

## 연 X선 방사광 분광법을 이용한 $\text{TCr}_2\text{O}_4$ (T = Fe, Co, Ni) 스피넬 산화물의 전자구조 연구

김현우 · 황지훈 · 김대현 · 이은숙 · 강정수\*

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

(2013년 9월 23일 받음, 2013년 10월 18일 최종수정본 받음, 2013년 10월 21일 게재확정)

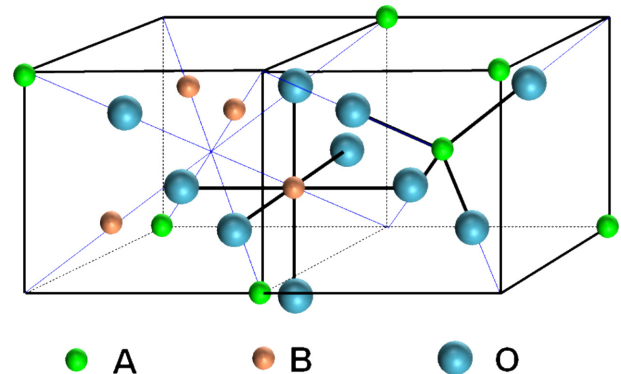
이 연구에서는 방사광 연 X선 광흡수 분광법(soft x-ray absorption spectroscopy: XAS)을 이용하여  $\text{TCr}_2\text{O}_4$  (T = Fe, Co, Ni) 스피넬 산화물들의 전자 구조를 연구하였다. 전이금속 이온들의 2p 준위의 흡수에 의한 XAS 측정으로부터 T (T = Fe, Co, Ni) 이온들의 원자가는 공통적으로 2가( $\text{T}^{2+}$ )이며, Cr 이온의 원자가는 3가 ( $\text{Cr}^{3+}$ )임을 발견하였다. 그리고 T 이온들은 정사면체 대칭성을 가진 A 사이트에 주로 위치하고, Cr 이온은 정팔면체 대칭성을 가진 B 사이트에 주로 위치함을 알 수 있었는데, 이러한 발견을 통하여  $\text{TCr}_2\text{O}_4$ 는 정상 스피넬에 가까운 구조를 가지고 있다고 결론지을 수 있다. 또한  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ 와  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ 에서는 안-텔러 변형이 중요한 역할을 하지만,  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ 는 안-텔러 변형이 없는 입방체 구조를 유지하는 원인을 알 수 있었다. 그러므로  $\text{TCr}_2\text{O}_4$ 에서  $\text{Cr}^{3+}$  상태의 이온들과  $\text{T}^{2+}$  상태의 이온들 간의 반강자성 결합이 이 산화물들의 자성 특성을 결정하는데 중요한 역할을 한다고 생각된다.

**주제어** :  $\text{TCr}_2\text{O}_4$ , 스피넬 산화물, 연X선 광흡수 분광, 전자 구조

### I. 서 론

$\text{ABO}_3$  형의 페로브스카이트 구조의 자성 산화물들에서 금속-절연체 상전이, 초거대 자기저항, 전하 정렬, 오비탈 정렬 등의 재미있는 물리 현상이 관찰됨에 따라 이 물질들에 대하여 활발한 연구가 이루어 졌는데 이러한 페로브스카이트 산화물들에서 관찰된 다양한 물성을 야기시키는데 안-텔러 (Jahn-Teller: JT) 변형이 중요한 역할을 한다고 알려져 있다. 한편  $\text{AB}_2\text{O}_4$  형의 스피넬 (spinel) 산화물 중 A 이온이나 B 이온이 자성 원소로 이루어진 자성 스피넬 산화물들도 다양한 물리적 특성을 나타내어 산업적 응용이 가능하고 다양한 자성 특성의 원인을 이해하기 위한 물성 연구가 세계적으로 활발하지만 [1, 2] 스피넬 산화물에서의 안-텔러 변형이나 오비탈 정렬 등의 효과에 관한 연구는 상대적으로 많이 보고되지 않았다.

