

金屬鐵 및 酸化鐵의 K-吸收端 微細構造에 관한 研究 *

朴奎殷¹, 朴鍾允²

Study of Iron X-ray K-absorption Edge Fine Structure in the Metal and Oxid Iron

Park Gyu-eun, Park Jong-yoon

Summary

The K-edge absorption spectra of Fe and FeO are measured by X-ray absorption spectroscopy

Comparisons to theory are made for both the Fe and FeO data. We attempt to interpret origins of the spectral near-edge structure. For the metal Fe, We find agreement between the data and one-electron calculations. Peaks of near edge structure of FeO can not explain with one-electron transition model.

For explanation of these peak, we find that the core-exciton and many-body effects must be taken into account. From the extended X-ray absorption fine structure (EXAFS), we determined distance to the nearest neighbour. The results agree with the value from the X-ray diffraction experiment.

I. 緒 論

本 研究에서는 Fe 와 FeO 의 X-線 K-吸收스펙트럼을 測定하였다. X-線 吸收스펙트럼은 固體內的 비어있는 전도띠에 관한 정보를 제공하는 유력한 수단중의 하나이다. 동시에 吸收 端으로부터 약 40 eV 이상의 에너지영역에서의 微細構造는 原子間構造에 관한 정확한 정보를 제공하는 것으로 알려져 있다.^{1) 2)} 이들의 吸收스펙트럼의 분석으로부터 얻은 결과와 理

* 本 研究는 1984 年度 文敎部 學術研究 助成費로 이루어진 것임.

1. 濟州대학교 사범대학 과학교육과
2. 성균관대학교 이과대학 물리학과

論에 의한 결과의 비교 검토를 통해 原子間 構造와 固體內의 電子構造에 관한 정보를 얻어 내는 것이 본연구의 목적이다.

—電子遷移모델과 雙極子 近似에 의하면 X-線吸收 스펙트럼의 단면적은 다음과 같이 주어진다.

$$\sigma_{obs.}(E) = \frac{4\pi^2 e^2}{Kc} E |\langle f | \vec{e} \cdot \vec{r} | i \rangle|^2 \dots \dots (1)$$

여기서 $\langle i |$ 는 초기상태, $|f\rangle$ 는 勵起電子的 최종상태를 나타내는 波動函數이다. E는 光子의 에너지, \vec{e} 는 電場方向의 單位벡터이다. 실제 固體內에서는 內殼電子的 勵起에는 여러가지의 多體효과가 관여 하고 있으나 이들의 영향에 관해서는 順次的으로 論議하기로 하고 우선 —電子遷移모델에 의해서 기술하면 吸收스펙트럼의 斷面積은 matrix element overlap factor P(E)와 상태밀도(DOS) N(E)로 다음과 같이 고쳐쓸 수 있다.

$$I(E) \propto p(E) N(E) \dots (2)$$

그러므로 吸收스펙트럼의 吸收端 근처의 微細構造는 상태밀도에 따르는 띠(band)의 構造를 반영하며, 高에너지 영역의 微細構造(EXAFS)는 行렬요소에 의해 좌우되고 있다고 할 수 있다.

먼저 3d 천이금속의 core-edge spectroscopy와 電子構造에 관해 검토해 보자. 3d 천이금속은 부분적으로 채워진 3d 띠를 가지고 있으며 이것에 의해서 電氣的 磁氣的으로 흥미있는 많은 성질을 나타내고 있다. 그림 1.에는 천이금속의 價電子띠를 모형적으로 圖示하였다. 특히 鐵의 경우에는 價電子띠가 반정도 채워진 상태이다. 이 그림에서 보여주는 바와 같이 —電子모델에 의한 內殼電子的 傳導띠로의 遷移에 있어서는 內殼電자에 의한 構造는 거의 무시되므로 吸收端 微細構造는 비어있는 s,p,d-DOS를 반영하고

