

방사광을 이용한 FeV_2O_4 스피넬 산화물의 덩치상태와 분말상태의 전자구조 차이 연구

황지훈 · 김대현 · 이은숙 · 강정수*

가톨릭대학교 물리학과, 경기 부천시 원미구 지봉로 43, 420-743

김우철 · 김철성

국민대학교 물리학과, 서울시 성북구 정릉동 861-1 번지, 136-702

한상욱 · 홍순철

울산대학교 물리학과, 울산시 남구 대학로 93번지, 680-749

박병규 · 김재영

포항공속기연구소, 경북 포항시 남구 효자동 산 31번지, 790-784

(2011년 10월 9일 받음, 2011년 11월 26일 수정본 받음, 2011년 11월 29일 게재확정)

연 x선 광흡수 분광법(soft x-ray absorption spectroscopy: XAS)과 연 x선 자기 원편광 이색성(soft x-ray magnetic circular dichroism: XMCD)을 이용하여 스피넬 준강자성 산화물인 FeV_2O_4 의 전자 구조를 연구하였다. Fe 2p XAS와 V 2p XAS 측정으로 부터 FeV_2O_4 에서 Fe 이온과 V 이온의 고유한 원자가는 각각 약 $\text{Fe}^{2.3+}$ 의 혼합원자가 상태와 약 V^{3+} 의 상태임을 알 수 있었다. 실험적으로 측정된 Fe 2p XMCD의 신호는 거의 Fe^{2+} 상태에서 기인하였으며, Fe^{3+} 상태는 Fe 2p XMCD의 신호에 거의 기여하지 않는다는 사실이 발견되었다. 그러므로 FeV_2O_4 의 자성 특성을 결정함에 있어서 자기적으로 정렬된 Fe^{2+} 상태 이온들이 중요한 역할을 한다고 생각된다.

주제어 : FeV_2O_4 , 연 x선 광흡수 분광, 자기 원편광 이색성, 전자구조, 준강자성, 스피넬

I. 서 론

AB_2O_4 형의 스피넬(spinel)은 가장 많이 존재하는 산화물 구조에 속하는데, 특히 A 이온이나 B 이온들이 자성 원소로 이루어진 자성 스피넬 화합물들은 산업적 응용 가능성을 가지고 있을 뿐 아니라 다양한 물리적 특성을 나타내므로 자성 스피넬 화합물들에 대한 물성 연구가 활발하다. AB_2O_4 정상(normal) 스피넬 구조에서 A 양이온은 정사면체(tetrahedron: Td) 구조의 대칭성을 가진 A 사이트(site)의 중심에 있고 B 양이온은 정팔면체(octahedron: Oh) 대칭성을 가진 B 사이트의 중심에 위치하며, O 원자는 A와 B 사이트의 모서리에 위치한다(Fig. 1 참조). 일반적으로 A 이온은 +2가, B 이온은 +3가의 원자가를 가진다고 알려져 있다. 최근 약 20년간 페로브스카이트 구조의 자성 산화물들에 대한 연구가 많이 보고되었는데 여기서는 안-텔러(Jahn-Teller: JT) 변형이 금속-절연체 상전이, 초거대 자기저항 등의 현상 등을 동반하며, 전하 정렬과 오비탈 정렬을 야기시키는데 중요한 역할을 한다

고 알려져 있다. 반면 스피넬 자성 산화물에서의 안-텔러(Jahn-Teller: JT) 변형이나 오비탈 정렬 등의 효과에 관한 연구는 많이 보고되지 않았다.

만약 FeV_2O_4 가 $(\text{Fe})_A[\text{V}_2]_B\text{O}_4$ 형의 정상 스피넬 구조를 가지고 Fe 이온과 V 이온의 원자가가 각각 $\text{Fe}^{2+}(3d^6)$ 와 $\text{V}^{3+}(3d^2)$ 상태라면, Fig. 1과 같이 Fe 이온은 A 사이트에 위치해 있고 V 이온은 B 사이트의 중심에 위치해 있을 것이다. 이 때 두 이온 모두 각각의 오비탈 자유도를 가지고 있는 안-텔러 이온에 속하게 되므로, $(\text{Fe})_A[\text{V}_2]_B\text{O}_4$ 에서 다양한 구조적 상전이와 함께 이에 따른 물리적 특성의 변화가 예상된다. 실제 FeV_2O_4 스피넬 산화물에서 온도가 변함에 따라 여러 단계의 구조적 상전이가 일어나는 현상이 관찰된 바 있는데 [1, 2], 이 논문의 저자들은 이러한 여러 개의 상전이의 원인이 Fe^{2+} 오비탈과 V^{3+} 오비탈과 사이의 경쟁 때문이라고 설명하였다[1]. FeV_2O_4 는 저온에서 준강자성 물질이며, Curie 온도는 127 K로 알려져 있다[3]. 최근 약 86 K 근처에서 스핀-유리 현상과 유사한(spín-glass-like) 전이가 관찰되었고 90 K 이하에서 자화 뚝(magnetization jump) 현상이 관찰되었는데[3], 자화 뚝 현상이 나선형 장거리 질서에 의한 것이

