

La₂CuO₄ 구조를 갖는 (C₄H₉NH₃)₂PbI₄의 합성 및 분석

金芝薰 · 朴成薰 · 崔東植*
고려대학교 이과대학 화학과
(1998. 1. 22 접수)

Synthesis and Characterization of (C₄H₉NH₃)₂PbI₄ with La₂CuO₄ Structure

Ji-Hoon Kim, Sung-Hoon Park, and Tong-Seek Chair*
Department of Chemistry, Korea University, Seoul 136-701, Korea
(Received January 22, 1998)

(C₄H₉NH₃)₂PbI₄은 본래 PbI₂ 삽입 화합물(intercalation compound)의 물성을 관찰하기 위해 여러 가지 아민을 삽입시키던 중, 그 과정에서 합성된 물질이다. 일반적으로 CdI₂ 구조라 불리는 PbI₂는 내부에 빈 공간을 갖는 층상구조로써 여러 guest를 삽입시키기에 매우 좋은 host로 알려져 있다. 이러한 PbI₂는 에너지 갭이 약 2.3 eV인 반도체¹이기 때문에 여기에 guest를 삽입하였을 때 나타나는 에너지 갭의 변화를 보는 것이 주된 관심사였다. 그러나 PbI₂는 약 400°C 정도부터 분해가 시작되기 때문에 금속을 삽입시키는 것은 어렵고 주로 사용된 guest가 낮은 온도에서도 증기로 삽입이 가능한 아민계열의 유기물이었다. 보통 aniline이라든가 hydrazine과 같은 아민을 guest로 이용하였는데, 이는 N-H dipole과 I와의 상호작용을 이용하여 삽입시키는 것이다.²⁻⁴ 그러던 중, 2몰의 C₄H₉NH₃I을 1몰의 PbI₂에 삽입시킨 형태인 (C₄H₉NH₃)₂PbI₄이 합성되었는데 역시 마찬가지로 반도체 특성을 관찰하는데 주로 연구되어 왔다.^{5,6} 이 물질은 1986년 Müller와 Bednorz에 의해 발견된 30 K 초전도체인 La₂CuO₄와 같은 구조를 가지고 있다.⁷ Fig. 1에 La₂CuO₄와 (C₄H₉NH₃)₂PbI₄의 구조를 비교하여 나타내었다. (C₄H₉NH₃)₂PbI₄의 구조에서 PbI₆ 페로브스카이트 층 사이에 butylamine이 이중층⁸을 이루고 있는 것은 La₂CuO₄에서 CuO₂ 층 사이에 La가 삽입되어 있는 형태와 같다. 이렇게 구조적인 유사성을 제외하고는 (C₄H₉NH₃)₂PbI₄에서 초전도 현상이 발견될 가능성은 없는 것처럼 보였다. 그런

데 1994년에, Chu가 이끄는 Houston대학의 초전도 그룹에서 Pb와 같은 족의 원소인 Sn을 이용하여 같은 계열의 물질을 합성하였고, 처음으로 초전도체의 관점에서 연구결과를 보고하였다.⁹



$n=1$ 이면 페로브스카이트 한 층짜리의 (C₄H₉NH₃)₂SnI₄이 되어, (C₄H₉NH₃)₂PbI₄과 같은 구조를 갖게 되고 n 이 증가함에 따라 페로브스카이트 층 수가 다양하게 변화하게 된다. 그런데 이 물질의 전기적인 성질과 Hall effect 측정실험에서 초전도체의 가능성을 보여주는 몇가지 흥미로운 물성이 관찰되었다. 전기 저항 측정결과, (C₄H₉NH₃)₂SnI₄의 경우 약 300 K 부근에서 금속-절연체 전이(metal-insulator transition)가 관찰되었는데 이러한 금속-절연체 전이는 YBCO와 같은 세라믹 초전도체와 유기물 초전도체 등에서 많이 나타난 현상으로 주로 임계온도 근처에서 관찰되고 있다.

