

## X-선과 중성자 회절을 이용한 강유전체 단결정 $\text{LiN}(\text{D}_x\text{H}_{1-x})_4\text{SO}_4$ 의 결정구조 연구

### Crystal Structure Analysis of $\text{LiN}(\text{D}_x\text{H}_{1-x})_4\text{SO}_4$ by X-ray and Neutron Diffraction

김 신 애 (Shin Ae Kim)\* · 김 성 훈 (Seonghoon Kim) · 소 지 용 (Jiyong So) ·  
이 정 수 (Jeong-Soo Lee) · 이 창 희 (Chang-Hee Lee)

한국원자력연구원 하나로이용기술개발센터  
(Korea Atomic Energy Research Institute, P.O. BOX 105, Yuseong, Daejeon 305-600, Korea)

**요약**: 수소원자를 포함한 강유전체  $\text{Li}(\text{NH}_4)\text{SO}_4$ 의 중수소 치환형인  $\text{Li}(\text{ND}_4)\text{SO}_4$  단결정에 대해 X-선과 중성자 회절법으로 결정구조를 연구하였다. 이 결정은 상온에서 사방정계이고 공간군은  $P2_1nb$ 이다. 격자상수는  $a = 5.2773(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.1244(23) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.7719(11) \text{ \AA}$ 이며  $Z = 4$ 이다. 한국원자력연구원의 연구용 원자로인 하나로에 설치된 중성자 4축 단결정 회절장치로 중성자데이터를 수집하였으며, X-선 회절데이터는 일본 동북대학교 물리학과에서 측정하였다. X-선 회절법으로 수집한 1450개의 독립 회절반점에 대하여 최소자승법으로 정밀화하여 최종 신뢰도값  $R = 0.070$ 을 얻었으며, 중성자 회절법으로는 745개의 회절반점에 대하여  $R = 0.049$ 을 얻었다. X-선 회절데이터 분석 결과 결정구조 내의 수소원자 중 1개의 위치만을 얻었으나, 중성자 회절법으로는  $\text{NH}_4$  사면체의 수소/중수소원자의 위치는 물론 H를 치환해서 들어간 D의 점유율을 정련하여 측정시료의 평균화학식이  $\text{LiND}_{3.05}\text{H}_{0.95}\text{SO}_4$ 임을 밝혔다.

**주요어**: 수소결합, X-선 회절, 중성자 회절, 하나로, 중성자 4축 단결정 회절장치

**ABSTRACT**: The crystal structure of  $\text{Li}(\text{ND}_4)\text{SO}_4$  was analyzed by X-ray and neutron diffraction methods. The crystal is a deuterated  $\text{Li}(\text{NH}_4)\text{SO}_4$  and one of the ferroelectric materials with hydrogen atoms. The crystal is orthorhombic at room temperature,  $P2_1nb$ , with lattice parameters of  $a = 5.2773(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.1244(23) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.7719(11) \text{ \AA}$  and  $Z = 4$ . Neutron intensity data were collected on the Four-Circle diffractometer (FCD) at HANARO in Korea Atomic Energy Research Institute and X-ray data were given by Prof. Y. Noda of Tohoku University Japan. The structure was refined by full-matrix least-square to final R value of 0.070 for 1450 observed reflections by X-ray diffraction and to final  $R = 0.049$  for 745 observed reflections by neutron diffraction. With X-ray data we obtained only one hydrogen atomic position. However, not only all atomic positions of four hydrogen atoms at  $\text{NH}_4$  but also the occupation factors of D and H were refined with neutron data. From this results we obtained the average chemical structure of this sample,  $\text{LiND}_{3.05}\text{H}_{0.95}\text{SO}_4$ .

**Key words**: hydrogen bond, X-ray diffraction, neutron diffraction, HANARO, Four-Circle Diffractometer (FCD)

\*교신저자: sakim@kaeri.re.kr

## 서 론

강유전체는 외부에서 전압을 걸지 않아도 스스로 전기분극 현상이 일어나는 자발분극을 가지고 있으며, 이 자발분극이 전기장에 의해 역전되는 현상을 보인다. 이들 물질은 각종 센서의 핵심재료로서 광학물질로도 이용되고 있으며, 박막기술의 발전과 함께 기억소자로 그 응용범위가 확대되고 있다. 알려진 강유전체의 약 1/4이 수소결합을 포함하는 결정구조를 갖는다. 이들 결정의 수소원자를 중수소로 치환하면 동위원소 효과(isotope effect)가 발생하는데, Potassium dihydrogen phosphate에서처럼 100°C가 넘게 나타날 수도 있고 로셸염(Rochelle salt)에서처럼 불과 몇도 되지 않기도 한다(Ichikawa, 1995).