*Tel: (02) 2164-4382, E-mail: kangjs@catholic.ac.kr

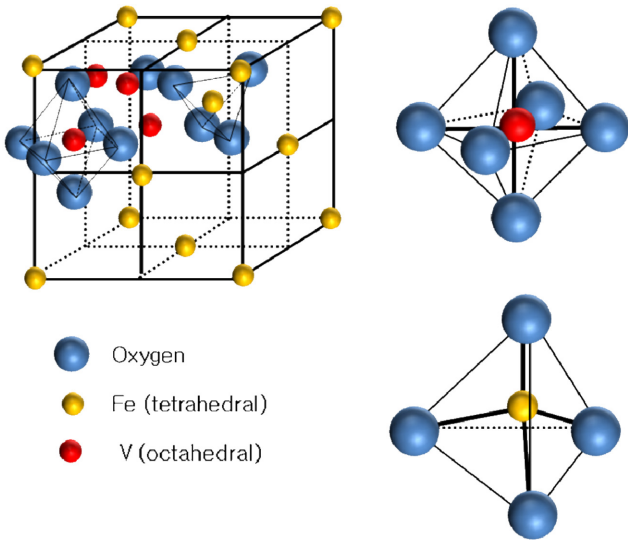


Fig. 1. (Color online) Crystal structure of FeV_2O_4 (spinel structure). In a normal spinel structure, Fe ions are located in the tetrahedral sites and V ions are located in the octahedral sites.

라고 설명되었다. 그러나 이러한 설명들에 대한 실험적 검증이 부족한 실정이다. 아울러 지금까지 보고된 FeV_2O_4 에 관한 대부분의 선행 연구에서 FeV_2O_4 의 물성 결과를 해석할 때 FeV_2O_4 가 $(\text{Fe})_A[\text{V}_2]_B\text{O}_4$ 의 정상스피넬 구조를 가진다고 가정하였으나, 아직까지 FeV_2O_4 가 정상스피넬 구조를 가지는지 역스피넬(inverse spinel) 구조를 가지는지 여부에 관한 직접적인 실험 연구가 보고된 바가 없다. 그러므로 FeV_2O_4 의 물성의 원인을 이해하려면 이 물질의 미시적 전자구조와 스핀 구조를 이해하는 것이 필수적이라 하겠다. 연 x선 광흡수 분광법(soft x-ray absorption spectroscopy: XAS)과[5, 6] 연 x선 자기 원편광 이색성(soft x-ray magnetic circular dichroism: XMCD)은[7] 자성 산화물을 구성하고 있는 전이금속 원소들의 원자기와 각 원소 고유의 자기모멘트를 결정할 수 있는 매우 유용한 실험 방법이다. 이 연구에서는 FeV_2O_4 에 대하여 Fe 2p와 V 2p 흡수 영역 근처에서 XAS와 XMCD 실험을 수행함으로써 FeV_2O_4 의 전자구조를 연구하였다.

II. 실험방법

이 연구에 사용된 시료들은 FeV_2O_4 다결정(polycrystalline) 시료들로 고체상태 반응법(solid-state reaction method)을 사용하여 제조하였다. 순도 99.999%의 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 와 99.99%의 V_2O_3 분말을 적정 당량비로 섞고 마노에서 충분히 곱게 간 후 pellet으로 만들어 $\text{Ar} + \text{H}_2(5\%)$ 의 가스분위기 하에서, 1000°C 에서 열처리 하여 순수한 단일상을 제조하였으며, 덩치(bulk) 형태와 분말(powder) 형태의 두 종류의 시료들로 준

