

Solid-solid phase transitions of organic-inorganic perovskite hybrids

Abstract The layered structure of organic-inorganic perovskite hybrids, $(\text{C}_n\text{H}_{2n} + 1\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ ($n = 6, 8, 10, 12$) have synthesized. In $(\text{C}_n\text{H}_{2n} + 1\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ compounds, the long-chain protonated alkylammonium ions as tilted bilayer type are inserted into perovskite-type layers of corner sharing CuCl_6 octahedron. Three solid phases have been characterized in the perovskite layered compound $(\text{C}_n\text{H}_{2n} + 1\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ using HT-XRD and DSC. The $(\text{C}_n\text{H}_{2n} + 1\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ compounds shows solid-solid phase transitions with stepwise increasing of the layer distance. Three different structures are explained by the conformational change of the long-chain protonated alkylammonium ions.

Key words Perovskite structure, Organic-inorganic hybrids, Solid-solid phase transition
유기-무기 페로브스카이트 복합소재의 고체-고체 상전이

요 약 층상 구조의 유기-무기 페로브스카이트 복합 소재 $(\text{C}_n\text{H}_{2n} + 1\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ ($n = 6, 8, 10, 12$)을 합성하였다. $(\text{C}_n\text{H}_{2n} + 1\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ 화합물에서 긴 사슬의 양성자화된 알킬 암모늄 이온은 기울어진 이 층상의 구조로 CuCl_6 팔면체의 구석을 공유하고 있는 페로브스카이트형의 층들 사이의 삽입되었다. 페로브스카이트 층상 화합물에서의 3개의 고체상을 HT-XRD와 DSC를 사용하여 조사하였다. $(\text{C}_n\text{H}_{2n} + 1\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ 화합물은 단계적인 층간거리의 증가와 함께 고체-고체 상전이 현상을 보여준다. 3개의 다른 구조는 긴 사슬의 양성자화된 알킬 암모늄 이온의 형태 변화로 설명하였다.

1. 서 론

판상 구조를 가지고 있는 고체 화합물은 2차원의 구조적 특성 때문에 관심의 대상이 되고 있다. 특히 무기화합물에 유기화합물이 층간 삽입된 유기-무기 복합소재 (organic-inorganic hybrid) 화합물에 대한 연구를 많이 진행하였다[1-3]. 유기이온이 무기화합물 층에 삽입되어서 얻어진 혼성 유기-무기 화합물은 무기화합물의 층 자체의 구조에는 큰 변화가 없이 유기화합물이 삽입된다. 이들 화합물의 층간 거리는 삽입된 유기화합물의 길이에 주로 의존한다. 이와 같은 화합물의 장점은 유기화합물을 변화시켜서 층간 거리를 조절하는 것이다. 대부분 혼성 유기-무기 화합물의 층 거리는 분자 길이가 다른 유기화합물을 삽입하면서 조절하지만, 외부의 조건(온도, pH 등)을 조절하여 층간 거리를 변화시키기도 한다. 무기화합물의 구조를 유지하면서 유기화합물의 상전이(phase transition)에 의해서 화합물의 층간 거리를 변화시키는 것은 매우 중요하다. 특히, 고체-고체 상전이에 대한 연구는 화합물의 물리적인 특성을 연구하는데 중요한 자료를 제공한다[4-6]. 본 논문에서는 페로브스카이트 구조를 가지고 있는 무기화합물의 층에 유기화합물이 삽입된 $(\text{C}_n\text{H}_{2n} + 1\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ 화합물의 온도에 따른 화합물의 구조의 변화와 고체-고체 상전이를 확인하였다.

2. 실험 방법

0.66 M의 $\text{C}_n\text{H}_{2n} + 1\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ 에탄올 용액에 15 ml와 0.33 M $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 에탄올 용액 15 ml를 실온에서 천천히 교반하여 노란색의 침전물인 $(\text{C}_n\text{H}_{2n} + 1\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ 화합물을 합성하였다. 생성물은 에탄올을 이용하여 재결정하였고 진공오븐으로 나머지의 에탄올을 제거하여 분말 형태로 만들었다. 이때 $\text{C}_n\text{H}_{2n} + 1\text{NH}_2$ 를 에틸에테르에 녹인 용액에 HCl 가스를 천천히 주입시키면 흰색 침전물인 $\text{C}_n\text{H}_{2n} + 1\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ 를 합성했다. 이 과정에서 생기는 불순물은 에틸에테르로 씻어주면서 여과하여 제거하였다.

