

## 합성 페로프스카이트형( $K_2La_2Ti_nO_{2n+4}$ ) 광물의 결정학 및 층상구조에 관한 연구

### Crystallography and Layered Structure of Synthetic Perovskite-type ( $K_2La_2Ti_nO_{2n+4}$ ) Minerals

문용희 (Yong Hee Moon) · 최진범 (Jin Beom Choi) · 이병임 (Byeong-Im Lee)

경상대학교 지구환경과학과  
(Department of Earth and Environmental Sciences, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea,  
E-mail: jbchoi@nongae.gsnu.ac.kr)

요약 : 티타늄과 산소의 함량이 서로 다른 4가지의 합성 페로프스카이트형(perovskite-type) 광물( $La_2K_2Ti_nO_{2n+4}$ ,  $n=3, 4, 5, 6$ ; I4/mcm, I4/mmm,  $I\bar{4}2/m$ )을 대상으로 리트벨트(Rietveld) 구조분석법을 실시하여 결정구조를 밝히고 티타늄함량에 따른 층상형 구조를 연구하였다. 4가지 합성시료에 대하여 구조분석을 실시한 결과 대표적인 '페로프스카이트형' 광물인 토소나이트(tausonite,  $La_{1-x}K_xTiO_3$ ,  $x<0.4$ )가 주성분으로 나타났으며 토소나이트내에 12개의 산소를 배위하는 A자리 양이온은 자리점유율에 의해  $La^{3+}$ 와  $K^+$ 의 치환관계를 보여준다. 공간군은 I4/mcm, 단위포는  $a=5.505(1)\sim 5.510(1)\text{\AA}$ ,  $c=7.793(1)\sim 7.796(1)\text{\AA}$ ,  $V=236.25\sim 236.66\text{\AA}^3$  범위의 값을 갖는다. 구조의 정밀도를 나타내는 R지수를 살펴보면  $R_B$ 값은 5.31~9.10,  $S(\text{GofF})$  값은 0.86~1.24로 각각 계산되었다. 12배위를 하는 A자리 양이온인 란타넘과 산소의 평균 거리는 2.755 Å이고 6배위를 하는 B자리 양이온인 티타늄과 산소의 평균 거리는 1.948 Å의 결과를 얻었다. 합성된 페로프스카이트형 광물의 층상구조가 알려져 있지 않아 시뮬레이션을 통해 구조모델을 결정하였으며, 그 결과  $n=3$ 인 R-38시료에서만 두 종류의 층상 페로프스카이트( $La_2K_2Ti_3O_{10}$ ) 구조(A-type: I4/mmm,  $a=3.8178\text{\AA}$ ,  $c=29.9189\text{\AA}$ ,  $V=436.04\text{\AA}^3$ , B-type:  $I\bar{4}2/m$ ,  $a=3.8376\text{\AA}$ ,  $c=28.023\text{\AA}$ ,  $V=412.6\text{\AA}^3$ )가 존재함을 확인하였으나 다른 시료에서는 토소나이트, 금홍석 외에 새로운 합성광물로 제파이트(jeppeite,  $K_2Ti_6O_{10}$ , C2/m)의 존재를 확인하였다.

주요어 : 리트벨트법, 결정학, 합성 페로프스카이트, 층상 페로프스카이트, 토소나이트, 제파이트.

**ABSTRACT** : The synthetic perovskite-type minerals with varying Ti and O contents ( $La_2K_2Ti_nO_{2n+4}$ ,  $n=3, 4, 5, 6$ ) are studied by the Rietveld structural refinement for detailed crystallography and their possible layered structure. Rietveld index indicates that  $R_B$  and  $S(\text{GofF})$  are 5.31~9.10 and 0.86~1.24, respectively, showing relatively good results. The main phase of the synthetic perovskite-type minerals is proved to be tausonite ( $La_{1-x}K_xTiO_3$ ,  $x<0.4$ ). Tausonite, space group I4/mcm, shows  $a=5.505(1)\sim 5.510(1)\text{\AA}$ ,  $c=7.793(1)\sim 7.796(1)\text{\AA}$ ,  $V=236.23\sim 236.66\text{\AA}^3$  in dimension. There are two cation sites in tausonite. A site neighboring 12 oxygens is occupied by La, while B site with 6 oxygens is occupied by Ti. Distances of La-O and Ti-O are approximately 2.755 and 1.948 Å, respectively. As synthetic perovskite-type minerals are not known as their detailed crystal structure, structure simulation was done to establish structure model for refinement. As a result, only sample R-38 ( $La_2K_2Ti_3O_8$ ) shows combination of two different layer types of perovskite structure (A-type: I4/mmm,  $a=3.8178\text{\AA}$ ,  $c=29.9189\text{\AA}$ ; B-type:  $I\bar{4}2/m$ ,  $a=3.8376\text{\AA}$ ,  $c=28.023\text{\AA}$ , respectively). The other samples are failed to recognize layered structure, but have tausonite, rutile ( $TiO_2$ ) and new accessory phase of jeppeite ( $K_2Ti_6O_{10}$ , C2/m).

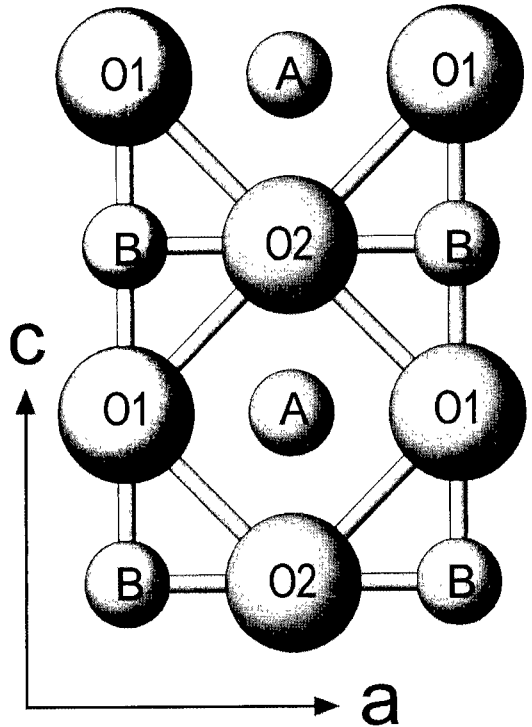
**Keywords :** Rietveld Method, Crystallography, Synthetic Perovskite, Layered Perovskite, Tausonite, Jeppeite.

서 언

페롭스카이트 (perovskite)는  $ABO_3$ 형의 화학식을 가지는 광물로서 A와 B 자리의 다양한 치환에도 불구하고 안정적인 구조로 인하여 맨틀의 주요 구성광물로 알려져 있다. 대표적인 페롭스카이트는  $CaTiO_3$  (사방정계: *Beran et al.*, 1996),  $MgSiO_3$  (사방정계: *Ross and Hazen*, 1990),  $SrTiO_3$  (등축정계: *Meyer et al.*, 1978)가 있다. 이상적인 구조는 등축정계이며 원자배열은 A:  $1/2\ 1/2\ 1/2$ , B:  $0\ 0\ 0$ , O:  $1/2\ 0\ 0$ ,  $0\ 1/2\ 0$ ,  $0\ 0\ 1/2$  이다. B이온은 모서리를 공유하며 규칙적으로 팔면체의 산소로 둘러싸여 있다. A이온은 팔면체와 각각 열 두개의 산소에 의해 둘러싸여 있는 큰 중앙에 점유되어 전체적으로 압염상구조를 보여준다(Fig. 1). 페롭스카이트 구조는 극도로 조밀하여 맨틀내 고압상 연구의 주요 대상이 되고 있다. 따라서 하부맨틀 (670~2900 Km)의 70~80%이상이 페롭스카이트 광물로 추정되고 있다 (*Deer et al.*, 1992).