비하였다. 연 x선 광전자 흡수 분광(XAS) 실험과 자기 원편광 이색성(XMCD) 실험은 포항 가속기 연구소(PLS)의 2A 언드레이터 빔라인에서 이루어 졌다. 측정 시 분석 챔버의 진공은 약 1×10^{-10} Torr의 초고진공 상태였으며, 시료들의 온도는 약 80 K를 유지하였다. XAS/XMCD 측정에는 원형편광된 빛을 사용하였으며, 실험 데이터는 총 전자 산출법(total electron yield: TEY) 의하여 저장되었다. 이 논문에 사용한 XAS 및 XMCD 스펙트럼들의 에너지 분해능은 $h\nu \sim 600$ eV에서 약 100 meV이다. 이 논문에 사용한 모든 데이터들은 입사 빛의 세기(flux)에 대하여 규격화된 데이터들이다. 덩치 시료들은 초고진공 분석 챔버 속에서 시료들의 표면을 긁어서(scraping) 측정 표면을 준비하였으며, 분말형태의 시료들은 진공 챔버에 넣은 후 있는 그대로(As-is) XAS 및 XMCD 측정을 수행하였다.

III. 실험 결과 및 토의

Fig. 2(a)는 FeV_2O_4 시료들의 Fe 2p \rightarrow 3d 전이에 의한 Fe 2p XAS 스펙트럼을 보여 준다. FeV_2O_4 에서 Fe 이온들이 어떤 원자가 상태에 있는지 알기 위하여, 명목상의 원자가(nominal valence)가 각각 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 인 FeO와 Fe_2O_3 의 Fe 2p XAS 스펙트럼과 비교하였다[8]. 이 비교에 의하면 FeV_2O_4 powder 시료의 스펙트럼은 Fe^{3+} 의 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 와 매우 유사하며, FeV_2O_4 bulk 시료의 스펙트럼은 FeO와 유사하지만 동시에 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 특징도 다소 섞여 있음을 알 수 있다. 그러므로 FeV_2O_4 에서 Fe 이온들의 원자가가 powder 상태에

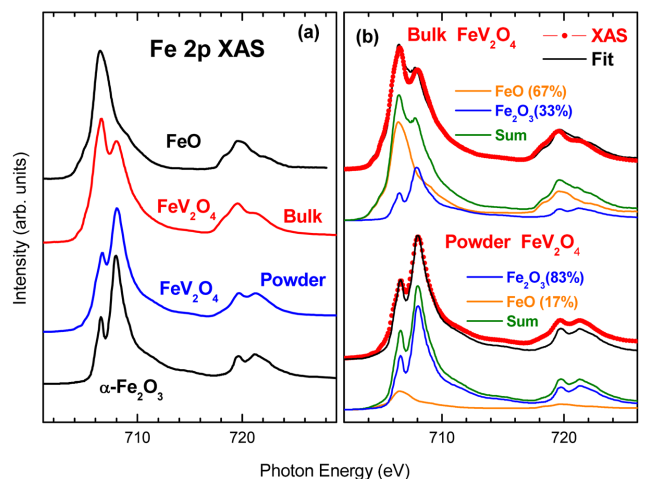


Fig. 2. (Color online) (a) Fe 2p XAS spectra of FeV_2O_4 for bulk (red curve) and powder (blue curve) samples, in comparison with the those of reference Fe oxides of divalent FeO (Top) and trivalent $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (bottom). (b) The curve-fitting results of the Fe 2p XAS spectra of bulk (Top) and powder samples (Bottom), respectively. See the text for the details.

서는 Fe³⁺ 상태에 매우 가깝지만, bulk 상태에서는 Fe²⁺ 상태에 가까운 Fe²⁺-Fe³⁺ 상의 혼합원자가 상태임을 알 수 있다. 이와 같이 bulk 상태와 powder 상태에서의 원자가가 다르게 관찰된 이유는 아마도 시료표면에서는 Fe²⁺ 이온이 Fe³⁺ 상태로 산화되어 있는데, bulk 시료는 표면을 긁어 내고 측정하였으므로 내부의 고유한 특징이 관찰되었으나, powder 시료들은 As-is 상태로 측정하였으므로 표면에 있는 Fe³⁺ 이온들이 남아 있었고 또한 분말 형태에서는 부피에 비하여 표면적이 넓으므로 표면에 있는 Fe 이온들의 특징이 주로 관찰되었기 때문으로 생각된다[9]. 그러므로 FeV₂O₄의 고유한 전자 구조를 결정하기 위해서는 Scraping하여 측정한 bulk 시료의 실험결과가 더 신빙성이 있다고 생각된다.

