

Rietveld refinement-guided insights into local distortion and emission color tunability in lead-free zero-dimensional metal halides

San Ha Choi, Sung Woo Jang and Won Bin Im[†]

Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 04763, Republic of Korea

(Received March 11, 2026)

(Revised March 24, 2026)

(Accepted March 31, 2026)

Abstract Understanding emission color tunability in lead-free zero-dimensional (0D) metal halides is essential for the rational design of eco-friendly luminescent materials. In this review, we summarize recent progress in correlating local octahedral distortion with photoluminescence behavior in Sb^{3+} -doped Cs_3LnCl_6 ($\text{Ln} = \text{La, Gd, Y, Lu}$) and related systems through Rietveld refinement analysis. Although chemical substitution with smaller Ln^{3+} ions induces lattice contraction, accumulated studies consistently show that emission peak shifts do not directly scale with unit cell volume. Instead, growing evidence indicates that the dispersion of Sb-Cl bond lengths within SbCl_6 octahedra plays a dominant role in emission tuning. Key distortion descriptors, including the distortion index (D), exhibit clear correlations with emission energy and spectral bandwidth. We further compare chemical pressure effects with external pressure studies, revealing a unified structural mechanism governing emission tuning in $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6\text{:Sb}^{3+}$ composition. Electronic structure analyses confirm that the SbCl_6 coordination environment influences both the band-edge positions and the stabilization of self-trapped excitons (STEs). This review provides a quantitative framework for using Rietveld refinement as a powerful tool to elucidate structure-property relationships in lead-free luminescent halides and outlines future design strategies based on local coordination control.

Key words Self-trapped emission, Local distortion, Zero-dimensional metal halides, Color tunability, Rietveld refinement

리트벨트 정련 기반 비납계 0차원 금속 할라이드의 발광 파장 조절 메커니즘 분석

최산하, 장성우, 임원빈[†]

한양대학교 신소재공학과, 서울, 04763

(2026년 3월 11일 접수)

(2026년 3월 24일 심사완료)

(2026년 3월 31일 게재확정)

요약 비납계 0차원(0D) 금속 할라이드 발광 소재에서 발광 파장 조절 원리를 규명하는 것은 친환경 발광 소재 설계를 위한 핵심 과제이다. 최근 Sb^{3+} 기반 0D 할라이드 발광체 연구가 활발히 진행되고 있으나, 발광 특성을 조절하는 구조 지표에 대한 체계적인 보고는 부족하다. 본 리뷰에서는 Sb^{3+} 가 도핑된 Cs_3LnCl_6 ($\text{Ln} = \text{La, Gd, Y, Lu}$) 계열을 중심으로, 리트벨트 정련을 통해 도출된 국소 팔면체 구조 인자와 발광 특성 간의 상관관계를 종합적으로 고찰하였다. Ln^{3+} 이온 치환에 따른 이온 반경의 감소는 단위격자 부피를 수축시키고, 이에 따라 SbCl_6 팔면체의 국소 왜곡이 유도된다. 그러나 발광 피크의 이동은 이러한 단위격자 부피 변화와 선형적 상관관계를 보이지 않는 것으로 보고되었다. 대신 Sb-Cl 결합 길이 분포는 Ln^{3+} 이온 반경 감소에 따라 증가하며, 계산된 왜곡 지수는 발광 파장 및 반치폭과 뚜렷한 상관관계를 나타낸다. 결합 길이가 증가할수록 발광 피크는 적색 편이하고 반치폭이 확대되며, 이는 발광 특성이 SbCl_6 국소 결합 환경의 비대칭성에 기인함을 나타낸다. 또한 $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6\text{:Sb}^{3+}$ 조성의 압력 의존 발광 연구와 비교한 결과, 외부 압력이 SbCl_6 팔면체의 국소 왜곡을 증대시켜 발광 특성이 변하는 것으로 나타났다. 전자 구조 분석 역시 SbCl_6 배위 환경 변화가 밴드 엮기와 자가 포획 엑시톤 안정화에 영향을 미침을 뒷받침한다. 종합하면, 리트벨트 정련 기반 구조 분석은 0D 비납계 할라이드의 발광 조절 메커니즘 규명과 설계 지침 도출에 효과적인 접근법을 제시한다.

[†]Corresponding author
E-mail: imwonbin@hanyang.ac.kr

1. 서 론

최근 친환경 광소재에 대한 요구가 증가함에 따라 비납계 금속 할라이드가 차세대 광학 소재로 주목받고 있다[1]. Sb^{3+} , Bi^{3+} , Sn^{2+} 기반 할라이드가 활발히 연구되고 있으며, 그중에서도 0차원(0D) 구조는 독특한 발광 메커니즘으로 큰 관심을 받고 있다. 0D 금속 할라이드는 금속 이온(M: Sb^{3+} , Bi^{3+} , Sn^{2+} 등)과 할라이드 이온(X: Cl^- , Br^- , I^-)으로 구성된 $[\text{MX}_6]^{n-}$ 팔면체가 공간적으로 분리된 구조를 가지며 팔면체 간 전자적 상호작용이 제한적이다[2]. 이러한 구조적 고립성은 강한 엑시톤 국소화와 전자-포논 결합을 유도하여, 자가 포획 엑시톤(self-trapped exciton, STE)에 기인한 넓은 발광 스펙트럼과 큰 Stokes shift를 나타낸다[3-5].