상온에서 측정된 X-선 회절 분석은 Phillips X'Pert MPD를 이용하였다. 사용된 조사광은 Cu K α 이고, 측정 범위는 $2\theta = 2\sim 20^\circ$ 로 하였다. 고온 X-선 회절 분석은 SIMENS Diffractometer D5000을 이용하였다. 사용된 조사광은 Cu K α 이고, 측정 범위는 $2\theta = 4\sim 20^\circ$ 로 하였다. 측정온도는 25 $^\circ\text{C}$ 와 30 $^\circ\text{C}$ 에서 80 $^\circ\text{C}$ 까지는 10 $^\circ\text{C}$ 간격으로 측정하였다. 일정한 온도를 유지하기 위해서 5분 정도 기다린 후에 측정하였다. 화합물의 상전이 온도를 확인하기 위해서 시차주사 열분석(DSC, differential scanning calorimeter, Seiko Exstar 6000)을 사용하였다. 온도 변화에 따른 화합물의 무게변화를 관찰하여 분해 온도와 조성에 대한 자료를 얻기 위한 열분석(TGA, thermogravimetry, Seiko Exstar TG/DT 6100)을 사용하였다. 화합물의 표면 구조의 분석은 SEM(scanning electron microscope, Philips XL30 ESEM-FEG)을 사용하였

다. 화합물이 제대로 합성되었는지의 여부는 원소 분석(CHN, CE Instrument EA 1112 series)을 사용하여 확인하였다. 합성된 $(C_nH_{2n} + 1NH_3)2CuCl_4$ 화합물의 원소 분석 실험값과 이론값은 다음과 같다. $(C_6H_{13}NH_3)2CuCl_4$; C(실험): 35.2 %, C(이론): 35.2 %, H(실험): 8.1 %, H(이론): 7.9 %, N(실험): 7.0 %, N(이론): 6.8 %, $(C_8H_{17}NH_3)2CuCl_4$; C(실험): 41.4 %, C(이론): 41.3 %, H(실험): 8.8 %, H(이론): 8.7 %, N(실험): 6.0 %, N(이론): 6.0 %, $(C_{10}H_{21}NH_3)2CuCl_4$; C(실험): 46.1 %, C(이론): 46.0 %, H(실험): 9.4 %, H(이론): 9.3 %, N(실험): 5.6 %, N(이론): 5.4 %, $(C_{12}H_{25}NH_3)2CuCl_4$; C(실험): 50.6 %, C(이론): 49.9 %, H(실험): 10.2 %, H(이론): 9.8 %, N(실험): 5.1 %, N(이론): 4.9 %.

3. 결과 및 고찰

$(C_nH_{2n} + 1NH_3)2CuCl_4$ 화합물은 $C_nH_{2n} + 1NH_2 \cdot HCl$ 에 탄올 용액에 $CuCl_2 \cdot H_2O$ 에탄올 용액을 농도 비를 2 : 1로 혼합하여 합성을 하였다. 이 화합물은 구리(II) 이온에 6개의 Cl^- 이온이 결합되어서 정팔면체의 모양을 유지하고 있다. 이때 수평면에 있는 Cl^- 이온은 옆에 있는 구리(II) 이온과 결합을 하면서 2차원 판상 구조를 가지게 된다. 따라서 수평면에 있는 Cl^- 이온은 구리(II) 이온에 의해서 공유하게 되는 구석을 공유하는 정팔면체 (corner-sharing octahedron)를 유지하면서 $[CuCl_4]^{2-}$ 의 형태가 된다[7, 8]. 이와 같은 구조는 전형적인 무기화합물의 페로브스카이드형 구조이다. 따라서 $(C_nH_{2n} + 1NH_3)2CuCl_4$ 화합물은 판상구조의 $[CuCl_4]^{2-}$ 의 무기화합물에 양성자화된 알킬 암모늄 이온이 삽입되어 있는 형태가 될 것이다. 유기화합물은 유연한 구조를 가지고 있는 반면에 무기화합물은 견고한 구조를 가지고 있으므로 알킬 암모늄 이온이 삽입되어 있더라도 판상 구조를 유지하게 될 것이다. 단지 판상 구조의 판과 판 사이의 거리가 삽입된 유기화합물의 분자 길이에 따라서 변하게 될 것이다.

