O_6F$에서 149.6° 그리고 $RbNb_2O_5F$에서 139.5°이다. 확산 반사율 스펙트럼으로부터 구한 에너지 띠 간격은 Nb-O(F)-Nb 결합각이 감소할수록 증가하는 경향을 보였다. 즉 $RbSrNb_2O_6F$, $RbCaNb_2O_6F$, $RbNb_2O_5F$ 각각의 화합물에 대해서 3.48 eV, 3.75 eV, 4.03 eV 의 값을 나타내었다. 이러한 실험적 결과는 Nb를 포함하는 불소 산화물에서 국부구조의 변화를 통해 띠 간격을 약 0.6 eV의 범위에서 조절할 수 있음을 의미한다.

주제어: 전이금속 불소산화물, 국부구조, 구조적 뒤틀림, 에너지 띠 간격, 페롭스카이트, 파이로클로어

ABSTRACT. A comparative study on crystal structures and UV-visible diffuse reflectance spectra for Nb-containing oxyfluorides was performed to probe the relationship between energy band gap and local structure. The oxyfluorides, $RbSrNb_2O_6F$, $RbCaNb_2O_6F$ and $RbNb_2O_5F$ are commonly composed of the corner-sharing NbO_5F octahedra as structural building units. The average Nb-O(F)-Nb bond angles, which can be a measure of the structural distortion, are 158.6° for $RbSrNb_2O_6F$, 149.6° for $RbCaNb_2O_6F$ and 139.5° for $RbNb_2O_5F$. As the bond angle decreases, the band gap increases: 3.48eV for $RbSrNb_2O_6F$, 3.75eV for $RbCaNb_2O_6F$ and 4.03 eV for $RbNb_2O_5F$. This experimental result implies that the band gap can be controlled with a range of 0.6 eV through a variation of local structure for the Nb-containing oxyfluorides.

Keywords: Transition-metal Oxyfluoride, Local Structure, Structural Distortion, Band Gap, Perovskite, Pyrochlore

서 론

물질의 전자구조는 광학적 성질과 전기전도도 및 화학반응성을 결정하는데 중요한 역할을 하며 그 물질의 결정구조와 밀접한 관계를 가지고 있다. 물성과 구조 간의 상관관계는 다양한 분야에서 유용하게 사용될 수 있는데 그 중 대표적인 예로서 반도체 물질의 광촉매 작용에 관한 연구를 들 수 있다. Honda와 Fujishima에 의해 TiO_2 전극에 빛을 조사하면 광산화/환원 반응에 의해 물분해가 촉진된다는 사실이 발견된 이래, TiO_2보다 향상된 에너지 변환 효율을 보이는 광촉매 물질 개발에 연구노력이 집중되고 있

다.[1-3] 광촉매 물질을 설계하는데 우선 고려해야 하는 것은 흡수에너지를 결정짓는 에너지 띠 간격(band gap)이다. 에너지 띠 간격은 원자가 띠(valence band)와 전도 띠(conduction band)의 위치와 나비에 영향을 받으며 이것은 결정 내의 화학결합 또는 결정구조 변화를 통해 제어될 수 있다. 따라서 효율적인 광촉매 물질을 개발하기 위해서는 고체 화합물의 전자구조, 화학결합 및 결정 구조 간의 상호 연관성을 이해하는 것이 매우 중요하다.

지금까지 반도체 전이금속 화합물에서 에너지 띠 간격에 대한 많은 연구가 이루어졌고, 특히 비슷한 구조를 갖는 산화물에서 구성 원소와 에너지 띠 간격 간의 관계는 잘 알려져 있다. 예를 들면, Woodward 등은 여러 가지 d^0 전이금속을 포함하는 페롭스카이트 화합물, AMO_3(A=알칼리 금속 또는 알칼리 토금속, M=Mo, W, Nb, Ti, Ta)에 대한 연구에서 유효 전기음성도가 가장 큰 Mo를 포함하는 화합물이 유효 전기음성도가 가장 작은 Ta를 포함하는 화합물보다 최대 2eV정도 작은 에너지 띠 간격을 갖는다고 보고하였다.[4]