Fe 이온들의 원자기를 좀 더 정량적으로 결정하기 위하여 FeO와 α-Fe₂O₃의 XAS 스펙트럼들을 이용하여 FeV₂O₄의 XAS 스펙트럼을 fitting하였다. FeO와 α-Fe₂O₃의 스펙트럼들이 각각 Fe²⁺ 상태와 Fe³⁺ 상태를 대변한다고 가정하고, FeO와 α-Fe₂O₃의 가중(weighted sum)을 사용하여 bulk FeV₂O₄와 powder FeV₂O₄의 XAS 스펙트럼들을 각각 fitting하였으며, fitting 결과를 Fig. 2(b)에 보여 주었다. Fig. 2(b)의 위쪽 그림들은 bulk FeV₂O₄의 fitting 결과에 해당하며, Fig. 2(b)의 아래쪽 그림들은 powder FeV₂O₄의 fitting 결과에 해당한다. 각각의 그림에서 붉은 색 점들은 FeV₂O₄의 Fe 2p XAS 실험 데이터이며 실험데이터와 겹쳐 그린 검은색 실선은 fitting 결과이고, 아래쪽에 있는 3개의 그래프는 각 성분의 크기와 합을 나타낸다. Fig. 2(b)에서 Fe와 α-Fe₂O₃의 weighted sum이 FeV₂O₄의 Fe 2p XAS 스펙트럼과 대체로 잘 일치함을 알 수 있는데, 이러한 결과는 FeV₂O₄에서 Fe 이온들이 Fe²⁺(FeO)와 Fe³⁺(α-Fe₂O₃)가 공존하는 혼합원자가 상태에 있다는 사실을 나타내며, Fig. 2(a)에서 발견한 사실을 정량적으로 뒷받침한다. Fitting 결과로부터 결정된 FeO(Fe²⁺) 성분과 α-Fe₂O₃(Fe³⁺) 성분의 면적비는 bulk에서는 약 2/3 : 1/3이며 powder에서는 약 0.17 : 0.83으로, 대응되는 Fe 원자기는 각각 bulk에서는 약 +2.33, powder에서는 약 +2.83에 해당한다. 그러므로 XAS 측정에 의하면, bulk FeV₂O₄에서 Fe 이온의 고유한 원자기는 2+ 상태에 매우 가깝지만 3+ 상태가 약간 섞여 있는 약 Fe^{2.33+}의 혼합원자가 상태임을 알 수 있다.

Fig. 3에서는 FeV₂O₄의 V 2p → 3d 전이에 의한 V 2p XAS 스펙트럼을 보여 준다. FeV₂O₄에서 V 이온들이 어떤 원자가 상태에 있는지 알기 위하여, 명목상의 V 이온의 원자가가 3가 상태와 4가 상태에 해당하는 참고 물질로 V₂O₃(V³⁺)[10, 11]와 VO₂(V⁴⁺)[11]의 V 2p XAS spectrum 들을 비교하였다[8]. L₃와 L₂로 표시된 피크들은 스핀-궤도(SO) 분리에 의한 V 2p_{3/2} → 3d 전이와 V 2p_{1/2} → 3d 전이에 해당

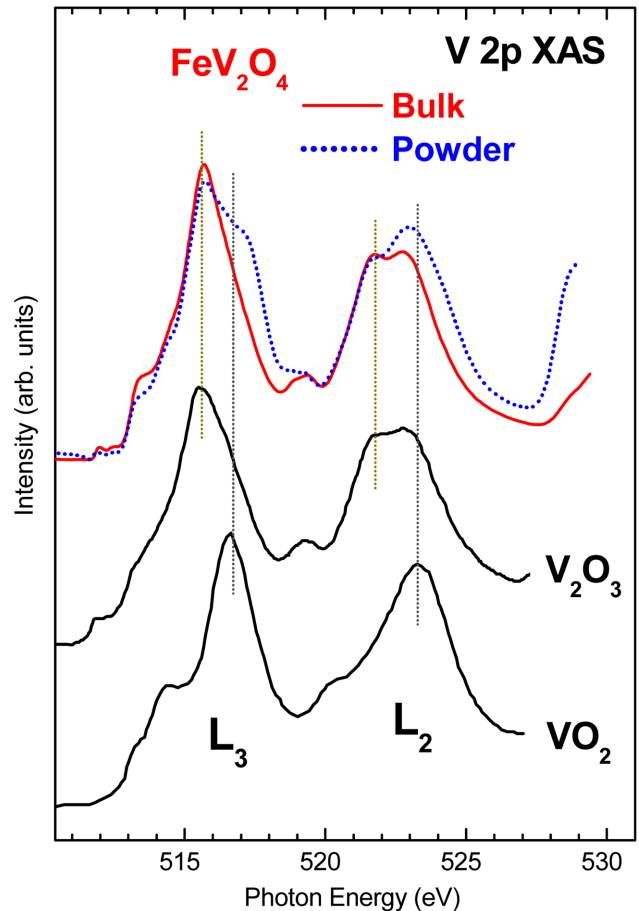


Fig. 3. (Color online) V 2p spectra of FeV₂O₄ for bulk (red solid lines) and powder (blue dotted lines), in comparison with those of reference V oxides of trivalent V₂O₃ and tetravalent VO₂.