Fig. 1에서 보여 주는 바와 같이  $(\text{A})_A(\text{B}_2)_B\text{O}_4$  형의 정상 (normal) 스피넬 구조에서는 A와 B 양이온들이 각각 정사면체 (tetrahedron:  $\text{T}_d$ ) 구조의 대칭성을 가진 A 사이트(site)와 정팔면체 octahedron:  $\text{O}_h$ ) 대칭성을 가진 B 사이트의 중심에 위치하며, 산소 이온들은 정사면체와 정팔면체의 모서리에 위치한다. 정상 스피넬 구조에서 일반적으로 A 이온은 +2가,



**Fig. 1.** (Color online) Chemical primitive unit cell of a normal spinel structure of  $(\text{A})[\text{B}_2]\text{O}_4$  and the atomic sites in the cell. In a normal spinel structure, A and B ions are located at the tetrahedral and octahedral sites, respectively.

B 이온은 +3가의 원자가를 가진다고 알려져 있다. 전이금속 원소를 포함한 스피넬 산화물들 중에서  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ 나  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ 의 다강성(multiferroicity) 가능성으로 인하여 [3-5]  $\text{TCr}_2\text{O}_4$  계 (T = 전이금속 원소) 산화물들에 대한 연구가 많이 수행되었는데, 이들은 T의 종류에 따라 서로 다른 구조적 및 자기적 특성을 보인다.  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ 와  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ 는 모든 온도영역에서 입방체(cubic) 구조이지만, 이와는 대조적으로  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ 에서는 온도에 따라 구조적 전이가 관찰된 바 있다 [3-7]. 지금까지 제시된 이러한 차이에 대한 원인은  $\text{TCr}_2\text{O}_4$  산화물들은 정상 스피넬 구조를 가지고 있으며, T 이

온들은 대부분 2가의 원자가 상태인데, 그 중  $\text{Fe}^{2+}(3d^6)$ ,  $\text{Ni}^{2+}(3d^8)$ ,  $\text{Cu}^{2+}(3d^9)$  상태의 이온들은 안-텔러 이온이지만  $\text{Mn}^{2+}(3d^5)$ 와  $\text{Co}^{2+}(3d^7)$  이온들은 안-텔러 이온이 아니기 때문이라는 것이다. 좀 더 구체적으로 설명하면 만약  $\text{TCr}_2\text{O}_4$ 가  $(\text{T})_A[\text{Cr}_2]_B\text{O}_4$  형의 정상 스피넬 구조를 가지고 T 이온과 Cr 이온의 원자가가 각각  $\text{T}^{2+}$ 와  $\text{Cr}^{3+}(3d^3)$  상태라면, Fig. 1과 같이  $\text{T}^{2+}$  이온은 A 사이트에 위치해 있고  $\text{Cr}^{3+}$  이온은 B 사이트의 중심에 위치해 있을 것이다. 이 때 T 이온은 그 종류에 따라 오비탈 자유도를 가지고 있는 안-텔러 이온에 속하거나 그렇지 않은 경우가 생기게 되므로  $(\text{T})_A[\text{Cr}_2]_B\text{O}_4$ 에서 T 이온의 종류에 따라 다양한 구조적 상전이와 함께 이에 따른 물리적 특성의 변화가 예상된다. 예를 들어  $\text{Fe}^{2+}(3d^6)$  이온과  $\text{Mn}^{2+}(3d^5)$  이온이 정사면체(tetrahedron:  $T_d$ ) 대칭 구조를 가지고 있다면,  $\text{Fe}^{2+}$  이온의 전자배열 상태는  $e_g^2 t_{2g}^3 e_g^1$ 로 안-텔러 이온이지만,  $\text{Mn}^{2+}(3d^5)$  이온의 전자배열은  $e_g^1 t_{2g}^3$ 로 안-텔러 이온이 아니기 때문이다(Fig. 2 참조). 한편  $\text{TCr}_2\text{O}_4$  스피넬 산화물들의 자성 특성으로는 T = Mn, Co, Ni의 경우 준강자성이 관찰되었으며[7, 8], 특히 A 사이트에 위치한 T 2가 이온이 안-텔러 이온인 경우에는 자성 특성이 매우 복잡한 것으로 관찰된 바 있다[8, 9].