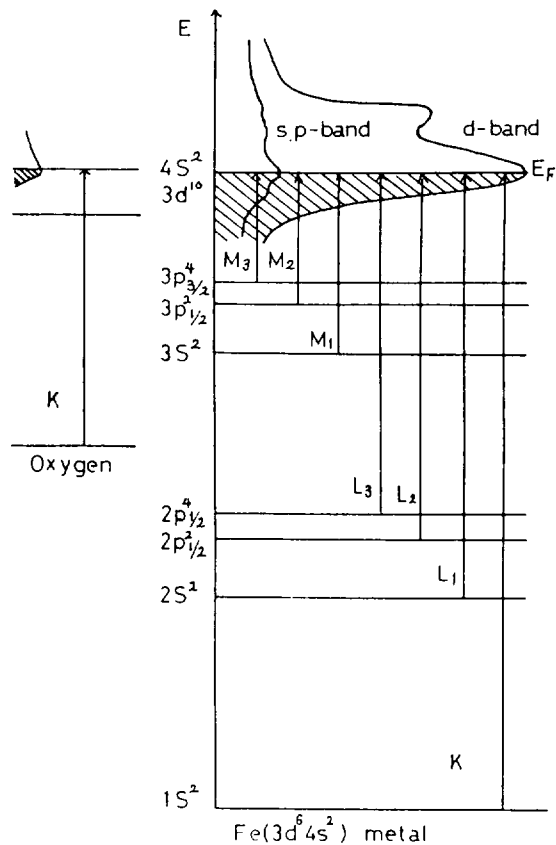


Fig. 1. Energy level of iron and oxygen.

있음을 알 수 있다. 雙極子 選擇律에 의하면 K-吸收端은 p-DOS의 構造를 반영하고 있다. 따라서 $1s \rightarrow 4p$ 遷移가 K-吸收端構造에 지배적인 역할을 할 것이 예상된다.

다음은 酸化鐵에 관하여 살펴보기로 하자. 일반적으로 遷移金屬이 酸化되면 絕緣體가 된다. 故로 채워진 價電子띠와 비어있는 傳導電子띠 사이에 에너지 갭 (gap)이 存在한다. 이와 같은 酸化物의 內殼에 core-hole이 생기면 Frenkel core exciton 등³⁾⁴⁾이 생기며, 이와같은 多體效果는 一電子모델로는 설명할 수 없는 문제이다. 이와같은 多體效果가 吸收 스펙트럼에 어떠한 영향을 미치고 있나를 研究하기 위하여 Fe 및 FeO의 X-線K吸收 스펙트럼을 測定하였다.

마지막으로는 吸收 스펙트럼의 高에너지 영역의 微細構造에 관해 살펴보기로 하자. 즉, EXAFS는 최종상태의 파동함수의 간섭현상에 의한 것이다. 그림 2.에서와 같이 勵起된 光電子 中 충분한 운동에너지를 갖고 있는 電子는 주위에 있는 원자들에 의하여 산란된다.