또한 Hall effect를 측정한 결과, 대부분의 고온 세라믹 초전도체와 마찬가지로 carrier가 hole로 판명되었다. 그러나 hole 농도에 있어 기존의 cuprate 초전도체가 1020 cm⁻³ 정도인데 비해 Sn계열 물질의 경우는 1018 cm⁻³ 정도로 100배나 적었다. 이러한 두가지 현상은 Sn상의 hole 농도를 증가시켜 줄 수 있는 적절한 doping이 이러한 물질로부터 초전도 현상이 발생할 수 있는 가능성을 제시해 주고 있음을 알 수 있으며, 실제로 이와 관련된 연구자들도 그러

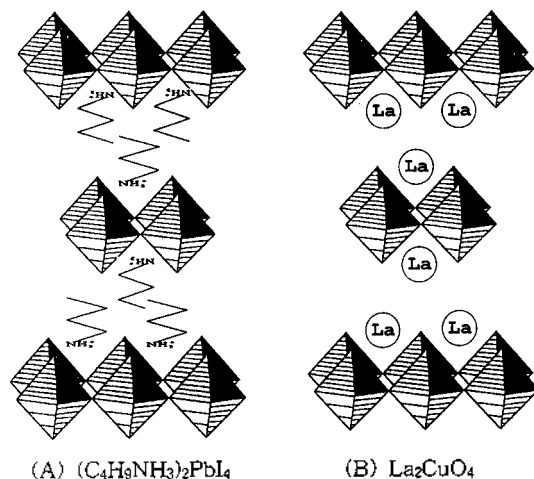


Fig. 1. Structures of (A) $(C_4H_9NH_3)_2PbI_4$ and (B) La_2CuO_4 . Octahedra indicate PbI_6 in (A), and CuO_6 in (B).

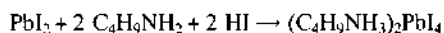
한 방향으로 계속 연구를 진행하고 있는 것이 현재의 추세이다. 그러나 Sn을 Pb로 대체한 $(C_4H_9NH_3)_2PbI_4$ 에서는 아직까지 비슷한 연구결과가 보고된 바 없었다. 또한 지금까지 $(C_4H_9NH_3)_2PbI_4$ 을 합성하기 위해서는 주로 졸-겔 방법을 사용하였으나 본 논문에서는 Chu그룹에서 합성한 $(C_4H_9NH_3)_2SnI_4$ 과 비슷한 방식으로 $(C_4H_9NH_3)_2PbI_4$ 을 합성하여 졸-겔 방법으로 합성된 것과 구조적인 차이점을 관찰하였다. 그리고 300 K 부근을 중심으로 $(C_4H_9NH_3)_2PbI_4$ 의 전기 저항을 측정후 금속-절연체 전이가 나타난 $(C_4H_9NH_3)_2SnI_4$ 과 비교하였다.

실험

시약은 Junsei Chemical사의 PbI_2 (1급), Yakuri Pure Chemical사의 57%(wt %) HI, 그리고 Aldrich Chemical사의 butylamine(99%) 용액을 사용하여 합성하였다.

$(C_4H_9NH_3)_2PbI_4$ 은 공침법을 이용하여 self-assembly 방식으로 합성하였다. 여기에서 self-assembly 방식이란 CdI_2 구조를 갖는 PbI_2 를 페로브스카이트 형태의 PbI_6 로 변화시켜 가면서 동시에 butylamine과 결합하는 것으로 기존의 host 구조를 유지시키며 guest를 층간삽입(intercalation)하는 방식과는 차이가 있다. 기존에는 $(C_4H_9NH_3)_2PbI_4$ 를 합성하기 위하여 주로 졸-겔 법을 많이 사용하였는데, 이는 합성시간

이 약 한 달 정도의 오랜시간이 걸리는 어려움이 있었다.¹⁰ 본 논문에서 사용한 방법은 Chu그룹에서 사용한 방법과 같은 방식이다. 먼저, 둥근바닥 플라스크에 PbI_2 를 넣고 57% HI용액으로 완전히 녹인다. PbI_2 는 상온에서 HI에 잘 녹는다. 그 용액에 butylamine을 첨가한 후, 80°C 정도로 가열한다. 그 온도에서 24시간 유지한 후 상온까지 냉각시킨다. 저온 항온조를 사용하여 상온에서부터 -10°C까지 2°C/hr의 속도로 냉각시키고 -10°C에서 10시간 이상 유지해 두면 플라스크 안에 powder 침전이 생기기 시작한다. 침전물을 유리필터로 거른 후, 시료를 90°C 정도로 가열하여 남아있는 HI용매를 제거한다. 이 반응의 전체적인 반응식은 다음과 같다.