팔면체  $BO_6$  (B=Nb, Ti, Ta)로 이루어진 페롭스카이트형 광물은 이온간 치환이 쉽게 이루어질 뿐만 아니라, A 자리의 치환이 함께 이루어짐에 따라 스토이키오메트리(stoichiometry)가 바뀌면서 층상구조가 형성되고 그에 따른 결손구조가 흔히 발생한다. 그로 인하여 물리적 성질이 바뀌게 되는데 예를 들어 촉매작용 (*Domen et al.*, 1990), 이온 전도성(*Tada et al.*, 1995), 발광성(*Tada et al.*, 1995) 등이 있으며, 이들을 활용하기 위해 재료공학분야나 화학분야에서는 수많은 합성과 많은 연구가 수행되었다.

페롭스카이트의 기본구조형인  $ABO_3$ 에서 A자리와 B자리의 치환이 광범위하게 이루어지고, 압력의 변화에 따라 상전이라도 용이하다. A자리내에는 희토류원소 또는 알칼리원소의 치환이 이루어지고 B자리내에는 네오비움(Nb), 탄탈륨(Ta), 티타늄(Ti)의 치환이 이루어진다 (*Deer et al.*, 1992). 이러한 광범위한 치환관계로 인하여 비교적 간단한 화학적 조성을 갖고 있는 페롭스카이트형 광물들의 구조가 아직 명확하게 규명되어 있지 않다.



**Fig. 1.** Structure of tausonite type perovskite ( $La_{1-x}K_xTiO_3$ ,  $X<0.4$ ) determined by Rietveld structure refinement (Sample R-38).

페롭스카이트형 광물들은 상전이의 기구로서 대칭도가 다른 격자들이 쌓여 새로운 거대 격자를 이루는 층상형 구조가 알려져 있다. 이에 따라 소위 층상형 페롭스카이트에 관한 천연 및 합성광물에 대한 구조연구가 많이 수행되고 있다(*Ruddlesden and Popper*, 1957; *Dion et al.*, 1981; *Toda et al.*, 1996, 1998; *Chiba et al.*, 1998). 이런 층상형 페롭스카이트는 크게 두 종류로 나뉘는데 티타늄이 B자리를 채우고 다양한 A자리의 이온치환을 하는 Ruddlesden-Popper 계열 ( $M_2[A_{n-1}Ti_nO_{3n+1}]$ , M=alkali element) (*Ruddlesden and Popper*, 1957)과 니오비움이 B자리를 채우고 A자리는 다양한 이온치환을 보이는 Dion-Jacobson 계열 ( $M[A_{n-1}Nb_nO_{3n+1}]$ , M=alkali

element.) (Dion *et al.*, 1981)이 있다. Toda *et al.* (1998)의 페롭스카이트의 층상형 구조에 관한 연구에 의하면 B자리 이온의 종류에 관계없이 A 자리 양이온의 양, 즉  $MCa_2Ta_3O_{10}$ 은 Dion-Jacobson 계열의 광물이고  $M_2Ca_2Ta_3O_{10}$ 은 Ruddles-Popper 계열의 광물이라 보고하고 있다. 한편, A자리 양이온의 광범위한 치환으로 A자리 내에 치환되는 원자의 개수에 따른 층상형 페롭스카이트에 관한 광물학적 연구가 많이 이루어졌는데 A 자리 이온의 치환에 따라 단위포가 변화되거나 (Park and Byeon, 1996; Toda *et al.*, 1998) 공간군이 바뀌게 되었고 (Toda *et al.*, 1998) 치환에 따른 전하의 균형을 맞추기 위해서 산소의 양이 늘어나거나 B자리 이온이 치환됨을 밝혔다(Eror and Smyth, 1970; Flandemeyer *et al.* 1985). 최근에  $M_2La_2Ti_3O_{10}$  (M=K, Ag, Na, Li)형 페롭스카이트에 대한 합성방법과 구조 연구를 각각 X-선 회절자료(Toda *et al.*, 1994, 1996)와 중성자 회절자료(Wright and Greaves, 1996)를 이용한 리트벨트법으로 이루어졌다.

이 연구에 의해 결정된 이들 구조는 Fig. 1에서 보듯이  $TiO_6$ 팔면체가 연결된 세 층을 포함하는 Ruddles-Popper 계열로 보고되었다. 이런 층상형 구조가 통상적으로 A양이온의 함량이나 치환에 따라  $BO_6$  (B=Ta, Nb, Ti)가 치환되어 이루어진다고 알려져 있다. 이번 연구에 사용된 페롭스카이트 형태의 광물은 회절자료 결과  $h+k+l=2n$  으로 체심 공간격자를 가지기 때문에 c축을 따라 층상을 이룬 페롭스카이트 형태의 구조를 구상하여 초기 모델로 설정하여  $Ti_nO_{2n+4}$  (n=3, 4, 5, 6)의 변화에 따라 합성된 거대층상형 구조를 예상하고 이를 리트벨트 구조분석법으로 해석하고자 한다.

### 분석 및 실험 방법

티타늄의 함량 변화 ( $K_2La_2Ti_nO_{2n+4}$ , n=3, 4, 5, 6)에 따라 합성된 4종류의 합성 페롭스카이트형 광물(R-38:  $K_2La_2Ti_3O_{10}$ , R-39:  $K_2La_2Ti_4O_{12}$ , R-40:  $K_2La_2Ti_5O_{14}$ , R-41:  $K_2La_2Ti_6O_{16}$ )은 캐나다 레이크헤드대학교의 Roger Mitchell 박사가 합성한 분말시료를 사용하였다. 이들 시료에 관한 화학분석치를 Table 1에 기록하였다. Table 1에 의하면, 티타늄 원자가 각기 다른 비율로 치환되어 있고 티타늄의 함량의 증가에 따라 K와

**Table 1.** Chemical composition of synthetic layered perovskite-type minerals.

Sample No.	R-38	R-39	R-40	R-41
TiO <sub>2</sub>	36.33	43.21	48.75	53.30
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	49.39	44.05	39.76	36.23
K <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.28	12.74	11.50	10.47
Total	100.00	100.00	100.01	99.90

La의 함량이 감소함을 알 수 있다. 페롭스카이트형 광물의 상세한 구조 해석과 결정학적 연구를 수행하기 위하여 X선 분말 회절법에 의해 수집된 데이터를 이용하여 리트벨트 구조해석법을 실시하였다.