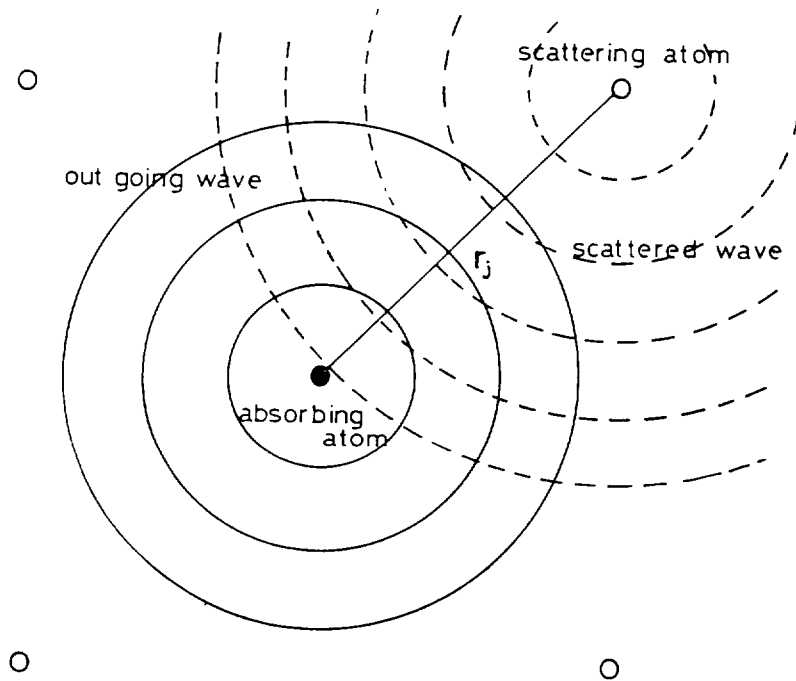


Fig. 2. The Principle of EXAFS.

이렇게 散亂된 波動函數 f_s 와 중심원자로부터 나온 光電子의 波動函數 f_0 가 서로 간섭하여 새로운 波動函數 f 가 형성된다.

그러므로 EXAFS를 分析하면 原子間 거리, 인접원자의 數등을 精確하게 밝힐 수 있다. EXAFS로부터 구한 값들과 X-線回折實驗으로부터 알려져 있는 값과 비교하여 EXAFS의 實用性을 검토하고자 한다.

II. 實驗裝置 및 方法

X-線分光器로는 curved crystal type⁵⁾을 利用하였으며 分光用 結晶은 SiO₂ (IOT O)를 使用하였다. X-線發生裝置는 Rigaku denki의 50kV, 50mA 용량인 것을 利用했다. target는 Mo를 使用하였다. 스펙트럼을 測定하는 동안에는 管内 電壓을 15kV, 管内 電流를 15mA로 하였다. 충분한 명암을 가진 스펙트럼을 얻기 위하여 약 20시간 계속하여 測定하였다. 그림 3.에는 實驗裝置에 대한 개략적인 그림을 실었다.

實驗的으로 吸收係數 μ 는

$$I = I_0 e^{-\mu d} \dots\dots\dots (3)$$

$$-\mu d = \ln \frac{I}{I_0}$$

로부터 구한다. I_0 는 入射 X-線의 強度, I 는 吸收體를 통과한 후의 X-線 強度, d 는 吸收體의 두께이다. EXAFS의 진동부분만을 추출한 스펙트럼은

$$\chi(k) = \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0} \dots\dots\dots (4)$$

이다. μ 는 X-線吸收係數, μ_0 는 單原子에 있어서의 吸收係數이다.

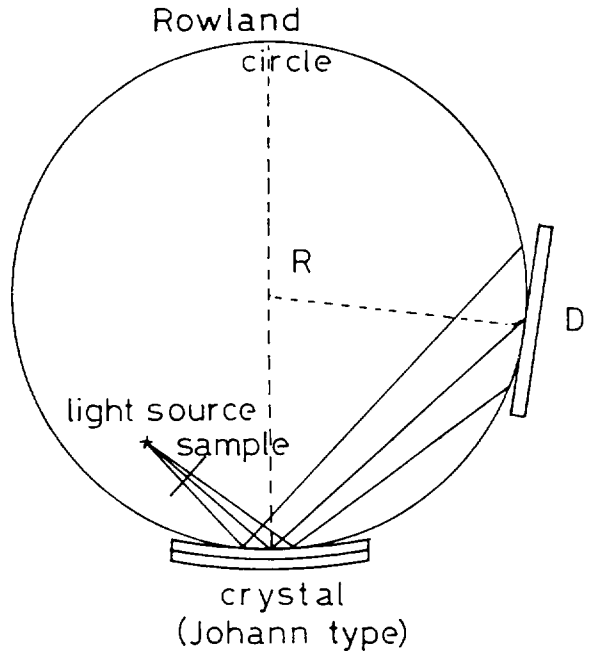


Fig. 3. Rowland circle diagram. R is radius of Rowland circle and D is photo plate.

