

용융염법을 이용한 저차원 구조의 금속 칼코겐 화합물의 합성 및 구조 특성연구

최덕수 · 윤혜식 · 오화숙 · 김 돈 · 윤호섭[†] · 박윤봉*

충남대학교 자연과학대학 화학과

[†]부경대학교 자연과학대학 화학과

[‡]아주대학교 자연과학대학 화학과

(2004. 8. 17 접수)

Synthesis and Characterization of Low-Dimensional Chalcogenide Compound via a Molten Salt Method

Duc-Su Choi, Hye Sik Yun, Hwasuk Oh, Don Kim[†], Hoseop Yun[‡], and Younbong Park*

Department of Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea,

[†]Department of Chemistry, Pukyong National University, Busan 608-737, Korea

[‡]Department of Chemistry, Ajou University, Suwon, 442-794, Korea

(Received August 17, 2004)

요 약. 구리 금속 분말과 혼합 알칼리금속 다셀레늄화물 용융염 (KNaSe_x) 과의 반응을 통하여 판상형태의 결정을 갖는 KCu₄Se₃ 화합물을 얻었다. KCu₄Se₃ 화합물의 구조는 X선 단결정 회절법에 의해 결정되었으며 사반면상을 갖는다. (P4/mmm, a=4.013(1)Å, c=9.712(1)Å, z=1, R=6.7%). 그 구조는 anti PbO 구조를 갖는 Cu₂Se₂ 층이 겹쳐짐으로서 만들어지는 [Cu₄Se₃]_n[±]의 이중층으로 구성되어있다. KCu₄Se₃의 단결정에 대한 온도 변화에 따른 저항 측정을 통하여 전도체의 특성을 확인하였으며 300 K에서 1.8×10⁻¹ Ω·cm과 20 K에서 1.0×10⁻⁶ Ω·cm의 저항 값을 갖는다.

주제어: 셀레늄화알칼리금속 용융염, 층상구조화합물, 금속성 전도체, 저차원 셀레늄 화합물, 칼코겐 화합물

ABSTRACT. The reaction of Cu metal with mixed alkali metal polyselenide flux (KNaSe_x) produced large plate-like crystals of KCu₄Se₃. The structure of KCu₄Se₃, determined with X-ray single crystal diffraction techniques, is tetragonal (P4/mmm, a=4.013(1)Å, c=9.712(1)Å, z=1, R=6.7%). The structure is composed [Cu₄Se₃]_n[±] double layers which are made of fused anti PbO-type Cu₂Se₂ layers. Temperature variable resistivity measurement on single crystal of KCu₄Se₃ shows metallic behavior ranging from 1.8×10⁻¹ Ω·cm (at 300 K) to 1.0×10⁻⁶ Ω·cm (at 20 K).

Keywords: Alkali Metal Polyselenide Flux, Layer Compound, Metallic Conductor, Low-dimensional Selenide Compound, Chalcogenide Compound

서 론

저차원 구조를 갖는 칼코겐 화합물은 그 구조적 특성과 연관된 다양한 전기적, 자기적, 광학적 비등방성에 의해 무척 흥미로운 물질이다. 또한 이러한 물질은 rechargeable battery, photoconductor, Infrared wave guide, IR-detector 등 그 용도가 다양하며 매우 유용한

물질로 여겨지고 있다.^{1,2} 따라서 이러한 구조적 비등방성을 갖는 새로운 물질을 합성하고 이들의 물성 및 그 응용에 관한 연구는 기존의 높은 온도가 반응의 필수 조건이었던 고전적 합성 방법(heat and beat)이 아닌 새로운 합성법의 개발을 통하여 활발히 진행되어지고 있다.^{3,5} 이러한 새로운 시도는 고전적 고체화학 반응에서는 불가능하였던 상대적으로 낮은 반응온도 영역에서