### 분말 X-선 회절 분석

리트벨트 구조 계산에 사용된 분말 X선 회절 분석은 고분해능 투과 X선 회절기(High resolution transmitted X-ray diffractometer) SIMENS D5000 기종에 의해 이루어졌다. 시료준비는 직경 1 cm의 홀을 가진 플라스틱 원반형 홀더(holder)에 폴리에틸렌(polyethylene) 필름을 부착하고 분말시료를 홀 내부에 스프레이로 점착하였으며, 홀더를 분당 60회의 속도로 회전시키면서 주사하였다. 실험조건은 40 kV/35 mA의 조건에 흑연 단색화 장치에 의한  $CuK\alpha$  단일 파장 ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ )을 사용하였으며,  $10\sim 120^\circ$   $2\theta$  구간에서  $0.05^\circ$  주사간격과 40초의 주사시간으로 총 5501개의 회절선 자료를 수집하였다. 이때 최대 강도는 4844 카운트(counts)였다. 리트벨트 계산에는 통상 회절선의 최대강도가 3000 카운트면 충분하지만(Post and Bish, 1989) 좀 더 정밀한 결과를 수행하기 위해서 주사간격을 최소로 하고 주사시간을 충분히 설정하였다(Rietveld, 1969). 각각의 시료에 대한 X선 회절분석에 대한 실험조건은 Table 2에 나타내었다.

### 리트벨트 구조 계산

리트벨트 구조 계산은 DBW9006PC (Sakthivel and Young, 1992) 소스 코드를 32비트 PC용으로 변환한 'WYRIET'버전 3.0 (Schneider, 1993) 프로그램을 사용하였다. 계산에 사용된 페롭스

**Table 2.** Experimental details and final parameters of structure refinements for X-ray diffraction.

Sample No.	R-38	R-39	R-40	R-41
Equipment	HR Transmitted X-ray Diffractometer (SIEMENS D5000)			
Rad./Monoch	CuK $\alpha$ /Graphite(40kV/25mA)			
Sample Prep.	Thin film coating with spray			
Rietveld Software	WYRIET V3.0			
Starting model	Michell and Chakhmouradian(1999)			
Space group	I4/mcm			
2 $\theta$ scan range	10°~120°			
Step size/time	0.05° 2 $\theta$ / 30sec			
No. of steps	5501			
Max. intensity	2513	3245	5238	1245
No. of unique refl	118	118	118	118
N-P	2174	2150	2136	2136
Rp(%)	16.17	13.57	14.05	14.26
Rwp(%)	21.22	17.67	17.96	17.81
Rexp(%)	19.51	16.33	14.46	14.26
R <sub>B</sub> (%)	9.10	5.77	5.31	6.39
S(GoF)	1.09	1.08	1.24	0.86
D-W	1.30	1.51	1.46	1.81
Esd.*	1.584	1.532	1.728	1.340

\*Correction for local correlations(Berar and Lelann, 1991)

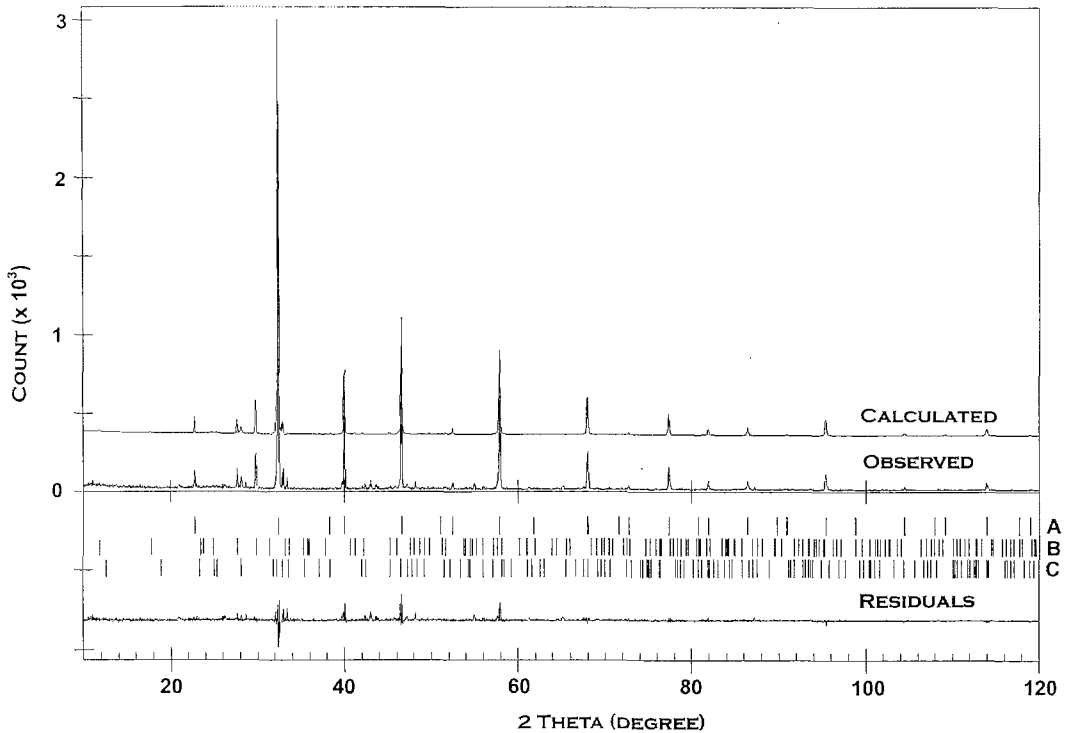
카이트의 초기 구조모델은 Mitchell *et al.* (1999)의 페롭스카이트의 일종인 토소나이트((Sr<sub>x</sub>La<sub>1-x</sub>)TiO<sub>3</sub>)를 사용하였다. 층상 페롭스카이트형 광물(K<sub>2</sub>La<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub>), 제파이트, 금홍석은 각각 Tada *et al.* (1996), Bagshaw *et al.* (1977), Batchelder and Simmons (1964)의 자료를 구조모델로 사용하였다. 계산에 사용된 피크함수는 Gauss와 Lorentz 함수의 혼합형태인 Pseudo-Voigt (PV) 함수를 채택하였으며(Young *et al.*, 1994) 이때 최대 반폭치(FWHM)는 2 $\theta$ 가 변함에 따라 3개의 인자(U, V, W)가 변하면서 결정된다 (Rietveld, 1969).

회절선 자료에 대한 리트벨트 계산은 10°~120°까지 수집하여 2가지 또는 3가지 광물에 대해 동시에 이루어졌으며 성공적으로 각 광물들에 대한 회절선의 분리가 이루어졌다(Fig. 2와 3). 회절선의 비대칭도는 리트벨트함수(Rietveld, 1969)를 사용하여 29° 이하에서만 보정하였다. 리트벨트 계산에 참여한 구조 변수로는 원자좌표, 양이온의 자리점유율 그리고 전체 등방성 변위 인자(overall B, B<sub>eq</sub>)등이며 실험변수로는 스케일(scale) 인자, 6개의 기저선(background) 함수 계수, 회절선의 형태함수 및 비대칭도 인자, 편향성(preferred orientation)인자 등이다. 분

석 방법은 구조인자와 실험인자를 고정된 값에서 순차적으로 계산에 참여시키면서 인자의 수를 늘려나가는 방식으로 이루어졌다. 순서는 실험변수를 먼저 계산에 순차적으로 참여시키고 구조인자를 참여시키는 방식을 이용하였고 가능한 모든 변수를 계산에 참여시켰다. 다만 구조자리의 열진동 인자는 Mitchell and Chakhmouradian (1999)의 토소나이트의 데이터에서 인용하여 등방성 변위 인자의 고정값으로 정하였으며 B자리 양이온인 티타늄의 치환도 이루어지지만 아주 소량이라 자리점유율을 0.12로 고정하였다. 계산상의 정밀도를 높이기 위해서 최대강도 회절선인 (132)방향의 편향성을 계산에 고려하였다. 리트벨트 구조계산결과를 나타내는 R지수와 인자들은 Table 2에 요약하였다.