III. 實驗結果 및 考察

그림 4.에는 Fe, 그림 5.에는 FeO의 X-線 K吸收스펙트럼을 실었다. 순수鐵과 一酸化鐵의 吸收스펙트럼에서 吸收端의 에너지 位置가 변하고 있다. 이와같은 chemical shift는

3.6 eV이다. 순수鐵의 吸收端近方에 B,C,D 로 표시된 다수의 微細構造가 있다. 피크B는 多體效果에 기인하는 것으로 추정되며 피크C는 $1s \rightarrow 4p$ 천이에 상응하는 것으로 생각된다. 피크D이상의 高에너지 영역의 微細構造는 原子間構造에 의한 것으로 생각된다. 一酸化鐵의 경우에는 순수鐵과는 달리 各피크의 근원에 대한 論議가 分분하다.

Glen 과 Dodd⁶⁾의 分子軌道論 (Molecular Orbital Theory ; MOT)에 의하면 피크A는 $2t_{2g}$ 와 $3e_g$ 궤도로의 遷移에 상응하고, 피크C는 $4t_{1u}$ 로의 遷移에 대응하는 것으로 설명된다. Ichikawa 등⁷⁾에 의하면 피크B는 $4t_{1u}$, 피크C는 $5t_{1u}$ 로의 천이에 상응하는 것으로 설명하였다. Belli⁸⁾ 등은 피크A는 $2t_{2g}$ 와 $3e_g$ 로의 遷移, 피크B는 $4t_{1u}$ 로의 遷移에 상응하는 것으로 설명하였다. 그리고 피크C는 分子궤도 論으로는 설명할 수 없는 것으로 보았다. 피크D는 EXAFS의 영역에 속하는 것으로 추정하였다.