의 반응을 통하여 기존의 알려진 구조의 특징적인 unit 과는 다른 새로운 구조적 특성을 지닌 칼코겐 화합물을 합성한다. 이러한 새로운 구조적 형태의 물질들은 그 구조적 특성뿐만 아니라 그 구조적 특성에 연관된 전기적, 광학적, 자기적 물성들이 기존의 고온상의 물질과는 다른 아주 특이한 것으로서 학문적 산업적 흥미를 더해가고 있다.⁶⁸ 새로이 고안된 또는 재조명된 다양한 고체화학 반응 방법 중 알칼리 금속 용융염을 이용한 상대적으로 낮은 온도에서의 합성방법은 16족 원자들을 주계원자로 갖는 새로운 저차원 구조의 칼코겐 고체 화합물의 발견에 아주 주효하였다.⁷⁰⁻⁷¹ 결국 이러한 용융염 방법은 alkali-metal polychalcogenide 용융염(A₂Q_x)의 아주 강한 산화력, 즉 금속을 산화시키는 능력과 용융염 속에 존재하는 다양한 polychalcogenide 종들의 강한 친핵성 경향을 이용한 방법이다.

기존에 알려진 이성분 또는 삼성분 칼코겐 화합물들 중 특히 구리를 포함하는 화합물은 그 전기적, 자기적 특성이 무척 흥미로운 물질이다. 특히 Cu는 +1/+2의 혼합 산화 상태를 가질 수 있으며 이러한 혼합 산화 상태의 기능성은 확장된 구조를 갖는 고체 화합물에서 반도체적 특성, 도체적 특성, 초전도성 및 CDW(charge density wave)를 갖는 다양한 구조물의 특성을 보인다. 따라서 본 연구에서는 저차원 구조를 갖으며 혼합 산화수를 갖는 Cu이온을 포함하는 새로운 칼코겐 화합물의 합성을 시도하였으며 이러한 과정을 통하여 새로이 얻어진 KCu₃Se₃ 화합물의 합성 및 물성 그리고 그 구조적 특성과의 상관관계를 보고하고자 한다.

재료 및 방법

재료

실험에 사용된 시약은 구입한 후 더 이상의 정제 없이 사용되었다. potassium metal(Aldrich Chemical Co. chunks, in mineral oil, 98%), sodium metal(Aldrich, Chemical Co. lump, dry, 99%), copper powder(Cerac, -325 mesh, 99.5%), selenium powder(Cerac, -325mesh, 99.6%). 생성물의 분리를 위해 사용된 용매로는 N, N-dimethylformamide(DMF, Duck San Phar. Co. first grade), Ethyl alcohol(Duck san Phar. Co. first grade), Petroleum ether(Duck san Phar. Co. special grade)를 이용하였다. DMF는 4Å의 pellet molecular sieve를 사용하여 수분을 제거하고, 질소의 충분한 bubbling을 통하여 용존 산소를 제거하여 사용

하였다. 용매로 사용된 3차 증류수도 질소 bubbling으로 산소를 제거하여 사용하였다.

KCu₃Se₃의 합성

방법(A) N₂ 기체로 충전된 glove box내에서 K₂Se(0.39 mmol, 0.062 g), Na₂Se(0.62 mmol, 0.078 g), Cu 분말(1 mmol, 0.063 g), Se 분말(4.05 mmol, 0.316 g)을 잘 혼합하여 pyrex tube에 넣은 후 진공라인을 이용하여 진공(~10⁻³ torr)하에서 불꽃으로 봉한다. 반응 tube는 온도가 자동 조절되는 전기로에 넣고 400 °C에서 72 시간동안 반응시키고, 150 °C까지 시간당 2 °C의 속도로 냉각시킨다. 생성물의 분리는 질소 환경 하에서 degassed DMF 용매를 사용하여 과량의 K₂Se, Na₂Se, K₂Na₁₀Se₇ flux를 용해 제거한 후 ethyl alcohol과 petroleum ether로 씻어 금속성의 광택을 갖는 검정색 plate 결정을 얻었다. 물에 대한 안정성을 시험한 결과 물에 안정하며 공기 중에서도 안정하다. 이 화합물의 XRD pattern은 단 결정 X-ray 구조 분석 data로부터 계산한 d-spacing 값과 잘 일치함으로써 그 균일성을 확인하였으며 XRD pattern의 측정치와 계산 치의 d-spacing 값을 Table 1에 수록하였다.