PbI_2 와 $C_4H_9NH_2$ 는 1:2로 넣고, HI는 용매로도 사용하기 때문에 시료를 녹일만큼 충분히 넣는다. $(C_4H_9NH_3)_2SnI_4$ 의 경우 Sn의 산화수는 +2가인데 Sn은 +2가 보다는 +4가로 더 안정하다. 이 때문에 Sn^{2+} 의 산화 방지를 위해 모든 반응을 Ar분위기에서 수행하는 번거로움이 있다. 본 실험에서 사용한 Pb는 +2가 상태에서도 안정하기 때문에 공기 중에서 $(C_4H_9NH_3)_2PbI_4$ 을 합성할 수 있었다.

구조분석은 그래파이트 단색화장치가 부착된 Mac Science사의 diffractometer를 사용하여 상온에서 XRD pattern을 측정하였다. 조사광은 Cu-K α 선으로 하였고, 35 kV, 40 mA에서 측정하였으며 2 θ 측정 범위는 4-80°로 하였다. FT-IR 측정은 Bio-Rad사의 FTS-60을 사용하였으며, 시료를 KBr pellet으로 만들어 400-4500 cm^{-1} 범위에서 측정하였다. 열분석은 Stanton Redcroft사의 TGA 1000을 사용하여 측정하였으며, 질소 분위기에서 600°C까지 2°C/min의 속도로 측정하였다. 저항 측정은 시료를 pressed pellet으로 만든 후 Keithley 2000 multimeter를 사용하여 silver paste로 접점시켜 4단자법으로 측정하였으며, 측정전류는 0.01 mA, 측정온도는 -20-120°C로 하였다.

결과 및 고찰

Fig. 2는 $(C_4H_9NH_3)_2PbI_4$ 에 대한 XRD 결과를 보여주고 있다. 그림에는 몇 가지 회절세기가 큰 피크

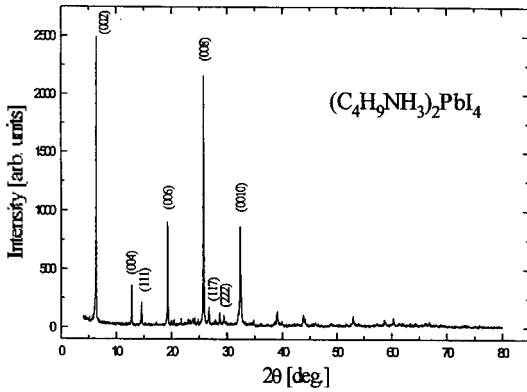


Fig. 2. X-Ray powder diffraction pattern for the (C₄H₉NH₃)₂PbI₄ sample. Crystal system is orthorhombic structure with the space group, Cmca and lattice constants of a=9.502, b=8.888, and c=27.59 Å.