### 결과 및 토의

리트벨트 구조분석에 있어 주 구성광물인 토소나이트(SrTiO<sub>3</sub>)는 A자리 양이온 Sr이 La에 의해 치환되는 Mitchell and Chakhmouradian (1999)에 의해 연구된 시료를 구조 모델로 사용하였다. 한편, 합성에 의해 생성되는 새로운 층



**Fig. 2.** Observed and calculated X-ray powder diffraction and residuals for synthetic perovskite mineral (Sample R-38). (Vertical bars indicate Bragg reflections for separated mineral phases.) A: tausonite, B: layered perovskite A-type (I4/mmm), C: layered perovskite B-type (I42 m).

상형 페롭스카이트형 광물은 새로운 구조로 인하여 기존의 연구가 이루어져있지 않아 이회절자료 결과  $h+k+l=2n$ 을 만족하는 체심 공간 격자를 가지기 때문에 c축을 따라 층상을 이룬 페롭스카이트형 구조를 모델링(modeling)하여 결정학적인 시뮬레이션(simulation)을 통해 초기 모델을 설정하였으며  $Ti_nO_{2n+4}$  ( $n=3, 4, 5, 6$ )에 따라 n의 수가 증가할수록 c축의 길이가 늘어나는 결과를 예상하였다.

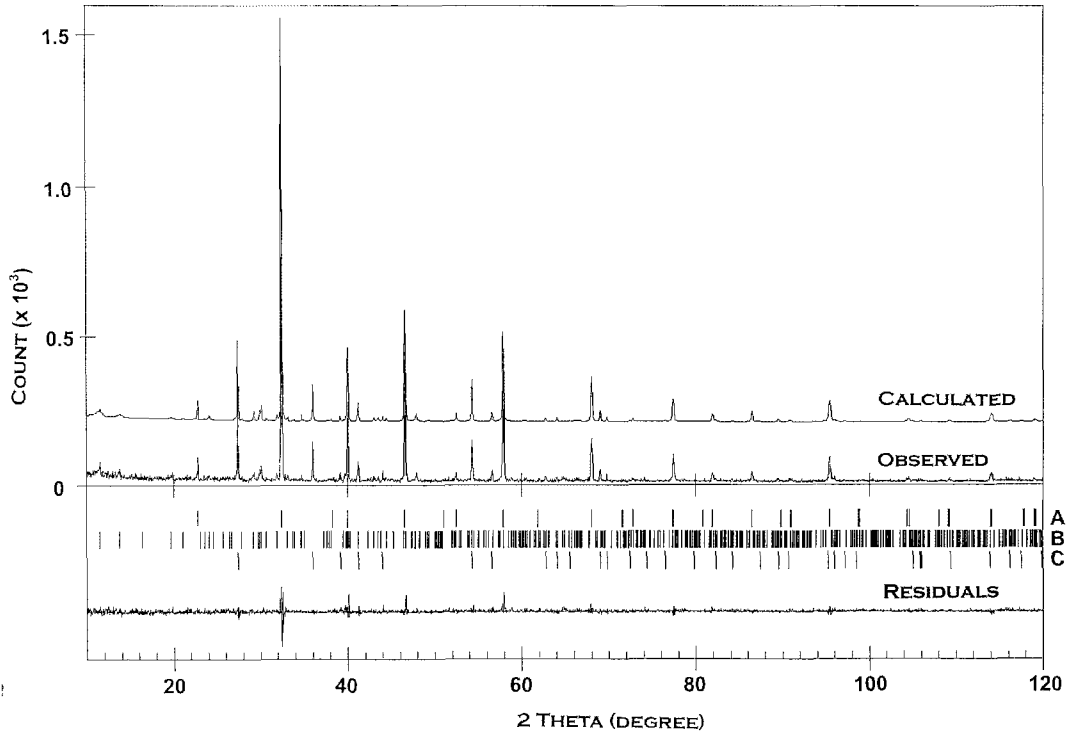
4종류의 합성 페롭스카이트형 광물 중 두 시료 R-38 ( $K_2La_2Ti_3O_{10}$ )와 R-41 ( $K_2La_2Ti_5O_{14}$ )에 대한 X-선 회절 실험자료(observed)와 리트벨트 계산자료(calculated), 그리고 두 회절자료들 사이의 차이(residuals)를 각각 Fig. 2와 3에 나타내었다.

Fig. 2와 3에서 보듯이 두 합성시료 모두 토소나이트( $La_{1-x}K_xTiO_3$ ,  $x<0.4$ )가 주 구성광물이며, R-38 시료에서만 층상 페롭스카이트형 광물 2종류(I4/mmm, (I42 m))가 생성되었으며, R-41을

포함한 나머지 시료들에는 부성분으로 제파이트( $K_2Ti_6O_{10}$ , C2/m)와 금홍석이 생성되었으나 층상 페롭스카이트의 형성은 이루어지지 않았다. 토소나이트와 2종류 층상 페롭스카이트형 광물의 단위포는 Table 3에 나타내었다. 한편, 토소나이트의 원자좌표와 원자간 거리는 각각 Table 4와 5에 나타내었으며, 2종류의 층상 페롭스카이트의 원자좌표와 원자간 거리 및 각도는 각각 Table 6과 7에 나타내었다.

Table 3에서 보듯이 층상 페롭스카이트의 단위포는 각각 A형은  $a=3.8178 \text{ \AA}$ ,  $c=29.9189 \text{ \AA}$ ,  $V=436.04 \text{ \AA}^3$ 이고 B형은  $a=3.8376 \text{ \AA}$ ,  $b=28.023 \text{ \AA}$ ,  $V=412.69 \text{ \AA}^3$ 이다.

리트벨트 계산 결과 Table 5에서 보듯이, 토소나이트 구조(Fig. 1)에서 B자리 양이온인 Ti는 6개의 산소를 배위하여 팔면체를 이루고 산소와의 평균적인 거리가 각기 시료마다 차이가 나지만  $1.96 \text{ \AA}$  정도이고 주위 산소와의 각도는 거의  $90^\circ$ 내지  $180^\circ$ 를 이룬다. 이는 기존의 연구



**Fig. 3.** Observed and calculated X-ray powder diffraction and residuals for synthetic perovskite mineral (Sample R-41). (Vertical bars indicate Bragg reflections for separated mineral phases.) A: tausonite, B: jeppite, C: rutile.

(Beran *et al.*, 1996; Ross and Hazen, 1990; Meyer *et al.*, 1978)와 동일한 결과를 보여준다. 리트베틀법으로 계산된 자리점유율에 의해 A자리는  $\text{La}^{3+}$ 와  $\text{K}^+$  치환 관계를 나타내며(Table 4) 티타늄 함량이 증가에 따라 합성된 각각의 시료는 A자리 양이온과 산소의 평균 결합거리와 각각의 시료에 대한 단위포 부피값이 점점 줄

어드는 경향도 보여 준다.

