[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 7, No. 2 (1997)

Bi-2212산화물 고온초전도체의 결정학적 위치에 의존하는 ^{16}O-^{18}O 교환반응

김 병 국
한국과학기술연구원 세라믹스연구부

Crystallographic Site Dependent ^{16}O-^{18}O Exchange Reaction in Bi-2212 High T_c Oxide Superconductors

Byung-Kook Kim
Division of Ceramics, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791

(1996년 11월 21일 받음, 1997년 1월 17일 최종수정본 받음)

초 록 $Bi_2Sr_2Ca_{0.8}Y_{0.2}Cu_2{}^{16}O_{8+\delta}$의 ^{16}O이 ^{18}O으로 치환되는 ^{16}O-^{18}O 교환반응의 결정학적 위치 의존성에 대하여 고찰하였다. $Bi_2Sr_2Ca_{0.8}Y_{0.2}Cu_2{}^{16}O_{8+\delta}$의 라만스펙트럼 측정결과 297, 464, 623cm^{-1}에서 라만밴드가 관찰되었으며 이들은 모두 시료중의 ^{16}O이 ^{18}O으로 치환됨에 따라 저파수측으로 이동하였다. 이러한 동위체 치환에 따른 저파수측으로의 이동속도는 297, 464cm^{-1} 라만밴드의 경우 거의 같았지만 623cm^{-1} 라만밴드의 경우 두 라만밴드보다 현저히 늦었다. 이는 ^{16}O-^{18}O 교환반응이 산소의 결정학적 위치에 의존한다는 사실을 시사한다. 이로부터 정방정계를 가정하고 623, 464, 297cm^{-1} 라만밴드를 각각 $O_{(2)}(A_g)$, $O_{(3)}$, $O_{(1)}$의 모드로 귀속하였다.

Abstract The crystallographic site dependent substitution of ^{18}O for ^{16}O in $Bi_2Sr_2Ca_{0.8}Y_{0.2}Cu_2{}^{16}O_{8+\delta}$ has been investigated. In the Raman spectra of $Bi_2Sr_2Ca_{0.8}Y_{0.2}Cu_2{}^{16}O_{8+\delta}$, three prominent Raman bands are observed at 297, 464, and 623 cm^{-1}. As the ^{16}O are replaced by ^{18}O, all the three bands shift to lower wavewnumbers. The rate of this isotopic shift is similar for the bands at 297 and 464 cm^{-1}, whereas it is quite slower for the band at 623 cm^{-1}. This implys that the ^{16}O-^{18}O exchange reaction is crystallographic sites dependent. Assuming a tetragonal symmetry, we assign the bands at 623, 464, and 297 cm^{-1} to the vibrations of $O_{(2)}$ (A_g), $O_{(3)}$, and $O_{(1)}$, respectively.

1. 서 론

Bi계산화물 고온초전도체($Bi_2Sr_2Ca_{0.8}Y_{0.2}Cu_2O_{8+\delta}$)의 초전도특성은 전하나르게 (charge carrier)의 농도를 결정하는 인자, 즉 그 산소함량과 Yttrium의 치환량에 크게 의존한다[1~5]. 라만분광법은 물질을 구성하는 개개의 원자의 진동특성에 관한 정보를 제공해 주기 때문에 이러한 산소함량과 Yttrium의 치환량 등에 매우 민감하다[7~9]. 또한 라만분광법을 이용하여 산화물 고온초전도체의 초전도발현기구는 산소포논과 전자와의 상호작용이라는 것이 주장되었다[10,11]. Bi계 산화물 고온초전도체의 발견[12] 이후 많은 라만연구가 보고되어 있지만[7~11,13~17], 그 라만스펙트럼의 모드귀속에 대해서는 심한 불일치를 보이고 있다. (표 4-1) 이러한 기존의 모드귀속은 모두 유사구조의 이종화합물이나 하위화합물의 결과로부터 유추한 것으로, 복잡한 local atomic distortion이나 incommensurate superstructural modulation을 고려했을 때 모드귀속은 그렇게 간단하지 않을 것으로 생각된다. 직접적인 실험결과에 근거하는 모드귀속이 요망된다.

