

전이금속 원소가 치환된 준강자성체 $T_{0.2}Fe_{2.8}O_4$ (T = V, Cr, Mn) 화합물의 광학적 성질 분석

김광주*

건국대학교 물리학과, 서울시 광진구 화양동 1번지, 143-701

(2011년 3월 15일 받음, 2011년 4월 15일 최종수정본 받음, 2011년 4월 18일 게재확정)

준강자성체(ferrimagnet) Fe_3O_4 를 기반 물질로 하여 주기율표 상에서 Fe와 인접한 전이금속 원소 (T = V, Cr, Mn)가 도핑된 삼원화합물($T_{0.2}Fe_{2.8}O_4$) 박막 시료들을 제작하여 그 광학적 성질을 1~8 eV 범위 내에서 분광타원해석법(spectroscopic ellipsometry)을 이용하여 측정하고 Fe_3O_4 에서의 결과와 비교하였다. V, Cr, Mn 도핑 시 선호되는 스피넬(spinel) 구조 상의 양이온 자리(site) 및 이온수(ionicity)와 연관된 전자구조 상의 변화에 근거하여 삼원화합물과 Fe_3O_4 의 흡수 스펙트럼 차이의 원인을 분석하였다. Fe_3O_4 및 전이금속 도핑된 화합물들에서 관측된 광학적 흡수 스펙트럼은 주로 Fe 이온의 d 전자가 관련된 이온 간의 전하이동 전이(charge-transfer transition)에 의하여 발생하는 에너지 폭이 넓은 흡수구조들의 기여에 의한 것으로 해석된다. 또한, 흡수 스펙트럼에서 관측된 좁은 에너지 폭의 구조들은 사면체 자리에 존재하는 $Fe^{3+}(d^5)$ 이온 내의 d 전자들에 의한 결정장 전이(crystal-field transition)에 기인한 것으로 해석된다. 이와 같은 전이들과 관련된 전자상태들을 스핀편극된 Fe_3O_4 전자구조를 토대로 기술하였다.

주제어 : 준강자성체, 광학적 성질, 전자구조, 전하이동 전이, 결정장 전이

I. 서 론

마그네타이트(magnetite)라 불리는 Fe_3O_4 는 약 2700년 전 자연적인 광물의 형태로 발견되었으며, 그 자기적 성질은 물질을 구성하는 철 이온들의 준강자성(ferrimagnetism) 스핀 정렬 모형을 토대로 설명되고 있다. Fe_3O_4 는 역스피넬(inverse spinel) 구조를 나타내는데, 격자상수 8.398 Å의 면심입방 단위셀 내에 산소(O^{2-}) 이온 4개가 모서리에 존재하는 사면체 자리 8개를 Fe^{3+} 이온들이 차지하며, O^{2-} 이온들이 6개의 모서리에 존재하는 16개의 팔면체 자리들을 Fe^{2+} 및 Fe^{3+} 이온들 각 8개가 차지하게 된다. 팔면체 자리들에 존재하는 Fe^{2+} , Fe^{3+} 이온들은 사면체 자리들에 존재하는 Fe^{3+} 이온들과 반평행한 스핀 자기 모멘트를 가지게 되어 Fe_3O_4 는 준강자성을 나타내게 된다.

이와 같은 Fe_3O_4 에서 다른 종류의 3d 전이금속 원소들이 Fe 이온들을 치환한 삼원(ternary) 이상의 페라이트(ferrite) 산화물 파우더 및 박막들은 기억 소자, 센서(sensor) 등으로의 응용성에 기인하여 그 구조적, 자기적 성질 등에 관한 많은 조사결과들이 보고되고 있다. 또한, Fe_3O_4 에서 스핀 편극도가 큰 전도성 전자들의 존재가 최근 관측되면서 스핀트로닉스 구현을 위한 소재로 많은 관심을 받고 있다[1, 2]. Fe_3O_4 에서 얻어질 수 있는 높은 전도전자 스핀 편극도는 이론적으로는 화합물 내의 가전자(valence electron)들에 의하여 구성되는

에너지 밴드 구조 상의 페르미(Fermi) 준위 부근에 형성되는 반금속(half-metal) 구조를 토대로 설명될 수 있다 [3]. 이와 같은 에너지 밴드 구조는 물질의 광학적 성질을 이해하기 위한 이론적 해석을 제공하기도 한다.