특히 Sb^{3+} 기반 0D 할라이드는 팔면체의 국소 배위 환경 변화에 매우 민감하다. Sb^{3+} 는 $5s^2$ 비공유 전자쌍을 갖는 ns^2 형 활성 이온으로, 비대칭적 전자 밀도 분포와 결합 길이 불균일성을 유도한다. 이러한 특성은 여기 상태에서 격자 이완과 전자 밀도 재분포를 촉진하여 STE 안정화와 방출 에너지 준위에 직접적인 영향을 미친다[6]. 따라서 SbCl_6 팔면체의 국소 왜곡 정도는 발광 파장과 반치폭을 결정하는 핵심 구조 인자로 인식되고 있다.

발광 특성의 원인을 규명하기 위해서는 단순한 조성 변화나 평균 격자상수 분석만으로는 충분하지 않다. 최근 연구들은 발광 에너지가 금속-할라이드 결합 길이와 할라이드 이온 위치 분포 등 국소 배위 환경과 밀접하게 연관됨을 보고하고 있다. 국소 구조를 정량화하기 위해 리트벨트 정련은 전 패턴 최소자승 피팅을 통해 원자 좌표와 열적 변위 인자를 도출할 수 있어, 구조 왜곡 지표 평가에 효과적인 방법으로 활용되고 있다. 특히 왜곡 지수(distortion index, D)는 평균 결합 길이에 대한 개별 결합 길이 편차로 정의되는 대표적 지표이다.

최근 Sb^{3+} 기반 0D 할라이드에서 격자 수축과 같은 평균 구조 지표보다 SbCl_6 팔면체의 국소 왜곡이 발광 파장 조절에 더 중요한 역할을 한다는 내용이 보고되고 있다. 그러나 리트벨트 정련으로부터 얻어지는 왜곡 지표들의 물리적 의미와 적용 범위에 대한 체계적 정리는 여전히 부족하다. 따라서 본 리뷰에서는 Sb^{3+} 기반 0D 할라이드를 중심으로 리트벨트 정련으로부터 얻어지는 국소 구조 인자와 발광 특성 간의 정량적 상관관계를 종합적으로 분석하고, 비납계 0D 할라이드 발광체의 구조 설계 지침을 제시하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1. 물질

Cesium carbonate(Cs_2CO_3 , 99 %), tin(II) bromide(SnBr_2 ,

99 %), antimony(III) bromide(SbBr_3 , 99 %), bismuth(III) bromide(BiBr_3 , 99%), yttrium(III) acetate hydrate ($\text{Y}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 99.9 %), gadolinium(III) acetate hydrate($\text{Gd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 99.9 %), lanthanum(III) acetate hydrate($\text{La}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 99.9 %), benzoyl chloride (99 %), 1-octadecene(ODE, 99 %), oleylamine(OLA, 98 %), oleic acid(OA, 90 %), hexane(anhydrous, 95 %), ethyl acetate(anhydrous, 99.8 %) 시약은 Sigma-Aldrich에서 구매하였다. Lutetium(III) acetate hydrate($\text{Lu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 99.9 %) 시약은 Alfa-Aesar에서 구매하였다. 모든 시약은 추가적인 정제 과정 없이 그대로 사용하였다.

2.2. 합성법

$\text{Cs}_3\text{LaCl}_6:\text{Sb}^{3+}$ (CLaC) 0D 금속 할라이드 나노결정은 핫 인젝션 방법으로 합성하였다. 금속 할라이드 전구체를 ODE에 용해한 후, OA와 OLA를 첨가하여 질소 분위기에서 120°C 로 진공 분위기에서 가열하였다. 이후 반응 온도를 220°C 로 상승시킨 뒤, 할라이드 전구체 용액을 신속히 주입하여 핵 생성 및 성장을 유도하였다. 반응 종료 후 용액을 금속 냉각하고, 헥산에 재분산한 뒤 에틸 아세테이트와 같은 극성 용매를 첨가하여 나노결정을 침전시켰다. 원심분리를 통해 생성물을 회수하고 세척 과정을 거쳐 건조된 분말 시료를 확보하였다. $\text{Cs}_3\text{GdCl}_6:\text{Sb}^{3+}$ (CGC), $\text{Cs}_3\text{YCl}_6:\text{Sb}^{3+}$ (CYC), $\text{Cs}_3\text{LuCl}_6:\text{Sb}^{3+}$ (CLuC) 0D 금속 할라이드의 경우, Ln^{3+} 전구체를 반응 용액에 일정 농도로 도입하여 동일한 조건에서 합성하였으며, Ln^{3+} 이온에 따른 구조 및 발광 특성을 비교 분석하였다.