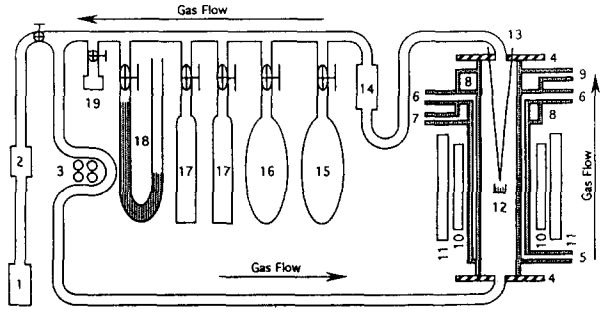
최근에 산화물 고온초전도체에서의 동위체산소의 선택적 치환이 Y계에서는 라만분광법에 의해[18,19], Bi계에서는 Extended X-ray Absorption Fine Structure(EXAFS)에 의해 확인이 되었다[20~23]. 만약 Bi계에서의 산소치환확률이 모두 같지 않다는 것을 라만분광법으로 확인할 수 있다면 보고된 EXAFS결과를 바탕으로 그 라만스펙트럼의 모드를 귀속할 수 있을 것이다. 본 논문에서는 시료 중의 ^{16}O과 분위기가스 중의 ^{18}O이 교환되는 ^{16}O-^{18}O 교환반응과 라만분광법의 조합에 의하여 밝혀진 91.6K-$Bi_2Sr_2Ca_{0.8}Y_{0.2}Cu_2O_{8+\delta}$에서의 산소의 선택적치환의 결과에 대하여 보고한다. 또 이 실험결과에 근거한 라만스펙트럼의 모드귀속에 대하여도 기술한다.

2. 실 험 방 법

착체중합법으로 합성한 $Bi_2Sr_2Ca_{0.8}Y_{0.2}Cu_2O_{8+\delta}$ 분말 (T_c=91.6K) 을 시료로 사용하였다[24,25]. 이 분말을 백금도가니에 넣어 그림 1과 같이 교환로 중앙에 위치하는 열전대의 끝에 매어 달았다. rotary pump로 교환장치 전체를 진공으로 뽑은 후 8.8% $^{16}O_2$-91.2%$^{18}O_2$ 혼합가스를 200torr로 주입하고 600℃까지 승온시켜 1~400분간 산소교환반응 시켰다.

Table 4-1. Mode assignments of the Raman spectra of $Bi_2Sr_2Ca_{0.8}Y_{0.2}Cu_2O_{8+\delta}$ in the literature[8~9, 13~17].

	Raman shift(cm^{-1})		
	~297	~464	~623
Stavola et al.[13]	$O_{pl}(A_g$ or $B_g)$	O_{ap}	Cu-O_{pl} stretching
Burns et al.[14]	Sr	O_{ap}	O_{Bi}
Sugai et al.[8]	Cu-O_{ap}(x-y)	O_{ap}	O_{Bi}
Boekholt et al.[9),15~16]	O_{Bi}	$O_{pl}(B_g)$	O_{ap}
Liu et al.[17]	O_{Bi}	O_{ap}	O_{Bi}



1. Mechanical Rotary Pump 2. Liquid N_2 Trap 3. Roller Pump 4. Brass End Cap 5. Air Inlet 6. Air Outlet 7. Water Inlet 8. Water Pocket 9. Water Outlet 10. Tungsten Filament with Quartz Tube 11. Gold Coated Reflecting Planes 12. Samples in Pt Crucible 13. Thermocouple 14. Flowmeter 15. $^{18}O_2$ Bombe 16. $^{16}O_2$ Bombe 17. Zeolite Containing Gas Reservoir 18. Hg Manometer 19. Pirani Gauge

Fig. 1. Schematic diagram of the exchange apparatus.