들만의 밀러지수를 표시해 두었고 indexing 결과, 공간군 Cmca(No. 64)의 orthorhombic 결정구조를 갖는 것으로 확인되었으며 최소자승법으로 격자상수를 계산하여 a=9.502, b=8.888, c=27.59(Å)임을 알았다. 그러나 예전의 졸-겔 방법으로 합성한 경우 c축의 길이가 30.34 Å으로 보고된 바 있다.¹⁰ 이것은 본 논문에서 합성한 물질의 c축 길이보다 2.75 Å만큼 더 길다는 것을 알 수 있다. 본래 (C₄H₉NH₃)₂PbI₄와 같은 무기·유기 혼입물의 경우, Pb-I간의 거리는 거의 일정하기 때문에 c축의 길이는 PbI₆층 사이에 있는 아민 체인의 기울어진 정도에 따라 다소 가변적이며 따라서 아민의 배향을 아는 것은 매우 중요하다. 따라서 본 논문에서는 1차원 후리어 지도(One-Dimensional Fourier Map)을 이용하여 아민이 어떻게 배향되어 있는지를 조사하였다. 여기서, 1차원 후리어 지도란 (00l)피크의 회절세기에서 구조인자(structure factor)를 계산한 후, 후리어 변환시켜 얻는 전자밀도 패턴이다. 이 방법은 삽입(intercalation) 화합물의 층간삽입된 guest를 확인하거나 그것이 배향되어 있는 정보를 관찰하기 위하여 최근에 많이 사용되고 있는 방법이다.

위와 같은 방법으로 계산된 1차원 후리어 지도를 Fig. 3에서 보여주고 있다. 페로브스카이트 층 사이에 아민이 이중층으로 들어가 있는 것을 알 수 있다. 계산에 사용된 데이터 수가 적기 때문에 아민 체인의 탄소원자 하나하나가 관찰될 정도의 분해능은 없으나 butylamine이 이중층 구조로 삽입되어 있다는

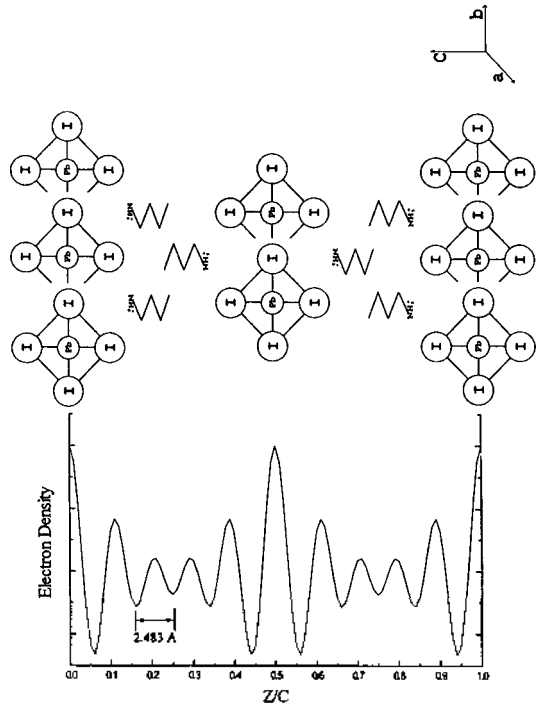


Fig. 3. One-dimensional fourier map for the (C₄H₉NH₃)₂PbI₄.

것은 알 수 있다. butylamine의 배향에 대한 정보를 확인하는 방법으로 PbI₆ 평면층과 butylamine이 이루는 경사각(tilt angle)을 계산할 수 있다. 1차원 후리어 지도에서 얻어진 아민 한 층의 거리는 2.483 Å이나 butylamine 한 분자의 길이가 5 Å이기 때문에 2.483 Å안에 들어가기 위해서는 체인이 기울어져서 들어가야만 한다. 그 결과, 약 30°의 경사각이 얻어진다. 기존의 졸-겔 방법으로 합성한 논문에서는 이러한 경사각을 계산하지 않아 그것과 비교하기는 어려우나, 졸-겔 법으로 합성한 물질이 c축 길이가 2.75 Å만큼 크다는 것은 아민의 경사각이 30°보다 더 크기 때문이다. 따라서 본 실험으로 층간길이가 더 적은 물질을 합성할 수 있었다.