Fig. 1은 상온에서 측정된 $(C_nH_{2n} + 1NH_3)2CuCl_4$ 화합물의 분말 X-선 회절 스펙트럼과 Miller index이다. Fig. 1과 같이 일정한 간격의 일련의 (001) 회절선이 나타나는 것은 화합물이 전형적인 층상구조를 가지고 있음을 의미한다. 따라서 화합물은 층상 구조를 유지하면서 온도가 증가함에 따라서 층간 거리의 변화가 생김을 알 수 있다. $(C_6H_{13}NH_3)2CuCl_4$ 의 X-선 회절 패턴으로부터 구한 층간 거리는 18.7 Å이다. 마찬가지로, $(C_8H_{17}NH_3)2CuCl_4$, $(C_{10}H_{21}NH_3)2CuCl_4$, 그리고 $(C_{12}H_{25}NH_3)2CuCl_4$ 의 층간 거리는 각각 23.6 Å, 26.5 Å, 그리고 30.1 Å이다. 따라서 알킬 사슬의 길이가 증가 할수록 $(C_nH_{2n} + 1NH_3)2CuCl_4$ 화합물의 층간 거리가 증가함을 확인하였다. Fig. 2의 SEM 사진처럼 $(C_6H_{13}NH_3)2CuCl_4$ 화합물은 전형적인 판상 구조를 하고 있다. 이것은 Fig. 1의 일련의 (001) 회절선이 있는 것을 재확인해 준다.

$(C_nH_{2n} + 1NH_3)2CuCl_4$ 화합물의 고체-고체 상전이 온도를 확인하기 위해서 DSC를 측정한 것을 Fig. 3에 나타내었다. 25oC에서 65oC까지 DSC를 확인한 결과, n = 6에서는 32.5oC, n = 8에서는 34.8oC, n = 10에서는 36.8oC와 40.6oC, 그리고 n = 12에서는 54.2oC와 61.6oC에서 상전이가 있음을 확인하였다. 따라서 25oC에서 65oC 영역에서는 n = 6, 8은 한 개의 상전이가 있는 반면에, n = 10, 12는 두 개의 상전이가 있다. 상전이에 따른 $(C_nH_{2n} + 1NH_3)2CuCl_4$ 화합물의 구조의 변화를 확인하기 위해서 여러 온도에서 분말 X-선 회절 스펙트럼을 측정하였다. 측정온도는 10oC 간격으로 하였기 때문에 DSC에서 확인한 정확한 상전이 온도의 전후에서의 화합물의 X-선 회절 스펙트럼을 확인하지는 못했다. 또한 여러 온도에서 측정된 화합물의 X-선 회절 스펙트럼을 측정하는데 있어서 열적 평형에 도달할 수 있도록 충분한 시간을 가져야 하나, 실험 여건 상 일정한 온도를 유지하기 위해서 5분 정도 기다린 후에 측정하였다. 따라서 완전히 열적 평형이 되지 않은 상태도 일부 확인되었다.

여러 온도에서 측정된 $(C_6H_{13}NH_3)2CuCl_4$ 의 X-선 회절 패턴을 Fig. 4에 나타내었다. 30oC 이하의 X-선 회절 패턴과 40oC 이상의 X-선 회절 패턴이 다름을 확인하였다. 30oC 이하에서는 $(C_6H_{13}NH_3)2CuCl_4$ 의 층간 거리는 18.7 Å이다. 그러나 40oC 이상에서는 $(C_6H_{13}NH_3)2CuCl_4$ 의 층간 거리는 19.6 Å이다. 따라서 DSC 결과와 같이 32.5oC에서 고체-고체 상전이가 일어나고, 상전이 온도 이상에서는 약 0.9 Å의 층간거리가 증가함을 확인하였다. 마찬가지로, 여러 온도에서 측정된 $(C_8H_{17}NH_3)2CuCl_4$, $(C_{10}H_{21}NH_3)2CuCl_4$, 그리고 $(C_{12}H_{25}NH_3)2CuCl_4$ 의 X-선 회절 패턴을 Fig. 5, Fig. 6, 그리고 Fig. 7에 각각 나타내었다. Fig. 5에서 확인하듯이, 30oC 이하에서는 $(C_8H_{17}NH_3)2CuCl_4$ 의 층간 거리는 23.6 Å이다. 그러나 40oC 이상에서는 $(C_8H_{17}NH_3)2CuCl_4$ 의 층간 거리는 24.2 Å이다. DSC의 상전이 온도는 34.8oC이다. Fig. 6에서 보여주는 바와 같이 30oC 이하에서는 $(C_{10}H_{21}NH_3)2CuCl_4$ 의 층간 거리는 26.5 Å이다. 40oC에서는 28.0 Å과 28.6 Å의 2개의 X-선 회절 패턴이 중복되어서 나온다. 그리고 50oC 이상에서는 층간 거리는 28.6 Å이다. $(C_{10}H_{21}NH_3)2CuCl_4$ 의 DSC의 상전이 온도는 36.8oC와 40.6oC이다.