상유전 상태에서 강유전 상태로의 상전이는 자발분극에 의해 수반되는 결정구조의 변화에 의해 일어난다. 즉, 크던 작던 동위원소 치환 효과의 존재는 상유전체(paraelectrics)에서 강유전체(ferroelectrics)로 상전이 되는데 관계하고 있는 수소결합에 어떤 변화가 존재한다는 증거이다. 이 현상은 가열전기(pyroelectricity), 압전성(piezoelectricity) 그리고 강탄성(ferroelasticity)과 관련이 있다(Abrahams, 1994).

국내의 경우, 강유전체의 물성연구와 응용은 매우 활발하나 결정구조 연구는 거의 전무한 상태이다(Lim & Jeong, 1997; Lim, *et al.*, 1999, 2000). 또한 수소원자를 포함하지 않는 페롭스카이트 계열의 강유전체가 더 많은 주목을 받아왔는데, 이는 강유전성이 더 크며 결정이 더 안정하기 때문이다. 수소원자를 포함한 강유전체의 경우, 결정 내의 수소결합이 강유전 상전이에 기능적인 그룹으로 존재함에도 불구하고 국내외적으로 정밀한 3차원적인 단결정 구조해석이 활발하지 못하였다. 이는 수소원자의 정밀한 위치와 무질서 상태의 연구를 위해서는 중성자 회절에 의한 단결정 구조해석이 필요하며, 특히 상전이가 일어나는 큐리온도가 대부분 상온 이하의 저온이므로 저온장치가 설치된 중성자 단결정 회절기의 이용이 필수적인 반면, 이러한 시설은 국가적 또는 국제적 거대 시설에 속하며 세계적으로도 몇 대 되지 않아 장치의 이용이 용이하지 않는데 기인한다고 볼 수 있다.

Lithium Ammonium Sulfate (LAS,  $\text{Li}(\text{NH}_4)\text{SO}_4$ )는 수소원자를 포함하는 강유전체로 460 K에서 28 K 온도 사이에서 상전이를 통해 3~4가지의 상을 보여주며 강유전성과 강탄성을 보여주는 흥미로운 결정이다. Martins 등(1991)은 라만분광기와 유전상수 측정을 통해 잘 알려진 460 K, 284 K와 28 K 상전이 외에 256 K에서의 상전이를 보고하였다. 이는 Godfrey와 Philip의 1996년 초음파를 이용한 연구결과와도 일치한다. 그러나, 2000년에 Diosa 등은 modulated differential scanning calorimetry (MDSC)와 ac thermal 측정 등을 통해 460 K, 285 K, 28 K에서의 상전이 증거와 함께 256 K가 아닌 225 K에서의 상전이를 보고하였다. 이들은 다양한 방법을 적용하여 온도를 변화시키며 상전이의 증거를 찾았을 뿐 상전이 전후의 결정구조는 측정하지 않았다.

LAS의 결정구조는 1969년에 Dollase가 X-선 단결정 회절법으로  $\text{P2}_1\text{cn}$ 의 공간군을 갖는 상온구조를 보고하였고, Itoh 등은 1981년에 478 K에서 LAS가 정방정계  $\text{Pmcn}$ 의 공간군을 갖는 무질서구조를 갖는다고 보고하였다. 그러나, Solans 등(1999)에 의하면 상온에서 600 K 사이에서는 heating rate에 따라 2개 혹은 1개의 상전이가 생기며, 온도를 5 K/min의 속도로 천천히 올릴 경우 격자상수가 약간 커지기는 하나 상온에서의 대칭을 그대로 유지한다. 상온과 저온(190 K)에서의 결정학적 연구로는 1993년 Mashiyama 등이 X-선 단결정 회절장치를 이용하여 수소원자를 포함한 결정구조를 보고하였다. X-선 회절법으로 수소원자의 위치까지 정련하였으나 수소원자의 비등방성온도인자(anisotropic thermal parameters)는 정련하지 못하여 결정구조 내에서 수소원자의 거동에 대한 정보를 얻지 못하였다. LAS의 중수소 치환형인  $\text{Li}(\text{ND}_4)\text{SO}_4$  (DLAS)에 대한 중성자회절연구가 1989년 Fisher 등에 의해 수행되었으나, 단결정이 아닌 polycrystalline에 대한 회절패턴을 얻어 분석한 결과 역시 수소원자의 비등방성온도인자를 정련하지 못하였으며  $\text{SO}_4$ 와  $\text{ND}_4$  사면체가 불규칙하게 뒤틀린 결과를 얻었다.