(C₄H₉NH₃)₂PbI₄은 내부에 유기물이 포함되어 있기 때문에 고온에서는 유기물이 쉽게 분해될 것으로 생각되어 이 물질의 안정성을 관찰하기 위해 TGA로 열분석을 하였다. 그 결과를 Fig. 4의 (B)에서 보여주고 있다. 처음에 200°C 정도에서부터 46.57%의 감소를 보이다가 400°C를 넘어서면서 53.43% 감소가 일어나는데 이것은 400°C 이상에서 Pb, PbI, I₂ 등으

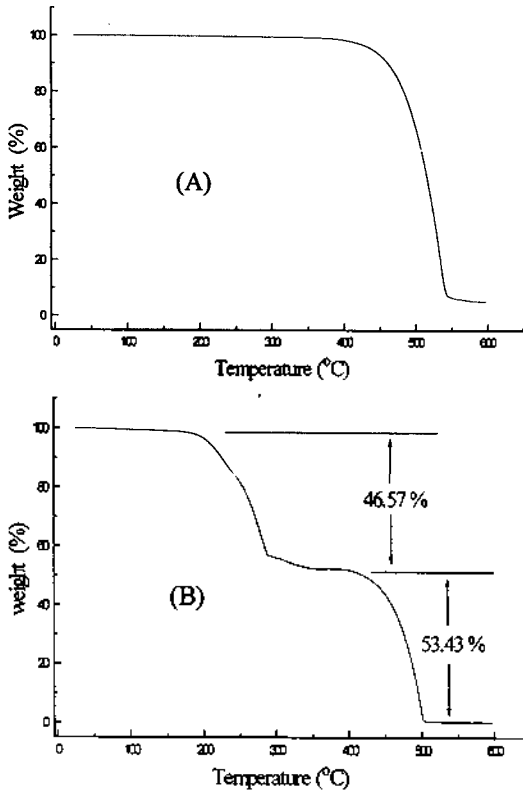


Fig. 4. Thermogravimetric analysis patterns for (A) PbI_2 and (B) $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$.

로 분해가 일어나는 PbI_2 의 결과와 거의 일치한다.¹¹ 실제로 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ 에서 무게 %를 계산해 보면 $2(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3\text{I})$ 이 46.58%, PbI_2 가 53.42%로써 200°C와 400°C에서 일어나는 분해반응과 각각 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 또한 200°C 부근에서, $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ 이 독립적으로 분해되지 않고 $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3\text{I}$ salt의 형태로 분해됨을 알 수 있었다.

$(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ 에서 아민과 Pb의 결합 상태를 관찰하기 위해 FT-IR을 측정하였는데 이 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 1958년, Chenon에 의해 $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3\text{I}$ 의 IR 스펙트럼에 대한 결과가 보고되었는데, 2760, 2640, 2600, 2485 cm^{-1} 에서 수소결합을 하는 N-H stretching band가 보였다.¹² 그러나 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ 에서의 수소결합을 하는 N-H stretching band는 모두 3000 cm^{-1} 이상(3441, 3151.7, 3059.1, 3022.5 cm^{-1})에서 나타났다. 이는 Pb와 I사이의 결합으로 N과 I사이의 결합이 $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3\text{I}$ 에 비해 상대적으로 약해져 N-H사이의 진동 주파수가 높은 주파수로 이동 되었

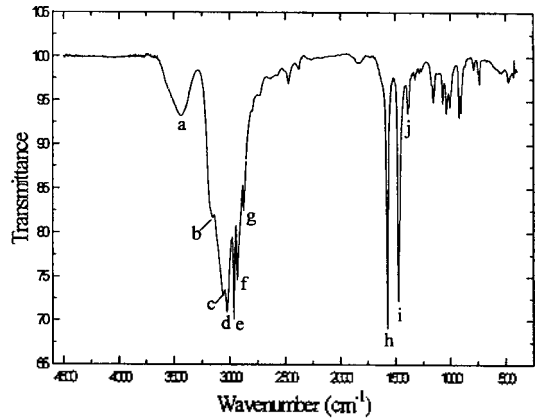


Fig. 5. FT-IR Spectrum for the $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ sample.

음을 의미한다. 그 외에 C-H stretching(2958.8, 2927.9, 2872 cm^{-1})과 C-N bending(1572 cm^{-1}), CH_2 bending(1475.5 cm^{-1}), CH_3 bending(1388.7 cm^{-1}) 등이 관찰되었다. 이 결과를 Table 1에 정리해 놓았다.