교환반응된 분말의 라만스펙트럼은 triple polychromator와 1024 channel intensified photo-diode array detector로 구성된 Dilor XY Raman spectrometer로 측정하였다. 여기광원으로는 Ar ion laser(514.53nm)를 사용하였으며 시료에서 2mW 이하의 power를 갖도록 조절하였다. 시료에서 laser power가 5mW 이상일 경우 온도상승으로 인하여 산소교환반응이 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 노광시간은 90초, 적산회수는 20회이었다.

3. 실 험 결 과

그림 2는 교환반응시간이 다른 $Bi_2Sr_2Ca_{0.8}Y_{0.2}Cu_2O_{8+\delta}$ 분말의 라만스펙트럼이다. 교환반응시키지 않은 분말의 경우 297, 464, 623cm^{-1}에서 주된 라만밴드가 관찰된다. 정확한 라만시프트를 도출하기 위하여 raw 스펙트럼을 직선의 base line과 Lorentz 곡선으로 fitting하였다[26].

그림 3은 이렇게 하여 얻어진 라만시프트의 교환반응시간 의존성을 나타내고 있다. 교환반응시간이 길어짐에 따라 관측된 세 개의 라만밴드는 모두 낮은 파수측으로 이동하는 것을 알 수 있다. 이는 시료내의 ^{16}O이 ^{18}O으로 치환됨에 따른 중량차에 기인하는 것으로, 관측된 세 개의 라만밴드는 모두 산소원자가 관여된 진동에 의한 것이라는 것을 알 수 있다.

그림 4는 상대라만시프트(Relative Raman Shift)의 교환반응시간 의존성을 나타내고 있다. 여기서 상대라만시프

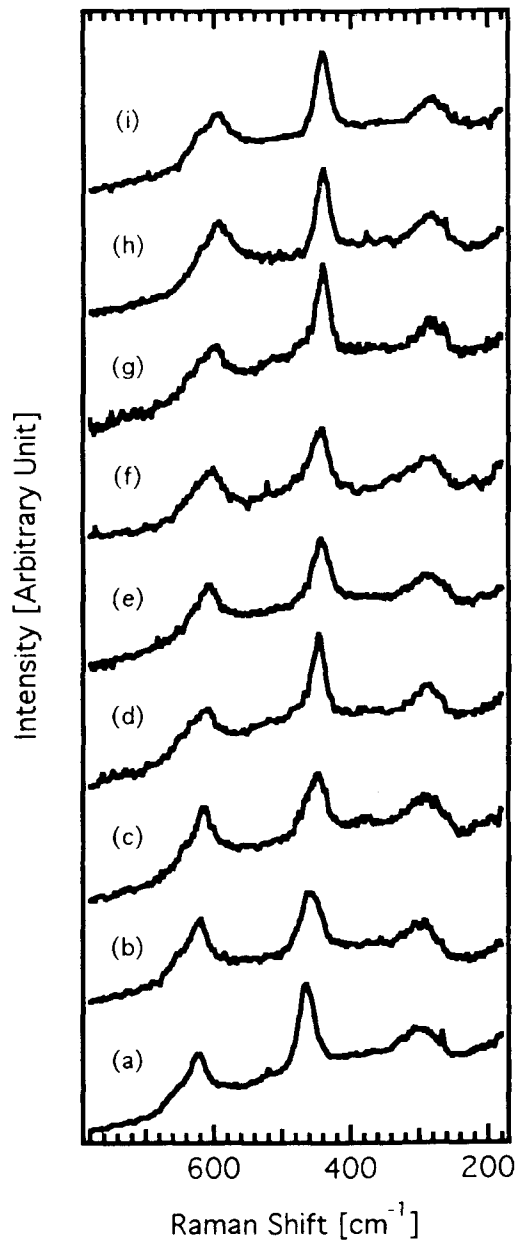


Fig. 2. Raman specra of $Bi_2Sr_2Ca_{0.8}Y_{0.2}Cu_2{}^{16}O_{8+\delta}$ with different exchange times. Exchange times are 0 min (a), 1 min (b), 4 mins (c), 9 mins (d), 16 mins (e), 36 mins (f), 100 mins (g), 225 mins (h), and 400 mins (i).