방법(B) N₂ 기체로 충전된 glove box내에서 K₂Se(1 mmol, 0.157 g), Cu분말(8 mmol, 0.508 g), Se 분말(5 mmol, 0.394 g)을 잘 혼합하여 quartz tube에 넣은 후 진공라인을 이용하여 진공(~10⁻³ torr) 하에서 불꽃으로 봉한다. 반응 tube는 온도가 자동 조절되는 전기로에 넣고 600 °C에서 24 시간동안 반응시킨 후 상온으로 급속 냉각시킨다. 반응을 완결하기 위하여 생성물을 막자 사발을 이용하여 고운 분말로 갈아서 pellet으로 만든 후 quartz tube에 넣고 다시 600 °C에서 24 시간 반응시킨 후 상온으로 급격히 냉각시킨다. XRD 측정을 통

Table 1. Calculated and Observed X-ray Powder Diffraction Pattern of KCu₃Se₃

| H K L | d _{calc} (Å) | d _{obs} (Å) | I(max(obs)) |
|-------|-----------------------|----------------------|-------------|
| 0 0 1 | 9.6900 | 9.6611 | 53.43 |
| 0 0 2 | 4.8450 | 4.8416 | 60.98 |
| 1 0 1 | 3.7053 | 3.7053 | 24.34 |
| 1 0 2 | 3.0892 | 3.0904 | 100.00 |
| 1 1 1 | 2.7214 | 2.7185 | 17.08 |
| 1 1 2 | 2.4472 | | |
| 1 1 3 | 2.1309 | 2.1314 | 61.25 |
| 2 0 0 | 2.0050 | 2.0048 | 37.44 |
| 1 1 4 | 1.8418 | 1.8453 | 25.10 |
| 1 0 5 | 1.7449 | 1.7477 | 12.14 |

하여 방법 (A)에서의 KCu_4Se_3 XRD pattern과 동일한 pattern을 얻음으로서 합성되었음을 확인하였다.

X-ray 분말 회절 장치

Phase 분석을 위해서 IBM 컴퓨터에 의해 조작되는 SIEMENS D-5000 X-ray powder diffractometer를 사용하였다. 이 diffractometer는 X-ray source로는 Ni filtered Cu radiation을 사용하며 tube의 전압이 40 kV, 전류는 30 mA에서 작동한다. 시료는 가는 분말로 만들어 scotch tape위에 고르게 흩뿌린 후 slide glass에 고정시킨다. 측정 조건으로는 continuous scan, step time 1.0s, step size 0.020°를 선택하여 5°-60°의 2 θ 영역에서 시료를 회전시키면서 측정하였다. 계산된 powder pattern은 POWD10 program [15]을 IBM-PC용으로 수정하여 사용하였다.

Charge-Transport Measurement

Conductivity의 측정은 Pc-interfaced standard 4 probe method를 이용하여 측정하였다. 외부의 두 전극으로는 전류공급을, 내부의 두 전극으로는 전압을 측정하였다. “+”전류에 대한 전압과 “-”전류에 대한 전압측정치를 평균하여 저항 값을 계산하였다. 비저항 값은 저항 값에 단면적/새부전극거리 비를 곱하여 얻었다. 사용한 장비들은 전류공급원으로 Keithley 224(7 mA), 전류측정은 Keithley 196 DVM(100 nV resolution), 온도의 제어와 측정은 두 개의 Si-diode를 갖춘 Lake Shore 330을 사용하였다. 저온은 ADP closed He Refrigerator에서 얻었다. Sample contact은 Indium metal을 사용하고, probe wire는 Cu #36, sample holder로는 Cu를 사용하였다. Sample과 holder사이의 절연은 Glass + GE-7031 varnish를 사용하였다.

