

## LiK<sub>1-x</sub>Rb<sub>x</sub>SO<sub>4</sub>(x = 0.1, 0.2)의 결정구조 분석

김진규<sup>a</sup> · 김윤중<sup>a</sup> · 김해진<sup>b</sup> · 서일환<sup>c</sup>

<sup>a</sup>한국기초과학지원연구원 전자현미경연구부,

<sup>b</sup>한국기초과학지원연구원 미래융합연구실,

<sup>c</sup>고려대학교 신소재화학과

## Structure Analysis of Mixed Crystals, LiK<sub>1-x</sub>Rb<sub>x</sub>SO<sub>4</sub> (x = 0.1, 0.2)

Jin-Gyu Kim<sup>a</sup>, Youn Joong Kim<sup>a</sup>, Hae Jin Kim<sup>b</sup> and Il-Hwan Suh<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Division of Electron Microscopic Research, Korea Basic Science Institute,  
52 Yeoeun-Dong, Yusung-Ku, Daejeon 305-333, Korea

<sup>b</sup>Frontier Research Laboratory, Korea Basic Science Institute,  
52 Yeoeun-Dong, Yusung-Ku, Daejeon 305-333, Korea

<sup>c</sup>Department of Material Chemistry, Korea University,  
208 Seochang, Chochiwon, Chung-nam 339-700, Korea

### 요 약

LiK<sub>1-x</sub>Rb<sub>x</sub>SO<sub>4</sub>(x = 0.1, 0.2)의 결정을 313 K에서 수용액법으로 성장시켰다. 결정구조는 X-ray 회절법을 이용하여 동일한 공간군 P6<sub>3</sub>(#173)에서 수행되었다. 동일한 대칭성을 가진 두 화합물은 각각 3회 회전축에 위치하고 있는 Li과 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온들이 서로 무한히 연결된 3차원적 그물구조를 형성하고 있고, 6회 회전축에 위치하고 있는 K와 Rb 원자들은 각각 12개와 15개의 O 원자들과 배위를 이루고 있다. K와 Rb의 점유도는(0.91 : 0.09), (0.77 : 0.23)으로 정밀화하였을 때 가장 안정된 상태에 도달하였다.

### Abstract

LiK<sub>1-x</sub>Rb<sub>x</sub>SO<sub>4</sub> (x = 0.1, 0.2) crystals were grown by means of aqueous solution growth technique at 313 K. Structure analysis of them was carried out with space group P6<sub>3</sub>(#173) by X-ray diffraction. In these compounds, the Li and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ions lying on the three-fold axes formed infinite three-dimensional network and K and Rb atoms located on the six-fold axes are coordinated by twelve and fifteen O atoms respectively. The most suitable stabilization was achieved when the occupancy factors of K and Rb atoms are (0.91 : 0.09), (0.77 : 0.23) respectively.

### 1. 서 론

Double sulfate family 인 LiASO<sub>4</sub>, A(= Li, Na, K, Rb, Cs),의 물리적 성질에 대한 연구가 최근에 더욱 활발히 진행되고 있다. 이와 같은 family는 결정 구조내의 tetrahedral sulfate groups의 orientation과 dynamics에 따라 구조적 상전이의 양상이 조금씩 다르게 나타나게 된다고 보고되어 있다.<sup>1-3)</sup>

상온에서의 결정구조는 K 원자가 hexagonal axis에 위치하여 9개의 O 원자와 배위를 이루고 있으며, sulfate tetrahedral group은 한 쪽의 O 원자가 약간 뒤틀려 있어 서로 다른 3개의 sixfold axis에 위치하고 있다고 알려져 있다.<sup>4)</sup> Sulfate group의 구조는 상전이에 관련하여 중요한 역할을 하고 있으며, Fig. 1에 나타낸 바와 같이 hexagonal P6<sub>3</sub> 구조에서 trigonal P31c 구조로 상전이는 unit cell