층상 페로프스카이트형 광물과 제파이트

층상 페로프스카이트형 광물은 결정화학적으로 Ti가 B자리를 채우고 A자리내의 다양한 치환이 이루어지는 Ruddles-Popper 계열 ( $\text{M}_2[\text{A}_{n-1}$

**Table 3.** Halfwidth parameters and cell parameters of perovskite-type minerals determined by the rietveld structural refinement.

Sample No.	U	V	W	a(Å)	c(Å)	V(Å <sup>3</sup> )
	0.0168(1)	0.0201(1)	-0.0034(1)	5.510(1)	7.796(1)	236.66
R-38	0.174(1)*	-0.001(1)*	0.0024(1)*	3.818(1)*	29.919(1)*	436.04*
	2.67(3)**	-1.66(2)**	0.3(2)**	3.938(1)**	28.023(1)**	412.70**
R-39	-0.004(4)	0.023(5)	0.002(1)	5.508(1)	7.796(1)	236.53
R-40	0.004(5)	0.017(5)	0.003(1)	5.507(1)	7.793(1)	236.30
R-41	0.01(1)	0.03(1)	0.005(3)	5.505(1)	7.795(1)	236.25

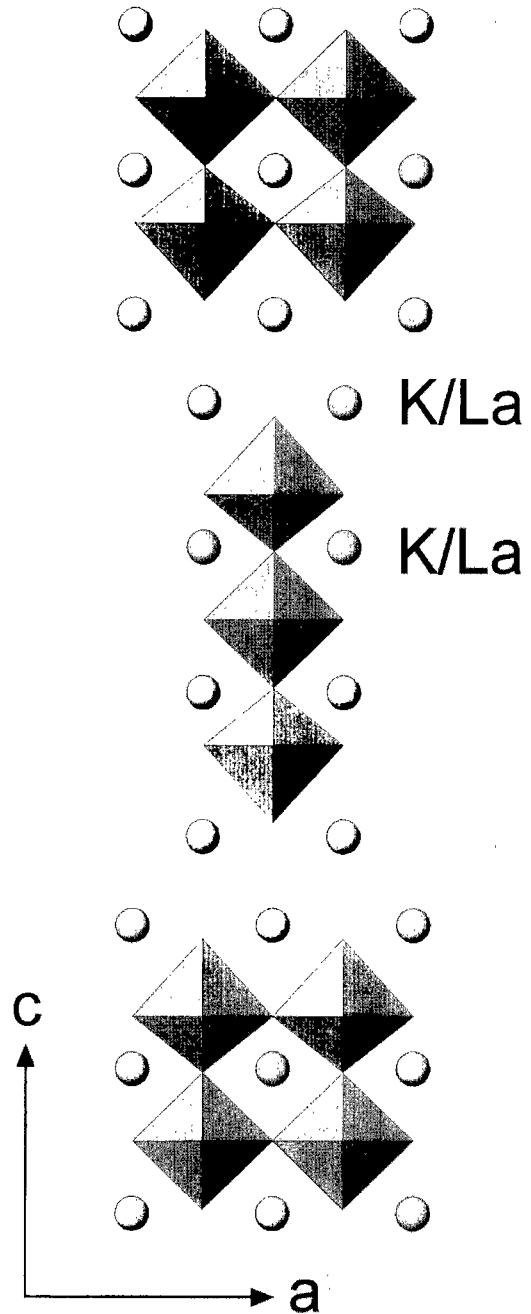
\* A-type=  $\text{La}_2\text{K}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  : I4/mmm, \*\*B-type=  $\text{La}_2\text{K}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  :  $\bar{1}42$  m

**Table 4.** Atomic positions of tausonite determined by the rietveld structural refinement.

Sample No.	R-38	R-39	R-40	R-41
<b>La</b>				
x	0	0	0	0
y	0	0	0	0
z	1/4	1/4	1/4	1/4
B	0.89	0.89	0.89	0.89
N	0.082(1)	0.0832(8)	0.0848(7)	0.0844(8)
<b>Ti</b>				
x	0	0	0	0
y	1/2	1/2	1/2	1/2
z	1/4	1/4	1/4	1/4
B	0.65	0.65	0.65	0.65
N	0.125	0.125	0.125	0.125
<b>O1</b>				
x	0	0	0	0
y	1/2	1/2	1/2	1/2
z	1/4	1/4	1/4	1/4
B	0.6	0.6	0.6	0.6
N	0.125	0.125	0.125	0.125
<b>O2</b>				
x	0.251	0.251	0.251	0.251
y	0.751	0.751	0.751	0.751
z	0	0	0	0
B	1.1	1.1	1.1	1.1
N	0.25	0.25	0.25	0.25

Ti<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub>, M=알카리원소) (Ruddlesden and Popper, 1957)과 Nb가 B자리를 채우고 다양한 A자리 이온치환을 보이는 Dion-Jacobson 계열(M [A<sub>n-1</sub>Nb<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub>], M=알카리원소) (Dion *et al.*, 1981)로 나뉜다. 그리고 페롭스카이트형 광물의 양이온 결합과 관련된 호몰로거스(Homologous) 계열(A<sub>n</sub>Ti<sub>n-1</sub>O<sub>3n</sub>, n≥3) (Harre *et al.*, 1998)에서는 A자리 양이온인 La과 Ba의 치환과 Ti의 함량 변화 따라 산소의 함량이 달라지는 페롭스카이트형 광물의 특성을 보인다. 그러나 층상형 페롭스카이트 구조 연구를 수행한 Toda *et al.* (1998)은 이런 B자리 이온의 종류에 관계 없이 A자리 양이온의 치환이 있을 경우와 그렇지 않을 경우로 나누었는데 MCa<sub>2</sub>Ta<sub>3</sub>O<sub>10</sub>은 Dion-Jacobson 계열의 광물이고 M<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Ta<sub>3</sub>O<sub>10</sub>은 Ruddles-Popper 계열의 광물이라 보고하고 있다.

Fig. 4에서 보듯이, 시료 R-38인 K<sub>2</sub>La<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub>는 TiO<sub>6</sub>팔면체가 연결된 세층을 포함하는 Ruddles-Popper 계열로 밝혀졌다. 이런 층상형 구



**Fig. 4.** Structure of layered perovskite-type minerals (Sample R-38, K<sub>2</sub>La<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub>). The octahedra are TiO<sub>6</sub> units.

