

The study of the BiO_6 octahedra structure in superconducting $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$ single crystal by extended x-ray absorption spectroscopy

B. J. Kim^a, Y. C. Kim^{*a}, Hyun-Tak Kim^b, Kwang-Yong Kang^b, J. M. Lee^c

^a Department of Physics, Pusan National University, Pusan 609-735

^b Telecommunication Basic Laboratory, ETRI, Taejon 305-350, Korea

^c Pohang Accelerator Laboratory, Pohang 790-784, Korea

EXAFS에 의한 $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$ 단결정의 초전도 상태에서 BiO_6 octahedra 구조의 연구

김봉준^a, 김영철^{*a}, 김현탁^b, 강광용^b, 이재민^c

Abstract

We have observed the temperature dependences of Bi L_{III} edge spectra by extended X-ray absorption spectroscopy for a high quality single crystal and a powder of the $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$ superconductor. $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$ has the cubic structure and metallic states. The deformation of the BiO_6 octahedra, which is due to the anomalies of the Bi-O and Bi-Ba bond length, was showed by the double-shell fit. It was clearly found that these anomalies are owing to the difference in the strength of Bi-O bonds. The temperature dependences of both bond lengths and the Debye-Waller factor σ^2 of the Bi-O and Bi-(Ba,K) bond are discussed to illustrate local structural features of the $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$

Keywords : BKBO, EXAFS, Bi-O

I. 서론

고온초전도체 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ 의 초전도성은 $x > 0.35$ 에서 나타나며, 이 영역에서 cubic구조이고 금속성질을 가지는 것으로 밝혀졌다 [1]. x 의 범위가 $0.1 < x < 3.5$ 일 때는 orthorhombic구조이며 Bi^{3+} 와 Bi^{5+} 가 규칙적으로 배열을 하고 있고 반도체 특성을 가진다. $x < 0.1$ 에서는

monoclinic구조이며 Bi^{3+} 와 Bi^{5+} 가 불규칙적으로 배열을 하고 있다. $x < 0.35$ 에서는 초전도성을 보이지 않고 반도체 성질을 나타내는 것은 breathing mode가 깨어지기 때문이며, 이것은 전하밀도파(CDW)와 관계가 있는 것으로 보고되었다 [2]. 즉 BiO_6 octahedra구조에서 Bi-O간의 거리가 두 개로 분리됨으로써 cubic구조가 아닌 구조로 바뀌면서 전자의 상태가 달라지고 결과적으로 초전도성도 보이지 않게 되는 것이다. 그러나 최근의 실험결과에서는 초전도성을 띠는 영역인 $x > 0.35$ 에서도 breathing mode가 깨

*Corresponding author. Fax : +82 51 513 7664

e-mail : yckim@pusan.ac.kr

어진다는 것이 보고되었다 [1]. 즉 중성자회절 실험에서 BiO₆ octahedra의 구조가 회전하여 임계온도 이하에서 Bi-O의 peak가 두 부분으로 갈라짐으로써 cubic구조가 아닌 tetragonal 구조를 가진다는 것이 밝혀졌다 [3]. EXAFS 실험에서도 Ba_{0.6}K_{0.4}BiO₃의 BiO₆ octahedra가 T≤220K에서 국부적으로 약 4.5°정도 회전하였다는 것을 밝혔다 [3,4]. 그러나 모든 온도에서 평균적으로 cubic구조를 띠며 국부적인 회전이 초전도에 어떠한 영향을 줄지는 알 수가 없다. Menushenkov 등[4]은 double potential로 Ba_{1-x}K_xBiO₃의 EXAFS 실험결과를 분석하여 x=0.4일 때 Bi⁺³-O bond와 Bi⁺⁵-O bond사이의 Bi-O 거리인 r₁, r₂가 모든 온도에서 온도와 무관한 서로 다른 값을 가지며 BiO₆ octahedra의 공간적인 겹침 때문에 cubic구조가 된다고 제시하였다.

본 논문에서는 Bi-O의 거리를 double-shell로 맞추는 후 온도에 대해 r, σ², N을 구하여 BiO₆ octahedra의 온도에 따른 구조적 변화를 살펴본다.