2.3. 구조적 특성 분석법(Structural characterization)

합성된 나노결정의 결정 구조와 상 순도를 확인하기 위하여 분말 X선 회절(powder X-ray diffraction, PXRD) 분석을 수행하였다. $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)를 사용하여 데이터를 수집하였다. 획득된 회절 패턴은 GSAS-II 프로그램을 이용하여 리트벨트 정련을 수행하였다[7]. 정련 과정에서는 배경 함수 보정, scale factor, 격자 상수, 피크 형상 파라미터 및 원자 좌표를 단계적으로 정제하였다. 피크 형상 함수는 pseudo-Voigt 모델을 사용하였으며, 정련의 수렴도와 신뢰성은 R_{wp} 및 χ^2 값을 통해 평가하였다.

2.4. 국소 구조 왜곡의 정량화

리트벨트 정련을 통해 도출된 구조 파라미터를 이용하여 금속-할라이드 다면체의 국소 구조 왜곡을 정량화하였다. 먼저 각 금속-할라이드 결합 길이(d_i)를 계산하고, 평균 결합 길이(d_{avg})와의 편차를 분석하였다. 왜곡 지수

D는 다음과 같이 정의된다. 여기서 n 은 배위수이다.

$$D = \frac{1}{n} \sum \frac{|d_i - d_{\text{avg}}|}{d_{\text{avg}}}$$

2.5. 광학적 특성 분석법(Optical characterization)

시료의 광발광 스펙트럼은 Hitachi F-7000 형광 분광계를 사용하여 측정하였다. 흡수 스펙트럼을 통해 밴드 갭 특성을 확인하고, PL 스펙트럼을 통해 발광 파장, 반치폭(full width of half maximum, FWHM), Stokes shift를 분석하였다.

2.6. 전산 계산 방법(Computational calculations)

Density Functional Theory(DFT) 계산은 VASP(Vienna Ab initio Simulation Package)를 사용하여 수행되었으며, projector augmented-wave 방법과 함께 일반화된 기울기 근사(GGA) 중 Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE) 함수형을 적용하였다. 구조 최적화 과정에서 Pulay 응력을 최소화하기 위해 plane-wave 기저 함수의 컷오프 에너지는 520 eV로 설정하였다. 구조 최적화는 Hellmann-Feynman 힘이 0.01 eV/Å 이하가 될 때까지 수행되었다. 전자 에너지의 수렴 기준은 1×10^{-5} eV로 설정하였다. 브릴루앙 존은 reciprocal cell의 역공간 부피 Å⁻³당 100개의 k-point 밀도를 사용하여 샘플링하였다. 동일한 계산 조건에서, 축 방향의 Sb-Cl 결합 길이를 체계적으로 늘리는 계산을 수행하였으며, 평형 상태의 2.67 Å에서 시작하여 최대 3.13 Å 까지, 0.025 Å 간격으로 증가시키면서 계산을 진행하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

최근 보고된 Sb³⁺ 도핑된 0D 할라이드에서는 발광 파

장 이동이 단순한 격자 수축보다 국소 배위 환경의 비대칭성과 더 밀접하게 연관된다는 결과가 반복적으로 보고되고 있다. 특히 리트벨트 정련을 통해 도출된 결합 길이 분포, 열적 변위 인자 등은 발광 특성을 설명하는 유효한 구조 지표로 제시되고 있다. 이하에서는 대표적인 Cs₃LnCl₆:Sb³⁺ 조성을 중심으로 이러한 구조-광학 상관관계를 정리한다.

0D 할라이드 구조에서 공통적으로 나타나는 특징은 발광 중심이 고립된 팔면체 형태로 존재한다는 점이다. 이러한 구조적 고립성은 엑시톤의 이동을 제한하고, 전자-격자 상호작용을 국소 단위에 집중시키는 역할을 한다. 따라서 발광 특성은 전체 결정 구조보다 개별 팔면체 단위의 배위 환경에 의해 지배되는 경향을 보인다. 최근 보고된 Sb³⁺ 및 Bi³⁺ 기반 0D 할라이드에서도 유사한 구조-광학 상관성이 반복적으로 관찰되고 있다. Cs₃Ln_{0.98}Sb_{0.02}Cl₆(Ln = La, Gd, Y, Lu) 나노결정은 SbCl₆ 팔면체가 공간적으로 분리된 0D 할라이드 구조를 형성한다. 이러한 구조에서는 각 SbCl₆ 팔면체가 서로 전자적으로 고립되어 있으며, 엑시톤은 특정 팔면체 내부에 국소화되는 경향을 가진다. 이 구조적 특징은 넓은 반치폭과 큰 Stokes shift 특성이 유도된다.