이에 우리는 LAS의 수소원자를 중수소가 일부 치환된 DLAS에 대하여 중성자 단결정 회절 데이터를 수집하여 수소/중수소원자의 위치는 물론, 동위원소의 구별이 가능한 중성자회절법

**Table 1.** Measurement and analysis data with X-ray and Neutron diffraction

|                    | X-ray data<br>(from Prof. Y. Noda at Tohoku Uni., Japan)             | Neutron data<br>(with HANARO FCD)                                  |
|--------------------|--|--|
| Data collection    | 1487 reflections / 1450 unique<br>$2\theta \text{ max} = 88.6^\circ$ | 752 reflections / 745 unique<br>$2\theta \text{ max} = 82.3^\circ$ |
| R(F)/no.parameters | 7.0% / 65 (no H atom)  | 4.9% / 105   |
| Absorption corr.   | Without correction   | Without correction   |
| Extinction corr.   | With SHELXL  | With SHELXL  |
| Hydrogen bond:     | only one H atom of $\text{NH}_4$                                     | - 4 H/D positions of $\text{NH}_4$<br>- occupancies of H and D     |

의 장점을 살려 D/H의 점유율을 정련하여 측정 시료의 평균화확식을 구하였다. 또한 수소와 중수소원자의 비등방성온도인자를 정련하여 결정 구조 내에서 이들의 거동을 연구하였다.

한국원자력연구원의 연구용 원자로인 하나로 (HANARO)에 설치된 중성자 4축 단결정 회절 장치(Neutron Four-Circle Single Crystal Diffractometer: FCD)가 저온시료환경장치를 이용할 수 있게 됨에 따라 국내에서도 중성자를 이용한 단결정 구조 연구와 상전이 연구가 가능하게 되었다. 앞으로 LAS와 DLAS의 FCD 저온 실험을 통해 상전이 연구와 수소원자를 포함한 강유전체의 수소동위원소 치환효과에 대해 연구할 계획이다.

시료는 부산대 단결정은행에 의뢰하여  $\text{Li}(\text{NH}_4)\text{SO}_4$  원료시약을 Ar 분위기에서 중수 ( $\text{D}_2\text{O}$ )를 이용하여 성장시킨 중수소 치환형인 DLAS 단결정이다.

## 연구방법

중성자 회절데이터는 Ge(331) 단색화결정에 의해 파장  $\lambda=0.997 \text{ \AA}$ 을 갖는 하나로 FCD로 수집하였다. 하나로 FCD는 1999년 이후 이용자에 개방되어 단결정 구조연구와 집합조직 연구에 이용되고 있다. 2004년 후반부터 2006년 초까지 첫 번째 성능개선을 수행하여 측정생산성과 측정효율을 향상시켜 약 8배 정도의 성능개선 효과를 얻었다. 그림 1에 1999년 FCD 설치완료 시의 모습과 2005년 말 성능개선이 완료된 FCD 모습을 나타내었다.

Linux 기반의 장치제어프로그램인 “spec”을

이용하여 DLAS의 회절데이터를 수집하였다.  $2.0 \times 4.0 \times 7.5 \text{ mm}^3$  크기의 시료를 사용하였으며  $2\theta \leq 82.3^\circ$  영역에서  $\theta \sim 2\theta$  스캔으로 총 752개의 회절데이터를 얻었다. 자체 개발한 데이터 전처리 프로그램인 “wx-spec”을 이용하여 Lorenz factor를 보정하고 Background와 적분강도를 계산하여 구조인자( $F^2$ )를 얻었다.