본 연구에서는 Fe_3O_4 의 적외선-가시광선-자외선 영역(1 eV < E < 8 eV)에서의 흡수 스펙트럼을 설명하여 줄 수 있는 전자 상태들 간의 가능한 광학적 전이(transition) 구조들을 파악하고자 하며, 이를 위하여 주기율표 상에서 Fe와 인접한 V, Cr, Mn 등이 치환된 $T_{0.2}Fe_{2.8}O_4$ (T = V, Cr, Mn) 삼원화합물들에 대한 흡수 스펙트럼 조사 및 Fe_3O_4 에서의 결과와 비교 분석을 수행하였다. 화합물들의 광학적 흡수 스펙트럼은 분광타원해석법(spectroscopic ellipsometry)을 이용한 유전함수(dielectric function) 측정을 통하여 얻어졌다. 이를 통하여 스피넬 구조를 갖는 준강자성체의 광학적 성질과 그 전자구조 간의 상관관계에 관하여 이해하고자 하였다. 분광타원해석 측정을 위한 평탄도 높은 시료를 얻기 위하여 졸-겔(sol-gel) 스피닝(spinner) 방법을 이용한 박막 시료를 제작하였다.

II. 실험방법

본 연구에 이용된 Fe_3O_4 에 전이금속 원소 (T = V, Cr, Mn) 도핑된 $T_{0.2}Fe_{2.8}O_4$ 시료들은 졸-겔 스피닝 방법을 이용하여 Si(100) 기판 위에 박막 형태로 제작되었다. 선구 용액(precursor solution)은 우선 2-methoxyethanol에 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 파우더를 용해시킨 후, $Cr_xFe_{3-x}O_4$ 의 경우 $Cr(NO_3)_3 \cdot$

*Tel: (02) 450-3085, E-mail: kjkim@konkuk.ac.kr

9H₂O 과우더를 첨가하여 60°C의 온도 하에서 250 rpm의 속도로 40분간 stirring하였고, $Mn_xFe_{3-x}O_4$ 또는 $V_xFe_{3-x}O_4$ 의 경우 $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 또는 $(C_5H_8O_2)_2VO$ 과우더를 첨가하여 70°C의 온도 하에서 250 rpm의 속도로 60분간 stirring하였다. 완성된 용액을 기판 위에 3500 rpm의 속력으로 20 s 동안 스핀 코팅하였으며, $Cr_xFe_{3-x}O_4$ ($Mn_xFe_{3-x}O_4$, $V_xFe_{3-x}O_4$)의 경우 160°C(170°C)와 250°C(300°C)에서 각각 3분 동안 열처리 함으로써 기판 위에 남아 있는 유기 물질을 제거하였다. 이 과정을 10회 정도 반복한 후, 제작된 박막을 $\sim 10^{-3}$ Torr의 진공 분위기에서 750°C, 5시간 열처리함으로써 다결정 산화물 박막들을 얻을 수 있었다. 제작된 시료들의 전이금속 원소들 간의 성분비는 에너지 분산 X-선 분광기 측정을 통하여 결정되었으며, 박막의 두께는 주사 전자 현미경(scanning electron microscopy)을 이용하여 400~500 nm 범위에 있음을 확인하였다.

제작된 삼원화합물 박막들에 대하여 X-선 회절(X-ray diffraction) 측정을 통하여 그 구조적 성질 및 결정성을 조사하였고, 진동시료자화(vibrating sample magnetometry) 측정을 통하여 자기적 성질을 조사하여 Fe_3O_4 에서 얻어진 값과 비교하였다. 시료들에 대한 광학적 성질 조사를 위하여 분광 타원해석법을 이용하여 1~8 eV 에너지 범위에서 복소 유전함수(complex dielectric function) 측정이 이루어졌다. 타원해석법을 이용하면 빛이 시료 평면에 입사한 후 반사할 때 입사면에 수직인 빛의 편광 성분(r_s)에 대한 평행한 편광 성분(r_p)의 비 $\rho (= r_p/r_s)$ 를 측정할 수 있다. 그 결과를 이용하여 물질의 유전함수($\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$)는 아래의 식과 같이 주어진다.