II. 실험방법

Ba_{0.6}K_{0.4}BiO₃ 단결정은 Norton에 의해 전기화학법으로 처음 만들어졌으며, 본 실험에 사용된 단결정도 같은 방법으로 제조되었다. KOH, Ba(OH)₂·8H₂O, Bi₂O₃를 각각 125g, 9.36g, 8.33g을 사용하였다. 먼저 KOH를 테프론 용기안에 넣어서 230°C에서 24시간 지난후 Ba(OH)₂·8H₂O를 넣고 다시 3~4시간 지난다. 그런 후 Bi₂O₃를 넣어준다. KOH flux의 산화를 막기위해서 모든 과정은 N₂분위기에서 행해지며 용액을 지속적으로 섞어주었다. +전극으로 사용된 Pt에는 끝부분에 seed로 사용된 BaBiO₃단결정을 부착하였다. -전극과 reference 전극은 Bi금속을 사용하였다. 가해진 전압은 0.7~0.9V로 일정하게 유지하였다. 만들어진 단결정은 짙은 푸른색을 띠었고, 크기는 0.3×0.3×0.1mm³이었다. SQUID로 측정된 임계온도는 31K였으며 ΔT_c ≈ 0.2K의 작은 전이폭을 가졌다. 성분분석은 EDX로 하였으며, K의 농도는 0.4이었다.

분말시료의 제조는 KO₂, BaO, Bi₂O₃를 물비로

측량한 후 섞은 다음 N₂분위기로 720°C에서 2시간 열처리 하였으며, O₂분위기로 320°C에서 2시간 열처리 하였다. SQUID로 측정된 임계온도는 거의 30K였으며, EDX로 K의 성분분석을 한 결과 0.4이었다.

EXAFS 실험은 Bi L_{III}-edge 에너지 (13419 eV)를 이용하여 Bi와 근접 원자간의 상호작용에서 나오는 산란광을 측정하였다. 저장링에서의 빔 에너지는 2.5 GeV였고, 최대전류는 250 mA였다. 슬릿의 폭과 높이는 각각 2mm와 1mm이었다. 분말시료는 kepton tape에 얇게 바른 후 투과에너지(IT)를 측정하였고, 단결정은 sample holder에 부착한 후 c축에 대해 입사광이 45°가 되게 하여 형광에너지(IF)를 측정하였다. 저온장치를 이용하여 온도범위는 15K~300K까지 하였으며, r, σ², N은 atoms, feff601, feffit 등 Washington 가속기 그룹에서 제공하는 분석프로그램을 이용하였다.

III. 결과 및 논의

Ba_{0.6}K_{0.4}BiO₃의 구조는 x-ray와 중성자 회절 실험에 의해서 잘 알려져 있다. 구조는 cubic구조를 가지며 격자상수는 a=4.288 Å이며 실온에서 Bi-O간의 거리는 2.14 Å이다. 또한 Bi주위에 O는 6개가 있어 octahedra구조를 이룬다 [5]. 먼저 단결정에 대한 결과부터 논의하겠다.

단결정

Fig. 1은 각 온도에서 Fourier 변환에 의해서 얻어진 EXAFS 결과이며, k의 범위는 3.2~14 Å⁻¹이었다. 각 온도에서 첫번째 peak는 Bi-O거리, 두 번째는 Bi-Ba거리, 세 번째는 Bi-Bi간의 거리를 나타낸다. 다른 peak보다 Bi-O peak의 폭이 넓게 나타나는데 그것은 가벼운 원자인 산소의 강한 진동 때문이며, 온도가 높아지면 peak의 크기가 작아진다.

Fig. 2와 Fig. 3은 Bi-O shell에 대한 fitting결과를 보여준다. 많은 연구자들에 의해서 Bi-O shell은 double-shell로 fitting했을 때 잘 일치한다는 것이 논의되었고, 본 논문에서도 double-shell로 분석하였다[3,4].

입사광이 단결정의 c축과 45°를 이루도록 했

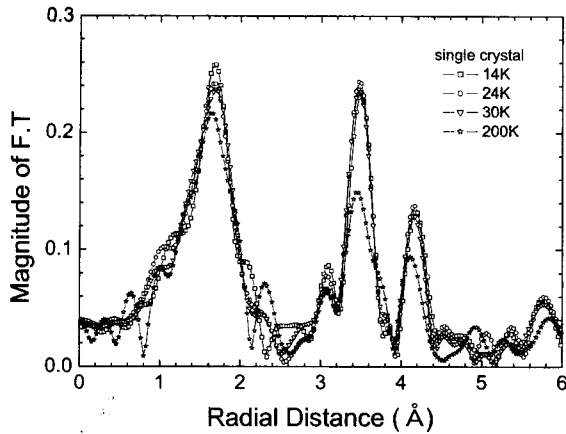


Fig. 1. Fourier transform magnitude of the EXAFS of $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$ single crystal at several temperatures