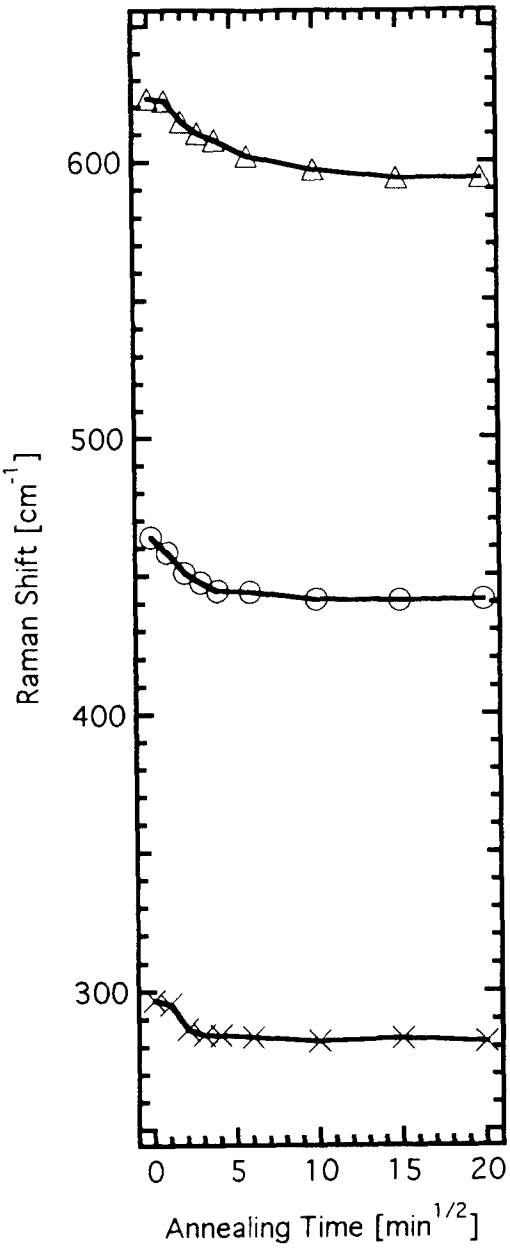


Fig. 3. Plot of the observed Raman shift vs. the square root of the exchange time. The 623 cm^{-1} band (△), the 464 cm^{-1} band (O), and the 297 cm^{-1} band (X).

트는 식 1과 같이 표현된다.

$$\text{Relative Raman shift} = \frac{\text{Raman shift of } Bi_2Sr_2Ca_{0.8}Y_{0.2}Cu_2O_{8+\delta}(^{16}O-^{18}O)_{8-\delta}}{\text{Raman shift of } Bi_2Sr_2Ca_{0.8}Y_{0.2}Cu_2{}^{16}O_{8-\delta}} \times 100[\%] \quad \text{*eqn. 1.}$$

297 및 464cm^{-1} 밴드는 거의 같은 속도로 저파수측으로 이동하는 반면에 623cm^{-1} 밴드는 위의 두 밴드에 비해 더 느린 속도로 이동하는 것을 알 수 있다. 이러한 사실은 $Bi_2Sr_2Ca_{0.8}Y_{0.2}Cu_2O_{8+\delta}$에서의 산소의 치환이 선택적으로 일어난다는 사실을 시사한다. 즉, 297 및 464cm^{-1} 밴드에 해당하는 산소원자가 623cm^{-1} 밴드에 해당하는 산소원자보다 우선적으로 치환된다.