LAS는 상온에서 사방정계(orthorhombic)이고 공간군은  $P2_1mb$ 이다. 초기 원자좌표는 문헌값 (Mashiyama & Kasano, 1993)을 적용하였으며 격자상수는 일본 동북대학교 물리학과 Y. Noda 교수 실험실의 X-ray 장비로 측정된 결과인  $a = 5.2773(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.1244(23) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.7719(11) \text{ \AA}$ 을 이용하였다. X-ray data는 저자 중의 한명이 Noda 교수 실험실에서 직접 측정하여 분석하였다.

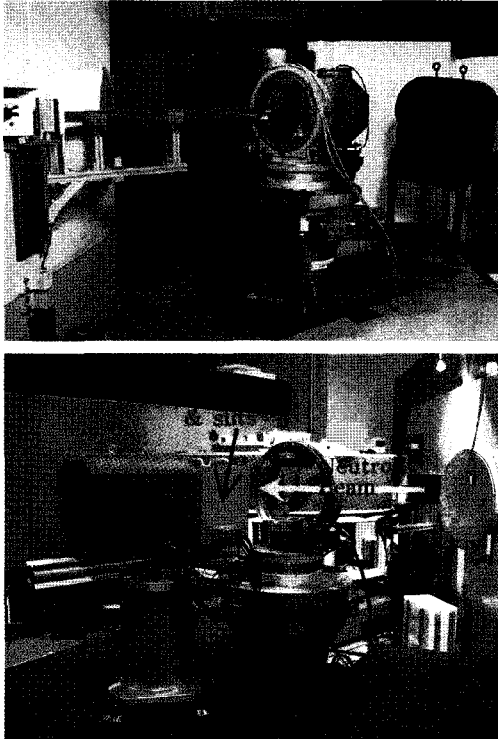
중성자 회절데이터에 대하여 SHELXL97을 사용하여 full-matrix-least-square 방법으로 결정구조를 정밀화하였다. 온도인자의 초기 입력은 모든 원자에 대하여 등방성 온도인자로 가정하여 정밀화를 수행하였고 최종적으로는 수소원자를 포함한 모든 원자들에 대하여 anisotropic displacement parameter를 사용하여 정밀화하였다. 최종 신뢰도 R 값은 4.9%를 얻었다.

## 결과와 토론

X-선과 중성자 회절데이터의 측정 및 분석 결과를 표 1에 정리, 비교하였다. X-선 회절장치로 수집한 데이터는 측정 데이터의 quality를 말해주는 “R(int)” 값이 1% 이하로 측정 시 통계오차가 매우 작은 좋은 데이터임을 알 수 있

**Table 2.** Site occupancies of D/H in  $N(D/H)_4$  of DLAS

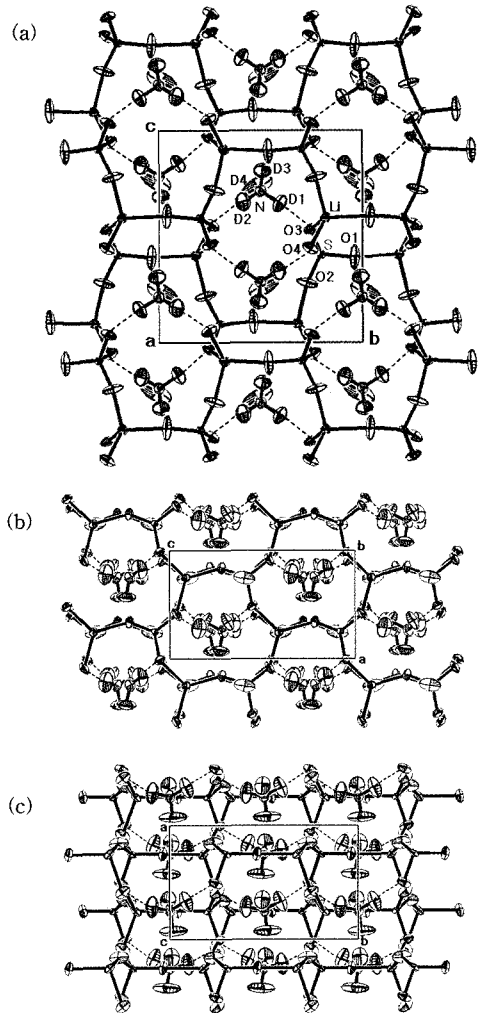
|       | D[%] | H[%] |
|-------|------|------|
| D1/H1 | 80.8 | 19.2 |
| D2/H2 | 81.6 | 18.4 |
| D3/H3 | 68.3 | 31.7 |
| D4/H4 | 73.9 | 26.1 |