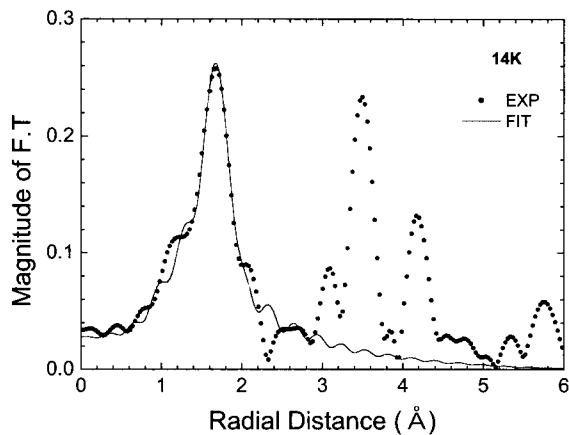


Fig. 2. EXAFS fits of $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$ single crystal using the double-shell at $T=14\text{K}$. Solid dot represents experimental data and solid line represents theoretical fits.

으며 Bi-O shell을 fitting할 때 이것을 고려하였다. r 의 범위는 $1.1\sim 2.1\text{Å}$ 를 택하였으며 fitting에서 χ^2 의 error범위를 가장 작게 하였다. Fig. 2에서 Bi-O shell에 대한 r 공간에서 fitting 결과를 보였다.

Fig. 3의 inverse Fourier 변환을 보여주는 $\chi(k)*k^3$ 에서도 double-shell fitting 결과가 실험값과 거의 일치하고 있다. 보편적으로 fitting 모델이 적절하지 않을 경우에 $\chi(k)*k^3$ 에서 실험값과 이론 값이 k 가 큰 부분에서 일치하지 않는 것을 볼 수가 있다. Table 1은 모든 온도에 대해서 fitting에서 얻은 r 과 σ^2 의 값들을 보여 주고

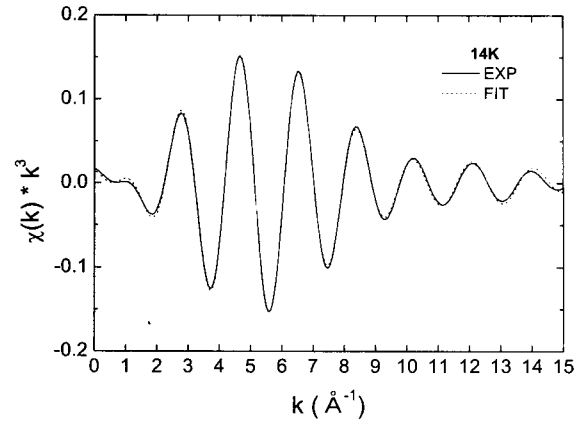


Fig. 3. EXAFS fits of $\chi(k)*k^3$ of $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$ single crystal at $T=14\text{K}$. Solid line represents experimental data and dot line represents theoretical fits.

Table 1. Fitting parameters of $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$ single crystal

온도(K)	R_1 (Å)	R_2 (Å)	σ_1^2	σ_2^2
14	2.092	2.210	0.0049	0.0049
16	2.093	2.191	0.0019	0.0021
18	2.076	2.192	0.0030	0.0039
20	2.088	2.204	0.0040	0.0045
22	2.087	2.202	0.0036	0.0041
24	2.079	2.195	0.0036	0.0043
26	2.082	2.181	0.0010	0.0023
28	2.079	2.204	0.0038	0.0047
30	2.079	2.193	0.0034	0.0046
32	2.111	2.213	0.0018	0.0012
40	2.079	2.204	0.0038	0.0047
50	2.080	2.196	0.0031	0.0034
100	1.999	2.184	0.0038	0.0042
200	2.079	2.200	0.0044	0.0056
300	2.063	2.199	0.0022	0.0049

있다. Table 1과 Fig. 4에 double-shell fitting으로 구한 Bi-O간의 거리를 온도에 따라 나타냈다. 다른 연구자들에 의해서 발표된 값과 비슷한 크기이며 r_1, r_2 가 임계온도 근처에서 변화가 보이지 않는다. Yacoby 등[2]의 결과에서는 r_1, r_2 가 모든 온도에서 대략 $2.07\text{Å}, 2.24\text{Å}$ 였다. Table 1과 Fig. 4에서 모든 온도에서 r_1 과 r_2 의 값이

크게 다르지 않은 것을 알 수가 있는데 이것은 BiO₆ octahedra 구조가 cubic일 때와는 달리 Bi-O 거리에 2개의 다른 값이 존재한다는 것을 뜻하며 BiO₆ 구조에 변형이 있다고 볼 수 있다. 그러나 BiO₆ 구조를 포함하고 있는 Ba_{0.6}K_{0.4}BiO₃의 전체 구조는 cubic을 가질 것이며, 단지 국부적인 BiO₆의 구조가 변형되어 나타난다고 볼 수 있다. 그러나 Fig. 4에서 임계온도 근처에서 특이할만한 구조적인 변이가 없는 것은 초전도성과 구조적 변이와의 관계를 연결 지을 수 있는 근거가 다소 희박해지는 것을 뜻한다. 아마도 초전도성은 BiO₆의 국부적인 구조 변이와 관계가 있는 것으로 생각되어진다.