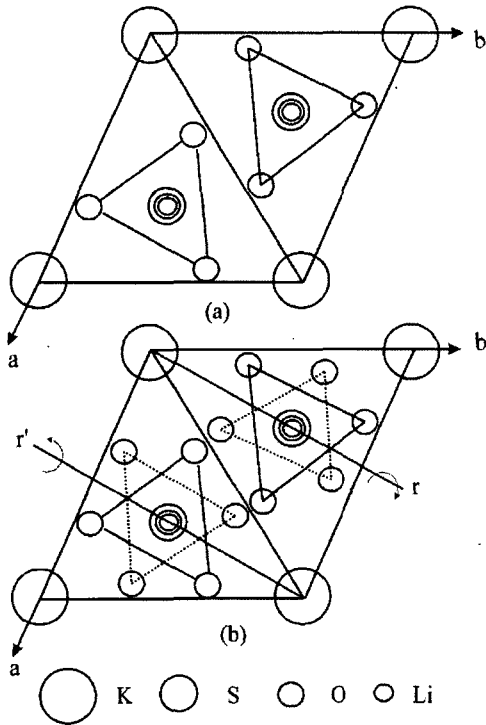


Fig. 1. Crystallographic structure of  $\text{LiKSO}_4$ . (a) Hexagonal structure with the  $P6_3$  phase at room temperature. (b) Trigonal structure with the  $P31c$  phase. One of tetrahedral of  $\text{SO}_4^{2-}$  is rotated about a basal axis (marked  $r$  and  $r'$ ) or any equivalent axis.

내의 하나의 sulfate group의 회전에 의한 것으로 알려져 있다.<sup>5)</sup> 한편, 이와 같은 순수한  $\text{LiKSO}_4$ 의 상전이 거동과 관련하여 알칼리성 양이온들이 혼합된 결정구조인  $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.5$ )의 상전이 거동에 대한 연구가 보고된 바가 있다.<sup>6)</sup> Raman scattering과 birefringence 측정에 의해 얻어진 연구 결과에서는 Rb 원자의 첨가에 따라  $\text{LiKSO}_4$ 와 상전이 거동은 동일하나, 상전이 온도가 변한다는 것을 제시하였다. 또한 우리는  $\text{LiK}_{0.9}\text{Rb}_{0.1}\text{SO}_4$  단결정을 이용한 NMR 연구를 통해 10%의 Rb 첨가에 의해 순수한  $\text{LiKSO}_4$ 에서의 trigonal에서 monoclinic 구조로의 상전이가 50 K 높은 온도에서 일어남을 보고하였다.<sup>7)</sup> 이러한 연구 결과에서 가장 중요한 것은 Rb의 첨가가 결정구조의 대칭성이 영향을 미치지 않고 단지 K와의 치환만이 일어난다는 조건이었다. 이에 관련하여 본 연구에서는  $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$  ( $x = 0.1, 0.2$ ) 단결정

에 대하여 single crystal X-ray 회절기법을 이용한 결정구조를 보고하고자 한다.

## 2. 실험

### 2-1. $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ 의 합성 및 성장

$\text{LiK}_{0.9}\text{Rb}_{0.1}\text{SO}_4$ 의 단결정은  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (90%)와  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$  (80%)를 물 비율로 혼합해 수용액법을 이용하여 성장되었고, 원자방출스펙트럼(ICP-AES)에 의해 측정된  $\text{LiK}_{0.9}\text{Rb}_{0.1}\text{SO}_4$ 에서 Rb의 실제 몰 비율은 9.4 mol%임을 확인하였다. 결정축은 XRD를 이용하여 결정하였고, 결정의 형태는 잘 발달된 육각형의 프리즘 형태를 띠고 있었다.  $\text{LiK}_{0.8}\text{Rb}_{0.2}\text{SO}_4$ 의 단결정도 동일한 방법으로 성장되었다.