리트벨트 정련 결과, Ln³⁺ 이온 반경이 감소함에 따라 단위격자 부피가 감소하였다. Figure 1a-d는 CLnC:Sb³⁺ 나노결정의 결정 구조와 리트벨트 정련 결과를 보여준다. Ln³⁺ 이온 반경이 감소함에 따라 격자 상수와 단위격자 부피가 감소하는 경향이 확인되었다. 그러나 발광 피크의 이동은 단위격자 부피 변화와 선형적인 관계를 보이지 않았다. 단위격자 부피는 전체 구조의 평균적인 압축 정도를 반영하는 지표인 반면, 0D 구조에서의 발광은 고립된 SbCl₆ 팔면체에서 국소적으로 발생한다. 따라서 발광 파장 조절의 주요 요인은 SbCl₆ 배위 환경의 세부 구조 변화에 의존함을 의미한다.

전 패턴 최소자승 피팅을 통해 원자 좌표, 점유율, 등

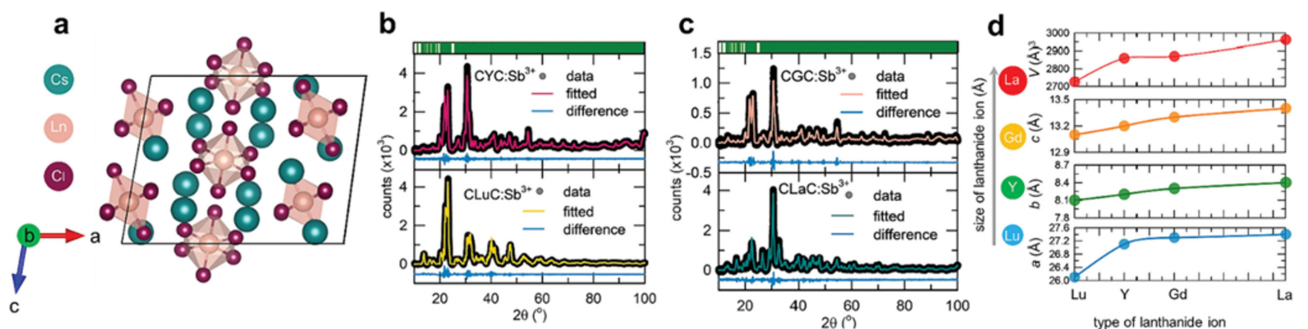


Fig. 1. Structural properties of CLnC:Sb³⁺ NCs. (a) crystal structure of CLnC:Sb³⁺ NCs, where dark cyan, peach, and dark pink represent the Cs, Ln, and Cl atoms, respectively. (b) and (c) Rietveld refinement plots of CLnC:Sb³⁺ NCs, obtained after Rietveld refinement: Observed (black dots), calculated (dark pink (CYC:Sb³⁺), yellow (CLuC:Sb³⁺), orange (CGC:Sb³⁺), and dark cyan (CLaC:Sb³⁺) lines), and the difference (blue lines), respectively. (d) Shows plot of lattice parameter and cell volume against the size of lanthanide ion in CLnC:Sb³⁺ NCs derived from Rietveld refinement analysis [4].

Table 1

Rietveld refinement parameters of CLnC:Sb³⁺ NCs obtained from the powder diffraction data at room temperature. The numbers in parentheses are the estimated standard deviations of the last significant figure [4]

Compound	CLuC:Sb ³⁺	CYC:Sb ³⁺	CGC:Sb ³⁺	CLaC:Sb ³⁺
Space group	C2/c	C2/c	C2/c	C2/c
Structure	monoclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic
<i>a</i> (Å)	26.13(7)	26.91(3)	27.02(5)	27.49(8)
<i>b</i> (Å)	8.07(5)	8.16 (7)	8.19(3)	8.27(6)
<i>c</i> (Å)	13.06(3)	13.13(2)	13.18(7)	13.64(5)
<i>V</i> /Å ³	2,722.58(5)	2,837.22(2)	2,872.15(4)	3,050.91(7)
<i>R</i> _{wp}	1.53 %	1.47 %	1.46 %	1.39 %
χ^2	1.7	1.42	1.38	1.23

방 열적 변위 인자(U_{iso})를 도출하였다. 모든 조성에서 낮은 R_{wp} 및 χ^2 값을 나타내어 구조 모델의 신뢰성을 확보하였다. 정련 결과를 바탕으로 Sb-Cl 결합 길이를 계산한 결과, 평균 결합 길이는 큰 차이를 보이지 않았으나 왜곡 지수는 Ln³⁺ 이온 반경이 커짐에 따라 증가하였다. 이는 팔면체 내 결합 환경이 불균일해짐을 의미한다. 리트벨트 정련으로 얻어진 격자 상수, 단위격자 부피 및 적합도 인자(R_{wp} , χ^2)는 Table 1에 요약하였다. 모든 시료에서 낮은 R_{wp} 와 χ^2 값을 보여 정련 결과의 신뢰성이 확보되었음을 확인할 수 있다.