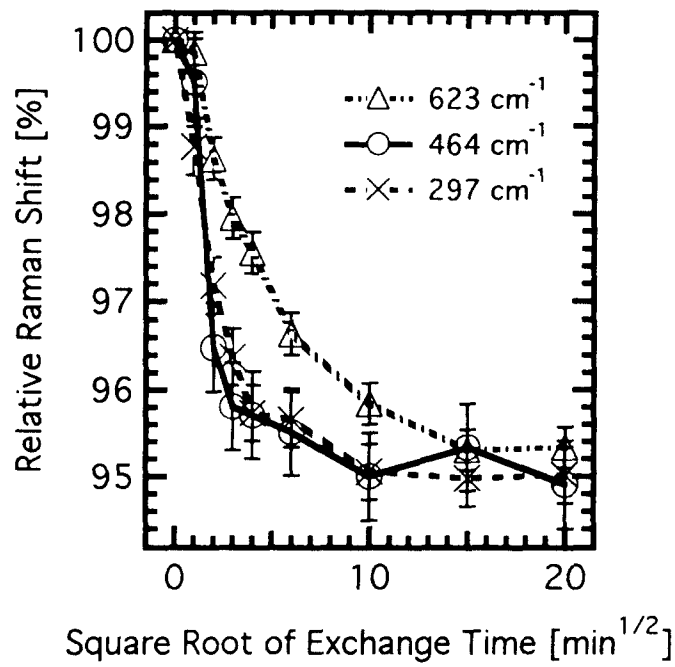


Fig. 4. Plot of the relative Raman shift vs. the square root of the exchange time.

한편 100분의 교환반응시간 이후에는 위의 세 라만밴드의 상대라만시프트가 모두 약 0.95로 수렴하는 사실로부터 종국에는 시료와 분위기가스가 산소의 chemical potential gradient의 관점에서 평형에 도달한다는 사실을 알 수 있다.($[m(^{16}O)/\{0.91m(^{18}O)+0.09m(^{16}O)\}]^{1/2} \approx 0.948$) 즉, 297 및 464cm^{-1} 밴드에 해당하는 산소원자가 623cm^{-1} 밴드에 해당하는 산소원자보다 우선적으로 치환되지만 최종적으로는 모든 위치의 산소가 같은 ^{18}O농도에 도달한다.

4. 고 찰

X선 및 중성자회절분석에 의하면 $Bi_2Sr_2Ca_{0.8}Y_{0.2}Cu_2O_{8+\delta}$는 19개의 라만활성모드($12A_g+7B_g$)를 갖는 사방정계(Bbmb or D_{2h}^{20})의 복잡한 초격자결정구조를 갖는다고 보고되고 있다[22]. 하지만 이 사방정계는 정방정계로부터의 deviation이 극히 작아 phonon 주파수의 분리 역시 무시할 수 있을 정도이고 7 개의 라만활성모드 ($6A_g+1B_g$)를 갖는 체심정방정계(I4/mmm or D_{4h}^{17}) 구조로 근사시킬 수 있다[13,14,27].

이와 같이 $Bi_2Sr_2Ca_{0.8}Y_{0.2}Cu_2O_{8+\delta}$의 결정구조를 정방정계로 가정하면 세개의 산소원자 site가 존재한다. (three inequivalent sites for oxygen atoms) 즉, CuO_5 pyramid 밑면에 있는 O_{in}, CuO_5 pyramid 정점에 있는 O_{ap}, Bi-O 층에 있는 O_{Bi} 등이 그것이다. $6A_g+1B_g$의 라만활성모드 중 여섯 개의 A_g 모드는 z축방향으로의 Bi, Sr, Cu, O_{ap}, O_{Bi} 진동과 O_{pl}의 in phase out of plane 진동이고, 한 개의 B_g

모드는 O_{pl}의 out of phase out of plane 진동이다. 하지만 단결정시료의 편광라만스펙트럼으로부터 본 실험에서 관측된 세 개의 라만밴드는 모두 A_g모드임이 밝혀졌다[8,9,13-15,17]. 따라서 본 실험에서 관측된 세 개의 라만밴드는 z축방향으로의 O_{ap}, O_{Bi} 진동과 O_{pl}의 in phase out of plane 진동에 해당하게 된다. 금속원자들의 진동은 그 무거운 질량으로 보아 200cm^{-1} 이하의 파수영역에 위치할 것으로 생각된다.