**Fig. 1.** Four-Circle Diffractometer at HANARO. Before (upper) and after (lower) the 1st upgrade of FCD.

다. 그러나 정련을 통해  $NH_4$  사면체의 수소원자 위치를 하나 밖에 찾을 수 없었고 최종 신뢰도 R 값 역시 7%에 도달했을 뿐이다. 하나로 FCD로 수집한 중성자 데이터의 분석을 통해  $NH_4$  사면체의 수소/중수소원자의 위치는 물론 H를 치환해서 들어간 D의 점유율을 정련할 수 있었다. 그 결과는 표 2에 정리하였다.

O3과 O4와 각각 중간 정도 세기의 수소결합을 하고 있는 D1/H1, D2/H2의 경우는 약 81% 중수소원자의 점유율을 보이는 반면, 약한 수소결합인 bifurcated hydrogen bond를 갖는 D3/H3



**Fig. 2.** Crystal structure of  $LiN(D_xH_{1-x})_4SO_4$ . The displacement ellipsoids are drawn on the 50% probability level. (a) a-axis projection, (b) b-axis projection, (c) c-axis projection.

과 D4/H4의 경우는 수소원자의 약 71% 정도만 중수소원자로 치환되었다. 이는 상대적으로 강한 수소결합에 의해 N과의 공유 결합력이 상대적으로 약해진 H1과 H2가 중수소원자에 의해 더 많이 치환되었다고 해석할 수 있다. 이러한 점유율 정련 결과, 이번엔 육성하여 측정한 DLAS는  $LiND_{3.05}H_{0.95}SO_4$  로 표현할 수 있다.

표 3과 표 4에 각 원자좌표와 수소/중수소원자까지 포함한 비등방성온도인자를 나타내었다. D4/H4의 경우 원자좌표의 오차가 크고 비등방성온도인자 중 U22의 값이 상대적으로 크

**Table 3.** Atomic coordinates and equivalent thermal parameters [ $\text{\AA}^2$ ]

|       | x          | y          | z          | Ueq      |
|-------|------------|------------|------------|----------|
| Li    | 0.7531(28) | 0.1794(9)  | 0.5883(8)  | 0.020(2) |
| N     | 0.2468(7)  | 0.5003(2)  | 0.7147(2)  | 0.027(1) |
| S     | 0.2508(16) | 0.2031(6)  | 0.4166(5)  | 0.016(1) |
| O1    | 0.2511(13) | 0.0375(4)  | 0.4029(7)  | 0.057(1) |
| O2    | 0.1589(8)  | 0.2705(7)  | 0.2811(4)  | 0.045(1) |
| O3    | 0.0868(9)  | 0.2506(5)  | 0.5368(4)  | 0.034(1) |
| O4    | 0.5111(8)  | 0.2566(5)  | 0.4451(4)  | 0.031(1) |
| D1/H1 | 0.2167(22) | 0.4060(7)  | 0.6554(8)  | 0.063(3) |
| D2/H2 | 0.1695(17) | 0.5872(8)  | 0.6624(10) | 0.064(3) |
| D3/H3 | 0.1557(25) | 0.4921(10) | 0.8094(12) | 0.055(5) |
| D4/H4 | 0.4265(97) | 0.5169(22) | 0.7332(17) | 0.097(8) |