본 연구에서 왜곡 지수(D)가 증가함에 따라 발광 파장이 적색 편이하였다. 왜곡 지수가 증가하면 특정 Sb-Cl 결합이 상대적으로 연장되거나 단축되면서 전자 밀도 분포가 비대칭적으로 재배치된다. 이는 여기 상태에서의 전자-격자 결합 에너지를 증가시키고, 방출 시 에너지 손실을 증가시켜 결과적으로 방출 광자의 에너지를 낮추는 적색 편이를 유도한다.

Bulyk *et al.*은 Cs₂ZrCl₆:Sb³⁺ 조성에 압력을 인가하면서 XRD와 리트벨트 정련을 수행하였다[8]. 압력이 증가함에 따라 SbCl₆ 왜곡 지수가 확대되었고, 발광 피크는 점진적으로 적색 편이하였다. 해당 연구는 왜곡 지수와 발광 파장 사이의 정량적 상관관계를 제시하였다. 이는

본 연구에서 Ln³⁺ 이온 치환을 통해 유도된 내부 압축 효과가 외부 압력과 동일한 격자 왜곡을 유도함을 뒷받침한다. 즉, 화학적 조성 조절과 물리적 압력은 모두 SbCl₆ 팔면체의 결합 환경을 변화시키며, 발광 에너지 조절의 구조적 원인으로 작용한다. Figure 2는 CLnC:Sb³⁺ 나노결정의 발광 특성과 구조 왜곡 인자 사이의 상관관계를 보여준다. 특히 왜곡 지수와 발광 파장 변화가 유사한 경향을 나타내어 국소 팔면체 왜곡이 발광 특성을 지배함을 시사한다.

왜곡 지수가 증가하면 Sb³⁺ 중심의 전자 밀도 분포가 비대칭적으로 변형되며, 이는 반치폭을 증가시킨다. Luo *et al.*은 Sb³⁺ 기반 0D 할라이드에서 팔면체 비대칭성 증가가 광대역 발광의 직접적 원인임을 구조 분석을 통해 규명하였다[9]. 특히 Sb-Cl 왜곡 지수가 커질수록 방출 스펙트럼이 넓어지고 백색광 성분이 강화됨을 보고하였다. 이는 팔면체 내부의 전자 밀도 분포가 에너지 준위를 확장시키는 방향으로 작용함을 의미한다.

Bulyk *et al.*은 외부 압력을 이용하여 SbCl₆ 단위의 구조 변화를 유도하고, 그에 따른 발광 에너지 이동을 체계적으로 분석하였다[8]. 압력 증가에 따라 평균 격자 수축이 발생하였음에도, 발광 파장 변화는 전체 부피 감소보다 왜곡 지수와 더 높은 상관관계가 관찰되었다. 이

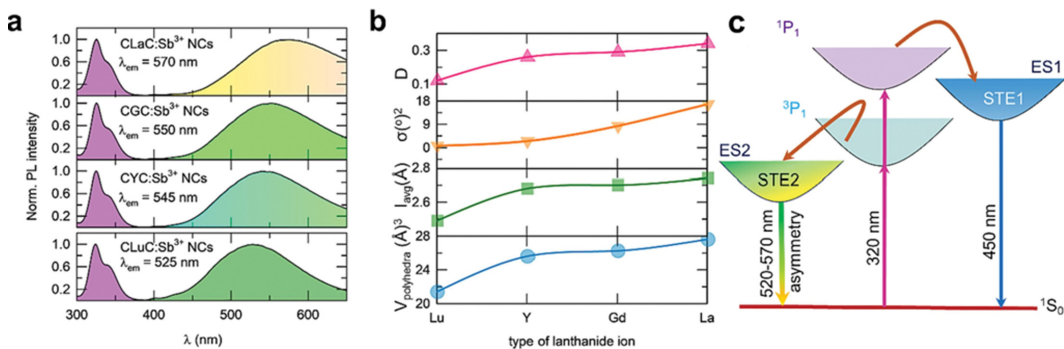


Fig. 2. The luminescence properties of CLnC:Sb³⁺ NCs. (a) excitation and emission spectra of CLnC:Sb³⁺ NCs, under 320 nm excitation. (b) Calculated $V_{polyhedra}$, l_{avg} , σ , and D as a function of type of lanthanide ion in CLnC:Sb³⁺ NCs. These parameters are extracted after full pattern refinement of CLnC:Sb³⁺ NCs. (c) schematic for proposed mechanism for the origin of tuning the emission wavelengths in CLnC:Sb³⁺ NCs, where violet arrow represents the excitation, blue, green-yellow arrows represent the emission wavelengths, and red arrows show the energy transfer from the ¹P₁ and ³P₁ states to STE1 and STE2, respectively [4].