에너지 띠 간격을 결정하는 또 다른 중요한 요소는 국부적인 결정구조이다. 전이금속 화합물에서 금속이온 M과 음이온 X의 결합각(M-X-M) 변화는 중심금속의 d 오비탈과 음이온의 p 오비탈 간의 상호작용을 변화시키며 결과적으로 에너지 띠 간격에 영향을 줄 것으로 예상된다.[5-6] 그렇지만 국부구조에 따른 에너지 띠 간격 변화에 대한 체계적인 비교 연구는 충분히 이루어지지 않고 있다. 이 연구에서는 전이금속 Nb를 공통적으로 포함하고, 비슷한 조성을 갖는 $RbSrNb_2O_6F$, $RbCaNb_2O_6F$ 및 $RbNb_2O_5F$ 화합물에 대하여 국부 결정구조와 에너지 띠 간격 변화를 비교함으로써 그들 간 상관관계를 고찰했다.

실 험

이 실험에서 다룬 화합물의 자세한 합성 방법은 문헌[7-9]에 보고되어 있다. $RbSrNb_2O_6F$와 $RbCaNb_2O_6F$ 시료 합성을 위해 전구물질로서 $SrNb_2O_6$와 $CaNb_2O_6$을 합성한 다음, 아르곤 기체가 채워진 장갑상자 안에서 RbF와 정량비로 혼합 후 금 튜브에 넣어 24시간 동안 열처리하였다. 열처리 온도는 $RbSrNb_2O_6F$와 $RbCaNb_2O_6F$에 대해 각각 780 °C와 840 °C였다. $RbNb_2O_5F$ 시료는 Nb_2O_5와 RbF을 정량비로 혼합하여 위와 마찬가지로 금 튜브에 밀봉하여 700 °C에서 24시간 동안 가열하여 얻었다. 반응 후 생성물을 분쇄하여 X-선 분말 회절기(Rigaku DMAX-2200PC)로 상을 확인하였다.

결정 구조에 따른 에너지 띠 간격을 측정하기 위해 $BaSO_4$를 표준 반사체로 하여 자외선-가시광선 분광기(Shimadzu UV-2400 PC)로 200-800 nm 범위에서 확산 반사 스펙트럼을 얻었다. 이렇게 얻은 반사율 데이터를 Kubelka-Munk 함수를 이용하여 흡광 지수로 변환하였다.

결과 및 고찰

화합물 $RbSrNb_2O_6F$, $RbCaNb_2O_6F$, $RbNb_2O_5F$는 모두 단일상으로 합성되었으며 이들의 X-선 회절 패턴을 *Fig.* 1에 나타내었다. $RbSrNb_2O_6F$와 $RbCaNb_2O_6F$의 결정구조는 층상 페롭스카이트 계에 속하며 자세한 결정구조는 X-선 회절과 중성자 회절 실험을 통해 밝혀져 있다.[7] $RbSrNb_2O_6F$ 의 공간 군은 *P4/mmm*이고 격자 상수는 a=b=3.8503(1)Å, c=11.2841(3)Å의 값을 나타낸다. $RbSrNb_2O_6F$ 구조는 Nb 원자가 5개의 산소와 1개의 불소와 결합하여 $[NbO_5F]$ 팔면체를 이룬다. 결정 축 z 방향으로 $[NbO_5F]$ 팔면체 두 개가 F 원자를 공유하면서 팔면체 이중 층을 이룬다. Sr 원자는 이들 팔면체 4개의 중심에 형성된 공간에 위치한다. 따라서 이 구조단위를 페롭스카이트 층,