$$\epsilon = \sin^2 \phi + \sin^2 \phi \tan^2 \phi \left(\frac{1-\rho}{1+\rho} \right)^2$$

위의 식에서 ϕ 는 빛의 입사각이며, 본 측정에서는 70° 이었다. 이와 같은 측정들은 모두 상온에서 이루어졌다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 1에서는 $T_{0.2}Fe_{2.8}O_4$ (T = V, Cr, Mn) 박막들에 대한 X-선 회절 측정 결과를 나타내었으며, 세 종류의 삼원 화합물 시료 모두 $x = 0.2$ 정도의 도핑이 이루어졌음에도 불구하고 Fe_3O_4 와 비교하여 결정성의 큰 변화가 없음을 볼 수 있다. 또한, 모든 삼원화합물 시료들에서 Fe_3O_4 와 비교하여 격자상수의 큰 변화는 나타나지 않았으며, Cr 도핑 시료의 경우 0.1% 감소가 관측되었다. Fig. 2에서는 시료들에 대한 상온에서의 진동시료자화 측정 결과를 나타내었는데(자기장의 방향은 시료 평면과 평행), Fe_3O_4 와 비교하여 V 도핑 시료의 경우 포화자화량(saturation magnetization)이 42% 감소

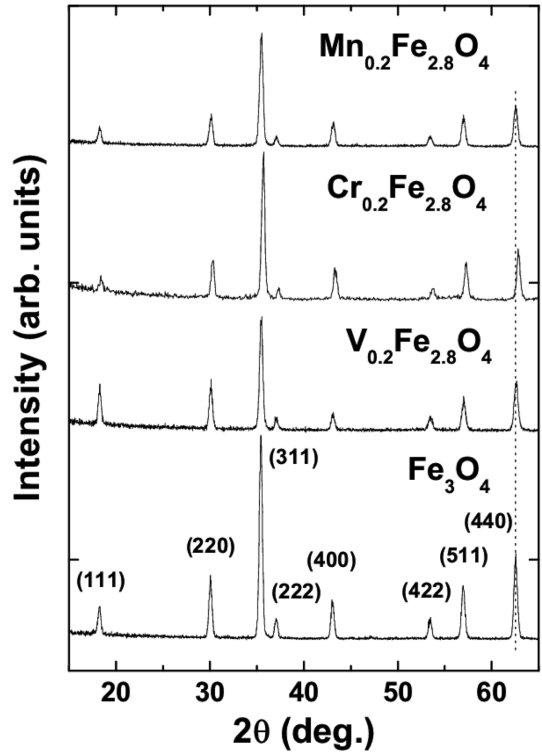


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of polycrystalline $T_{0.2}Fe_{2.8}O_4$ (T = V, Cr, and Mn) and Fe_3O_4 thin films sol-gel-prepared on Si(100) substrates.

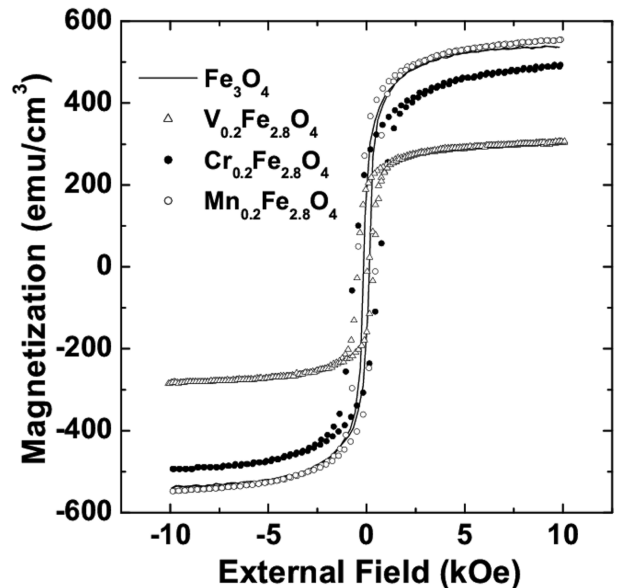


Fig. 2. Magnetic hysteresis curves of $T_{0.2}Fe_{2.8}O_4$ (T = V, Cr, and Mn) and Fe_3O_4 thin films measured at room temperature with the external magnetic field being parallel to the sample plane.