그러므로  $\text{TCr}_2\text{O}_4$ 에서 관찰된 다른 형태의 물성과 구조적 특성의 원인을 이해하려면 이 들의 미시적 전자구조와 스핀 구조를 이해하는 것이 필수적이라 하겠다. 특히 스피넬 산화물을 구성하고 있는 전이금속 이온들의 원자가 상태와 이들이 차지하고 있는 사이트의 국소적 대칭 상태의 확인이 매우 중요한 요인이다. 이러한 중요성에도 불구하고 아직까지  $\text{TCr}_2\text{O}_4$  스피넬 산화물의 전이금속 이온들의 원자가에 대한 체계적인 연구가 보고되지 않았다. 전이금속 원소들을 함유한 산화물들의 전자구조를 결정하는데 방사광을 이용한 분광학적 연구가 매우 유용하며, 특히 연 x선 광흡수 분광법(soft

x-ray absorption spectroscopy: XAS)은 원소 특유의(element-specific) 국소적 전자 구조 및 스핀 구조를 직접 관찰할 수 있는 매우 좋은 실험 방법이다[10-12]. 이 논문에서는 주로 연 x선 광흡수 분광법을 이용하여  $\text{TCr}_2\text{O}_4$  (T = Fe, Co, Ni)의 전자구조를 연구하였다.

## II. 실험방법

이 연구에 사용된  $\text{TCr}_2\text{O}_4$  (T = Fe, Co, Ni) 시료들은 모두 powder 상태로  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ 와  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ 는 일본 고순도화학 제품이며  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  시료의 제조 조건은 참고문헌[13]에 기술되어 있는 바와 같다. X선 회절(X-ray diffraction: XRD) 측정을 통하여 이 시료들은 모두 불순물이 거의 없는 스피넬 구조를 가지고 있음을 확인하였다. 연 x선 광전자 흡수 분광(XAS) 실험은 포항 가속기 연구소(PLS)의 8A1 언들레이터 빔라인에서 이루어졌다. 분석 챔버의 기본 진공은 약  $3 \times 10^{-10}$  Torr의 초고진공 상태였다. XAS 측정에는 선형 편광된 빛을 사용하였으며, XAS 실험 데이터는 XAS 측정 방법 중에서 빛 에너지의 변화에 따른 시료의 전류를 측정하는 총전자 산출법(total electron yield: TEY)을 이용하여 측정하였다. 이 논문에서 보고하는 데이터들은 모두 상온(T = 300 K)에서 측정된 데이터들이며, XAS 스펙트럼들의 에너지 분해능은 입사 빛 에너지(hv)가  $hv = 600$  eV 근처에서 약 100 meV이다. 이 논문에 사용한 모든 데이터들은 입사 빛의 세기(flux)에 대하여 규격화된 데이터들이다.

## III. 실험 결과 및 토의

Fig. 3은  $\text{TCr}_2\text{O}_4$  (T = Fe, Co, Ni)의 Cr 2p → 3d 전이에 의한 Cr 2p XAS(L edge XAS) 스펙트럼을 보여 준다.  $\text{TCr}_2\text{O}_4$ 에서 Cr 이온들이 어떤 원자가 상태에 있는지 알기 위하여, 명목상의 원자가(nominal valence)가  $\text{Cr}^{3+}$ 인  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 Cr 2p XAS 스펙트럼도 함께 비교하였다[14]. Fig. 3에서 두 가지 사실을 관찰할 수 있는데, 첫째  $\text{TCr}_2\text{O}_4$  (T = Fe, Co, Ni) 3가지 시료들의 Cr 2p XAS의 선모양(line shape)이 서로 매우 유사하다는 것과 둘째 이들의 선모양이 Cr 3가 상태의 대표적인 산화물인  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 Cr 2p XAS 스펙트럼과도 매우 유사하다는 사실이다. 이러한 발견은  $\text{TCr}_2\text{O}_4$  (T = Fe, Co, Ni) 3개의 물질에서 Cr 이온의 원자가가 모두 Cr 3가의 상태로 거의 같다는 것을 나타낸다. 앞서서도 설명하였듯이 Cr 이온은 정상 스피넬 구조의 B 사이트에 있을 때 3가로 안정된 상태를 가지므로, Fig. 3에서 관찰된 Cr 이온들의 원자가는 정상 스피넬 구조에서 B( $O_h$ ) 사이트에 있는 전이금속 이온이 3가 상태로 존재한다는 일반적인 추측과 잘 부합한다.