$Bi_2Sr_2Ca_{0.8}Y_{0.2}Cu_2O_{8+\delta}$에서의 금속-산소의 원자간거리는 O_{pl}(1.9Å), O_{ap}(2.2Å), O_{Bi}(2.9Å)의 순으로 증가한다[28]. 금속-산소간의 결합력은 그 결합거리에 반비례하므로 금속원자에 가장 강하게 구속되어 있는 산소는 O_{pl}이 될 것이다. 실제로, 질소분위기에서 열처리한 Bi계화합물과 산소분위기에서 열처리한 Bi계화합물의 EXAFS 결과로부터 O_{ap}가 O_{pl}보다 해리되기 쉽다는 사실이 보고되었다[20-23]. 아울러 O_{Bi}가 Bi계화합물중의 세 개의 산소site 중에서 가장 해리되기 쉽다는 사실이 EXAFS에 의해 밝혀졌다[20-21]. 해리되기 쉬운 site에 있는 산소원자가 동위체산소원자에 의해 치환되기 쉽다는 사실은 자명하다. 따라서 저파수 쪽으로의 이동이 가장 늦는 623cm^{-1} 라만밴드를 O_{pl}의 in phase out of plane 진동에 귀속한다.

다른 두 라만밴드는 O_{Bi}나 O_{ap}에 귀속되어야 한다. 동위체치환에 의해 라만밴드는 464cm^{-1}→441cm^{-1}, 297cm^{-1}→282cm^{-1}와 같이 이동하므로 이 두 라만밴드는 모두 순수한 산소원자의 진동에 의한 것임을 알 수 있다.(441/464≈282/297≈0.95) 따라서 이들 진동의 라만시프트는 금속-산소원자간의 힘의 상수에, 더 나아가 원자간거리에 일차적으로 의존한다. 그러므로 464cm^{-1} 라만밴드를 원자간 거리 2.2Å 인 O_{ap}의 z축방향 진동에, 또 297cm^{-1} 라만밴드를 원자간거리 2.9Å인 O_{Bi}의 z축방향 진동에 귀속한다.

5. 요약 및 결론

^{16}O이 부분적으로 ^{18}O에 의해 치환된 $Bi_2Sr_2Ca_{0.8}Y_{0.2}Cu_2O_{8+\delta}$을 제조하여 라만스펙트럼을 측정하였다. 297, 464, 623cm^{-1}에서 라만밴드가 관측되었으며 이들은 모두 ^{18}O의 치환에 의해 저파수 쪽으로 이동하였지만 297 및 464cm^{-1} 라만밴드가 623cm^{-1} 라만밴드보다 빠른 속도로 저파수측으로 이동하였다. 이로부터 관측된 세 개의 라만밴드는 모두 산소원자가 관여된 진동에 의한 모드이며 297 및 464 cm^{-1} 라만밴드에 해당하는 산소원자가 623cm^{-1} 라만밴드에 해당하는 산소원자보다 우선적으로 치환됨을 알 수 있었다. 이러한 결과와 EXAFS 결과 및 산소-원자간거리 등을 종합적으로 고려하여 관측된 라만밴드의 모드를 다음과 같이 귀속하였다.

297cm^{-1}→O_{Bi}, 464cm^{-1}→O_{ap}, 623cm^{-1}→O_{pl}(A_g)