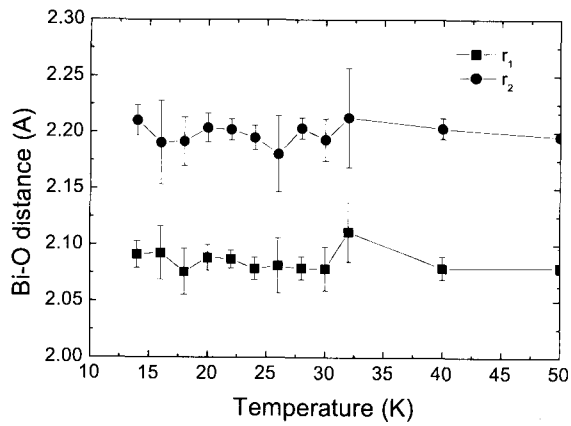


Fig. 4. Two different Bi-O distance of Ba_{0.6}K_{0.4}BiO₃ single crystal by double-shell fitting

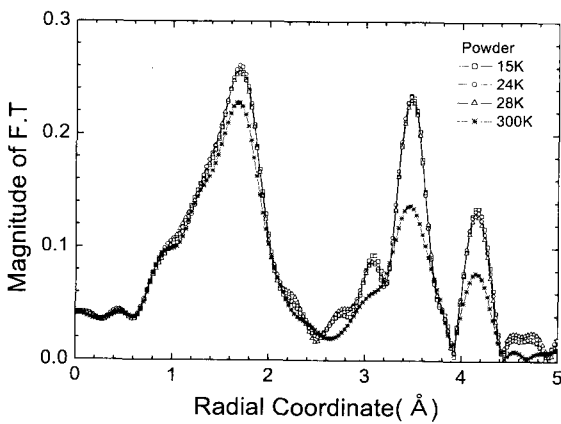


Fig. 5. Fourier transform magnitude of the EXAFS of Ba_{0.6}K_{0.4}BiO₃ powder sample at several temperatures.

분말시료

단결정은 만들기가 아주 어렵기 때문에 현재 까지 모든 연구자들은 거의 분말시료를 사용하여 실험을 하였다. 앞에서 살펴본 단결정에 비해 분말시료는 특성이 약간 떨어지지만 거의 비슷한 경향을 보이고 있는 것을 Fig. 5~7에서 알 수 있다. Fitting 범위와 조건은 단결정일 때와 같으며 입사광이 c축과 무관하게 입사되는 조건만 다르다.

Fig. 6에서 k의 모든 구간에서 정확하게 실험 값과 일치하고 있으며, Fig. 7에서 Bi-O거리도

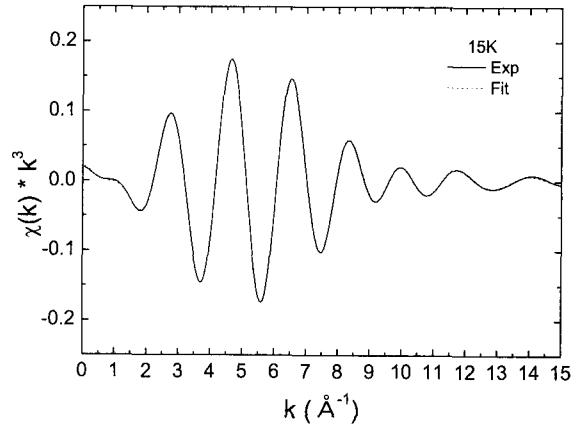


Fig. 6. EXAFS fits of $\chi(k) \cdot k^3$ of Ba_{0.6}K_{0.4}BiO₃ powder sample at T=14K. Solid line represents experimental data and dot line represents theoretical fits.