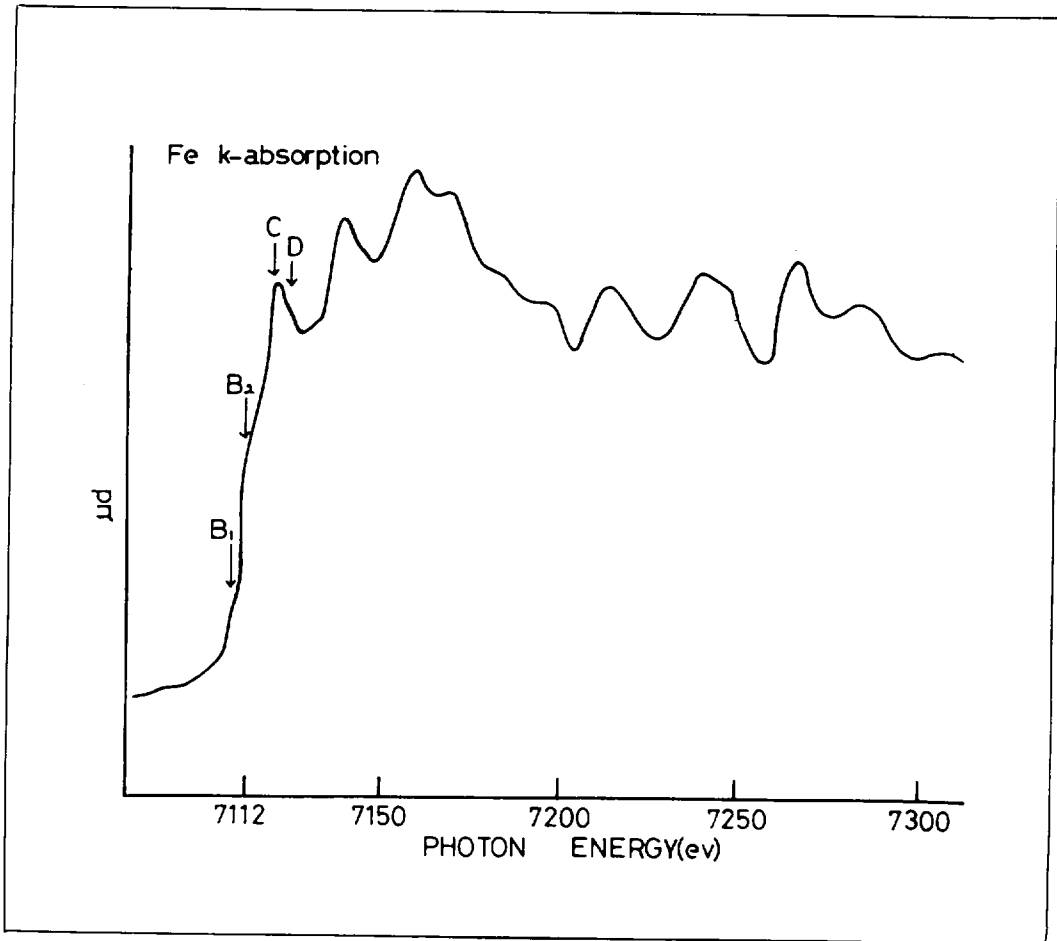


Fig. 4. X-ray K-absorption spectra of iron.

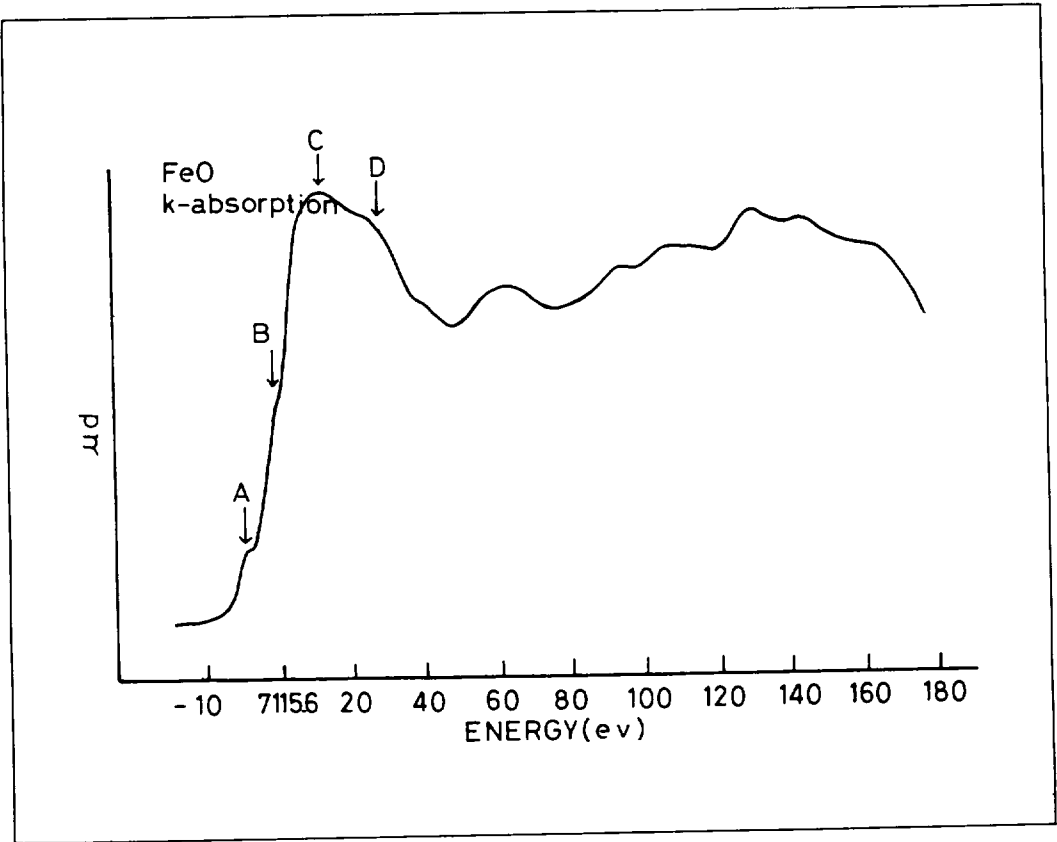


Fig. 5. X-ray K-absorption spectra of iron and iron monoxide.