하는 피크이다. FeV₂O₄의 스펙트럼의 세기가 약 530 eV 근처에서 다시 증가하는 이유는 V 2p 내각준위의 흡수 에너지와 O 1s 내각 준위의 흡수 에너지는 그 값이 유사하여, O 1s XAS 스펙트럼의 시작부분이 V 2p XAS 스펙트럼의 끝부분과 겹치기 때문이다. 여기서 한가지 주의할 점은 L₃와 L₂피크 사이의 간격은 스핀-궤도 간격 에너지(SO splitting)에 해당하는데, V 2p 내각 준위의 SO splitting은 약 7.8 eV로 Fe 2p 준위의 SO splitting(약 13.6 eV)에 비하여 상당히 작다는 점이다(Fig. 2 참조). 이러한 차이점으로 인하여 Fe 2p XAS에서는 L₃ 피크와 L₂ 피크가 잘 분리되어 Fe 2p XAS 스펙트럼을 분석하기가 쉬우나, V 2p XAS에서는 L₃ 피크와 L₂ 피크가 잘 분리되지 않고 약간 겹쳐 있으므로 V 2p XAS 스펙트럼의 분석이 복잡한 문제점이 있다.

Fig. 3의 V 2p XAS의 비교에 의하면 FeV₂O₄ bulk 시료의 스펙트럼은 V³⁺ 상태의 V₂O₃와 매우 유사하지만 V⁴⁺ 상태의 VO₂와는 다소 다르다. 한편 FeV₂O₄ powder 시료의 스펙트럼은 FeV₂O₄ bulk 시료의 스펙트럼과 대체로 유사하

지만 다소 다른 점이 관찰되었다. 즉 FeV_2O_4 powder의 V 2p XAS는 V_2O_3 와 대체로 유사하지만 높은 에너지 영역에 (약 517 eV와 약 523 eV 근처) 산등성이(shoulder) 모양의 추가 특징이 관찰되는데 이 shoulder의 위치가 $\text{VO}_2(\text{V}^{4+})$ 의 주 피크 위치와 상당히 유사하다. 비교를 돕기 위하여 FeV_2O_4 bulk 시료와 powder 시료의 스펙트럼들의 주 피크에 해당하는 에너지를 L_3 와 L_2 에 각각 2개의 안내선(guide lines)으로 표시하였다. FeV_2O_4 powder 시료에서 관찰된 shoulder가 V^{2+} 상태에서 기인할 가능성은 매우 희박한데, 그 이유는 전이금속(T) 산화물의 T 2p XAS 스펙트럼에서 전이 금속 이온의 원자가가 감소할수록 주 피크의 위치가 낮은 에너지 쪽으로 이동한다는 사실이 잘 알려져 있기 때문이다 [12]. 그러므로 FeV_2O_4 의 V 2p XAS 측정결과는 FeV_2O_4 의 bulk 시료에서는 V 이온들의 원자가가 V^{3+} 에 매우 가깝지만, powder 시료에서는 V^{3+} 와 V^{4+} 상태가 섞여 있음을 보여 준다.

FeV_2O_4 의 bulk 시료의 V 2p XAS에서 V 이온들의 원자가가 거의 V^{3+} 상태로 관찰되었는데, 이러한 발견은 Fe 2p XAS의 발견과(Fig. 2의 Fe 2p XAS 내용 참조) 상충되는 결과로 보인다. 왜냐하면 FeV_2O_4 의 Fe 이온이 $\text{Fe}^{2.33+}$ 의 혼합 원자가 상태라면 V 이온도 V^{2+} - V^{3+} 의 혼합 원자가 상태로 존재해야 할 것이기 때문이다. 특히 FeV_2O_4 의 Fe 이온의 원자가 상태가 bulk에서는 Fe^{2+} 에 가깝지만, powder에서는 거의 Fe^{3+} 상태이므로, V 이온의 원자가는 bulk에서는 V^{3+} 에 가깝더라도 powder에서는 $\text{V}^{2.5+}$ 정도로 V^{2+} 성분이 매우 크게 관측되어야 할 것으로 예상됨에도 불구하고, V 2p XAS 실험데이터에서는 오히려 V^{4+} 상태가 관찰되었기 때문이다. 이렇게 상충되는 것처럼 보이는 실험 결과가 나온 이유로 아마도 FeV_2O_4 powder 시료의 표면에서 V^{3+} 이온이 산화되어 V^{4+} 상태로 변하였기 때문으로 생각된다. 그러므로 FeV_2O_4 의 Fe 2p XAS에서와 유사하게 V 2p XAS의 결과도 scraping하여 측정된 bulk 시료의 데이터가 powder 시료의 데이터에 비하여 FeV_2O_4 의 고유한 전자 구조를 반영한다고 생각된다.