X-ray 단결정 구조결정

KCu_4Se_3 화합물의 결정구조는 293 K에서 단 결정 X-ray 회절 세기 자료로부터 결정하였다. 흑연 단 결정에 의해 단색화된 Mo-K α 선($\lambda=0.71073\text{\AA}$)을 광원으로 사용하는 Siemens P4 회절 분석기를 이용하여 ω -2 θ 측정법으로 2 θ 의 최대치를 각각 50° 까지 측정하였다. 회절 세기데이터는 Lorentz polarization 효과에 따라 보정되었으며 Ψ scan에 근거한 empirical absorption correction 방법으로 모든 data를 보정하였다. 구조분석은 먼저 Shelxs-86 program[16]을 이용하여 직접 법으로 풀었으며 구조의 정밀화는 Pentium PC에서 실행되는 SHELXTL program[17]을 사용하여 F²자료에 대해 full matrix least-squares 방법으로 실시하였다. 이와 같이 분석된 자세한 결정자료와 원자의 좌표, 및 temperature factor 값은 각각 Table 2, 3에 요약되었다.

Table 2. Summary of Crystallographic Data for KCu_4Se_3

| | |
|--|---|
| Formula | KCu_4Se_3 |
| Formula weight | 530.14 |
| Space group | P4/mmm (#123) |
| a(\AA) | 4.013(1) |
| b(\AA) | 4.013(1) |
| c(\AA) | 9.712(1) |
| α (deg) | 90.0 |
| β (deg) | 90.0 |
| γ (deg) | 90.0 |
| Vol(\AA^3), Z | 155.8(4), 1 |
| Temperature (K) | 293(2) |
| Crystal size (mm) | 0.35 · 0.20 · 0.04 |
| Density(calculated) (g/cm^3) | 5.651 |
| Absorption coefficient (cm^{-1}) | 315.17 |
| F(000) | 3792 |
| Theta range for data | 2.10- 2θ < 25.00 |
| Reflections collected | 195 |
| Independent reflections | 117 [R(int)=0.1108] |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² |
| Data/parameters | 116/12 |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.281 |
| Final R indices [I > 2 σ (I)] | R1=6.66. wR2=19.21 |
| R indices (all data) | R1=7.35. wR2=20.08 |
| Largest diff. peak and hole ($e/\text{\AA}^3$) | 1.962 and -2.591 |

Table 3. Positional parameters and U(eq) for KCu_4Se_3 . U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor

| Atom | x | y | z | U(eq) |
|-------|-----|-----|-----------|-------|
| K | 0 | 0 | 0.5 | 23(2) |
| Cu | 0.5 | 0 | 0.1617(3) | 26(2) |
| Se(1) | 0 | 0 | 0 | 14(2) |
| Se(2) | 0.5 | 0.5 | 0.3017(4) | 15(2) |

결과 및 고찰

KCu_4Se_3 [18]의 결정구조는 KCu_4S_3 와 동일한 구조를 갖는다. Fig. 1은 KCu_4Se_3 구조의 packing diagram을 나타내보여주고 있는데 사면체 $CuSe_4$ 의 double layer로서 설명할 수 있다. Fig. 2는 $CuSe_4$ double layer의 (001) 면을 보여주고 있다. 이러한 double layer는 결정학적인 c 축을 따라 Se-Cu-Se-Cu-Se 배열의 두꺼운 층으로서 여덟 개의 Se^{2-} 이온들에 둘러싸여 있는 K^+ 이온들에 의해 서로 분리되어있다. $[Cu_4Se_3]^{2-}$ 의 골격에서의 사면체형의 기하학적 구조를 갖는 Cu이온과 Se과의 평균 결합길이는 2.48(6) \AA 으로서 α - $ACuSe_3$ (A=K, Cs)[19] 각각에서 관찰되는 사면체형의 Cu-Se의 평균 거리인

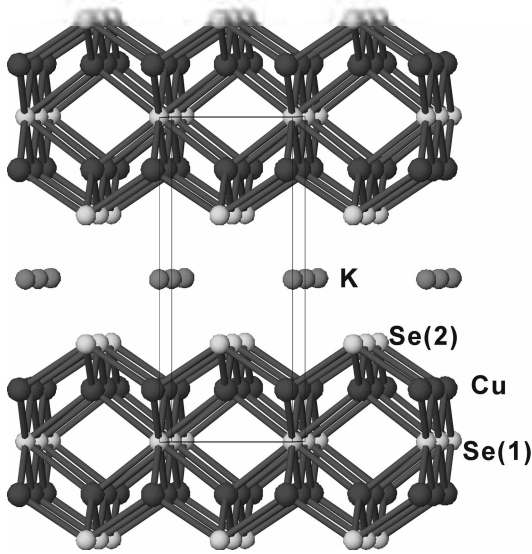


Fig. 1. Packing diagram of layered structure of KCu_4Se_3 with labelling scheme.