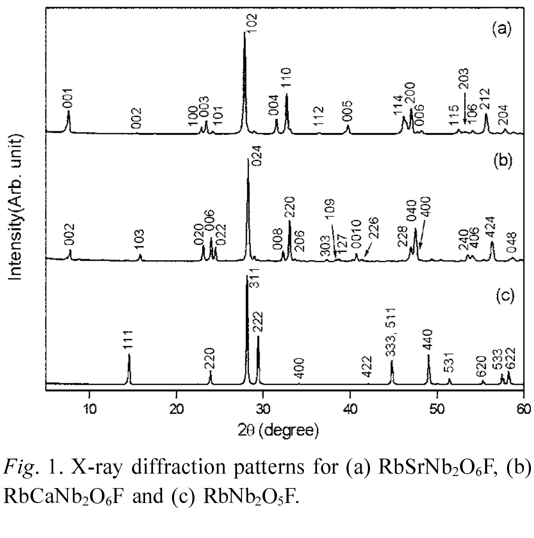

Fig. 1. X-ray diffraction patterns for (a) $RbSrNb_2O_6F$, (b) $RbCaNb_2O_6F$ and (c) $RbNb_2O_5F$.

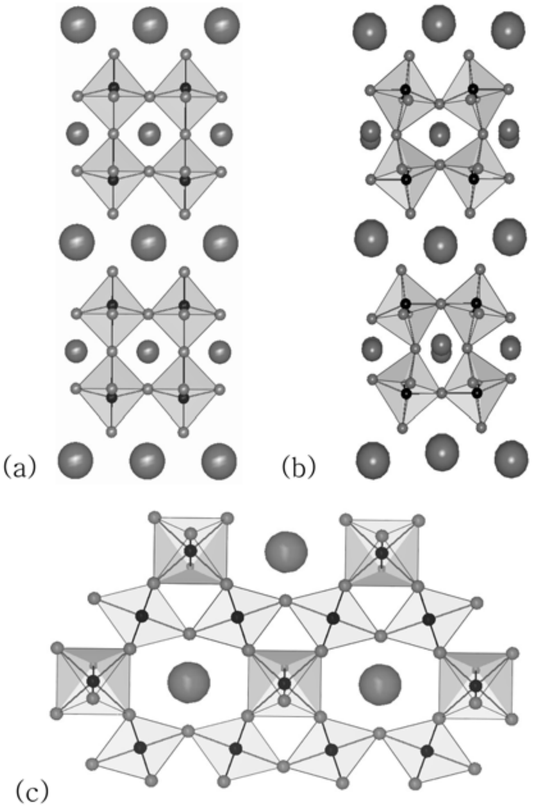

Fig. 2. Crystal structures of (a) $RbSrNb_2O_6F$, (b) $RbCaNb_2O_6F$ and (c) $RbNb_2O_5F$. Rb and Sr(Ca) atoms are represented by large spheres and small spheres, respectively. The octahedrally coordinated Nb atoms are represented by small filled spheres.

$Sr(Nb_2O_6F)^-$으로 표현할 수 있으며 이들 페롭스카이트 구조단위는 Rb^+ 이온을 사이에 두고 층층이 반복된다(*Fig*. 2a). 이 구조에서 Sr 원자가 Ca 원자로 치환된 것이 $RbCaNb_2O_6F$ 이다. $RbCaNb_2O_6F$ 의 공간군은 *Bmmb*이고 격자 상수는 a=7.6058(5), b=7.6200(5), c=22.023(1)으로 보고되었다.[8] 이 화합물에서는 Sr 원자에 비해 상대적으로 크기가 작은 Ca이 NbO_5F 팔면체들 사이에 위치하면서 구조적으로 불안정해지는데, 이런 불안정성을 극복하기 위해서 NbO_5F 팔면체들이 서로 기울어져 팔면체 뒤틀림(octahedral tilting)이 일어난다(*Fig*. 2b). 이러한 팔면체 뒤틀림 현상은 결합각의 변화를 수반한다. 문헌에 있는 결정구조로부터 Nb-O(F)-Nb 평균 결합각을 구하면 $RbSrNb_2O_6F$의 경우에는 158.6°이지만 $RbCaNb_2O_6F$ 화합물에서는 구조적 뒤틀림으로 인해 그 값이 149.6°로 감소했음을 확인할 수 있다. 앞에서 기술한 $RbSrNb_2O_6F$ 또는 $RbCaNb_2O_6F$ 와는 달리 $RbNb_2O_5F$는 층상구조가 아닌 3차원 파이로클로러 구조로 결정화된다.[9] $RbNb_2O_5F$는 결함이 있는 파이로클로러 구조($A\square B_2O_6\square$)를 보이며 F와 O 원자가 결정학적으로 동일한 자리에 혼재되어 NbO_5F 팔면체를 형성한다. 이 구조에서도 페롭스카이트 구조에서와 마찬가지로 NbO_5F 팔면체들이 서로 꼭지점을 공유하면서 배열되어 있으며 다만 Nb-O(F)-Nb 결합 각(139.5°)이 상당히 작다는 점이 다르다(*Fig*. 2c). *Table* 1에 세가지 화합물에 대한 결정 정보를 정리하였다.