따라서 40°C에서의 X-선 회절 패턴은 상전이가 일어나는 40.6°C 아래와 위의 온도에서 나오는 2개의 서로 다른 고체 상태의 X-선 회절 패턴이 중복되어서 나온 것이다. Fig. 7에서 확인하듯이, 50°C 이하에서는 (C₁₂H₂₅NH₃)₂CuCl₄의 층간 거리는 30.1 Å이다. 60°C에서는 31.9 Å과 33.1 Å의 2개의 X-선 회절 패턴이 중복되어서 나온다. 그리고 70°C 이상에서는 층간 거리는 33.1 Å이다. (C₁₂H₂₅NH₃)₂CuCl₄의 DSC의 상전이 온도는 54.2°C와 61.6°C이다. 따라서 60°C에서의 X-선 회절 패턴은 상전이가 일어나는 61.6°C 아래와 위의 온도에서 나오는 2개의 서로 다른 고체 상태의 X-선 회절 패턴이 중복되어서 나온 것이다.

여러 온도에서 측정한 (C_nH_{2n + 1}NH₃)₂CuCl₄의 X-선 회절 패턴으로부터 구한 층간거리를 Table 1에 나타내었다. 25°C에서 65°C 영역에서는 n = 6, 8은 한 개의 상전이가 있는 반면에, n = 10, 12는 2개의 상전이가 있고, 상전이 온도는 알킬 사슬이 증가 할수록 증가함을 DSC 실험으로 확인하였다. 따라서 가장 높은 온도에서의 상(phase)을 phase(I), 중간 온도 영역을 phase(II), 그리고 가장 낮은 온도 영역을 phase(III)로 표현하였다. 고체-고체 상전이가 일어나려면 무게의 변화는 없이 단순히 구조의 변화에서 일어나야만 한다. 따라서 온도의 변화에 따른 화합물의 무게의 변화를 관찰하기 위해서 TGA를 측정하였다. Fig. 8은 (C₈H₁₇NH₃)₂CuCl₄의 TGA 곡선이다. 200°C 이하에서는 무게의 감소가 없다. 이것은 200°C까지는 (C₈H₁₇NH₃)₂CuCl₄ 화합물이 같은 구조식을 유지 하고 있음을 의미한다. 따라서 본 실험에서 관찰하고 있는 80°C 이하에서 일어나는 고체-고체 상전이임을 확인할 수 있다. Fig. 8의 TGA 결과를 자세히 보면 화합물의 무게의 감소는 두 단계를 거쳐서 일어남을 알 수 있다. 첫 번째는 350°C 부근에서 유기층이 일부 분해되어 큰 폭으로 무게 감소가 일어난다. Cu₂Cl₂ 화합물이 생성되었다고 예측되며, 이론으로 계산한 65.2 %의 무게 감소는 실험 결과인 64.5 %와 거의 일치한다. 두 번째는 500°C 부근에서 무게 감소가 일어나며, 이것은 유기물이 완전히 타 없어지고 산화구리(Cu₂O)가 생성되는 단계로 무게 감소를 계산하면 84.7 %이며, 실험 결과인 88.7 %와 약간의 차이는 있지만 일치함을 확인하였다.