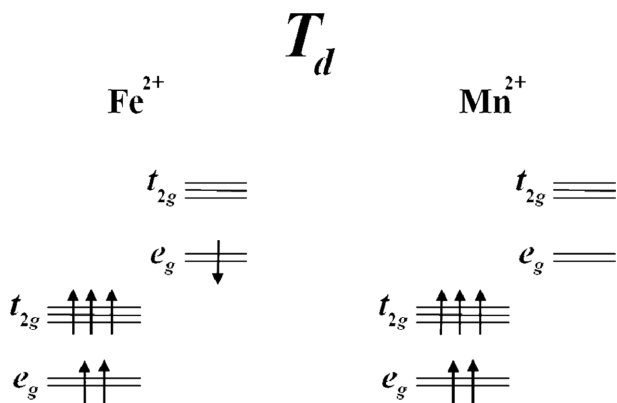
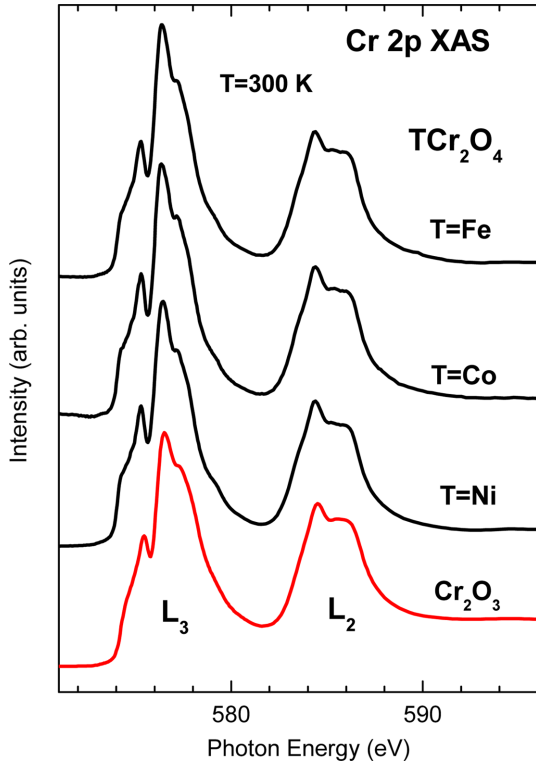
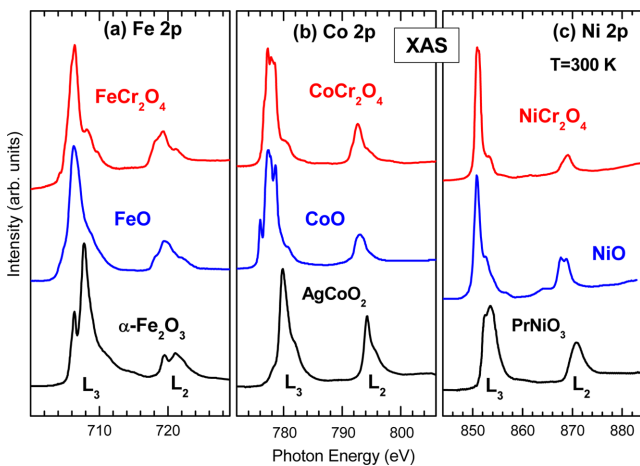


Fig. 2. Occupation of the crystal-field-split 3d levels for high-spin  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  ions at the tetrahedral ( $T_d$ ) A sites in a normal spinel structure of  $(\text{A})[\text{B}]_2\text{O}_4$  in the cubic phase.



**Fig. 3.** (Color online) (a) Cr 2p XAS spectra of  $\text{TCr}_2\text{O}_4$  ( $T = \text{Fe, Co, Ni}$ ) in comparison with  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  as a reference spectrum for a trivalent ( $\text{Cr}^{3+}$ ) system.

Fig. 4 3(a)~(c)는  $\text{TCr}_2\text{O}_4$  ( $T = \text{Fe, Co, Ni}$ )에서 각각 Fe, Co, Ni 2p XAS 스펙트럼들을 보여 준다. 여기서도 T 이온들의 원자가 상태 결정을 쉽게 하기 위하여 Fig. 3에서와 유



**Fig. 4.** (Color online) (a) Fe 2p XAS spectra of  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  in comparison to the reference Fe oxides, such as FeO ( $\text{Fe}^{2+}$ ) and  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{Fe}^{3+}$ ). Similarly for (b) Co 2p XAS spectrum of  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  in comparison to the reference Co oxides, such as CoO ( $\text{Co}^{2+}$ ) and  $\text{AgCoO}_2$  ( $\text{Co}^{3+}$ ), and (c) Ni 2p XAS spectrum of  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  in comparison to the reference Ni oxides, such as NiO ( $\text{Ni}^{2+}$ ) and  $\text{PrNiO}_3$  ( $\text{Ni}^{3+}$ ).