이상의 결과로부터 분자궤도론은 吸收端의 構造를 定量的으로 說明할 수 없음을 알았다. 이는 分子로써 보다 分子集團인 固體로서의 效果가 반영되고 있기 때문일 것이다.

kutzler 등⁹⁾의 self-consistent X α 계산에 의하면 피크A는 1s \rightarrow 3d 전이에 상응하며 피크C는 1s \rightarrow 4p 전이에 상응하는 構造로 설명하였다. 그러나 피크B는 그 원인이 분명치 않았다.

상기의 理論을 分析하면 本實驗結果는 다음과 같이 解析된다. 피크A는 四極子遷移(1s \rightarrow 3d)에 상응하며, 피크B는 多體效果로 생각된다. 피크C는 1s \rightarrow 4p(雙極子) 遷移에 상응하는 構造임이 분명하다. 따라서 피크B를 定量的으로 설명하기 위해서는 Frenkel exciton 및 core-hole에 의한 relaxation 效果를 定量的으로 導入한 理論的 考察이 필요하다고 생각된다.

吸收스펙트럼의 高에너지 영역의 微細構造는 최종상태의 波動函數의 간섭현상에 기인하

고 있다. 그러므로 간섭에 의한 吸收係數上의 진동부분만을 $\chi(k)$ ^{10) 11)} 라 하면

$$\begin{aligned} \chi(k) &= \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0} \\ &= - \sum_j \frac{N_j}{kr_j^2} |f_j(k, \pi) \sin [2kr_j + \phi_j(k)] \times \\ &\quad \exp(-2r_j^2 k^2) \exp(-2r_j/\lambda_j(k)) \dots\dots\dots (4) \end{aligned}$$

이다. 여기서 k 는 photon energy ($=\sqrt{2m(E-E_f)/\hbar^2}$) N_j 는 j 번째 인접원자의 數, $|f_j|$ 는 j 번째 인접원자에 의한 back scattering amplitude, $\phi_j(k)$ 는 phase shift量이다. $\exp(-2r_j^2 k^2)$ 은 Debye-Waller factor, $\exp(-2r_j/\lambda_j(k))$ 는 감쇠인자이다. 이식은 single scattering 과 平面波近似에 의하여 얻어진 것이다.