이 연구에서 다룬 세 가지 화합물은 흰색 분말 형태이며 모두 자외선 영역의 빛을 흡수한다. 그 광학적 흡수 스펙트럼을 *Fig*. 3에 나타내었다. 이로부터 띠 간격 에너지(E_g)를 결정하여 국부구조의 뒤틀림

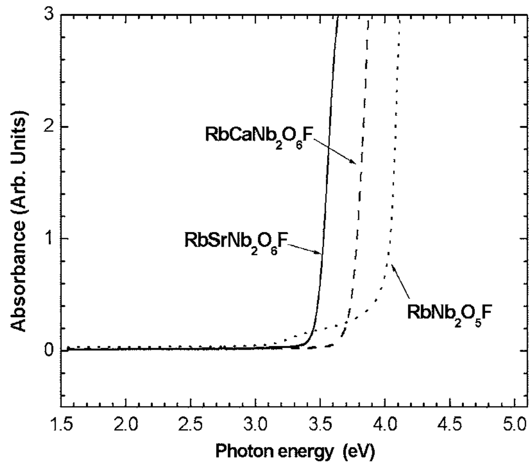

Fig. 3. Diffuse reflectance spectra for $RbSrNb_2O_6F$, $RbCaNb_2O_6F$ and $RbNb_2O_5F$.

Table 1. Crystallographic data for compounds

Compound	symmetry	*a*/Å	*b*/Å	*c*/Å	ref.
$RbSrNb_2O_6F$	Tetragonal	3.8503(1)		11.2841(3)	[7]
$RbCaNb_2O_6F$	Orthorhombic	7.6085(5)	7.6200(5)	22.023(1)	[8]
$RbNb_2O_5F$	Cubic	10.495(3)			[9]

Table 2. Local structure and optical band gap energy (E_g) of compounds

Compound	Nb-O(F)-Nb angle (°)	Nb-O(F)-Nb average angle (°)	cos (180-θ)	E_g (eV)
$RbSrNb_2O_6F$	180.0 × 1 153.2 × 4	158.6	0.93	3.48
$RbCaNb_2O_6F$	164.0 × 1 154.6 × 1 148.0 × 1 145.6 × 1 135.6 × 1	149.6	0.86	3.75
$RbNb_2O_5F$	139.5 × 6	139.5	0.76	4.03

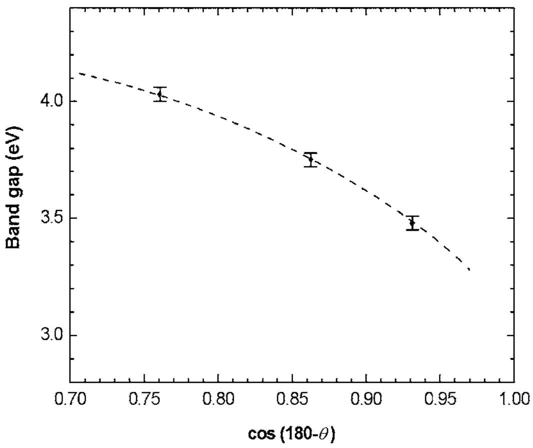

Fig. 4. Correlation between band gap energy and Nb-O(F)-Nb bonding angle for oxyfluoride compounds.