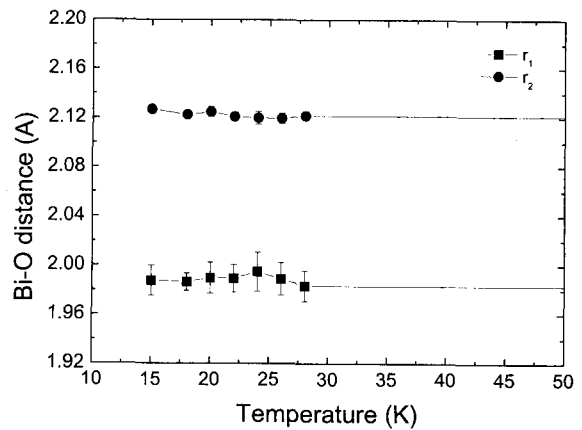


Fig. 7. Two different Bi-O distance of Ba_{0.6}K_{0.4}BiO₃ powder sample by double-shell fitting.

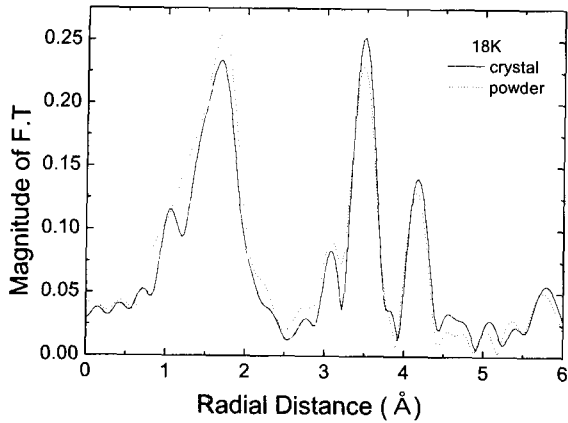


Fig. 8. Comparison of magnitude of Fourier transform at T=18K.

error의 범위가 크게 줄어든 것을 알 수 있다. 그러나 r_1, r_2 값이 단결정일 때 보다 작다.

Fig. 8은 단결정과 분말시료의 Fourier 변환의 크기를 T=18K에서 비교한 것이다. 분말시료의 폭이 Bi-O peak에서 더 넓고 단결정에서 나타나는 분리된 작은 peak가 나타나지 않고 있다. Bi-Ba, Bi-Bi peak은 거의 일치한다. 결과적으로 Bi-O의 특성을 분석하는 데는 단결정이 더 정확한 정보를 준다고 볼 수 있다.

IV. 결론

고온 초전도체 $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$ 단결정과 분말시료에 대하여 Bi L_{III}-edge 에너지에서 EXAFS 실험을 하였다. 이론적인 계산은 double-shell fitting으로 하였으며 이 결과로부터 r과 σ^2 을 구하였다. Bi-O거리는 모든 온도 구간에서 거의 변화가 없었으며, r_1, r_2 의 다른 값을 가졌다. 이것으로부터 임계온도 근처에서 구조적인 변이

는 없다는 것을 알 수 있다. 즉 초전도성이 전체적인 cubic구조의 변이보다는 국부적인 BiO_6 octahedra의 구조적 변형과 더 관계가 많을 것이라는 것을 알 수 있다.

감사의 글

이 실험은 포항방사광가속기연구소에서 공개과제로 채택되어 행해졌다.

참고논문

- [1] A P Menushenkov and K V Klementev, "Extended x-ray absorption fine-structure indication of a double-well potential for oxygen vibration in $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ ", J. Phys. Condens. Matter **12**, 3767 (2000).
- [2] Y. Yacoby, S.M. Heald, and E.A. Stern, "Local oxygen octahedral rotations in $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ and $BaBiO_3$ ", Solid State Commun. **101**, 801 (1997).
- [3] M. Braden, W. Reichardt, E. Elkaim, J. P. Lauriat, S. Shiryayev, S. N. Barilo, "Structural distortion in superconducting $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ ", Phys. Rev. B **62**, 6708 (2000).
- [4] S. Salem-Sugui, Jr., E. E. Alp, S. M. Mini, M. Ramanathan, J. C. Campuzano, G. Jennigs, M. Faiz, S. Pei, B. Dabrowski, Y. Zheng, D. R. Richards, D. G. Hinks, "Determination of the local structure in $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ by x-ray absorption spectroscopy", Phys. Rev. B **43**, 551, (1991).
- [5] Pei, S., Jorgensen, J.D., Dabrowski, B., Hinks, D.G., Richards, D.R., Mitchell, A.W., Newsam, J.M., Sinha, S.K., Vaknin, D. and Jacobson, A.J., "Structural phase diagram of the $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ systems", Phys. Rev. B **41** 4126 (1990).