하였고, Cr 도핑 시료의 경우 7% 감소한 반면, Mn 도핑 시료의 경우는 4% 증가함이 관측되었다.

Cr 및 V 도핑된 삼원화합물의 경우 주로 이온수 +3인

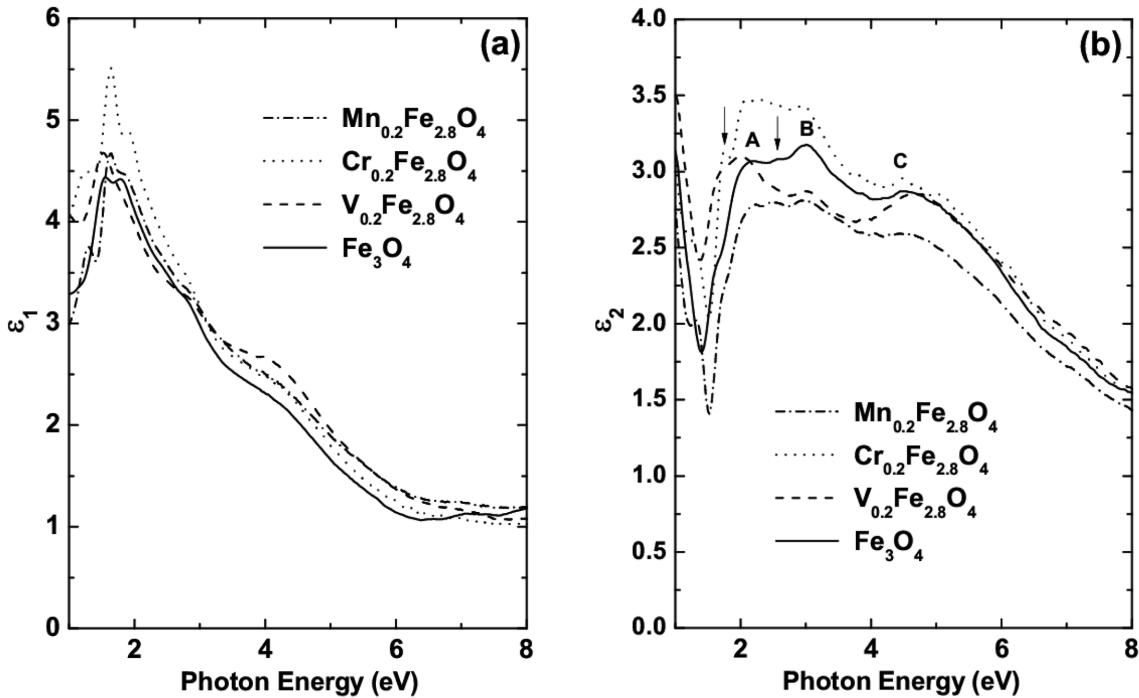


Fig. 3. (a) Real and (b) imaginary parts of complex dielectric functions of $T_{0.2}Fe_{2.8}O_4$ ($T = V, Cr,$ and Mn) and Fe_3O_4 thin films.