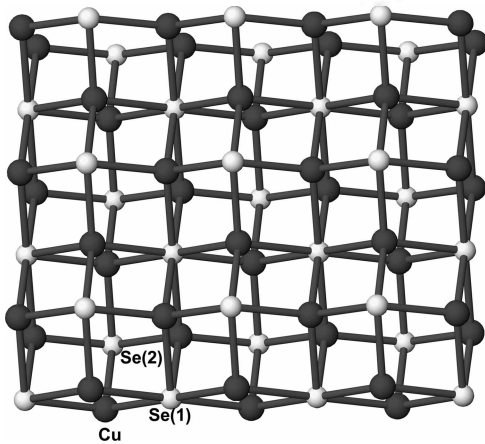


Fig. 2. Two-dimensional $CuSe_4$ double layer view perpendicular to (001) plane with labelling scheme.

2.45(6)Å과 2.47(9)Å 그리고 $Na_3Cu_4Se_4$ [12]에서 사면체형의 Cu-Se 평균거리 2.443(6)Å과 잘 일치함을 볼 수 있다. $[Cu_4Se_3]_n$ 의 골격에는 단 하나의 결정학적으로 독립적인 Cu 이온이 존재하지만 double layer의 중앙 층에 위치한 배위수가 8인 Se(1) 이온과 double layer의 표면에 위치한 배위수가 4인 square pyramid 구조의 Se(2) 이온이 -2의 전하를 갖는 것으로 고려할 때 형식적으로 formula unit당 3개의 Cu^{+1} 과 하나의 Cu^{+2} 의 형식전하를 가질 것으로 기대할 수 있다. 따라서 KCu_4Se_3

는 Cu 이온의 혼합산화수에 기인한 전기 전도체의 성격을 나타낼 것으로 기대 할 수 있다. 실제로 단 결정에 대한 전도도 측정의 결과는 전도체의 특성을 보인다. 한편 구리 칼코겐 화합물에서 발견되어지는 현상의 하나로서 짧은 Cu-Cu 길이는 일반적으로 bridging 칼코겐 원자의 영향으로 또는 $d^{10}-d^{10}$ 의 상호작용[20]으로서 이해되어지는데 KCu_4Se_3 화합물에서는 Cu-Cu 결합길이가 2.836(4)Å으로서 KCu_4Se_3 에서 관찰되어지는 2.757 Å보다 상대적으로 많이 길어진 것을 알 수 있다. 이는 S원자 크기에 비해 더 큰 Se원자 크기를 고려할 때 Cu-Cu 결합길이가 길어질 것으로 예측할 수 있다. 따라서 이러한 짧은 Cu-Cu 결합길이는 $d^{10}-d^{10}$ 상호 작용에 기인하는 것으로 보기 보다는 구조적인 결합 특성에 의해 수반되어지는 현상으로서 이해 할 수 있다. Table 4은 주요 결합길이나 결합각에 관한 값을 보여주고 있다.

KCu_4Se_3 단결정에 대한 온도변화에 따른 전기전도도의 측정의 결과는 온도가 증가함에 따라 저항이 증가하는 현상으로부터 전기 도체적 특성을 볼 수 있다. 이러한 저항의 온도에 따른 증가는 전기전도체의 일반적 특성이다. 실제로 본 화합물에 대한 형식 전하를 고려할 때 $K(Cu^{+1})_3(Cu^{+2})(Se^{2-})_3$ 로 본다면 Cu 이온의 1/2 혼합산화 상태. 좀 더 정확히 말한다면 Se 이온에서의 전자 결핍 상태에 기인한 전기 전도체적 특성으로 설명할 수 있다. 이는 구리의 혼합 산화수에 기인한 금속이온의 d band에 electron hole의 비편재화 현상에 의한 것이 아니라 더 높은 에너지 준위의 Se p band로부터 Cu 이온의 d band로의 전자의 이동에 기인한 Se의 전자 결핍 현상이 생기고 이러한 전자 결핍 현상이 p band에 비편재화 됨으로서 전기 전도체적 특성을 나타내 보인다. 실제로 Fig. 3은 20-300 K 구간에서의 온도 증가에