참 고 문 헌

1. M. Nagoshi, T. Suzuki, Y. Fukuda, K. Teradhima, Y. Nakanishi, M. Ogita, A. Tokiwa, Y. Syono, and M. Tachiki, Phys. Rev. B, 43 [13], 10445 (1991)
2. H.-C.I. Kao, W.L. Chen, T.P.Wei, J.C. Lin, and C.M. Wang, Physica C, 177 [4-6], 367 (1991)
3. S. Kobayashi and N. Suzuki, Physica C, 185-189 [Pt. 2], 869 (1991)
4. H.J. Bornemann, D.E. Morris, H.B. Liu, and P.K. Narwankar, Physica C, 191 [1-2], 211 (1992)
5. T. Tamegai, K. Koga, K. Suzuki, M. Ichihara, F. Sakai, and Y. Iye, Jpn. J. Appl. Phys., 28 [1], L112 (1989)
6. N. Fukushima, H. Niu, and K. Ando, Jpn. J. Appl. Phys., 27 [8], L1432 (1988)
7. Y.H. Shi, M.J.G. Lee, M. Moskovits, R. Carpick, A. Hsu, B.W. Statt, and Z. Wang, Phys. Rev. B, 45 [1], 370 (1992)
8. S. Sugai and M. Sato, Jpn. J. Appl. Phys., 28 [8], L1361 (1989)
9. M. Boekholt, G. G therodt, and V.V. Moshchalkov, Physica C, 192 [1-2], 191 (1992)
10. R.M. Macfarlane, H.J. Rosen, and H. Seki, Solid State Commun., 63 [9], 831 (1987)
11. T. Ruf, C. Thomsen, R. Liu, and M. Cardona, Phys. Rev. B, 38 [16], 11985 (1988)
12. H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, and T. Asano, Jpn. J. Appl. Phys., 27 [2], L209 (1988)
13. M. Stavola, D.M. Krol, L.F. Schneemeyer, S.A. Sunshine, R.M. Fleming, J.V. Waszczak, and S.G. Kosinski, Phys. Rev. B, 38 [7], 5110 (1988)
14. G. Burns, P. Strobel, G.V. Chandrashekhar, F.H. Dacol, F. Holtzberg, and M.W. Shafer, Phys. Rev. B, 39 [4], 2245 (1989)
15. M. Boekholt, A. Erle, P.C. Splittgerber-H nekes, and G. G therodt, Solid State Commun., 74 [10], 1107 (1990)
16. M. Boekholt, D. G z, H. Idink, M. Fleuster, T. Hahn, E. Woermann, and G. G therodt, Physica C, 176 [4-6], 420 (1991)
17. R. Liu, M.V. Klein, P.D. Han and D.A. Payne, Phys. Rev. B, 45 [13], 7392 (1992)
18. R. Nishitani, N. Yoshida, Y. Sasaki, Y. Nishina, H. Yoshida-Katayama, Y. Okabe, and T. Takahashi, Jpn. J. Appl. Phys., 29 [1], L50 (1990)
19. J.H. Nickel, D.E. Morris, and J.W. Ager, III, Phys. Rev. Lett., 70 [1], 81 (1993)

20. N. Kuriyama, H. Nasu, and K. Kamiya, Jpn. J. Appl. Phys., 30 [8B], L1462 (1991)
21. Y. Uehara, N. Kamijo, H. Kageyama, and M. Wakata, Jpn. J. Appl. Phys., 29 [8], L1419 (1990)
22. K. Imai, I. Nakai, T. Kawashima, S. Sueno, and A. Ono, Jpn. J. Appl. Phys., 27 [9], L1661(1988)
23. M. Kakihana, private communication.
24. H. Mazaki, M. Kakihana, and H. Yasuoka, Jpn. J. Appl. Phys., 30 [1], 38 (1991)
25. H. Mazaki, M. Kakihana, and H. Yasuoka, J. Jpn. Soc. Powder and Powder Metallurgy, 38 [2], 229 (1991)
26. W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, and W. T. Vetterling, Numerical Recipes in C pp. 517-565. Cambridge University Press, Cambridge (1988)
27. J. Prade, A.D. Kulkarni, F.W. de Wette, U. Scr er, and W. Kress, Phys. Rev. B, 39 [4], 2771 (1989)
28. J.M. Tarascon, Y. Le Page, P. Barboux, B.G. Bagley, L.H. Greene, W.R. McKinnon, G.W. Hull, M. Giroud, and D.M. Hwang, Phys. Rev. B, 37 [16], 9382 (1988)