층상화합물에서의 유기화합물의 배열은 유기화합물의 분자의 크기와 X-선 회절 스펙트럼에서 얻은 층간 거리를 비교하면 쉽게 규명할 수 있다. X-선 회절 스펙트럼으로부터 구한 (C_nH_{2n + 1}NH₃)₂CuCl₄ 화합물의 phase(I)의 층간 거리는 n 값이 6, 8, 10, 12로 증가 할수록 각각 19.6 Å, 24.2 Å, 28.6 Å, 33.1 Å 증가함을 보여준다. 고정된 무기층에 연결된 유기층의 모든 알킬 사슬이 트랜스 형태로 있다고 가정하고, 유기화합물이 단일 층(monolayer)으로 존재한다면 이론적으로 탄소-탄소 결합에 의한 탄소 사슬(-CH₂-) 하나가 늘어나면서 증가할 수 있는 최대 층간거리는 1.265 Å이다 [9]. 마찬가지로 고정된 무기 층에 삽입된 유기화합물이 이중층(bilayer)으로 존재한다면 이론적으로 탄소-탄소 결합에 의한 탄소 사슬(-CH₂-) 하나가 늘어나면서 증가할 수 있는 최대 층간거리는 2.53 Å (2×1.265 Å)이다. 만약, 고정된 무기 층에 삽입된 유기화합물이 탄소 사슬(-CH₂-) 하나가 늘어나면서 증가되는 층간 거리가 1.265 Å과 2.53 Å 사이일 경우는 삽입되어 있는 유기화합물은 기울어져 있는 이중층의 구조를 가지고 있게 될 것이다.

Fig. 9는 (C_nH_{2n + 1}NH₃)₂CuCl₄ 화합물의 3개의 다른 상(phase)의 층간거리를 알킬 사슬의 n 값에 대한 그림을 그린 것이다. Fig. 9에서 3개의 다른 상(phase)이 서로 다른 기울기를 가짐을 확인할 수 있다. 이때 기울기는 탄소 사슬(-CH₂-) 하나가 늘어난 때 증가되는 화합물의 층간거리를 의미한다. 즉, 기울기가 커질수록 화합물에 삽입된 알킬 사슬은 무기화합물 층에 수직되는 방향으로 삽입됨을 의미한다. Fig. 9에서 phase(I), phase(II), 그리고 phase(III)의 기울기는 각각 2.25 Å, 2.20 Å, 1.88 Å이다. 3개의 phase에서의 기울기가 모두 1.265 Å과 2.53 Å 사이이다. 따라서 3개의 다른 phase 모두 [CuCl₄]²⁻의 무기층에 삽입된 알킬 암모늄 이온은 기울어져 있는 이중층의 구조를 가지고 있게 될 것이다. 그러나 phase(III)에서 phase(I)으로 고체-고체 상전이가 일어나면서 Fig. 9의 기울기는 1.88 Å에서 2.25 Å으로 증가하는 것은 상전이가 일어나면서 층간에 삽입된 알킬 암모늄 이온의 사슬이 무기물 층에 수직 되는 방향으로 배열됨을 의미한다. 만약에 모든 알킬 사슬의 탄소-탄소 결합이 트랜스로 되어 있다고 가정하여 계산하면 phase(I), phase(II), 그리고 phase(III)의 알킬 사슬의 기울어진 각도는 각각 62.8°[sin⁻¹(2.25/2.53)], 60.4°[sin⁻¹(2.20/2.53)], 48.0°[sin⁻¹(1.88/2.53)]가 된다. 그러나 무게의 감소가 없이 고체-고체 상전이가 일어난다는 것은 [CuCl₄]²⁻의 무기층에 삽입된 알킬 암모늄 이온이 결합의 배열의 변화가 생김을 의미한다. 이러한 변화를 확인하기 위해서는 온도의 변화에 따른 FT-IR 실험을 진행하여 알킬 사슬의 결합의 변화를 확인하여야만 한다. 그러나 어떤 탄소-탄소 결합에서 트랜스의 결합이 고우시형(gauche conformation)으로 변하는지를 확인하는 것은 매우 힘들다. Kang 등은 (C₁₂H₂₅NH₃)₂CuCl₄ 화합물의 FT-IR과 이론적인 계산으로 3개의 상전이에 대한 구조를 연구하였다 [10]. 이때 phase(III)는 모든 탄소-탄소 결합이 트랜스로 있다가, phase(II)에서는 무기 화합물에 결합된 순서로 2번째와 6번째 탄소-탄소 결합이 고우시형이 된다고 설명하였다. 반면에, phase(I)은 2번째와 4번째의 탄소-탄소 결합이 고우시형이 된다고 설명하였다. 그러나 단결정 X-선 회절 실험 결과를

얻기 전에는 이와 같이 실험 결과로부터 결합의 형태를 예측 한다는 것은 매우 힘들고 부정확하다. 그럼에도 불구하고, $(C_nH_{2n} + 1NH_3)2CuCl_4$ 화합물의 3개의 다른 상(phase)이 서로 다른 층간거리를 가지고 있고 이들의 층간 거리로부터 무기층에 삽입된 유기 알킬 사슬의 공간적 배열을 예측하는 것은 향후 유기-무기 복합소재의 물리적 성질을 이해하는데 중요한 자료를 제공 할 것이다.