그림 6 에는 FeO의 $\chi(k)$ 를 나타내었다. 이것은 FeO에 있어서 EXAFS의 진동부분만

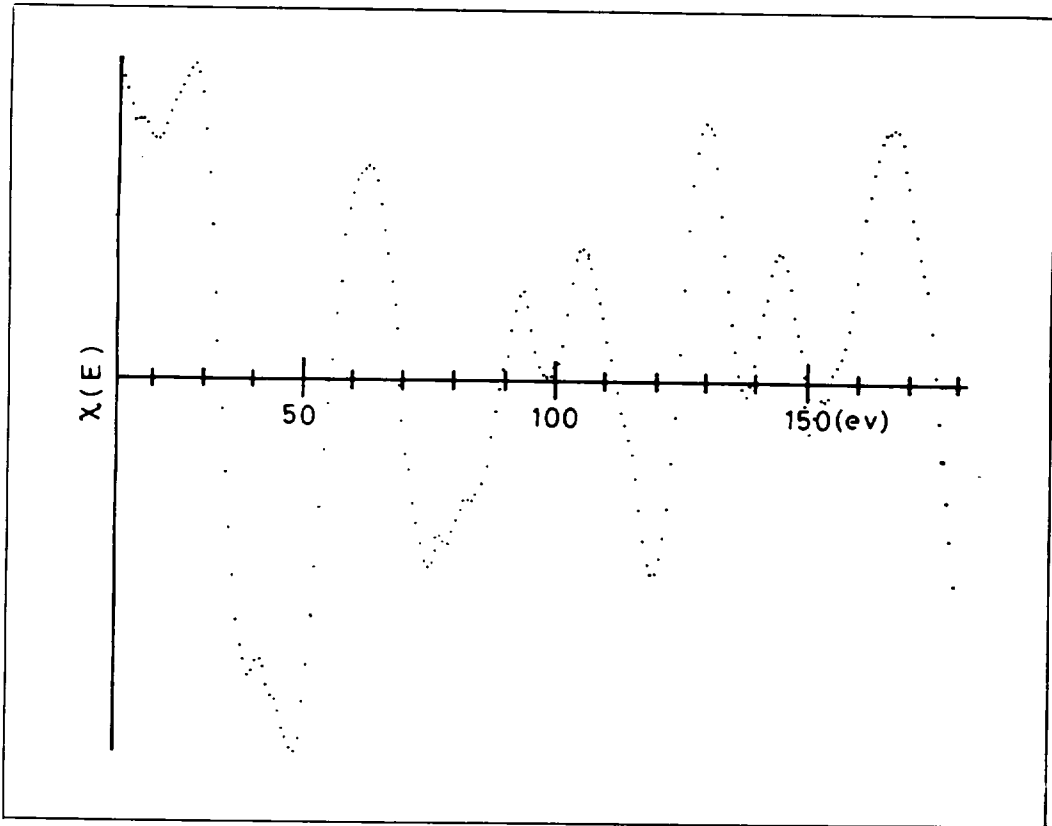


Fig. 6. EXAFS Fluctuation (X(E)) in iron monoxide.

을 圖示한 것이다. 이와 같은 k 공간에서의 진동부분만을 Fourier 변환하여 r 공간의 스펙트럼으로 다음과 같이 변환 시킬 수 있다.

$$F(r) = \int_0^{\infty} \chi(k) k^3 A_j \exp(-i2kr) dk \dots\dots\dots (5)$$

$$\text{단, } A_j = \frac{1}{|f_j|} \exp(2\sigma_j^2 k^2) \exp(-i\varphi)$$

r 공간의 스펙트럼은 원자간거리, 원자의 수등에 관한 정보를 직접적으로 제공한다. 그림 7.에는 $\chi(k)_{\text{FeO}}$ 를 Fourier 변환한 결과를 나타내었다. 그림에서 보는 바와같이 피크 A는 데이터의 잡음과 高에너지 영역에 관한 데이터의 부족으로 인한 것이다. 이는 16 k 까지의 高에너지 데이터를 추가하면 제거할 수 있다고 생각된다. 피크 B, C는 최인접원자와 두번째인접원자가 위치한 거리를 나타내고 있다. 그외의 피크는 그 강도가 약하므로 더욱 먼 거리에 있는 원자들이 영향으로 생각할 수 있다. 그림에서 실선은 $F(r)$ 의 크기를 나타낸 것이며, 점선은 $F(r)$ 의 허수부분을 나타낸 것이다.