Table 4. Selected Bond Distances (Å) and Bond Angles (°) of KCu_4Se_3 with Standard Deviation in Parenthesis

| Bond distances | | Bond angles | | |
|----------------|----------|------------------|-----------|-----------|
| Cu - Se(1)(x2) | 2.544(3) | Se(1)-Cu - Se(1) | 104.0(2) | |
| Se(2)(x2) | 2.421(4) | | Se(2) | 110.17(7) |
| Se(mean) | 2.48(6) | Se(2)-Cu - Se(2) | 104.0(2) | |
| Cu - Cu(x4) | 2.836(4) | Cu - Se(1) - Cu | 67.73(8) | |
| | | Cu - Se(1) - Cu | 76.0(2) | |
| K - Se(2)(x8) | 3.425(4) | Cu - Se(1) - Cu | 104.0(2) | |
| | | Cu - Se(1) - Cu | 112.27(8) | |
| | | Cu - Se(1) - Cu | 180.0 | |
| | | Cu - Se(2) - Cu | 71.71(11) | |
| | | Cu - Se(2) - Cu | 111.9(2) | |

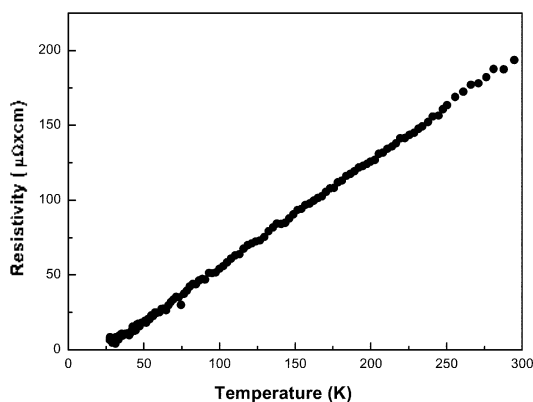


Fig. 3. Four probe resistivity data of KCu_4Se_3 as a function of temperature.

다른 KCu_4Se_3 물질의 저항 값의 증가를 보여주고 있다. 20 K에서의 $6.5 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 과 상온에서의 $1.9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 값을 보여주는데 이 값은 KCu_4Se_3 에서 보여주었던 20 K에서 $6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 과 상온에서의 $4.1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 값과 잘 비교 되어진다.

결 론

KCu_4Se_3 화합물은 혼합산화상태인 $\text{Cu}^{+1/2}$ 를 가지고 있으며 이러한 특징은 전기적 성질에 영향을 미치게 된다. 이러한 혼합 산화수를 갖는 금속 칼코겐 물질은 주로 Cu 이온을 포함하는데 Cu 이온은 -1, +2의 가능한 산화수를 갖는다. 이러한 혼합산화수는 Cu 이온의 d band 보다는 칼코겐 원자가 갖는 p band에 electron hole을 형성하게 되고 이들의 비 편재화 현상에 의해 전기 전도체적 특성을 갖는다. 따라서 이러한 혼합 산화수를 갖는 새로운 지치원 구조의 구리-칼코겐 화합물의 합성은 물리적 특성의 비등방성을 이해하는 매우 흥미로운 연구로서 지금까지 알려진 구리-칼코겐 화합물이 많이 있음에도 불구하고 계속 새로운 화합물이 밝혀지고 있다. 이는 새로운 합성 방법의 고안을 통하여 열역학적 안정성 보다는 반응속도론적 접근 방법을 통한 열역학적 준안정성을 갖는 새로운 물질의 탐구에 기인한다. KCu_4Se_3 의 경우 혼합 용융염을 사용하지 않은 반응에서는 단결정의 성장이 불가능하였지만 혼합 용융염 (KNaSe_2)을 사용함으로써 1 cm이상의 큰 단 결정을 얻을 수 있었다. 이는 생성물에 관여하지 않은 Na_2Se 용융염이 결정 성장에 미치는 영향으로 볼 수 있다. 또한

1 cm 이상 크기의 단결정 성장은 결국 단결정에 대한 전기전도도 측정을 가능하게 함으로서 과거 단결정이 아닌 분말 샘플에 대한 측정에 비하여 좀더 정확한 물리적 특성의 측정을 가능하게 하였다.