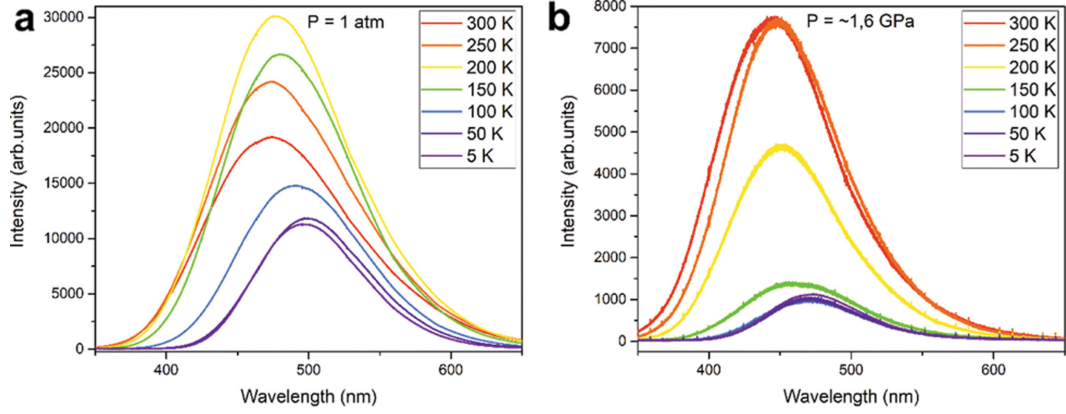


Fig. 3. Temperature dependence of the Cs_2ZrCl_6 luminescence at ambient pressure, and at 1.6 GPa. In (a, b), the chosen PL spectra are presented [8].

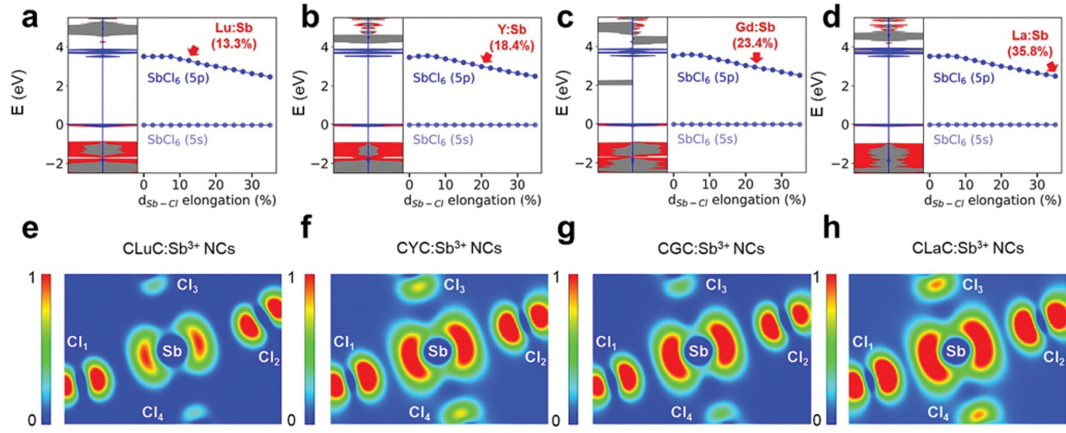


Fig. 4. Computational analysis for the origin of the emission color tuning in the CLnC:Sb^{3+} NCs. Electronic energy levels of (a) the CLuC, (b) CYC, (c) CGC, and (d) CLaC $2 \times 2 \times 2$ supercells doped with one Sb^{3+} ion computed at the DFT/PBE level of theory. The CBM and VBM of the LuCl_6 , YCl_6 , GdCl_6 , and LaCl_6 matrices are depicted with red- and grey-colored lines, whereas, the SbCl_6 matrix is shown with a blue-colored line. (e–h) Partial electron densities around the metal center of Sb with a contour plot of the saturation level between $0.044 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ (maximum) and $0.002 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ (minimum) in the CLnC:Sb^{3+} NCs [4].