### 2-2. X-ray 단결정 구조분석

무색 투명한 입방형의 결정을 Enraf-Nonius CAD4 diffractometer에 장착하였고,<sup>8)</sup> cell parameters와 data collection을 위한 orientation matrix는 최소자승법을 사용하여 계산되었다. X-ray 회절 강도 자료는 graphite-monochromated Mo-K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ )을 사용하여  $\omega$ -2 $\theta$  scan 방식을 적용하므로써,  $4.5 < \theta < 27.4^\circ$  범위 내에서 각각 164개와 316개를 수집하였다. 또한 회절강도가 충분히 강한 3개의 회절 자료를 선택하여 측정 도중에 발생할 수 있는 결정의 변질 및 구조의 파괴 여부를 관찰하였다. 선택된 3개의 회절 자료의 강도 및 방위를 5시간 마다 반복 측정하여 비교한 결과, 회절강도는 1% 이내에서 일정하게 측정되었다. 측정된 회절 강도 자료는 Lorentz와 polarization effects를 보정한 후, psi-scan 방법으로 흡수 보정을 수행하였다. 구조 분석은 SHELXS 프로그램을<sup>9)</sup> 이용하여 직접법을 적용시켜 해석하였고, SHELXL-97 프로그램의<sup>9)</sup> 최소자승법을 이용하여 정밀화 하였다. 특히, Wyckoff letter 2(a) site에 위치한 K와 Rb의 occupancy factors를 정밀화 한 결과, 가장 안정된 구조는 각각  $0.91\text{K} + 0.09\text{Rb}$ 와  $0.77\text{K} + 0.23\text{Rb}$ 에 해당하였다. 모든 원자의 위치와 온도인자를 비등방적으로 정밀화 한 결과, 최종 R값은 0.0448과 0.0429이었다. 상기 구조들에 대한 결정학적

**Table 1. Summary of crystal data and structure refinement for LiK<sub>1-x</sub>Rb<sub>x</sub>SO<sub>4</sub> (x = 0.1, 0.2)**

	LiK <sub>0.91</sub> Rb <sub>0.09</sub> SO <sub>4</sub> (x = 0.1)	LiK <sub>0.77</sub> Rb <sub>0.23</sub> SO <sub>4</sub> (x = 0.2)
<b>Crystal data</b>		
Formular weight	146.27	152.23
Temperature	293(2) K	293(2) K
Wavelength	Mo K $\alpha$ radiation, 0.71069 Å	Mo K $\alpha$ radiation, 0.71069 Å
Crystal system	Hexagonal	Hexagonal
Space group	<i>P</i> 6 <sub>3</sub>	<i>P</i> 6 <sub>3</sub>
Unit cell dimensions	a = 5.1463(5) Å, $\alpha$ = 90° b = 5.1463(5) Å, $\beta$ = 90° c = 8.655(5) Å, $\gamma$ = 120°	a = 5.1656(5) Å, $\alpha$ = 90° b = 5.1656(5) Å, $\beta$ = 90° c = 8.6689(15) Å, $\gamma$ = 120°
Volume	198.51(5) Å <sup>3</sup>	200.33(4) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 2.447 Mg/m <sup>3</sup>	2, 2.529 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	2.729 mm <sup>-1</sup>	4.194 mm <sup>-1</sup>
Crystal size	0.463 × 0.396 × 0.363 mm	0.33 × 0.297 × 0.297 mm
<b>Data Collection</b>		
Diffractometer	Enraf-Nonius CAD4	Enraf-Nonius CAD4
$\theta$ range for data collection	4.57–27.43°	4:56–27.44°
Index ranges	-1 ≤ h ≤ 5 0 ≤ k ≤ 6 0 ≤ l ≤ 11	0 ≤ h ≤ 6 -6 ≤ k ≤ 5 -11 ≤ l ≤ 11
Reflections collected/unique	164/158 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0311)	316/285 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0714)
Completeness to $\theta$ =	100%	100%
Absorption correction	Psi-scan	Psi-scan
Max. and min. transmission	0.3794 and 0.5332	0.5335 and 0.6000
Used standard reflections	3	3
Intensity decay	1%	1%
<b>Refinement</b>		
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Final R indices [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> 1 <sup>a</sup> = 0.0458, <i>wR</i> 2 <sup>b</sup> = 0.1230	<i>R</i> 1 <sup>a</sup> = 0.0429, <i>wR</i> 2 <sup>b</sup> = 0.0791
R indices (all data)	<i>R</i> 1 <sup>a</sup> = 0.0465, <i>wR</i> 2 <sup>b</sup> = 0.1240	<i>R</i> 1 <sup>a</sup> = 0.0458, <i>wR</i> 2 <sup>b</sup> = 0.0818
Weight	w = 1/[ $\sigma^2(F_o^2) + (0.0176P)^2 + 0.0000P$ ], where <i>P</i> = ( <i>F</i> <sub>o</sub> <sup>2</sup> + 2 <i>F</i> <sub>c</sub> <sup>2</sup> )/3	w = 1/[ $\sigma^2(F_o^2) + (0.0176P)^2 + 0.0000P$ ], where <i>P</i> = ( <i>F</i> <sub>o</sub> <sup>2</sup> + 2 <i>F</i> <sub>c</sub> <sup>2</sup> )/3
Data/restraints/parameters	164/1/35	316/1/36
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.253	1.342
Extinction coefficient	none	none
Largest diff. peak and hole	0.574 and -0.912 eÅ <sup>-3</sup>	1.407 and -0.815 eÅ <sup>-3</sup>
Atomic scattering factors from <i>International Tables for Crystallography</i> <sup>10)</sup>		

$${}^aR1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, \quad {}^b wR2 = \frac{[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}}$$