사하게 각각 명목상의 원자가가 다른 참고 물질들의 2p XAS 스펙트럼들과 비교하였다. 우선 Fig. 4(a)에서 보면,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ 의 Fe 2p XAS 스펙트럼은 선모양과 주 피크의 위치가  $\text{Fe}^{2+}$  참고 물질에 해당하는 FeO[14]와 매우 유사한 반면,  $\text{Fe}^{3+}$  참고 물질에 해당하는  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [15, 16]와는 매우 다르다. 마찬가지로  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ 의 Co 2p XAS 스펙트럼의(Fig. 4(b)) 선모양과 주 피크 위치는  $\text{Co}^{2+}$  참고 물질에 해당하는 CoO[14]와 매우 유사하지만  $\text{Co}^{3+}$  참고 물질에 해당하는  $\text{AgCoO}_2$ [17]와는 매우 다르다. 마지막으로 Fig. 4(c)에서 보여주는  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ 의 Ni 2p XAS 스펙트럼의 선모양과 주 피크의 위치는  $\text{Ni}^{2+}$  참고 물질에 해당하는 NiO[18]와 매우 유사하지만,  $\text{Ni}^{3+}$  참고 물질에 해당하는  $\text{PrNiO}_3$ [19]와는 매우 다르다. Fig. 4의 발견 사실을 종합하면  $\text{TCr}_2\text{O}_4$ 의  $T = \text{Fe, Co, Ni}$ 의 경우 공통적으로 모든 T 이온들의 원자가가 거의 2가 상태라는 것이며, 이는 정상 스피넬 구조에서  $A(\text{T}_d)$  사이트에 있는 전이금속 이온이 2가 상태로 존재한다는 일반적인 이론과 잘 맞는다. 그러므로 Fig. 3과 Fig. 4에서 발견된 사실들을 종합하면, 이 결과들은  $\text{TCr}_2\text{O}_4$  ( $T = \text{Fe, Co, Ni}$ ) 시료들이  $(\text{T})_A[\text{Cr}_2]_B\text{O}_4$  형의 정상 스피넬 구조를 가진다는 사실을 뒷받침하는 실험 결과로 생각된다.

그러므로 이 연구의 발견으로부터 정팔면체( $\text{O}_h$ ) 대칭성을 가진 B 사이트의 중심에 위치한  $\text{Cr}^{3+}(3d^3)$  이온들은  $t_{2g}^{\uparrow}$  오비탈이 꼭 찬  $t_{2g}^{\uparrow^3}$ 의 배열을 가지게 되어 안-텔러 이온이 아님을 알 수 있다. 그러나  $A(\text{T}_d)$  사이트에 위치한  $\text{Fe}^{2+}(3d^6)$  이온과  $\text{Ni}^{2+}(3d^8)$  이온들은 각각  $e_g^{\uparrow^2} t_{2g}^{\uparrow^3} e_g^{\downarrow^1}$ 와  $e_g^{\uparrow^2} t_{2g}^{\uparrow^3} e_g^{\downarrow^2} t_{2g}^{\downarrow^1}$ 의 배열을 가지게 되어 각각  $e_g^{\downarrow}$  오비탈과  $t_{2g}^{\downarrow}$  오비탈이 덜 채워져 있으므로, 둘 다 안-텔러 이온이 됨을 알 수 있다. 이와는 대조적으로 같은  $A(\text{T}_d)$  사이트에 위치한  $\text{Co}^{2+}(3d^7)$  이온은  $e_g^{\uparrow^2} t_{2g}^{\uparrow^3} e_g^{\downarrow^2}$ 의 배열을 가지게 되어  $e_g^{\downarrow}$  오비탈이 꼭 차 있게 되므로 안-텔러 이온이 아니게 된다. 그러므로  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ 와  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ 에서 관찰된 온도에 따른 구조적 상전이는 주로  $A(\text{T}_d)$  사이트에 위치한  $\text{Fe}^{2+}$ 와  $\text{Ni}^{2+}$  안-텔러 이온들의 변형에 의한 것임을 알 수 있다. 또한 복잡한 자성 특성도 안-텔러 이온들의 특성이 중요한 역할을 하는 것으로 생각된다. 한편  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ 를 구성하고 있는  $\text{Cr}^{3+}$  이온과  $\text{Co}^{2+}$  이온은 모두 안-텔러 이온이 아니므로  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ 는 광범위한 온도 영역에서 안정된 입방(cubic) 구조를 유지할 수 있음을 알 수 있다.