**Table 4.** The anisotropic thermal parameters [ $\text{\AA}^2$ ]

|       | U11      | U22       | U33      | U23       | U13       | U12       |
|-------|----------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|
| Li    | 0.021(3) | 0.020(3)  | 0.018(3) | -0.001(3) | -0.001(5) | -0.010(5) |
| N     | 0.034(1) | 0.021(1)  | 0.026(1) | -0.001(1) | -0.005(1) | -0.001(1) |
| S     | 0.015(2) | 0.018(2)  | 0.014(2) | 0.003(2)  | 0.000(3)  | -0.008(3) |
| O1    | 0.040(2) | 0.015(1)  | 0.115(4) | -0.004(2) | 0.012(3)  | 0.004(2)  |
| O2    | 0.034(2) | 0.084(4)  | 0.019(2) | 0.020(2)  | -0.002(1) | 0.006(2)  |
| O3    | 0.036(2) | 0.045(2)  | 0.022(1) | -0.013(1) | 0.014(1)  | -0.016(1) |
| O4    | 0.022(1) | 0.043(2)  | 0.028(2) | 0.014(1)  | -0.007(1) | -0.011(1) |
| D1/H1 | 0.101(7) | 0.035(4)  | 0.054(4) | -0.015(3) | -0.009(4) | -0.009(4) |
| D2/H2 | 0.090(7) | 0.042(4)  | 0.062(5) | 0.003(3)  | -0.007(4) | 0.026(3)  |
| D3/H3 | 0.073(7) | 0.054(6)  | 0.039(6) | 0.002(3)  | 0.030(4)  | -0.004(4) |
| D4/H4 | 0.022(5) | 0.178(17) | 0.092(9) | -0.072(9) | -0.005(4) | -0.007(5) |

다. 이는 D4/H4가 split position을 가질 수 있다는 것을 뒷받침하며 이들 중수소/수소원자가 무질서 상태에 있을 가능성을 시사한다. D4/H4를 split position을 적용하여 정렬할 경우 R값은 4.9%에서 4.7%로 감소한다. D41과 D42의 거리는 약 0.52  $\text{\AA}$ 이다. 저온에서는 이들이 질서 상태(ordered state)에 있을 것으로 예상된다.

표 5에 수소결합을 포함한 주요 결합길이와 결합각을 정리하였다. 수소결합의 donor인 O3와 O4의 경우, Li과 S와는 상대적으로 긴 결합길이를 나타낸다.  $\text{SO}_4$  사면체는 O-S-O 결합각이  $109.0^\circ \sim 110.5^\circ$  사이로 크게 뒤떨어지지 않은 사면체를 보여주는 반면, Li과 4개의 산소원자가 이루는  $\text{LiO}_4$  사면체는 네 개의 Li-O 결합길이의 편차가 상대적으로 크며 O-Li-O 결합각도  $101.1^\circ \sim 111.9^\circ$ 의 값을 가지는 상대적으로 뒤떨린 사면체를 보여준다.

그림 2는 DLAS의 결정구조를 각 결정축 방향으로 투영한 ORTEP 그림이다. 수소결합은 점선으로 표현하였다.

$\text{LiO}_4$ 와  $\text{SO}_4$  사면체의 경우는 사면체의 모든 산소를 서로 공유하고 있다. a축 방향으로서는 Li-O4-S-O3-Li-O4-S-O3를 한 주기로 두 번 꺾어진 지그재그 모양으로 연결되고, c축 방향으로서는 Li-O2-S-O3를 한 주기로 지그재그 모양으로 연결되어 결과적으로 ac-평면에 평행한 2차원 그물을 만들고 있다. 이는 그림 2의 (b) b축 방향으로 투영한 그림에서 분명하게 볼 수 있다. 이들 2차원 그물망은 b축에 평행한 방향으로 O1에 의해 연결되어 3차원을 이루는데, 이때 Li-O1-S 결합각이  $172.6^\circ$ 로 거의 일직선의 모양을 보여준다(그림 2의 (a)와 (c) 참조).