**Table 2. Atomic coordinates (× 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> × 10<sup>3</sup>)**

	LiK <sub>0.91</sub> Rb <sub>0.09</sub> SO <sub>4</sub>					LiK <sub>0.77</sub> Rb <sub>0.23</sub> SO <sub>4</sub>				
	x	y	z	S.O.F	U(eq)	x	y	z	S.O.F	U(eq)
K	0	0	-254(7)	0.91	20(2)	0	0	20(20)	0.77	21(3)
Rb	0	0	-270(140)	0.09	70(30)	0	0	-60(20)	0.23	25(4)
Li	3333	6667	2990(40)	1.0	30(7)	3333	6667	3160(20)	1.0	25(3)
S	6667	3333	1809(3)	1.0	14(1)	6667	3333	2051(0)	1.0	13(1)
O1	6667	3333	135(18)	1.0	46(4)	6667	3333	362(8)	1.0	44(2)
O2	3960(20)	3440(20)	2370(20)	0.620	41(3)	4077(14)	3493(14)	2599(8)	0.525	36(2)
O2'	4080(30)	640(30)	2400(30)	0.380	32(4)	4043(15)	573(13)	2613(8)	0.475	26(2)

U(eq) is defined as one-third of the trace of the orthogonalized U<sub>ii</sub> tensor.

자료는 Table 1에 정리되어 있고, 원자들의 최종 좌표와 온도인자 값은 Table 2에 나타내었다.

### 3. 결과 및 고찰

상기 두 개의 결정구조는 Li(1), K(1), Rb(1), S(1), O(2)의 6개의 원자로 이루어진 비대칭 단위를 기본으로 하고 있다. Li, S, O1 원자는 3-회 회전축에 위치하고 있으며, K와 Rb 원자는 6-회 회전축에 위치하고 있다. 또한 O2 원자는 일반좌표에 해당이 되며, O2' 원자는 disordering 의해 정밀화된 원자임을 나타내었다(Table 2).

Table 1과 Table 2에 나타난 바와 같이, 순수한  $\text{LiKSO}_4$ 의 결정구조와<sup>(11),(12)</sup>  $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ 의 결정학적 자료를 비교해보면,  $\text{LiKSO}_4$ 에 Rb 원자는 원

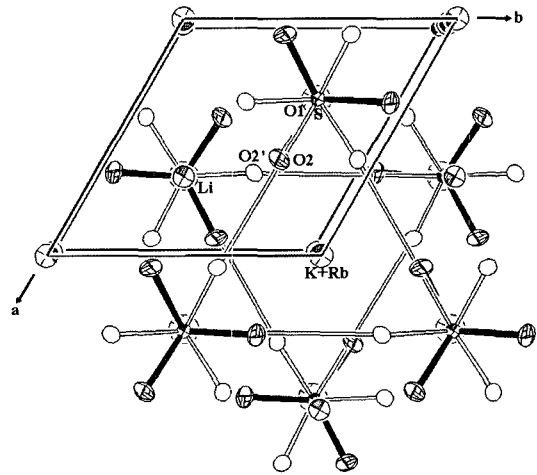


Fig. 2. View along the c-axis of  $\text{LiK}_{0.91}\text{Rb}_{0.09}\text{SO}_4$  using ORTEP diagram. Thermal ellipsoids are drawn at 30% probability.