본 연구는 2002년 충남대학교 자체연구비의 지원에 의하여 연구되었음.

인 용 문 헌

- (a) Bowden, W. L.; Barnette, L. H.; DeMuth, D. L. *J. Elec. Soc.* **1988**, *135*, 1. (b) Chevrel, R.; Sergent, M. *In Crystal Chemistry and Properties of materials with Quasi-One-Dimensional Structures*, J. Rouxel Ed., **1986**, 315 (c) Dubois, M. R. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1.
- (a) Berger, R.; Van Bruggen, C. F. *J. Less-Comm. Met.* **1984**, *99*, 113 (b) Fleming, R. M.; ter Hart, L. W.; Disalvo, F. J. *Phys. Rev.* **1987**, *35B*, 5388 (c) Monceau, P.; Richard, J.; Renard, M. *Phys. Rev.* **1982**, *25B*, 931 (d) Rouxel, J. *Crystal Chemistry and Properties of Materials with Quasi One-Dimensional Structures* J. Rouxel, Reidel, Dordrecht, The Netherlands, **1986** (e) Bronger, W.; Muller, P. *J. Less-Comm. Met.* **1984**, *100*, 241 (f) Bronger, W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 52.
- Amato, I. *Science*, **1991**, *252*, 644.
- Steine, A.; Keller, S. W.; Mallouk, T. F. *Science*, **1993**, *259*, 1558.
- Rao, C. N. R.; Gopalakrishnan, J. *New Directions in Solid State Chemistry* Cambridge University Press, **1986**.
- (a) Laudise, R. A. *C&EN*, **1987**, Sept. 30. (b) Liao, J. H.; Kanatzidis, M. G. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 431.
- Kanatzidis, M. G. *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 353.
- Warren, C. J.; Dhingra, S.; Ho, D. M.; Haushalter, R. C.; Bocarsly, A. B. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2709.
- Bronger, W. *Pure and Appl. Chem.* **1985**, *57*, 1363.
- Park, Y.; Liao, J-H.; Kim, K-W.; Kanatzidis, M. G. *In Inorganic and Organometallic Oligomers and Polymers*, J. F. Harrod, R. M. Laine Eds., Kluwer Academic Publishers, **1991**, 263.
- Park, Y.; Kanatzidis, M. G. *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 781.
- Park, Y. "Low-Temperature Synthesis of New Ternary Chalcogenide Compounds of Cu, Au, and Hg, Using Alkali metal Polychalcogenide Fluxes", Ph.D. Dissertation, Michigan State University, **1992**.
- Park, Y.; Choi, D. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2004**, *25*, 1095.
- Park, Y.; Yun, H.; Oh, H. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1999**, *20*, 605.
- Smith, D. K.; Nichols, M. C.; Zolensky, M. J. E.

- POWD10: *A Fortran IV Program for Calculating X-ray Powder Diffraction Patterns*, version 10. Pennsylvania State University, **1983**.
16. Sheldrick, G. M. In *Crystallographic Computing 3*; Sheldrick, G. M.; Kruger, C.; Doddard, R., Eds. Oxford University Press, Oxford, England, **1985**, 175-189.
17. SHELXTL: *Single Crystal Structure Analysis Software*. Version 6.0, 1999. Bruker Inc.
18. Stroll, P.; Naether, C.; Jess, I.; Bensch, W. *Acta Crystallographica C*. **1999**, *55*, 286.
19. Kanatzidis, M. G.; Park, Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 3767.
20. (a) Jansen, M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1098 (b) Scherbaum, F.; Huber, B.; Müller, G.; Schmitzbaur, H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1542.
-