조는 통상적으로 A자리의 치환시 다양한 양이온의 함량이나 전하가 달라짐에 따라 전하균형

**Table 5.** Interatomic bond-distance(Å) and angles(°) of tausonite determined by the Rietveld structural refinement.

Sample No.	R-38	R-39	R-40	R-41
Distance				
La(1)				
-O1	2.7549(8)×4	2.7541(8)×4	2.7534(8)×4	2.7526(8)×4
-O2	2.7556(10)×8	2.7552(10)×8	2.7543(10)×8	2.7543(10)×8
Mean	2.7554	2.7548	2.7540	2.7537
Ti				
-O1	1.949(1)×2	1.949(1)×2	1.948(1)×2	1.949(1)×2
-O2	1.9558(8)×2	1.9552(8)×2	1.9547(8)×2	1.9542(8)×2
-O2'	1.9402(8)×2	1.9397(8)×2	1.9391(8)×2	1.9386(8)×2
Mean	1.9483	1.9480	1.9473	1.9472
Angle				
La(1)				
O1-O1'	90.00(2)×4	90.00(2)×4	90.00(2)×4	90.00(2)×4
-O2	119.86(3)×12	119.85(3)×12	119.86(3)×12	119.85(3)×12
-O2'	60.14(3)×12	60.15(3)×12	60.14(3)×12	60.15(3)×12
-O2''	120.12(3)×12	120.12(3)×12	120.12(3)×12	120.11(3)×12
-O2'''	59.88(3)×12	59.88(3)×12	59.88(3)×12	59.89(3)×12
O2-O2	89.97(3)×8	89.95(3)×8	89.96(3)×8	89.93(3)×8
-O2'	119.75(3)×9	119.76(3)×9	119.76(3)×9	119.78(3)×9
-O2''	120.28(3)×8	120.29(3)×8	120.29(3)×8	120.31(3)×8
-O2'''	90.03(3)×9	90.05(3)×9	90.04(3)×9	90.07(3)×9
-O2''''	179.67(3)×8	179.68(3)×8	179.68(3)×8	179.68(3)×8
-O2'''''	59.98(4)×18	59.97(4)×18	59.98(4)×18	59.96(4)×18
Ti				
-O2	90.00(4)×12	90.00(4)×12	90.00(4)×12	90.00(4)×12
-O2'	90.00(3)×9	90.00(3)×9	90.00(3)×9	90.00(3)×9

**Table 6.** Atomic positions and cell parameters of layered perovskite-type mineral (La<sub>2</sub>K<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub>) (R-38) determined by the rietveld structural refinement.

	Atomic Position					
	atom	x	y	z	B	N
K <sub>2</sub> La <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	La	0	0	0.288(2)	1.8	0.016(3)
I4/mmm	K	0	0	0.406(2)	1.8	0.115(2)
a=3.8176 Å	Ti(1)	0	0	0	1.5	0.0625
c=29.9189 Å	Ti(2)	0	0	0.112(5)	1.3	0.125
V=436.04 Å <sup>3</sup>	O(1)	0	1/2	0	6.0	0.125
R <sub>B</sub> =28.56	O(2)	0	0	0.0682	4.9	0.125
	O(3)	0	1/2	0.1156	2.5	0.25
	O(4)	0	0	0.1802	2.2	0.125
K <sub>2</sub> La <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	La	0	0	0.297(2)	1.8	0.23(3)
I4̄2m	La	0	0	0.137(2)	1.8	0.13(2)
a=3.8376 Å	Ti(1)	0	0	0	1.5	0.0625
c=28.023 Å	Ti(2)	0	0	0.122(5)	1.3	0.25
V=412.69 Å <sup>3</sup>	O(1)	0	1/2	0	6.0	0.25
R <sub>B</sub> =44.15	O(2)	0	0	0.0643	4.9	0.25
	O(3)	0	1/2	0.1225	2.5	0.5
	O(4)	0	0	0.1989	2.2	0.25



**Table 7.** Interatomic bond-distance(Å) and angles(°) of layered perovskite-type minerals(La<sub>2</sub>K<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub>) determined by the rietveld structural refinement

Distance(Å)	A*	B*	Angle(°)	A*	B*
La			La		
-O3	3.461(4)×4	2.956(4)×4	O3-O3	66.9(1)×2	80.9(1)×2
-O4	3.222(4)×1	2.76(5)×1	-O3	45.9(1)×4	54.7(1)×4
-O4'	2.863(2)×4	2.716(2)×4	O3-O4	146.5(1)×4	139.5(9)×4
Mean	3.169	2.783	-O4'	49.8(8)×8	60.8(9)×8
K			K		
-O1	3.406(4)×4	2.61(5)×4	-O4''	95.14(9)×8	115.4(9)×8
-O2	2.810(1)×4	2.7137(9)×4	O1-O1	68.2(1)×2	94.5(2)×2
-O3	2.012(1)×4	2.54(4)×4	-O1'	46.7(1)×4	62.6(1)×4
Ti(1)	2.743	2.621	-O2	52.35(9)×8	59.2(1)×8
-O1	1.9088(5)×4	1.9188(5)×4	-O2'	98.65(8)×8	121.8(8)×8
-O2	2.040(4)×2	1.802(4)×2	-O3	74.38(9)×4	83.6(2)×4
Mean	1.953	1.880	-O3'	142.5(1)×4	178.1(1)×4
Ti(2)			Ti(1)		
-O2	1.301(4)×1	1.6(1)×1	-O3''	105.2(9)×8	116.4(6)×8
-O3	1.9124(6)×4	1.9188(7)×4	O2-O2	85.57(4)×4	89.99(3)×4
-O4	2.049(4)×1	2.1(6)×1	-O2'	147.73(5)×2	178.82(4)×2
Mean	1.827	1.896	-O3	56.20(5)×8	57.2(1)×8
			-O3'	137.08(5)×8	121.9(1)×8
			O3-O3	143.08(8)×2	98.3(1)×2
			-O3'	84.24(7)×4	64.7(2)×4
			Ti(2)		
			O2-O3	93.5(1)×4	90.2(3)×4
			-O3'	89.79(3)×4	90.00(3)×4
			-O4	86.5(1)×4	89.8(4)×4

\* A = I4/mmm, B = I4̄2 m  
in R-38 sample.

을 맞춰 주기 위해서 B자리(BO<sub>6</sub>, B=Ta, Nb, Ti)내에서 양이온들이 함께 치환된다고 알려져 있다. 예를 들어 Nb의 경우에는 NbO<sub>6</sub>팔면체가 층간에 니오비움의 수가 늘어나는데, 2개, 3개 또는 4개에 따라 C축의 길이와 공간군이 달라지게 된다(Sato *et al.*, 1992; Fukushima and Adachi, 1993; Chiba *et al.*, 1998). 호몰로거스 계열 (A<sub>n</sub>Ti<sub>n-1</sub>O<sub>3n</sub>, n≥3)의 경우에는 A자리 양이온인 La와 Ba의 함량 변화와 함께 Ti와 산소의 함량 변화 ((BaLa)<sub>n</sub>Ti<sub>n-1</sub>O<sub>3n</sub>, n=4, 5, 6)도 전하균형을 맞춰 주기 위한 것이며, 그 결과 층상형 구조가 규칙적으로 늘어가는 거대 층상형 페롭스카이트형 광물을 이루게 된다(Harre *et al.*, 1998).

이번 연구는 A자리 양이온으로 K와 La이 비슷한 비율로 합성된 상태로 함량을 고정시키고

Ti의 함량을 일정하게 증가시키면서 합성한 시료(K<sub>2</sub>La<sub>2</sub>Ti<sub>n</sub>O<sub>2n+3</sub>, n=3, 4, 5, 6)를 사용하였다. 따라서 Ti의 수가 3개, 4개, 5개 또는 6개에 따라 거대층상형 구조를 예상하고 결정학적인 시뮬레이션을 통해 공간군과 원자자리를 설정하여 리트벨트법으로 구조 분석을 하였다.