마지막으로 이 논문 연구에서 아직 미흡한 몇 가지 점들에 대하여 언급하고자 한다.  $\text{TCr}_2\text{O}_4$  ( $T = \text{Fe, Co, Ni}$ ) 를 구성하고 있는 전이금속 이온들의 스핀 구조를 이해하기 위해서는 연 x선 자기 원 편광 이색성(soft x-ray magnetic circular dichroism: XMCD) 분광 실험이 중요한 정보를 제공할 수 있을 것으로 예상된다. 특히  $\text{TCr}_2\text{O}_4$ 에서 T의 종류와 온도

변화에 따라 다양한 구조적, 자기적 상전이 가 관찰된 점을 고려하면 온도 변화에 따른 XMCD의 연구가 매우 중요한 것이다. 이 연구에서도 XMCD 측정을 시도하였으나 신뢰할 수 있는 데이터를 얻지 못하였다. 그러므로 온도 변화에 따른 T 2p XMCD의 연구는 향후의 연구 과제로 남아 있다.

#### IV. 결 론

이 연구에서는 연 x선 방사광을 광원으로 사용한 XAS 분광법을 이용하여 전이금속 원소들을 포함하고 있는  $\text{TCr}_2\text{O}_4$  (T = Fe, Co, Ni) 스피넬 산화물들의 전자 구조를 연구하였다. 측정된 T 2p XAS 스펙트럼들과 Cr 2p XAS 스펙트럼들로부터 T = Fe, Co, Ni 이온들의 원자가는 공통적으로 2가 ( $\text{T}^{2+}$ )이며, Cr 이온의 원자가는 3가 ( $\text{Cr}^{3+}$ )임을 알 수 있었다. 그리고  $\text{T}^{2+}$  이온들은 정사면체( $\text{O}_d$ ) 대칭성을 가진 A 사이트에 위치하고  $\text{Cr}^{3+}$  이온은 정팔면체( $\text{O}_h$ ) 대칭성을 가진 B 사이트의 중심에 위치함을 알 수 있었는데, 이러한 발견을 통하여  $\text{TCr}_2\text{O}_4$  (T = Fe, Co, Ni)는 정상 스피넬에 가까운  $(\text{T})_A[\text{Cr}]_B\text{O}_4$  구조를 가지고 있다고 결론지을 수 있다. 또한  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ 와  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ 에서는  $\text{Fe}^{2+}$ 와  $\text{Ni}^{2+}$  안-텔러 이온들에 의한 안-텔러 변형이 중요한 역할을 하지만,  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ 는 안-텔러 변형이 없는 입방체 구조를 유지하는 원인을 알 수 있었다. 그러므로  $(\text{T})_A[\text{Cr}]_B\text{O}_4$ 에서  $\text{Cr}^{3+}$  이온들과  $\text{T}^{2+}$  (T = Fe, Co, Ni) 이온들 간의 반-강자성 결합이 이 산화물들의 자성 특성을 결정하는데 중요한 역할을 한다고 여겨진다.

#### 감사의 글

이 연구는 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구이다 (Grant No. 2011-0022444). 연 x선 방사광 분광 실험 중 일부는 미래창조과학부 주최, 포항공속기연구소 주관의 4세대 방사광가속기 구축사업의 재정 지원을 받았다.

#### 참고문헌

[1] P. G. Radaelli, *New J. Phys.* **7**, 53 (2005).