$Cr^{3+}(d^3)$, $V^{3+}(d^2)$ 의 형태로 스피넬 구조의 팔면체 자리를 차지하는 것으로 알려져 있으며 [4], 따라서 팔면체 자리에 있던 $Fe^{3+}(d^5)$ 이온에 비하여 작은 자기 모멘트(magnetic moment)를 나타내게 되어 포화자화량 감소에 기여하는 것으로 해석된다. $Cr_xFe_{3-x}O_4$ 화합물의 경우 치환된 Cr^{3+} 이온당 $3 \mu_B$ 만큼의 자기 모멘트가 다른 팔면체 자리를 차지하고 있는 Fe^{3+} 이온의 자기 모멘트($5 \mu_B$)와 평행할 때 $x = 0.2$ 에서 약 10% 정도의 포화자화량 감소가 예상되는 것과 유사한 감소를 보이고 있다. 이와 같은 $Cr_xFe_{3-x}O_4$ 의 경우 Cr 성분비(x)가 증가함에 따라 포화자화량이 점차적으로 감소하는 것으로 측정되긴 하지만 팔면체 자리의 Fe 이온과 Cr 이온의 자기 모멘트가 평행함을 유지하여 예상되는 결과와는 다소 차이를 보임이 보고된 바 있다 [5]. V 도핑의 경우도 같은 방식으로 유추할 경우 $x = 0.2$ 에서 약 15% 포화자화량 감소가 예상되는 것에 비하여 다소 큰 감소가 나타나서 스핀 구조의 큰 변화가 나타남이 예측된다. 반면에 $Mn_xFe_{3-x}O_4$ 산화물 군의 경우는 $Mn^{3+}(d^4)$ 뿐만 아니라 $Mn^{2+}(d^5)$ 이온의 존재가 X선 광전자분광(X-ray photoelectron spectroscopy) 측정을 통하여 관측되었으며[6], $Mn^{2+}(d^5)$ 이온이 팔면체 자리의 $Fe^{2+}(d^6)$ 이온을 치환하게 되는 경우 자기 모멘트 증가의 가능성이 있어서 Mn 성분비 증가에 따르는 포화자화량의 증가를 설명하여줄 수 있다.

이와 같이 Fe_3O_4 에 이중 전이금속을 도핑할 경우 그 이온의 종류에 따라 스핀-스핀 상호작용에 변화가 나타남을 볼 수

있으며, 주기율표 상에서 인접한 V와 Cr 도핑의 경우 유사한 자성 변화가 나타났고 Mn 도핑의 경우 앞의 두 원소의 경우와 다른 결과가 나타났다. 이와 같은 자성 구조의 변화는 전자 에너지 밴드 구조에도 영향을 줄 수 있고, 따라서 전자상태 간의 광학적 전이 특성의 변화로 나타날 수 있다.

Fig. 3(a) 및 3(b)에서는 시료들에 대한 타원분광분석 측정 결과 얻어진 복소 유전함수의 실수부(ϵ_1) 및 허수부(ϵ_2) 들을 각각 나타내었으며, 삼원화합물($x \sim 0.2$)들에서 얻어진 스펙트럼들을 Fe_3O_4 에서의 결과와 비교하였다. 실수부와 허수부는 빛 굴절률(n)과 흡수계수(k)를 이용하여 $\epsilon_1 = n^2 - k^2$, $\epsilon_2 = 2nk$ 로 표현되며, 광자 에너지 증가에 따라 ϵ_1 의 변화율이 절댓값이 큰 음수가 될수록 강한 빛 흡수계수를 가지게 되며, 따라서 ϵ_2 값이 증가하게 된다.

우선 V 및 Cr 도핑된 삼원화합물에서는 Fe_3O_4 와 비교하여 2 eV 및 3 eV 부근의 흡수구조(Fig. 3(b)에 A 및 B로 표시)의 상대적인 강도가 변화하였음을 볼 수 있다. 즉, Fe_3O_4 에서는 A에 비하여 B의 강도가 크지만 두 삼원화합물들에서는 A의 강도가 B보다 크게 나타남을 볼 수 있다. 이와 같은 흡수구조 A 및 B는 Fe_3O_4 에서 사면체 자리를 차지하는 $Fe^{3+}(d^5)$ 이온과 팔면체 자리를 차지하는 $Fe^{3+}(d^5)$ 또는 $Fe^{2+}(d^6)$ 이온 사이의 전하이동(charge-transfer; CT) 전이에 의한 것으로 설명되고 있다[7]. Fe_3O_4 에 대한 전자구조 계산 결과에 따르면 페르미(Fermi) 준위 부근에는 Fe d 상태들만이 존재하며[8], 따라서 광학적 전이는 d 상태들 간의 전이가