Table 3. Selected bond distances (Å) and angles (°) for  $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$

$\text{LiK}_{0.91}\text{Rb}_{0.09}\text{SO}_4$				$\text{LiK}_{0.77}\text{Rb}_{0.23}\text{SO}_4$			
K-O1	2.990(2)	Rb-O1	2.991(15)	K-O1	2.997(2)	Rb-O1	3.004(3)
K-O1 <sup>a</sup>	2.990(2)	Rb-O1 <sup>a</sup>	2.991(15)	K-O1 <sup>a</sup>	2.997(2)	Rb-O1 <sup>a</sup>	3.004(3)
K-O1 <sup>b</sup>	2.9903(17)	Rb-O1 <sup>b</sup>	2.991(15)	K-O1 <sup>b</sup>	2.997(2)	Rb-O1 <sup>b</sup>	3.004(3)
K-O2 <sup>c</sup>	2.816(17)	Rb-O2 <sup>c</sup>	2.808(86)	K-O2 <sup>c</sup>	2.877(15)	Rb-O2 <sup>c</sup>	2.833(22)
K-O2 <sup>d</sup>	2.816(17)	Rb-O2 <sup>d</sup>	2.808(86)	K-O2 <sup>d</sup>	2.877(15)	Rb-O2 <sup>d</sup>	2.833(22)
K-O2 <sup>e</sup>	2.816(17)	Rb-O2 <sup>e</sup>	2.808(86)	K-O2 <sup>e</sup>	2.877(15)	Rb-O2 <sup>e</sup>	2.833(22)
K-O2	2.971(19)	Rb-O2	2.979(89)	K-O2	2.985(16)	Rb-O2	3.031(24)
K-O2 <sup>f</sup>	2.971(19)	Rb-O2 <sup>f</sup>	2.979(89)	K-O2 <sup>f</sup>	2.985(16)	Rb-O2 <sup>f</sup>	3.031(24)
K-O2 <sup>g</sup>	2.971(19)	Rb-O2 <sup>g</sup>	2.979(89)	K-O2 <sup>g</sup>	2.985(16)	Rb-O2 <sup>g</sup>	3.031(24)
K-O2 <sup>ic</sup>	2.821(22)	Rb-O2 <sup>ic</sup>	2.814(87)	K-O2 <sup>ic</sup>	2.858(16)	Rb-O2 <sup>ic</sup>	2.814(22)
K-O2 <sup>id</sup>	2.821(22)	Rb-O2 <sup>id</sup>	2.814(87)	K-O2 <sup>id</sup>	2.858(16)	Rb-O2 <sup>id</sup>	2.814(22)
K-O2 <sup>ie</sup>	2.821(22)	Rb-O2 <sup>ie</sup>	2.814(87)	K-O2 <sup>ie</sup>	2.858(16)	Rb-O2 <sup>ie</sup>	2.814(22)
K-O2 <sup>i</sup>	3.014(24)	Rb-O2 <sup>i</sup>	3.021(91)	K-O2 <sup>i</sup>	2.983(16)	Rb-O2 <sup>i</sup>	3.030(24)
K-O2 <sup>if</sup>	3.014(24)	Rb-O2 <sup>if</sup>	3.021(91)	K-O2 <sup>if</sup>	2.983(16)	Rb-O2 <sup>if</sup>	3.030(24)
K-O2 <sup>ig</sup>	3.014(24)	Rb-O2 <sup>ig</sup>	3.021(91)	K-O2 <sup>ig</sup>	2.983(16)	Rb-O2 <sup>ig</sup>	3.030(24)
S-O1	1.449(16)	Li-O1 <sup>j</sup>	1.859(33)	S-O1	1.464(7)	Li-O1 <sup>j</sup>	1.911(13)
S-O2	1.499(12)	Li-O2	1.921(15)	S-O2	1.460(6)	Li-O2	1.923(7)
S-O2 <sup>h</sup>	1.499(12)	Li-O2 <sup>k</sup>	1.921(15)	S-O2 <sup>h</sup>	1.460(6)	Li-O2 <sup>k</sup>	1.923(7)
S-O2 <sup>i</sup>	1.499(12)	Li-O2 <sup>l</sup>	1.921(15)	S-O2 <sup>i</sup>	1.460(6)	Li-O2 <sup>l</sup>	1.923(7)
S-O2 <sup>l</sup>	1.451(15)	Li-O2 <sup>if</sup>	1.952(17)	S-O2 <sup>l</sup>	1.475(6)	Li-O2 <sup>if</sup>	1.921(7)
S-O2 <sup>h</sup>	1.451(15)	Li-O2 <sup>ii</sup>	1.952(17)	S-O2 <sup>h</sup>	1.475(6)	Li-O2 <sup>ii</sup>	1.921(7)
S-O2 <sup>ii</sup>	1.451(15)	Li-O2 <sup>iii</sup>	1.952(17)	S-O2 <sup>ii</sup>	1.475(6)	Li-O2 <sup>iii</sup>	1.921(7)
O1-S-O2	108.7(8)	O1 <sup>j</sup> -Li-O2	106.3(2)	O1-S-O2	109.0(3)	O1 <sup>j</sup> -Li-O2	104.6(6)
O2-S-O2 <sup>h</sup>	110.2(8)	O2-Li-O2 <sup>k</sup>	112.5(10)	O2-S-O2 <sup>h</sup>	109.9(3)	O2-Li-O2 <sup>k</sup>	113.9(4)
O2 <sup>h</sup> -S-O2 <sup>i</sup>	110.2(8)	O2 <sup>k</sup> -Li-O2 <sup>l</sup>	112.5(10)	O2 <sup>h</sup> -S-O2 <sup>i</sup>	109.9(3)	O2 <sup>k</sup> -Li-O2 <sup>l</sup>	113.9(4)
O1-S-O2 <sup>l</sup>	110.5(11)	O1 <sup>j</sup> -Li-O2 <sup>if</sup>	105.2(13)	O1-S-O2 <sup>l</sup>	109.3(3)	O1 <sup>j</sup> -Li-O2 <sup>if</sup>	105.2(13)
O2 <sup>l</sup> -S-O2 <sup>h</sup>	108.4(11)	O2 <sup>if</sup> -Li-O2 <sup>h</sup>	113.4(11)	O2 <sup>l</sup> -S-O2 <sup>h</sup>	109.6(3)	O2 <sup>if</sup> -Li-O2 <sup>h</sup>	104.2(5)
O2 <sup>h</sup> -S-O2 <sup>ii</sup>	108.4(11)	O2 <sup>h</sup> -Li-O2 <sup>ii</sup>	113.4(11)	O2 <sup>h</sup> -S-O2 <sup>ii</sup>	109.6(3)	O2 <sup>h</sup> -Li-O2 <sup>ii</sup>	104.2(5)