정도와 함께 *Table* 2에 정리하였다. 국부구조의 뒤틀림 정도는 Nb-O(F)-Nb의 결합 각이 180°로부터 멀어지는 정도, 즉 cos(180-θ)으로 표현할 수 있으며 이 값이 1에서 멀어짐에 따라 띠 간격 에너지가 증가하는 경향을 보인다. 그 결과를 도시하면 *Fig*. 4와 같다. 여기서 Nb-O(F)-Nb 결합각이 180°에서 멀어질수록, 즉 구조적 뒤틀림이 커질수록 띠 간격은 증가하는데, 증가하는 정도가 θ 값이 큰 부분으로 갈수록 점진적으로 감소한다. 이러한 결합각 증가에 따른 포물선 형태의 띠 간격 변화 곡선은 $CaTiO_3$에 대한 이론적 계산 결과에서 예상되었는데 이 실험에서 다룬, Nb를 포함하는 불소산화물에서도 동일한 경향이 나타남을 확인할 수 있다.[4]

d^0 전자배치를 갖는 전이금속 화합물에서 에너지 띠 간격은 구성 원소의 전기음성도와 전도 띠 나비에 의해 결정되는데 이 연구에서 다룬 세가지 화합물의 기본구조는 공통적으로 NbO_5F 팔면체로 이루어지므로 전기음성도의 영향은 배제할 수 있다. 따라서 관찰된 에너지 띠 간격 변화는 순수하게 전도 띠 나비의 영향으로 생각할 수 있다. 전이금속 산화물에 대한 최근의 에너지 띠 구조 변화 계산에 따르면 구조의 뒤틀림이 커질수록 전도 띠가 비결합(non-bonding) 성질에서 반결합(anti-bonding) 성질로 변화하고 이로 인해 띠 나비가 감소하여 결과적으로 띠 간격 에너지가 증가한다.[4,10] 이러한 사실로부터 구조적 뒤틀림이 가장 큰 $RbNb_2O_5F$에서 가장 작은 띠 나비를 가진다고 할 수 있다.

결론적으로 Nb를 포함하는 일련의 불소산화물에서 국부 구조가 달라짐에 따라 0.6 eV 정도의 에너지 띠 간격 변화가 수반됨을 알 수 있다. 이 연구에서 다룬 화합물은 일반식 $RbA_{1-x}Nb_2O_{6-x}F$으로 표현할 수 있으며, A 자리에 크기가 다른 원자 또는 결함을 위치시킴으로써 Nb-O(F)-Nb 결합각을 140° 에서 160° 범위 내에서 변화시킬 수 있었다. 이것은 결합각과 띠 간격 간의 상관성을 바탕으로 국부구조를 변화시킴으로써 화합물의 띠 간격 제어가 가능함을 보여주고 있다. 이러한 결과는 광촉매를 비롯한 다양한 기능성 고체 화합물을 설계하는 데 유용할 것이다.

이 연구는 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음(KRF-2004-003-C111).

인 용 문 헌

1. Honda, K.; Fujishima. A. *Nature*, **1972**, *238*, 37.
2. Domen, K.; Kudo, A.; Shinozaki, A.; Tanaka, A.; Maruya, K.; Onishi, T. *Chem. Commun.* **1986**, 356.
3. Hur, S. G.; Kim, T. W.; Hwang, S. J.; Choy J. H. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2006**, *183*, 176.
4. Eng, H. W.; Barnes, P. W.; Auer, B. M.; Woodward, P.

M. *J. Solid State chem.*, **2003**, *175*, 94.
5. Mizoguchi, H.; Eng, H. W.; Woodward, P. M. *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 1667.
6. Harrison, H. W. *The Electronic Structure and Properties of Solids* ; Freeman: San Fransco, USA, 1980.
7. Choy, J. H.; Kim, J. Y.; Kim, S. J.; Sohn, J. S.; Han, O. H. *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 906.
8. Kim, S. J.; Kim H. J.; Yoo C. R.; Hong. K. P. Submitted to *J. Solid State Chem.*
9. Fourquet, J. L.; Jacoboni, C.; Pape, R. *Mater. Res. Bull.*, **1973**, *8*, 393.
10. Goodenough, J. B. *J. Appl. Cryst.*, **1997**, *81*, 5330.