그 결과 예상과는 달리 R-38시료를 제외하고 거대 층상형 페롭스카이트 구조를 규명하는데 실패하였다. 이번 연구에 사용된 R-38을 제외한 합성시료들은 거대 층상형 구조를 형성한 호몰로거스 계열(A<sub>n</sub>Ti<sub>n-1</sub>O<sub>3n</sub>, n≥3)과 비슷한 화학구조를 보이지만 A자리 양이온인 란탄에 각각 치환된 칼륨 이온과 바륨의 이온 크기가 동일하지만 전하의 차이로 인해 다른 결과를 보이는 것으로 생각된다.

한편, 이번 연구에 사용된 모든 시료에서 부

**Table 8.** Atomic positions of jeppeite determined by the Rietveld structural refinement.

Sample No.	R-39	R-40	R-41	Sample No.	R-39	R-40	R-41
K				O3			
x	0.457(4)	0.456(5)	0.444(7)	x	0.08(1)	0.07(1)	0.04(1)
y	0	0	0	y	0	0	0
z	0.255(7)	0.264(7)	0.258(9)	z	0.28(2)	0.27(2)	0.33(2)
B	0.75	0.75	0.75	B	0.9	0.9	0.9
N	0.46(3)	0.42(3)	0.39(4)	N	0.5	0.5	0.5
Ti1				O4			
x	0.123(3)	0.129(3)	0.137(4)	x	0.29(1)	0.31(1)	0.32(1)
y	0	0	0	y	0	0	0
z	0.107(5)	0.112(6)	0.172(7)	z	0.56(2)	0.50(1)	0.053(2)
B	0.64	0.64	0.64	B	0.9	0.9	0.9
N	0.5	0.5	0.5	N	0.5	0.5	0.5
Ti2				O5			
x	0.171(4)	0.170(4)	0.176(5)	x	0.12(1)	0.118(10)	0.12(1)
y	0	0	0	y	0	0	0
z	0.424(7)	0.429(7)	0.426(7)	z	0.59(2)	0.60(2)	0.55(2)
B	0.63	0.63	0.63	B	0.8	0.8	0.8
N	0.5	0.5	0.5	N	0.5	0.5	0.5
Ti3				O6			
x	0.234(4)	0.241(4)	0.232(4)	x	0.351(10)	0.355(10)	0.35(1)
y	0	0	0	y	0	0	0
z	0.778(6)	0.762(7)	0.745(7)	z	0.90(2)	0.92(2)	0.89(2)
B	0.68	0.68	0.68	B	1.2	1.2	1.2
N	0.5	0.5	0.5	N	0.5	0.5	0.5
O1				O7			
x	0	0	0	x	0.16(1)	0.19(1)	0.17(1)
y	0	0	0	y	0	0	0
z	0	0	0	z	0.94(2)	0.95(2)	0.99(2)
B	0.7	0.7	0.7	B	1.7	1.7	1.7
N	0.25	0.25	0.25	N	0.5	0.5	0.5
O2							
x	0.23(1)	0.23(1)	0.28(1)				
y	0	0	0				
z	0.21(2)	0.24(2)	0.24(2)				
B	1.1	1.1	1.1				
N	0.5	0.5	0.5				

성분으로 함유되어 있는 제파이트는 페롭스카이트 광물이 산출될 때 생성되는 수반 광물로서 호주에서 J.F.B. Jeppe에 의해 처음 발견되어 제파이트( $(K,Ba)_2(Ti,Fe)_6O_{13}$ )라 명명되었다(Dunn *et al.*, 1985).

구조분석을 위한 제파이트의 구조모델은 Bagshaw *et al.* (1977)이 보고한( $K_{1.15}, Ba_{0.73}$ )  $(Ti_{3.56}, Fe_{0.38})O_{13}$ )를 사용하였다. 리트벨트 분석 결과 각각의 시료에 대한 제파이트의 단위포는 Table 8

에 나타내었다. 제파이트의 단위포는  $a=15.576\sim 15.594(3)\text{\AA}$ ,  $b=3.796\sim 3.797(4)\text{\AA}$ ,  $c=9.109\sim 9.112(1)\text{\AA}$ ,  $\beta=99.76\sim 99.80^\circ$ 로 계산되었다. Bagshaw *et al.* (1977)의 제파이트는 A자리의 경우에는 K와 Ba가 치환되어 있고 B자리의 경우에는 티타늄과 철이 치환되어 있는데 반해, 이번 연구에 사용된 시료는 Table 8의 자리점유율에서 보여주듯이 A자리는 K가 La으로 치환됨을 알 수 있다. 하지만 B자리는 티타늄이 모두 점유된다

고 가정하고 고정하였다.

### 결 언

티타늄과 산소의 함량을 서로 달리하는 4가지의 합성 페롭스카이트형 광물( $\text{La}_2\text{K}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+4}$ ,  $n=3, 4, 5, 6$ ; I4/mcm, I4/mmm,  $\bar{1}42$  m)을 대상으로 리트벨트 구조분석법을 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1)  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ , 그리고  $\text{K}_2\text{O}_3$ 의 화학성분을 이용하여  $\text{TiO}_2$ 의 함량만 달리 합성한 페롭스카이트형 광물에는 토소나이트계열( $\text{SrTiO}_3$ 형) 페롭스카이트( $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{TiO}_3$ ,  $x < 0.4$ ; I4/mcm)가 티타늄의 함량에 관계없이 주성분 광물로 산출된다. 그리고 부성분으로 제퍼이트( $(\text{K}, \text{La})_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ )가 모든 시료에 함유되어 있고 시료 R-40과 R-41에는 금홍석도 함유된 것을 리트벨트법에 의해 규명하여 각각의 시료에 대한 단위포, 결합거리 그리고 결합각을 결정하였다.

(2) 티타늄의 함량에 따른 4종류의 페롭스카이트형 광물 ( $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+4}$ ,  $n=3, 4, 5, 6$ )에 대한 결정구조를 리트벨트법에 의해 규명한 결과 시료 R-38 ( $\text{La}_2\text{K}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ )에서만 2종류의 층상 페롭스카이트형 광물의 구조가 밝혀졌으며, 나머지 시료에서는 관찰되지 않았다.

(3) 시료 R-38의 층상 페롭스카이트  $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 의 구조는  $\text{TiO}_6$ 팔면체가 연결된 세층을 포함하는 Ruddleses-Popper 계열로 밝혀졌다. R-38을 제외한 합성시료들은 거대 층상형 구조를 형성한 호몰로거스 계열( $\text{A}_n\text{Ti}_{n-1}\text{O}_{3n}$ ,  $n \geq 4$ )과 비슷한 화학구조를 보이지만 A자리 양이온인 란탄에 각각 치환된 칼륨 이온과 바륨의 이온 크기가 동일하지만 전하의 차이로 인해 다른 결과를 보이는 것으로 생각된다.

(4) 결론적으로 A자리 양이온에 칼륨이 치환되고 B자리 양이온이 티타늄일 경우 페롭스카이트형 광물은 거대 층상형구조를 형성하지 않는다는 것이 밝혀졌다.

### 사 사

이 연구는 1998년 한국학술진흥재단의 학술연구비(과제번호: 1998-001-D00873)의 지원에 의하여 이루어졌다. 학술진흥재단의 지원에 감사드린다. 이 연구를 위해 표준시료를 제공해주신 강원대학교 부설 산업

광물은행에 감사드린다. 이 논문을 심사하고 원고를 교열해 주신 강원대학교 노진환 교수와 안동대학교 정기영교수에게 감사드린다.