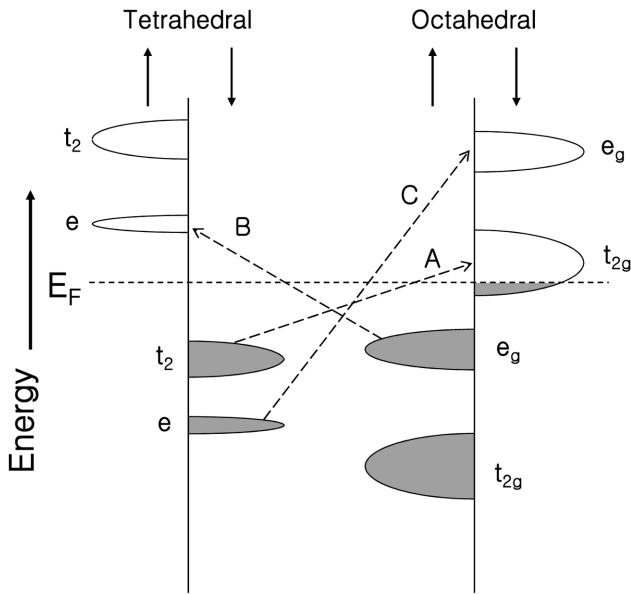


Fig. 4. Schematic representation of spin-polarized electronic density of states of Fe d states at tetrahedral and octahedral sites in ferrimagnetic Fe_3O_4 . Some charge-transfer transitions between the bands are denoted as arrows.

되어야만 한다. 이와 같은 d-d 전이는 같은 이온 내에서는 전기 쌍극자 전이(electric-dipole transition)의 selection rule ($\Delta l = \pm 1$)을 만족하지 못하므로 불가능하지만 인접한 다른 이온 간에 발생하는 CT 전이의 경우에는 가능하다.

준강자성체 Fe_3O_4 에서의 Fe d 상태들은 스핀분극(spin-polarization) 되어 있으며 주위의 O^{2-} 이온들로부터의 강한 결정장(crystal field)의 영향으로 스핀분극된 각 5개의 상태들은 사면체 자리의 경우 3개의 t_2 상태와 2개의 e 상태들로 나뉘어져 다른 에너지 준위를 갖게 된다(팔면체 자리의 경우는 t_{2g} 와 e_g 가 됨). 사면체 자리의 경우 t_2 상태들이 e 상태들보다 높은 에너지를 가지며, 팔면체 자리의 경우는 e_g 상태들이 t_{2g} 상태들보다 높은 에너지를 가진다. 이와 같은 Fe d 상태들은 Fig. 4에서 보여주는 것과 같이 스핀분극된 에너지 밴드구조로 간략히 나타내어질 수 있는데, minority-spin t_{2g} 밴드 내에 페르미 준위가 존재하게 된다. 팔면체 자리는 $Fe^{3+}(d^5)$ 및 $Fe^{2+}(d^6)$ 이온들이 차지하고 있는데 Verwey 온도 (~ 120 K) 이상에서는 두 이온 간에 1개의 d 전자가 빠르게 hopping 함으로써 두 이온 모두 $Fe^{2.5+}(d^{5.5})$ 처럼 행동하게 된다. 이와 같은 d 전자 hopping은 resonant X-ray scattering 실험을 통하여 그 주기가 10^{-16} s 이하 인 것으로 보고된 바 있다[9].

Fe_3O_4 에서는 흡수구조 B(3 eV)의 강도가 A(2 eV)의 강도에 비하여 크지만 이중 전이금속 원소 특히 V 및 Cr 도핑 시 그 경향이 바뀌는 것으로부터 B와 관련된 CT 전이는 팔면체