[2] C. L. Zhang, S. Yeo, Y. Horibe, Y. J. Choi, S. Guha, M. Croft, and S.-W. Cheong, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 133123 (2007).  
 [3] K. Singh, A. Maignan, C. Simon, and C. Martin, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 172903 (2011).  
 [4] I. Kim., Y. S. Oh, Y. Liu, S. H. Chun, J.-S. Lee, K.-T. Ko, J.-H. Park, J.-H. Chung, and K. H. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 042505 (2009).  
 [5] S. Tiwari and D. Sa, *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 225903 (2010).  
 [6] H. Ishibashi and T. Tasumi, *J. Magn. Magn. Mater.* **310**, e610 (2007).  
 [7] K. Tomiyasu and I. Kagomiya, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 2539 (2004).  
 [8] K. Tomiyasu, H. Hiraka, K. Ohoyama, and K. Yamada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 124703 (2008).  
 [9] S. Bordacs, D. Varjas, I. Kezsmarki, G. Mihaly, L. Baldassarre, A. Abouelsayed, C. A. Kuntscher, K. Ohgushi, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 077205 (2009).  
 [10] 방사광과학 입문, 이동녕, 신현준, 청문각 (2002).  
 [11] F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, B. T. Thole, and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **42**, 5459 (1990).  
 [12] G. van der Laan and I. W. Kirkman, *J. Phys. Condens. Matter* **4**, 4189 (1992).  
 [13] J.-S. Kang, J. Hwang, D. H. Kim, E. Lee, W. C. Kim, C. S. Kim, H.-K. Lee, J.-Y. Kim, S. W. Han, S. C. Hong, Bongjae Kim, and B. I. Min, *J. Appl. Phys.* **113**, 17E116 (2013).  
 [14] C. Theil, J. Van Elp, and F. Folkmann, *Phys. Rev. B* **59**, 7931 (1999).  
 [15] T. J. Regan, H. Ohldag, C. Stamm, F. Nolting, J. Lüning, J. Stöhr, and R. L. White, *Phys. Rev. B* **64**, 214422 (2001).  
 [16] J.-Y. Kim, T. Y. Koo, and J.-H. Park, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 047205 (2006).  
 [17] J.-S. Kang, S. S. Lee, G. Kim, H. J. Lee, H. K. Song, Y. J. Shin, S. W. Han, C. Hwang, M. C. Jung, H. J. Shin, B. H. Kim, S. K. Kwon, and B. I. Min, *Phys. Rev. B* **76**, 195122 (2007).  
 [18] L. A. Montoro, M. Abbate, E. C. Almeida, and J. M. Rosolen, *Chem. Phys. Lett.* **309**, 14 (1999).  
 [19] T. Mizokawa, A. Fujimori, T. Arima, Y. Tokura, N. Mori, and J. Akimitsu, *Phys. Rev. B* **52**, 13865 (1995).

## Investigation of Electronic Structures of $\text{TCr}_2\text{O}_4$ (T = Fe, Co, Ni) Spinel Oxides by Employing Soft X ray Synchrotron Radiation Spectroscopy

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

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

(Received 23 September 2013, Received in final form 18 October 2013, Accepted 21 October 2013)

The electronic structures of  $\text{TCr}_2\text{O}_4$  (T = Fe, Co, Ni) spinel oxides have been investigated by employing synchrotron radiation-based soft X ray absorption spectroscopy (XAS). The measured 2p XAS spectra of transition-metal ions reveal that Cr ions are trivalent ( $\text{Cr}^{3+}$ ), and all the T (T = Fe, Co, Ni) ions are divalent ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ). It is also found that most of T (T = Fe, Co, Ni) ions occupy the A sites under the tetrahedral symmetry, while Cr ions occupy mainly the B sites under the octahedral symmetry. These findings show that the structures of  $\text{TCr}_2\text{O}_4$  (T = Fe, Co, Ni) are very close to the normal spinel structures. Based on these findings, it is expected that Jahn-Teller (JT) effects are important in  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  and  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ . In contrast,  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  maintains the cubic structure without having the JT distortion since both  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Co}^{2+}$  ions are non-JT ions. This work suggests that the antiferromagnetic interaction between  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{T}^{2+}$  ions plays an important role in determining the magnetic properties of  $\text{TCr}_2\text{O}_4$  (T = Fe, Co, Ni).

**Keywords :**  $\text{TCr}_2\text{O}_4$ , spinel oxides, XAS, electronic structure