Symmetry codes: (a)  $x-1, y-1, z$ ; (b)  $x-1, y, z$ ; (c)  $-x, -y, z-1/2$ ; (d)  $y, -x+y, z-1/2$ ; (e)  $x-y, x, z-1/2$ ; (f)  $-y, x-y, z$ ; (g)  $-x+y, -x, z$ ; (h)  $-y+1, x-y, z$ ; (i)  $-x+y+1, -x+1, z$ ; (j)  $-x+1, -y+1, z+1/2$ ; (k)  $-y+1, x-y+1, z$ ; (l)  $-x+y, -x+1, z$ ; (m)  $x, y+1, z$ .

래의 결정구조의 대칭성에는 영향을 주지 않았으며, cell parameters에만 영향을 주었고, K 원자 위치에 치환되어 공유되어 있음을 알 수 있다. K와 Rb 원자의 좌표는 보다 높은 R 값을 위하여 EXYZ constraint 를 적용시키지 않고 정밀화를 수행하였기 때문에 약간의 차이를 보이고 있다.

보다 자세한 구조를 논의하기 위해 Fig. 2에는 ORTEP 프로그램을<sup>13)</sup> 이용하여 LiK<sub>0.91</sub>Rb<sub>0.09</sub>SO<sub>4</sub>의 결정 구조를 c-축을 따라 unit cell 구조를 나타내었다.

여기에서 sulfate groups와 K 원자의 관계를 살펴보면, Fig. 1에서 제시한 P<sub>6</sub> 모델과 동일하게 배치되어 있음을 알 수 있으며, K와 Rb 원자는 주위의 6개의 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 LiO<sub>4</sub> groups에 의해 둘러싸여 있다. K 원자는 2.816(17) Å ~ 2.990(2) Å의 범위 내에서 12개의 O 원자들과 결합되어 있고, Rb 원자는 2.808(86) Å ~ 3.021(91) Å의 범위 내에서 15개의 O 원자들과 결합되어 있다. 이에 비해서 LiK<sub>0.77</sub>Rb<sub>0.23</sub>SO<sub>4</sub>의 구조에서는 K 원자는 2.858(15) Å ~ 2.997(2) Å의 범위 내에서 15개의 원자와 결합되어 있고, Rb 원자도 동일하게 2.833(22) Å ~ 3.031(24) Å의 범위 내에서 15개의 원자와 결합되어 있음을 보여 주고 있다. 두 결정구조에 대해 K 원자와 O 원자와의 결합 개수의 차이는 sulfate tetrahedral group의 안정도와 관련이 있을 것으로 사료된다. 이와 관련된 결정구조내의 원자간 결합 길이와 각도는 Table 3에 나타내었다.