따라서 $(C_nH_{2n} + 1NH_3)2CuCl_4$ 화합물은 서로 다른 온도 영역에서 3개의 다른 상(phase)을 가지고 있으며, 다른 상들은 각각 다른 층간거리를 가지고 있음을 XRD 실험으로부터 확인하였다. 상전이에 따른 층간 거리의 증가는 알킬 사슬의 탄소-탄소 결합이 트랜스형태에서 고우시형이 변하는 것으로 설명하였다. 대표적으로 $(C_{12}H_{25}NH_3)2CuCl_4$ 화합물의 3개의 다른 상(phase)에 대한 개략적인 구조를 Fig. 10에 나타내었다.

4. 결론

전형적인 페로브스카이드형 구조인 판상구조의 $[CuCl_4]^{2-}$ 에 양성자화된 알킬 암모늄 이온이 삽입되어 있는 $(C_nH_{2n} + 1NH_3)2CuCl_4$ 화합물을 합성하였다. 여러 온도에서 측정된 X-선 회절 스펙트럼과 DSC, TGA 결과 등을 이용하여 $(C_nH_{2n} + 1NH_3)2CuCl_4$ 화합물의 3개의 다른 상(phase)이 있음을 확인하였다. 3개의 상(phase)에서 모두 $[CuCl_4]^{2-}$ 의 무기층에 삽입된 알킬 암모늄 이온은 기울어져 있는 이중층의 구조를 가지고 있으나, 가장 낮은 온도 영역의 phase(III)에서 가장 높은 온도 영역의 phase(I)으로 고체-고체 상전이가 일어나면서 층간에 삽입된 알킬 암모늄 이온의 사슬이 무기물층에 수직 되는 방향으로 배열됨을 확인하였다.

감사의 글

이 연구는 2004학년도 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었음.

참고 문헌

- [1] A.I. Khan and D. O'Flaherty, Intercalation chemistry of layered double hydroxides: recent developments and applications? J. Mater. Chem. 12 (2002) 3191.
- [2] H. Kopka, K. Beneke and G. Lagaly, Anionic surfactants between double metal hydroxide layers? J. Colloid Interface Sci. 123 (1988) 427.
- [3] V. Laget, C. Hornick, P. Rabu and M. Drillon, Hybrid organic-inorganic layered compounds prepared by anion exchange reaction: correlation between structure and magnetic properties? J. Mater. Chem. 9 (1999) 169.
- [4] W. Depmeier, J. Felsche and G. Wildermuth, Phases and phase transitions of compounds $(C_nH_{2n} + 1NH_3)2MnCl_4$ with $n = 1, 2, 3$? J. Solid State Chem. 21 (1977) 57.
- [5] G. Ning, Characterization of the solid-phase behavior of n-nonylammonium tetrachlorocuprate by Fourier transform infrared spectroscopy? J. Solid State Chem. 117 (1995) 97.
- [6] M.J.M. Van Oort and M.A. White, General trends in phase transitions in an homologous series? J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 81 (1985) 3059.
- [7] R.G. Willett, Structures of the antiferrodistortive layer perovskites bis(phenethylammonium) tetrahalocuprate(II), halo = Cl-, Br-? Acta Cryst. C46 (1990) 565.
- [8] D.B. Mitzi, Templating and structural engineering in organic-inorganic perovskites? J. Chem. Soc. Dalton Trans. (2001) 1.
- [9] S.H. Tolbert, P. Sieger, G.D. Stucky, S.M.J. Aubin, C.C. Wu and D.N. Hendrickson, Control of inorganic layer thickness in self-assembled iron oxide/surfactant composites? J. Am. Chem. Soc. 119 (1997) 8652.
- [10] J.K. Kang, J.H. Choy and M. Rey-Lafon, Phase transition behavior in the perovskite-type layer compound $(C_{12}H_{25}NH_3)2CuCl_4$? J. Phys. Chem. Solids 54 (1993) 1567.