$(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{SnI}_4$ 을 합성한 Chu 그룹은 그들의 논문에서, 이 물질의 저항을 측정한 결과 약 300 K 정도에서 금속-절연체(metal-insulator transition) 전이를 보여준다고 보고하였다. 또한 Hall effect 측정을 통하여 기존의 세라믹 초전도체에 비해 hole 농도가 부족함을 알 수 있었다. 이렇듯 이 물질은 몇가지 초전도체의 가능성을 제시해 주고 있는데 유사한 경우로, SnI_4 에 약 70 GPa의 압력을 가했을 때 2 K 정도에서 초전도 현상을 보여주었다는 보고도 최근에 있었다.¹³ 본 논문에서는 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{SnI}_4$ 에서 나타난 300 K 근처의 금속-절연체 전이가 Sn대신 Pb로 치환된 경우에도 똑같이 관찰되는지 확인하기 위하여 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ 의 전기저항을 측정하였다. Fig. 6에

Table 1. FT-IR Spectrum data for $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ and $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3\text{I}$

피크	주파수(cm^{-1})	진동 모드	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3\text{I}$ 의 N-H stretching(cm^{-1}) ^a
a, b, c, d	3441, 3151.7, 3059.1, 3022.5	N-H stretching	2760, 2640, 2600, 2485
e, f, g	2958.8, 2927.9, 2872	C-H stretching	
h	1572	C-N bending	
i	1475.5	CH_2 bending	
j	1388.7	CH_3 bending	

^a This data were quoted from ref. 12.

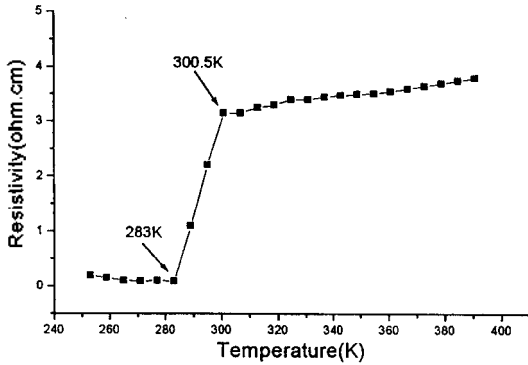


Fig. 6. Resistivity pattern as a function of temperature for the sample of (C₄H₉NH₃)₂PbI₄.

서 (C₄H₉NH₃)₂PbI₄의 저항 측정결과를 보여주고 있다. MI전이는 나타나지 않았으나 비슷한 온도 부근 (283~300.5 K)에서 저항의 갑작스런 변화를 보이고 있다. 그 크기가 10³에서 10⁴으로 10배 정도의 증가를 보이고 있는데 이렇게 저항이 양의 기울기를 가지며 전이를 보이는 물질을 일반적으로 PTCR (Positive Temperature Coefficient of Resistivity) 물질이라 한다.¹⁴ 여기에 속하는 대표적인 물질에는 V₂O₅, BaTiO₃ 등이 있으며, 크게는 초전도체도 PTCR의 범위에 포함시키고 있다. 초전도체의 경우에도 양의 기울기를 갖는 저항의 전이를 보이기 때문이다. 단지 초전도체에서는 그 전이에 의한 비저항값이 10⁻⁹ Ωcm 이하라는 사실이다.

(C₄H₉NH₃)₂SnI₄에서의 MI전이, 그리고 (C₄H₉NH₃)₂PbI₄에서의 PTCR 현상 등은 초전도체와의 유사성을 보여주는 것으로 이러한 물질내에서 hole 농도의 조절이 가능하다면 초전도 현상이 있는 계가 될 것으로 기대된다.

또한, 본 논문에서는 보고하지 않았으나 (C₄H₉NH₃)₂PbI₄의 자화율을 측정하였는데, 고온에서 반자기성을 보이다가 저온으로 갈수록 상자기성을 보이는 특이한 현상이 관찰되었으며, 현재 EPR을 이용한 연구도 진행 중에 있다.