전체적인 결정구조는 b축으로 투영하여 보면 이들 육각형, 엄밀히 말하면 12각형 터널 안에

**Table 5.** Bond distances and angles of  $\text{LiND}_{3.05}\text{H}_{0.95}\text{SO}_4$

| d                | [Å]       | d          | [Å]      |
|------------------|-----------|------------|----------|
| Li-O1            | 1.905(8)  | S-O1       | 1.458(5) |
| Li-O2            | 1.881(9)  | S-O2       | 1.454(6) |
| Li-O3            | 1.926(14) | S-O3       | 1.458(8) |
| Li-O4            | 1.945(13) | S-O4       | 1.475(8) |
| Hydrogen bonding |           |            |          |
| d(N-D/H)         | [Å]       | d(D/H...O) | [Å]      |
| N-D1/H1          | 1.001(6)  | D1/H1...O3 | 1.870    |
| N-D2/H2          | 0.988(7)  | D2/H2...O4 | 1.881    |
| N-D3/H3          | 0.991(10) | D3/H3...O1 | 2.314    |
|                  |           | D3/H3...O4 | 2.622    |
| N-D4/H4          | 0.974(10) | D4/H4...O2 | 2.236    |
|                  |           | D4/H4...O1 | 2.358    |
| d(N...O)         | [Å]       | <          | [°]      |
| N.....O3         | 2.854     | N-D1/H1-O3 | 166.6    |
| N.....O4         | 2.867     | N-D2/H2-O4 | 176.2    |
| N.....O1         | 3.147     | N-D3/H3-O1 | 141.0    |
| N.....O4         | 3.323     | N-D3/H3-O4 | 127.8    |
| N.....O2         | 2.962     | N-D4/H4-O2 | 130.5    |
| N.....O1         | 3.184     | N-D4/H4-O1 | 142.2    |

$\text{N(D/H)}_4$  사면체가 위치한 형상을 하고 있다. 이 사면체의 D4/H4는 인접한 O1과 O2 방향으로 길어진 thermal ellipsoid를 나타내며, 앞서 제시한 바와 같이 이들 중수소/수소원자가 무질서 상태에 있음을 나타낸다.

LAS와 DLAS는 저온과 고온에서 상전이가 알려져 있으므로 앞으로 체계적인 온도실험을 통해 상전이 전후의 결정구조와 이들의 중수소/수소원자의 거동을 연구할 계획이다.

## 사 사

본 연구는 과학기술부 원자력연구개발 사업의 일환으로 수행되었으며, 과학재단 지원에 의한 유전체 단결정은행에서 육성된 시료를 사용하였다.

## 참고문헌

Abrahams, S.C. (1994). Structure relationship to dielectric, elastic and chiral properties. *Acta Cryst.*

A50, 658-685.

Diosa, J.E., Aparicio, G.M., Vargas, R.A. and Jurado, J.F. (2000). Phase transitions in  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$  below and above room temperature. *Phys. stat. sol.* (b)220, 651-654.

Dollase, W.A. (1969).  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$ : A variant of the general tridymite structure. *Acta Cryst.* B25, 2298-2303.

Fischer, P., Sosnowska, I. and Wroblewski, T. (1989). Neutron diffraction refinement and high resolution X-ray study of crystal structure of  $\text{LiND}_4\text{SO}_4$ . *Phys. B.* 156-157, 118-120.

Godfrey, L. and Philip, J. (1996). Phase transition in lithium ammonium sulfate below room temperature: An ultrasonic study. *Phys. Rev.* B54, 15708-15713.

Ichikawa, M. (1995). Geometric and quantum aspects of phase transition and isotope effect in hydrogen-bonded ferroelectrics and related materials. *Ferroelectrics* 168, 177-192.

Itoh, K., Ishikura, H. and Nakamura, E. (1981). Disordered structure of ferroelectric Ammonium Lithium Sulphate in the high-temperature phase. *Acta Cryst.*, B37, 664-666.

Lim, A.R. and Jeong, S.-Y. (1997). Ferroelastic property of  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$  single crystals. *Phys. stat. sol.* (a)164, 673-677.

Lim, A.R., Han, T.J. and Jeong, S.-Y. (1999).  $^7\text{Li}$  spin-lattice relaxation time in a  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$  single crystal. *Phys. stat. sol.* (b)214, 375-379.

Lim, A.R., Park, S.-E. and Jeong, S.-Y. (2000). Phase transition by  $^7\text{Li}$  NMR in a  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$  single crystal. *Solid stat. com.* 113, 389-394.

Mashiyama, H. and Kasano, H. (1993). Refined crystal structure of  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$  including hydrogen atoms in phase II and III. *J. Phy. Soc., Japan* 62, 155-162.

Martins, A.R.M., Germano, F.A., Mendes Filho, J., Melo, F.E.A. and Moreira, J.E. (1991). Phase transition in  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$  below room temperature. *Phys. Rew. B.* 44, 6723-6727.

Solans, X., Mata, J., Calvet, M.T. and Font-Bardia, M. (1999). X-ray structural characterization, Raman and thermal analysis of  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$  above room temperature. *J. Phys.: condens. Matter* 11, 8995-9007.

2007년 11월 19일 원고접수, 2007년 12월 21일 게재승인.