이렇게 해석하더라도 FeV_2O_4 bulk 시료의 Fe 이온의 고유한 원자가가 약 $\text{Fe}^{2.3+}$ 의 혼합원자가 상태였으므로(Fig. 2의 Fe 2p XAS 내용 참조), V의 고유한 원자기도 V^{2+} - V^{3+} 의 혼합 원자가 상태여야 할 것이다. 그럼에도 불구하고 FeV_2O_4 의 bulk 상태에서 V 이온들의 원자가가 거의 V^{3+} 상태로 관찰된 이유를 다음과 같이 이해하고자 한다. FeV_2O_4 에 약간의 V^{2+} 성분이 포함되어 있더라도 V 2p XAS 스펙트럼에서의 SO splitting가 작아서 L_3 피크와 L_2 피크가 명확하게 구별되지 않으므로 V 2p XAS 스펙트럼에서 잘 구별되지 않거나, 혹은 FeV_2O_4 시료에 약간의 O 과잉(excess)이 있어서 V 이

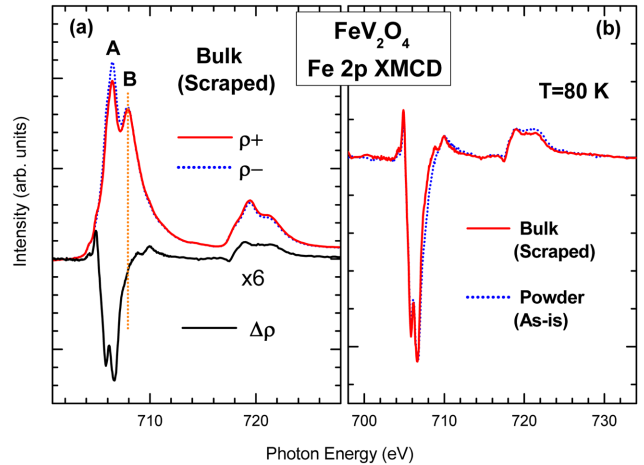


Fig. 4. (Color online) (a) Fe 2p XAS spectra of FeV_2O_4 for, obtained with the light of right circular polarization ($\rho+$, red solid lines) and of left circular polarization ($\rho-$, blue dotted lines), respectively, and the difference between them ($\Delta\rho$, black solid lines), corresponding to the Fe 2p XMCD spectrum (b) Comparison of the Fe 2p XMCD spectrum of a bulk sample (red solid lines) with that of a powder sample (blue dotted lines).

온은 거의 V^{3+} 상태로 존재할 가능성이 있겠다.

Fig. 4(a)는 FeV_2O_4 의 고유한 특성을 보여준다고 생각되는 Bulk FeV_2O_4 의 Fe 2p XMCD 스펙트럼을 보여 준다. 빨간 실선의 스펙트럼과 파란 점선의 스펙트럼은 각각 오른쪽 원편광에 의한 흡수스펙트럼과($\rho+$) 왼쪽 원편광에 의한 흡수스펙트럼($\rho-$) 나타내며, 검은 실선은($\Delta\rho$) $\rho+$ 와 $\rho-$ 의 차이를 나타내는데, 이는 XMCD 스펙트럼에 해당한다($\Delta\rho = \rho+ - \rho-$). 그리고 $\rho+$ 와 $\rho-$ 의 합은 자기장이 걸린 상태에서 측정된 XAS에 해당하는데, Fig. 2에서 보여준 일반적인 XAS(자기장 = 0에서 측정된 결과)와 거의 같다. 여기서 $\rho+$ (혹은 $\rho-$)의 피크 B의 아래쪽으로 그린 안내선(guide line, 붉은색 점선)을 보면, Fe 2p XAS의 피크 B 영역에서는 Fe 2p XMCD의 세기가 거의 없음을 알 수 있다. Fe 2p XMCD는 이중 피크 모양을 보이며, 그 에너지 위치는 XAS의 피크 A 영역에 해당하고 피크 B 영역에서는 세기가 거의 없는데, 이러한 발견으로부터 Fe 2p XMCD의 신호가 거의 Fe^{2+} 상태에서 생기고 Fe^{3+} 상태는 Fe 2p XMCD의 신호에 기여하지 않음을 알 수 있다. 이는 $\rho+$ 와 $\rho-$ 의 A 피크는 주로 Fe^{2+} 에 해당하며, B 피크는 Fe^{3+} 에 해당하는 피크이기 때문이다(Fig. 2의 설명 참조). 다시 말하면, FeV_2O_4 에서 Fe^{2+} 상태 이온들은 자기적으로 정렬되어 있으나 Fe^{3+} 이온들은 무질서한 상태 또는 반강자성 상태로 정렬되어 있다고 생각되는데, FeV_2O_4 가 저온에서 준강자성 상태임을 고려할 때, Fe^{3+} 이온들이 반강자성 상태로 정렬되어 있을 가능성은 별로 없어 보인다.