Fig. 3에는 tetrahedral SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 LiO<sub>4</sub> group을 나타내었다. LiK<sub>1-x</sub>Rb<sub>x</sub>SO<sub>4</sub> 구조에서는 LiKSO<sub>4</sub> 구조와 달리 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 내의 O2 원자가 disordering이 되어 있었다. 이는 Rb 첨가에 따른 unit cell의 확장과 공유 결합력에 의한 O2 원자의 anisotropic dis-

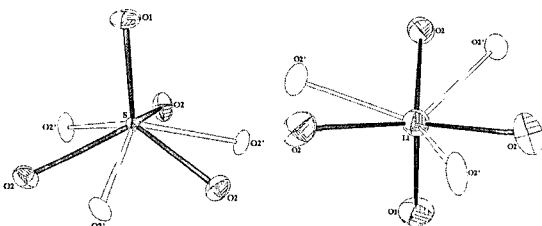


Fig. 3. ORTEP diagram of the tetrahedral SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> group and LiO<sub>4</sub> group.

placement가 영향을 받은 것으로 사료된다. 또한 이상적인 tetrahedral 구조 (결합각 109.28°)에 비해 보았다. LiK<sub>0.91</sub>Rb<sub>0.09</sub>SO<sub>4</sub>의 경우에 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 내의 원자간 결합길이와 결합각을 살펴보면, S-O1 = 1.449(16) Å, S-O2 = 1.499(12) Å이고, O1-S-O2 = 108.7(8)°, O2-S-O2 = 110.2(8)°으로 다소 뒤틀린 tetrahedral 구조를 가지고 있다. 마찬가지로 LiO<sub>4</sub> 내의 원자간 결합길이와 결합각을 살펴보면 Li-O1 = 1.859(33) Å, Li-O2 = 1.921 Å이고, O1-Li-O2 = 106.3(2)°, O2-Li-O2 = 112.5(10)°으로 뒤틀린 tetrahedral 구조를 형성하고 있다. 이에 반해서 LiK<sub>0.77</sub>Rb<sub>0.23</sub>SO<sub>4</sub>의 경우에는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 내의 원자간 결합길이와 결합각을 살펴보면, S-O1 = 1.464(7) Å, S-O2 = 1.460(6) Å이고, O1-S-O2 = 109.0(3)°, O2-S-O2 = 109.9(3)°으로 tetrahedral 구조를 형성하고 있는 원자간의 결합길이 및 결합각이 거의 동일하여 이상적인 tetrahedral 구조를 형성하고

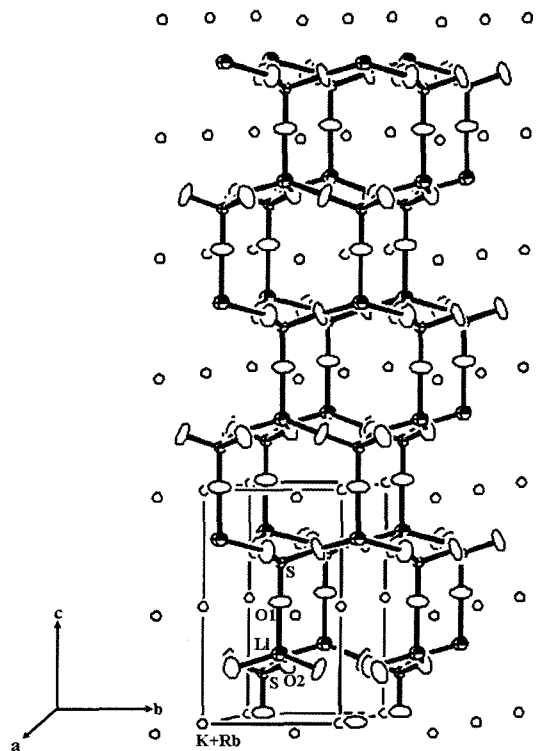


Fig. 4. View of network of tetrahedral chain in the crystal. The O2' atoms are omitted for simplicity of the structure. The thermal ellipsoids are drawn to a scale of 50% probability.