### 참 고 문 헌

- Bagshaw, A. N., Doran, B. H., White, A. H., and Willis, A. C. (1977) Crystal structure of a natural potassium-barium hexa-titanate isostructural with  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ . *Austral. Jour. Chem.*, 30, 1195-1200.
- Bérar, J. F. and Lelann, P. (1991) E.S.D.'s and estimated probable error obtained in Rietveld refinement with local correlations. *Jour. Appli. Crystal.*, 24, 1-5.
- Beran, A., Libowitzky, E., and Armbruster, T. (1997) A single-crystal, infrared spectroscopic and X-ray diffraction study of untwinned San Benito perovskite containing O-H groups. *Can. Mineral.*, 34, 804-809.
- Chiba, K., Ishizawa, N., Nagai, Y., and Oishi, S. (1998) Structure of layered perovskite-type  $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$  single crystals. *Solid State Ionics*, 108, 179-183.
- Deer, W. A., Howie, R. A., and Zussam, J. (1992) *The Rock-Forming Minerals*. 2nd Ed., Longman Scientific & Technical, 556-557.
- Dion, M., Ganne, M., and Tournoux, M. (1981) Nouvelles familles de phases  $\text{M}^1\text{M}^2_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  a feuillets "perovskites". *Mater. Res. Bull.*, 16, 1429-1435.
- Domen, K., Yoshimura, J., Sekine, T., Tanaka, A., and Onishi, T. (1989). A novel series of photocatalysts with an ion-exchangeable layered structure of niobate. *Catalysis Letters*, 4, 339-345.
- Dunn, P., Fleischer, M., Langley, F. R., Shigley, J., and Zilzer, J. A. (1985) *New Mineral Names: Jeppeite*. *Amer. Mineral.*, 70, 871-881.
- Error, N. G. and Smyth, D. M. (1970) In *Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids*. (Ed. Eyring, L. and O'Keeffe, M.) North-Holland, Amsterdam, 62-75.
- Flandemeyer, B. K., Sparlin, D. H., and Anderson, H. U. (1985)  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3+\delta}$  demonstrates reversible oxidation-reduction behavior and charge compensation by change of Ti ion valence. *Physica*, B, 129.
- Harre, N., Mercurio, D., Troliard, G., and Frit, B. (1998) Crystal structure of  $\text{BaLa}_4\text{O}_{15}$ , Member  $n=5$  of the homologous series  $(\text{Ba}, \text{La})_n\text{Ti}_{n-1}\text{O}_{3n}$  of cation-deficient perovskite-related compounds. *Mater. Res. Bulletin*, 33, 1537-1548.
- Jansen, E., Schafer, W., and Will, G. (1994) R values in analysis of powder diffraction diffraction

- data using Rietveld refinements. *Jour. Appl. Crystal.*, 27, 492-296.
- Meyer, G. M., Nelmes, R. J., and Hutton, J. (1978) High-resolution studies of anharmonic motion associated with the structural phase transition in  $\text{SrTiO}_3$ . *Ferroelectrics*, 21, 461-462.
- Mitchell, R. H. and Chakhmouradian, A. R. (1999) A new series of complex perovskites  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ : Structure characterization. *Jour. Solid State Chem.*, 144, 81-85.
- Park, K. and Byeon, S. H. (1996) Correlation between structures and ionic conductivities of  $\text{Na}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  ( $\text{Ln}=\text{La}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Sm}$  and  $\text{Gd}$ ). *Bull. Korean Chem. Soc.*, 17, 168-172.
- Post, J. E. and Bish, D. L. (1989) Rietveld refinements of crystal structures using powder X-ray diffraction data. In: *Modern Powder Diffraction* (Eds. D. Bish and J. Post). Chap. 9, Rev. in *Mineral.*, 20, 277-308.
- Rietveld, H. M. (1969) A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Jour. Appl. Crystal.*, 2, 65-71.
- Ross, N. L. and Hazen, R. M. (1990) High-pressure crystal chemistry of  $\text{MgSiO}_3$  perovskite. *Phys. Chem. Miner.*, 17, 228-237.
- Ruddlesden, S. N. and Popper, P. (1957) New compounds of the  $\text{K}_2\text{NfF}_4$  type. *Acta Crystal.*, 10, 538-539.
- Sakata, M. and Cooper, J. J. (1979) An analysis of the Rietveld profile refinement method. *Jour. Appl. Crystall.*, 2, 65-71.
- Sakthivel, A. and Young, R. A. (1992) User's Guide to Programs DBWS-9006PC for Rietveld Analysis of X-ray and Neutron Powder Diffraction Patterns. Unpub., Georg. Inst. Tech.
- Schneider, M. (1993) WYRIET, version 3: Powder profile refinement and structure analysis package for personal computers. Unpub., Starnbergerweg, Germany. *Jour. Appl. Crystal.*, 2, 65.
- Sato, M., Abo, J., and Ohta, M. (1992) Structure determination of  $\text{KLaNb}_2\text{O}_7$  exhibiting ion exchange ability by X-ray power diffraction. *Solid State Ionics*, 51, 85-89.
- Toda, K., Kurita, S., and Sato, M. (1995) Synthesis and ionic conductivity of novel layered perovskite compounds,  $\text{AgLaTiO}_4$  and  $\text{AgEuTiO}_4$ . *Solid State Ionics*, 81, 267-271.
- Toda, K., Kameo, Y., Ohta, M., and Sato, M. (1994) Luminescence properties of layered perovskites activated by  $\text{Eu}^{3+}$  ions. *Jour. Alloy. Comp.*, 218, 228-232.
- Toda, K., Watanabe, J., and Sato, M. (1996) Synthesis and ionic conductivity of new layered perovskite compound,  $\text{Ag}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ . *Solid State Ionics*, 90, 15-19.
- Toda, K., Watanabe, J., and Sato, M. (1996) Crystal structure determination of ion-exchangeable layered-perovskite compounds,  $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  and  $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ . *Mater. Res. Bull.*, 31, 1427-1435.
- Toda, K., Teranishi, T., Ye, Z. G., Sato, M., and Hinatsu, Y. (1998) Structural chemistry of new ion-exchangeable tantalates with layered perovskite structure: new Dion-Jacobson phase  $\text{MCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$  ( $\text{M}=\text{alkali metal}$ ) and Ruddlesden-Popper phase  $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ . *Mater. Res. Bull.*, 34, 971-982.
- Wright, A. J. and Greaves, C. (1996) A neutron diffraction study of structural distortions in the Ruddlesden-Popper phase  $\text{Na}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ . *Jour. Mater. Chem.*, 6, 1823-1825.
- Young, R. A., Mackie, P. E., and Von Dreele, R. B. (1977) Application of the pattern-fitting structure-refinement method to X-ray powder diffractometer patterns. *Jour. Appl. Crystal.*, 10, 262-269.
- Young, R. and Wiles, D. B. (1982) Profile shape functions in Rietveld refinements. *Jour. Appl. Crystal.*, 15, 430-438.
- Young, R. A., Sakthivel, T. S., Moss, M. C., and Paiva-Santos (1994) Rietveld analysis of X-ray and Neutron powder diffraction patterns. DBWS 9411 User's Guide, Part 2, 10-13.

---

2001년 3월 10일 원고접수, 2001년 3월 19일 게재승인.