Fig. 4(b)에서는 Bulk FeV_2O_4 와 Powder FeV_2O_4 의 Fe 2p XMCD 스펙트럼을 비교하였는데, 두 스펙트럼의 선모양 (line shape)이 거의 동일함을 알 수 있다. 이러한 발견은 앞에서 발견한(Fig. 2 참조), FeV_2O_4 에서의 Fe 이온들의 원자가가 powder 상태에서는 Fe^{3+} 상태에 매우 가깝지만, bulk 상태에서는 Fe^{2+} 상태에 가깝다는 사실과 상충되는 것처럼 보인다. 이렇게 bulk 상태와 powder 상태에서의 원자가가 다름에도 불구하고, bulk 상태와 powder 상태의 Fe 2p XMCD 스펙트럼의 선모양이 거의 같은 이유는 Fig. 3(a)에서 발견한 바와 같이 FeV_2O_4 의 Fe 2p XMCD 신호는 Fe^{2+} 상태에서만 나오기 때문이다. 이러한 발견으로부터 상분리가 있는 다결정 자성시료들의 경우, 시료 속에 비자성 불순물 상이 (non-magnetic impurity phase) 섞여 있다더라도 XMCD 스펙트럼에는 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있다. 그러므로 약간의 비자성 불순물이 섞여 있다더라도 XMCD 데이터는 자성 물질의 고유한 특성을 반영한다고 볼 수 있겠다.

이 논문에서는 V 2p XMCD 측정 결과를 생략하였는데, 그 이유는 앞에서 설명한 바와 같이(Fig. 3의 설명 참조) V 2p 내각준위의 SO splitting가 작아서 V 2p XAS/XMCD 스펙트럼에서 L_3 피크와 L_2 피크가 명확하게 구별되지 않으므로 V 2p XMCD의 해석이 복잡하였기 때문이다. 또한 FeV_2O_4 에서 온도 변화에 따라 다양한 구조적, 자기적 상전이 가 관찰된 점을 고려하면 온도 변화에 따른 XAS/XMCD의 연구가 매우 중요할 것이다. 그러므로 V 2p XMCD 결과의 분석 및 온도 변화에 따른 XAS, XMCD의 연구는 향후 연구할 과제로 남아 있다.

IV. 결 론

이 연구에서는 XAS와 XMCD 분광법을 이용하여 FeV_2O_4 의 전자 구조를 연구하였다. 이 연구에 사용된 시료는 Bulk 형태와 분말 형태의 두 종류의 시료를 사용하였는데 다소 다른 실험결과를 얻었다. FeV_2O_4 의 Fe 2p XAS 측정에 의하면 Fe 이온의 원자가는 bulk에서는 약 $Fe^{2.3+}$ 이었으며, powder에서는 약 $Fe^{2.8+}$ 이었다. FeV_2O_4 의 V 2p XAS 측정에 의하면 V 이온의 원자가는 bulk에서는 거의 V^{3+} 이었으며, powder에서는 V^{3+} - V^{4+} 가 혼합원자가 상태였다. 두 종류의 로 다른 실험 결과 중 표면을 scraping하여 측정된 bulk 시료의 실험 결과가 분말 시료에 대한 실험 결과보다 물질 고유의 특징을 더 잘 나타낸다는 것을 발견하였다. 그러므로 FeV_2O_4 에서 Fe 이온의 고유한 원자가는 약 $Fe^{2.3+}$ 의 혼합원자가 상태이며, V 이온의 고유한 원자가는 V^{3+} 상태에 가깝다는 것을 알 수 있었다. 다만 약간 섞여 있을 것으로 예상되는 V^{2+}