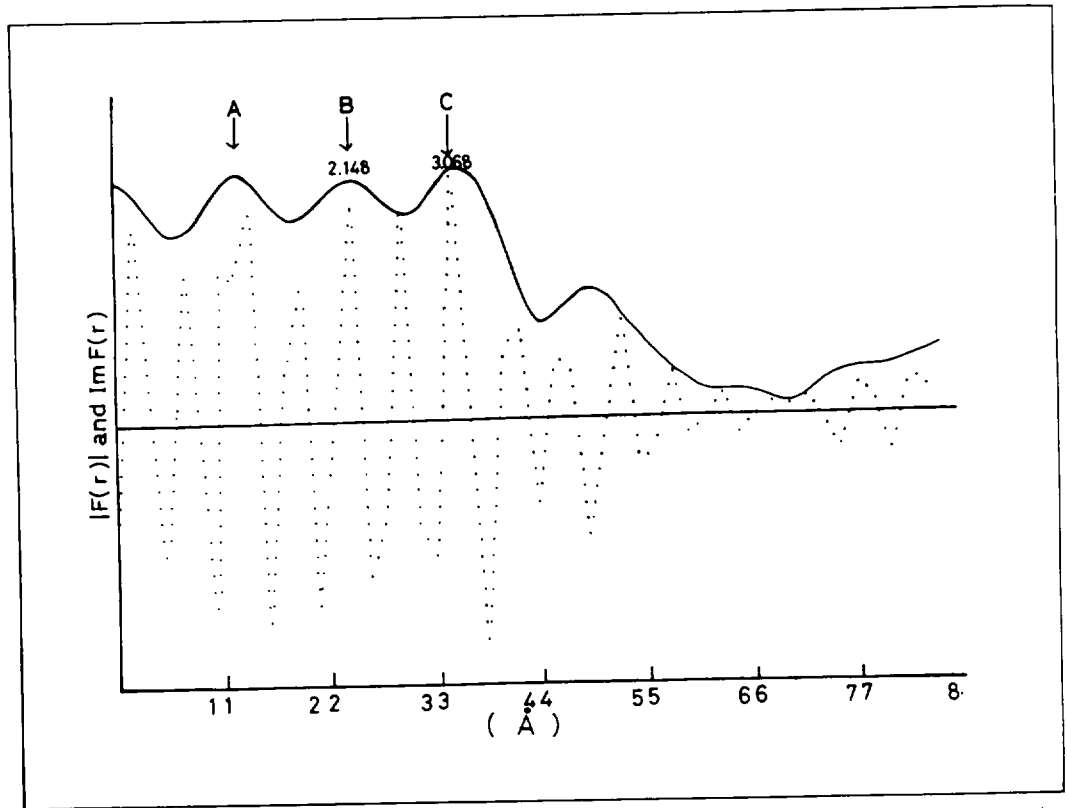


Fig. 7. Fourier transformation of $X(E)$ in iron monoxide. The solid curve represents real part, $F(r)$, and dotted curve does imaginary part, $\text{Im } F(r)$.

이상의 결과를 종합하면 보다 정확한 인접원자간 거리를 구하기 위하여서는 약 16 k 까지의 測定데이터가 필요하다고 생각되며, 동시에 Fourier 변환을 할때 감쇠인자도 고려 되어야 한다고 생각된다.

피크 B, C의 위치로부터 구한 최인접원자 및 두번째 인접원자까지의 거리는 X-線回折實驗에서 구한 값 (2.154 Å, 3.04 Å)과 비교적 잘 일치하고 있다. 그러므로 약간의 實驗上의 보완이되면 정량적으로 원자간 構造를 決定할 수 있다고 생각된다.

IV. 結 論

國內 最初로 curved crystal specrometer로 Fe 및 FeO의 X-ray K-吸收 스펙트럼을 測定하였다. Fe 및 FeO의 K-吸收端 微細構造는 분자계도論으로는 설명될 수 없는 構造가 있었으며 이는 固體化에 기인한 多體效果에 의한 것이라고 생각된다.

Fourier 변환을 통한 EXAFS의 解析으로 부터 原子間거리를 상당히 정확하게 구할 수 있음이 재차 확인 되었다. 이와같은 분석 또한 國內最初의 것이며 그 構造가 분명치 않은 非晶質인 物質의 研究에 결정적인 역할을 하리라 기대되는 바이다.

參 考 文 獻

- 1) F.W.Lyttle et al. ; phys.Rev. B11, 4825 (1975).
- 2) E.A.Stern ; Phys. Rav. B10, 3027 (1974).
- 3) L.A.Grunes ; Phys. Rev. B 27, 2111 (1983).
- 4) H.P.Hjalmarson et al. ; Phys. Rev. B 24, 6010 (1981).
- 5) L.V.Azaroff and D.M.Pearce ; X-ray Spectroscopy (Mc-Hill, N.Y) 1974.
- 6) G.L.Glen and C.G.Dodd ; J. Appl. Phys. 39, 5372 (1968)
- 7) K. Ichikawa et al. ; Jpn, J, Appl. Phys. 17, Suppl. 17-2, 157 (1978).
- 8) M. Belli et al. ; Solid State Commun. 35, 355 (1980).
- 9) F. W. Kutzler et al. ; J. chem. Phys. 73, 3274 (1980).
- 10) P.A.Lee et al. ; Rev. Mod. Phys. 53, 769 (1981).
- 11) B.K.Teo and P. A. Lee ; J. Am. Chem. Soc. 101, 2815 (1979).