자리에서 사면체 자리로의 전이로 여겨지며 A의 경우는 그 반대인 사면체 자리에서 팔면체 자리로의 전이로 여겨진다. V^{3+} , Cr^{3+} 이온들이 팔면체 자리를 치환할 경우 팔면체 자리의 페르미 준위 이하에 있는 밴드들(majority-spin e_g , t_{2g})의 상태 변화 특히 전자밀도 감소로부터 관련된 전이 강도의 감소가 예상되며, 따라서 흡수구조 B는 팔면체 자리에서 사면체 자리로 Fe d 전자가 여기(excitation) 되는 $e_g \rightarrow e$ 전이에 의한 것으로 해석된다 (Fig. 4에 화살표로 표시). 반면에 V^{3+} , Cr^{3+} 이온들의 팔면체 자리 점유는 채워진 사면체 자리 밴드들(t_2 , e)에는 영향을 주지 못하므로 흡수구조 A는 사면체 자리에서 팔면체 자리로 여기 되는 $t_2 \rightarrow t_{2g}$ 전이에 의한 것으로 해석된다. 이와 같은 CT 전이에서는 전자 스핀이 보존되며 따라서 스핀 방향이 같은 밴드간의 전이만이 가능하다. Mn 도핑된 시료에서는 A, B 흡수구조의 상대적인 강도가 유사하게 나타나는데, 이는 V 및 Cr 도핑된 시료들에서의 흡수 스펙트럼과 다르며, Mn 도핑 시 Mn^{3+} 뿐만 아니라 Mn^{2+} 이온도 존재하며[6], 이들 중 일부는 사면체 자리를 차지하는 것에 따르는 밴드구조의 복잡한 변화에 기인하는 것으로 해석된다.

흡수구조 B 보다 높은 에너지 대역에서는 5 eV 부근에 C로 표시된 흡수구조가 존재함을 Fig. 3(b)에서 볼 수 있다. Cr 및 V도핑된 시료들에서 Fe_3O_4 와 비교하여 흡수구조 C의 강도가 매우 유사하게 나타난 결과로부터 구조 A의 경우에서와 같은 사면체 자리로부터 팔면체 자리로의 CT 전이 $e \rightarrow e_g$ 에 의한 것으로 해석된다. 사면체 자리 Fe^{3+} 이온의 e 상태는 t_2 상태와의 결정장 갈라짐(crystal-field splitting)이 ~ 1 eV 정도이고, 팔면체 자리의 경우 t_{2g} 와 e_g 사이의 갈라짐 값이 사면체 자리의 2배 정도(~ 2 eV)로 알려져 있음을 [10] 감안하면 흡수구조 C는 A보다 ~ 3 eV 큰 에너지에 존재함이 예측되며, 따라서 $e \rightarrow e_g$ 전이로의 해석에 타당성을 준다.

이와 같은 CT 전이로 해석되는 흡수구조 A, B, C들과 비교하여 상대적으로 에너지 폭이 작은 흡수구조들이 Fig. 3(b)에 화살표로 표시된 것과 같이 모든 화합물에서 1.7 및 2.5 eV 부근에서 관측된다. 이 흡수구조들은 사면체 자리 Fe^{3+} 전자들의 d^5 configuration 간의 전이(d-d결정장 전이)에 의한 것으로 해석될 수 있다[11, 12]. 사면체 자리에 작용하는 T_d 결정장 하에서의 바닥상태(ground state)는 6A_1 으로서 모든 스핀이 평행하고($S = 5/2$), 여기상태(excited state)로는 한 스핀이 반평행이 된 4T_1 , 4T_2 상태들($S = 3/2$) 로서 1.7, 2.5 eV 구조는 각각 ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$, ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$ 결정장 전이에 의한 것으로 해석된다. 이와 같은 결정장 전이에서는 Fe^{3+} 이온 내의 d 전자들의 국소화(localization)로 인한 강한 spin-orbit coupling으로 인하여 spin-flip 전이가 가능하다. 이와 같이 Fe_3O_4 및 파생된 준강자성 삼원화합물들이 나타내는 광학적

성질은 d 전자들이 관련되는 Fe 이온 간의 강한 CT 전이들이 주로 기여하고, 부수적으로 한 Fe 이온 내에서의 결정장 전이에 의한 흡수구조가 기여하는 것으로 해석될 수 있다.