성분에 의한 기여는 V 2p XAS 스펙트럼에서 잘 구별되지 않았다. Fe 2p XMCD 스펙트럼에서는 Fe^{2+} 상태에 의한 기여가 지배적이며, Fe^{3+} 상태는 Fe 2p XMCD의 신호에 거의 기여하지 않는다는 것을 발견하였다. 이러한 발견으로부터 FeV_2O_4 에서 Fe^{2+} 상태 이온들은 자기적으로 정렬되어 있으나 Fe^{3+} 이온들에 의한 자기모멘트는 서로 상쇄된다는 것을 알 수 있었으며, Fe^{2+} 상태 이온들이 FeV_2O_4 의 자성 특성을 결정함에 있어서 중요한 역할을 한다고 생각된다.

감사의 글

이 논문은 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구이며 (No. 2009-0064246), 방사광 분광 실험이 수행된 포항고속기 연구소는 교육과학기술부(MEST)와 포스텍(POSTECH)의 지원을 받고 있다. 국민대학교의 연구는 한국연구재단 기초연구 사업 지원을 받았다(No. 2011-0000323).

참고문헌

- [1] T. Katsufuji, T. Suzuki, H. Takei, and M. Shingu, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 053708 (2008).
- [2] M. Tanaka, T. Tokoro, and Y. Aiyama, J. Phys. Soc. Jpn. **21** 262 (1966).
- [3] M. Wakihara, Y. Shimizu, and T. Katsura, J. Solid State Chem. **3**, 478 (1971).
- [4] S. Nishihara, W. Doi, H. Ishibashi, and Y. Hosokoshi, J. Appl. Phys. **107**, 09A504 (2010).
- [5] F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, B. T. Thole, and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **42**, 5459 (1990).
- [6] G. van der Laan and I. W. Kirkman, J. Phys.: Condens. Matter **4**, 4189 (1992).
- [7] C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H.-J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin, and F. Sette, Phys. Rev. Lett. **75**, 152 (1995).
- [8] T. J. Regan, H. Ohldag, C. Stamm, F. Nolting, J. Lüning, J. Stöhr, and R. L. White, Phys. Rev. B **64**, 214422 (2001).
- [9] TEY 방법으로 측정하는 XAS와 XMCD 실험의 탐사 깊이 (probing depth)는 100 Å 이하이므로, XAS와 XMCD는 표면에 다소 민감한 실험에 속한다.
- [10] M. Abbate, H. Pen, M. T. Czyzyk, F. M. F. de Groot, and J. C. Fuggle, Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **62**, 181 (1993).
- [11] M. Abbate, F. M. F. de Groot, and J. C. Fuggle, Phys. Rev. B **43**, 7263 (1991).
- [12] J.-S. Kang, G. Kim, H. J. Lee, D. H. Kim, H. S. Kim, J. H. Shim, S. Lee, H. Lee, J.-Y. Kim, B. H. Kim, and B. I. Min, Phys. Rev. B **77**, 0345121 (2008).

Differences in the Electronic Structures of Bulk and Powder FeV_2O_4 Spinel Oxide Investigated by Using Synchrotron Radiation

Jihoon Hwang, D. H. Kim, Eunsook Lee, and J.-S. Kang*

Department of Physics, The Catholic University of Korea, Bucheon 420-743, Korea

W. C. Kim and C. S. Kim

Department of Physics, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

S. W. Han and S. C. Hong

Department of Physics, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

B.-G. Park and J.-Y. Kim

Pohang Accelerator Laboratory, POSTECH, Pohang 790-784

(Received 9 October 2011, Received in final form 26 November 2011, Accepted 29 November 2011)

The electronic structure of ferrimagnetic spinel oxide of FeV_2O_4 has been investigated by employing soft x-ray absorption spectroscopy (XAS) and soft x-ray magnetic circular dichroism (XMCD). The Fe 2p and V 2p XAS spectra show that the valence states of Fe and V ions are $\sim\text{Fe}^{2.3+}$ mixed-valent states and $\sim\text{V}^{3+}$ states, respectively. In Fe 2p XMCD spectra, finite XMCD signals are observed for divalent Fe^{2+} states only, but not for Fe^{3+} states. This finding indicates that the magnetic moments of Fe^{2+} ions are ordered ferromagnetically but that those of Fe^{3+} ions are cancelled, implying that Fe^{2+} ions play an important role in determining magnetic properties of FeV_2O_4 .

Keywords : FeV_2O_4 , XAS, XMCD, electronic structure, spinel, ferrimagnetism