요 약

HI 용액을 이용한 self-assembly 방식으로 (C₄H₉NH₃)₂PbI₄를 짧은 시간에 쉽게 합성할 수 있었다. 그리고 XRD 측정을 통한 구조분석에 의하면, 이 물질

이 a=9.502, b=8.888, c=27.59 Å의 격자상수를 갖는 공간군 Cmca(No. 64)의 orthorhombic 구조임을 알 수 있었다. 기존의 졸-겔 방법으로 합성한 경우에 비해 c축의 길이가 2.75 Å 정도 적었기 때문에 아민이 많이 기울어져 있음을 예측할 수 있었다. 정확한 아민의 배향을 관찰하기 위해 1차원 후리어 지도를 그려, 이로부터 이중층을 이루고 있는 아민을 확인할 수 있었다. 또한 아민이 차지하고 있는 층간 거리로부터 butylamine이 약 30° 정도로 기울어져 배향되어 있다는 사실을 알았다. 또한 TGA 분석으로 butylamine이 따로 떨어져 나가지 않고 C₄H₉NH₃I salt의 형태로 분해가 됨을 알 수가 있었으며, FT-IR을 통해 C₄H₉NH₃와 PbI₂간의 결합에 의해 N-H 진동 주파수가 증가되었음을 알 수 있었다. 그리고 전기저항 측정 결과, (C₄H₉NH₃)₂SnI₄에서 관찰되었던 금속-절연체 전이는 관찰되지 않았으나 비슷한 온도 부근 (300 K)에서 PTCR 현상이 관찰되었다. 이것은 Sn을 Pb로 대체했을 때 나타나는 전자적인 현상의 차이 때문인 것으로 보여진다. 그리고 기존의 세라믹 초전도체와 비교해서 hole 농도가 부족한 점을 고려할 때, hole 농도를 증가시켜 줄 수 있는 아민으로 같은 구조의 물질을 합성할 수 있다면 매우 흥미로운 결과를 보여줄 것으로 기대된다.

본 논문은 교육부 기초과학연구소 학술조성연구비(BSRI-97-3404)에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

- Shah, K. S.; Bennett, P.; Klugerman, M.; Moy, L.; Cirignano, L.; Dmitriyev, Y.; Squillante, M. R.; Olschner, F.; Moses, W. W. *IEEE Trans. Nuc. Sci.* **1997**, *44*, 448.
- Mehrotra, V.; Lombardo, S.; Michael, O. T.; Giannelis, E. P. *Phys. Rev.* **1991**, *B44*, 5786.
- Al-Jishi, R.; Coleman, C. C.; Treece, R.; Goldwhite, H. *Phys. Rev.* **1989**, *B39*, 4862.
- Muraeva, O. A. *Inorg. Mat.* **1997**, *33*, 508.
- Hong, X.; Ishihara, T.; Nurmikko, A. V. *Phys. Rev.* **1992**, *B45*, 6961.
- Muljarov, E. A.; Tikhodeev, S. G.; Gippius, N. A. *Phys. Rev.* **1995**, *B51*, 14370.
- Bednorz, J. G.; Miller, K. A. *Z. Phys.* **1986**, *B64*, 189.

8. Calabrese, J.; Jones, N. L.; Harlow, R. L.; Herron, N.; Thorn, D. L.; Wang, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2328.
9. Mitzi, D. B.; Feild, C. A.; Harrison, W. T.; Guloy, A. M. *Nature* **1994**, *369*, 467.
10. Ishihara, T.; Takahashi, J.; Goto, T. *Phys. Rev.* **1990**, *B42*, 11099.
11. Rolsten, R. F. *Iodide Metals and Metal Iodides*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1961.
12. Chenon, B.; Sandorfy, C. *Can. J. Chem.* **1958**, *36*, 1181.
13. Takeshita, N.; Kometani, S.; Shimizu, K.; Amaya, K.; Hamaya, N.; Endo, S. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1996**, *65*, 3400.
14. Huybrechts, B.; Ishizaki, K.; Takta, M. *J. Mat. Sci.* **1995**, *30*, 2463.