는 격자 상수 조절 방식이 화학적 치환이든 물리적 압력이든 관계없이, 발광 파장 조절의 핵심 인자가 SbCl_6 팔면체의 국소 왜곡에 있음을 보여준다. 정련 과정에서 도출된 U_{iso} 값은 원자의 평균 위치로부터의 열적 진동 진폭을 반영하는 파라미터이다. 특정 Cl 자리에서 U_{iso} 값이 상대적으로 크게 나타났으며, Ln^{3+} 이온 반경 감소에 따라 증가하는 경향이 나타났다. U_{iso} 증가는 해당 결합의 구조적 유연성이 증가했음을 시사하며, 여기 상태에서 이온의 진동이 용이해질 가능성을 의미한다. 국소적 구조 유연성 증가는 방출 에너지 감소와 스펙트럼 확장으로 이어질 수 있다. 실제로 Bulyk *et al.*의 고압 연구에서도 특정 할라이드 자리의 변위가 발광 파장 적색 편이와 동반되는 경향이 보고되었다[8]. 이러한 압력 의존 발광 거동은 Figure 3에 제시된 온도 및 압력 조건별 광 발광 스펙트럼에서도 확인할 수 있으며, 압력 증가에 따라 발광 특성이 체계적으로 변화함을 보여준다.

Sb^{3+} 이온의 $5s^2$ 비공유 전자쌍은 비결합성 전자 구름으로 존재하며, 배위 환경 내에서 공간적 방향성을 가진다. 이로 인해 이상적인 중심 대칭 구조보다 비대칭 배위를 선호하게 되며, 작은 외부 자극이나 압축에도 구조가 쉽게 변형되는 특성을 나타낸다. 결합 길이가 균일할 경우 전자 밀도는 비교적 대칭적으로 분포하지만, 왜곡 지수가 증가할수록 전자 밀도는 비대칭적으로 분포된다. DFT 계산 결과에서도 Ln^{3+} 이온 치환에 따라 밴드 엮기의 위치가 변하며, 이는 STE 안정화 에너지 변화와 연관됨이 보고되었다. Figure 4는 DFT 계산을 통해 얻은 전자 에너지 준위와 Sb 중심 전자 밀도 분포를 나타낸다. 계산 결과는 국소 배위 환경 변화가 전자 구조를 조절하며, 궁극적으로 발광 색 조절에 영향을 미친다는 점을 뒷받침한다. 이러한 결과는 구조적 비대칭성이 전자 구조를 직접적으로 조절함을 보여준다.

Ln^{3+} 이온 반경이 감소함에 따라 격자 수축이 발생하

고, 이에 따라 Sb-Cl 왜곡 지수가 감소하였다[9,10]. 이러한 변화와 함께 특정 할라이드 자리의 열적 변위 인자 또한 증가하는 경향을 보였으며, 결과적으로 발광 파장은 적색 편이하고 반치폭 역시 증가하였다. 이와 같은 구조적·광학적 특성 변화는 서로 독립적인 현상이 아니라, 국소 배위 환경의 변화가 전자-격자 상호작용에 영향을 제공하면서 발광 특성에 반영된 결과로 해석될 수 있다. 왜곡 지수와 발광 파장 사이에는 뚜렷한 상관관계가 보고된 반면, 단위격자 부피와 발광 파장 사이의 상관성은 상대적으로 약하게 나타났다. 이는 발광 특성 조절의 핵심 인자가 평균 격자 변화가 아니라 SbCl_6 팔면체의 국소 왜곡에 있음을 의미한다. 다시 말해, 발광 에너지는 전체 결정 구조의 압축 정도보다 국소적인 결합 길이의 불균일성에 의해 더욱 민감하게 조절된다. Luo *et al.*의 연구는 Sb^{3+} 기반 0D 구조에서 팔면체 비대칭성이 넓은 백색 발광의 기원임을 제시하였으며[9], Bulyk *et al.*의 연구는 외부 압력 인가에 따른 구조 변화가 유사한 발광 에너지 이동을 유도함을 보고하였다[8]. 본 연구에서 관찰된 Ln^{3+} 이온 치환에 따른 경향 역시 이러한 선행 연구와 일관된 구조-광학 상관성을 보여주며, 리트벨트 정련이 국소 배위 환경 변화를 정량적으로 분석하는데 핵심적인 방법론임을 확인시켜준다.

4. 결 론

본 연구에서는 0D 비납계 할라이드 나노결정에서 국소 팔면체 왜곡이 발광 특성 조절에 미치는 영향을 체계적으로 고찰하였다. $\text{Cs}_3\text{Ln}_{0.98}\text{Sb}_{0.02}\text{Cl}_6$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu}$) 계열에 대한 리트벨트 정련을 통해 격자 상수 변화뿐 아니라 SbCl_6 팔면체의 결합 길이 분포를 정량화하였다. Ln^{3+} 이온 반경이 감소함에 따라 단위격자 부피가 감소하였으나, 발광 파장 이동은 단순한 격자 수축과 선형적 관계를 보이지 않았다. 대신 SbCl_6 팔면체 왜곡 지수가 증가할수록 발광 피크는 적색 편이하고 반치폭이 증가하는 경향이 보고되었다. 이는 발광 특성이 평균 격자 변화보다 SbCl_6 국소 구조 왜곡에 의해 지배됨을 명확히 보여준다. 리트벨트 정련을 통해 도출된 결합 길이 정보는 전자-격자 상호작용과 여기 상태 안정화 변화를 반영하는 유효한 구조 지표로 해석될 수 있다. 또한 이러한 경향은 Sb^{3+} 기반 0D 할라이드에서 보고된 선행 연구와 일치한다. Luo *et al.*은 Sb-Cl 결합 비대칭성 증가에 따른 광대역 발광을 보고하였으며[9], Bulyk *et al.*의 고압 연구에서는 물리적 압력 증가에 따라 SbCl_6 구조 변화와 발광의 적색 편이가 보고되었다[8]. 이는 화학적 치환에 의한 내부 압축과 외부 압력이 국소 왜곡을 증대시켜 발광 특성을 조절함을 시사한다. 전자 구조 계