IV. 결 론

T_{0.2}Fe_{2.8}O₄(T = V, Cr, Mn) 박막 시료들에 대하여 측정된 유전함수들의 분석을 통하여 광학적 흡수 스펙트럼 상에 나타난 흡수구조들의 근원을 전자구조와 관련된 전이 메커니즘에 근거하여 이해하고자 하였다. T_{0.2}Fe_{2.8}O₄ 시료들에서 관측된 2, 3, 5 eV 근처의 에너지 폭이 큰 흡수구조들은 사면체 자리와 팔면체 자리를 차지한 Fe 이온들의 d 전자들에 의한 전하이동 전이에 의한 것으로 해석된다. 우선 2-eV 구조는 사면체 자리에서 팔면체 자리로 d 전자가 여기 되는 t₂ → t_{2g} CT 전이에 의한 것으로 해석되고, 5-eV 구조 또한 같은 방식의 e → e_g 전이에 의한 것으로 해석된다. 반면에 2-eV 구조에 비하여 흡수 강도가 줄어든 3-eV 구조는 팔면체 자리에서 사면체 자리로 전하가 여기 되는 e_g → e 전이에 의한 것으로 해석된다. 화합물들의 흡수 스펙트럼 들에서는 CT 전이뿐만 아니라 사면체 자리 Fe³⁺ 이온 내 d 전자들의 결정장 전이에 의한 흡수 구조도 1.7 및 2.5 eV에서 관측되었다.

감사의 글

이 논문은 2009학년도 건국대학교의 지원에 의하여 연구되

었음.

참고문헌

- [1] Y. S. Dedkov, U. Rudiger, and G. Guntherodt, *Phys. Rev. B* **65**, 064417 (2002).
- [2] W. Wang, M. Yu, M. Batzill, J. He, U. Diebold, and J. Tang, *Phys. Rev. B* **73**, 134412 (2006).
- [3] Z. Zhang and S. Satpathy, *Phys. Rev. B* **44**, 13319 (1991).
- [4] H. N. Ok, L. S. Pan, and B. J. Evans, *Phys. Rev. B* **17**, 1 (1978).
- [5] K. J. Kim, H. J. Lee, J. H. Lee, S. Lee, and C. S. Kim, *J. Appl. Phys.* **104**, 083912 (2008).
- [6] K. J. Kim, H. J. Lee, and J. Y. Park, *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 3706 (2009).
- [7] W. F. J. Fontijn, P. J. van der Zaag, M. A. C. Devillers, V. A. M. Brabers, and R. Metselaar, *Phys. Rev. B* **56**, 5432 (1997).
- [8] M. Fonin, Y. S. Dedkov, R. Pentcheva, U. Rudiger, and G. Guntherodt, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 315217 (2007).
- [9] J. Garcia, G. Subias, M. G. Proietti, H. Renevier, Y. Joly, J. L. Hodeau, J. Blasco, M. C. Sanchez, and J. F. Berar, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 578 (2000).
- [10] D. L. Camphausen, J. M. D. Coey, and B. K. Chakraverty, *Phys. Rev. Lett.* **29**, 657 (1972).
- [11] B. Henderson and G. F. Imbusch, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Clarendon Press, Oxford (1989).
- [12] T. Mizokawa and A. Fujimori, *Phys. Rev. B* **48**, 14150 (1993).

Analysis on Optical Properties of Transition-metal Substituted Ferromagnetic T_{0.2}Fe_{2.8}O₄ (T = V, Cr, Mn) Compounds

Kwang Joo Kim*

Department of Physics, Konkuk University, Seoul 143-701, Korea

(Received 15 March 2011, Received in final form 15 April 2011, Accepted 18 April 2011)

Optical properties of T_{0.2}Fe_{2.8}O₄ (T = V, Cr, Mn) thin films derived from ferrimagnetic Fe₃O₄ were investigated by spectroscopic ellipsometry in the 1~8 eV photon-energy range. The difference in optical-absorption spectrum between the ternary compounds and Fe₃O₄ was analyzed based on preferable sites in spinel structure and ionicity of the doped V, Cr, and Mn ions. The observed absorption spectra from Fe₃O₄ and the ternary compounds can be interpreted as mainly due to charge-transfer transitions of Fe d electrons characterized by absorption structures with wide energy width. Also, the observed absorption structures with narrow energy width can be interpreted as due to crystal-field transitions between different d electron configurations of tetrahedral Fe³⁺(d⁵) ion. The transitions were described in terms of spin-polarized electronic states of Fe₃O₄.

Keywords : ferrimagnet, optical properties, electronic structure, charge-transfer transition, crystal-field transition