있었고,  $\text{LiSO}_4$  groups는 여전히 뒤틀린 tetrahedral 구조를 형성하고 있었다. 이와 같이 sulfate groups의 구조적 안정도에 따라 앞에서 논의된 K 원자와 Rb 원자의 coordination이 달라지고 있음을 시사하고 있다. 이것은 이미 보고된 연구결과에서 소량의 Rb 원자의 첨가는 상전이 온도를 변화 시킨다는 사실을 뒷받침 하고 있다고 추정할 수 있다. 하지만 정확한 원인은 추가적인 역동적 냉각 실험을 통한 직접적인 분석이 필요하다.

마지막으로, Fig. 4에는 결정구조내의  $\text{SO}_4^{2-}$ 와  $\text{LiO}_4$  groups로 이루어진 tetrahedral chain의 network 구조를 [100] 방향에서 나타내었다. Tetrahedral chain의 연결 고리는 O 원자들에 의해 이루어지고 있다. 특히, O1 원자는 [001] 방향을 따라 S 원자와 Li 원자를 연결하여 두 tetrahedral group의 chain을 형성하는 역할을 하고 있으며, O2 원자와 O2' 원자는 3-회 회전대칭에 의해 [210],  $[\bar{1}10]$ ,  $[\bar{1}20]$  방향으로 두 tetrahedral groups을 연결하여 3차원적인 network 구조를 형성하고 있다.

#### 4. 결 론

$\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$  ( $x = 0.1, 0.2$ )의 두 결정구조를 단결정 XRD 기법을 이용하여 구조분석을 수행한 결과, 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 두 개의 결정구조는 순수한  $\text{LiKSO}_4$ 의 결정구조와 대칭성은 동일하며, 소량의 Rb 원자의 첨가에 의한 cell parameters가 확장된 구조를 지니고 있다. 또한 Rb 원자는 새로운 unit cell을 생성시키지 못하고 단지 K 원자 위치에 치환되어서 존재하였다.

3) 소량으로 첨가된 Rb 원자는 첨가 비율에 따라 주위의 O 원자들과의 coordination의 변화에 영향을 주었을 뿐만 아니라 tetrahedral sulfate groups

의 구조의 안정도에 기여를 하고 있다.

4) 두 개의 결정구조는 O1, O2 원자에 의해  $\text{SO}_4^{2-}$ 와  $\text{LiO}_4$ 의 두 tetrahedral groups가 chain으로 연결된 3차원적인 network을 형성하고 있다.

#### 참고문헌

- 1) Cummins, H. Z., *Phys. Rep.*, **185**, 211 (1990).
- 2) Desért, A., Gibaud, A., Righi, A., Leitão, U. A. and Moreira, R. L., *J. Phys.: Condens. Matter*, **7**, 8445 (1995).
- 3) Willis, F., Leisure, R. G. and Kanashiro, T., *Phys. Rev. B*, **54**, 9077 (1996).
- 4) Tomaszewski, P. E. and Lukaszewicz, K., *Phase Transit.*, **4**, 37 (1983).
- 5) Bansal, M. L. and Roy, A. P., *Phys. Rev. B*, **30**, 7307 (1984).
- 6) Moreira, R. L., Bourson, P., Leitao, U. A., Righi, A., Belo, L. C. M. and Pimenta, M. A., *Phys. Rev. B*, **52**, 12591 (1995).
- 7) Kim, H. J., Jeong, D. Y., Zalar, B., Blinc, R. and Choh, S. H., *Phys. Rev. B*, **61**, 9307 (2000).
- 8) Enraf-Nonius CAD4 Express software. Structure Determination Package, Enraf-Nonius, Delft The Netherlands (1994).
- 9) Sheldrick, G. M., SHELXS and SHELX-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Gottingen, Germany (1997).
- 10) International Tables for Crystallography, Vol. C, by Wilson, A. J. C., Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, Netherlands (1995).
- 11) Karpinen, M., Lundgren, J. O. and Liminga, R., *Acta Cryst.*, **C39**, 34 (1983).
- 12) Sandhya, B. T., Sequeira, A. and Chidambaram, R., *Acta Cryst., Sect.*, **C40**, 1648 (1984).
- 13) Burnett, M. N. and Johnson, C. K., ORTEP III, Oak Ridge National Lab. Tennessee, U.S.A. (1996).