산 결과 역시 Sb^{3+} 중심 전자 밀도와 밴드 엣지가 구조 환경 변화에 따라 재배치됨을 보여주어, 구조 왜곡이 전자 구조 조절의 핵심 인자임을 뒷받침한다. 종합하면, 리트벨트 정련 기반의 정량적 구조 분석은 0D 비납계 할라이드에서 발광 파장 조절 메커니즘을 규명하는 데 효과적인 접근법임을 확인하였다. 향후 고효율·발광 파장 조절 가능한 광소재 설계를 위해서는 평균 격자 설계보다 국소 팔면체 결합 환경을 정밀 제어하는 전략이 중요할 것으로 판단된다. 또한 본 구조·발광 상관관계는 Sb^{3+} 기반 조성만이 아니라 Bi^{3+} , Te^{4+} 등 ns^2 전자구조를 갖는 다양한 0D 할라이드로 확장 적용 가능하다. 향후 온도 의존 정련, 고분해능 회절, 여기 상태 계산을 통한 연구가 국소 왜곡 지표의 예측 신뢰도를 더욱 향상시킬 것으로 기대된다.

Acknowledgement

This research was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korean government (MSIT) (RS-2024-00419831).

References

- [1] A. Babayigit, A. Hiroshige, P. Mosconi, I. Silber, H.J. Snaith and B. Conings, "Assessing the toxicity of Pb- and Sn-based perovskite solar cells in model organism *Danio rerio*", *Nature Materials* 15 (2016) 247.
- [2] B. Saparov and D.B. Mitzi, "Organic-inorganic perovskites: Structural versatility for functional system design", *Chemical Reviews* 116 (2016) 4558.
- [3] M.D. Smith and H.I. Karunadasa, "White-light emission from layered halide perovskites", *Accounts of Chemical Research* 51 (2018) 619.
- [4] T. Samanta, N.S.M. Viswanath, H.W. Kim, S.W. Jang, J.H. Han, S.B. Cho and W.B. Im, "Demystifying role of local distortion in emission colors tuning of lead-free zero-dimensional metal halide nanocrystals", *Chemical Engineering Journal* 484 (2024) 149697.
- [5] J.H. Han, T. Samanta, Y.M. Park, H.B. Cho, J.W. Min, S.J. Hwang, S.W. Jang and W.B. Im, "Effect of self-trapped excitons in the optical properties of manganese-alloyed hexagonal-phased metal halide perovskite", *Chemical Engineering Journal* 450 (2022) 138325.
- [6] K.M. McCall, C.C. Stoumpos, S.S. Kostina, M.G. Kanatzidis and B.W. Wessels, "Strong electron-phonon coupling and self-trapped excitons in the defect halide perovskites $\text{A}_3\text{M}_2\text{I}_9$ ($\text{A} = \text{Cs}, \text{Rb}$; $\text{M} = \text{Bi}, \text{Sb}$)", *Chemistry of Materials* 29 (2017) 1032.
- [7] B.H. Toby and R.B. Von Dreele, "GSAS-II: the genesis of a modern open-source all-purpose crystallography software package", *Journal of Applied Crystallography* 46 (2013) 544.

- [8] L. Bulyk, D. Wlodarczyk, S. Nagorny, V. Nahorna, P. Wang and A. Suchocki, “Luminescence of the Cs_2ZrCl_6 under high pressure”, *Journal of Physical Chemistry Letters* 11 (2020) 4459.
- [9] J. Luo, X. Wang, S. Li, J. Liu, Y. Guo, G. Niu, L. Yao, Y. Fu, L. Gao, Q. Dong, C. Zhao, M. Leng, F. Ma, W. Liang, L. Wang, S. Jin, J. Han, L. Zhang, J. Etheridge, J. Wang, Y. Yan, E.H. Sargent and J. Tang, “Efficient and stable emission of warm-white light from lead-free halide double perovskites”, *Nature* 563 (2018) 541.
- [10] K. Robinson, G.V. Gibbs and P.H. Ribbe, “Quadratic elongation: A quantitative measure of distortion in coordination polyhedra”, *Science* 172 (1971) 567.