

Soft X-ray Synchrotron-Radiation Spectroscopy Study of a Negative-Magnetization Spinel Oxide

Min Young Yang¹, Seungho Seong¹, Eunsook Lee^{1,2}, and J.-S. Kang^{1*}

¹Department of Physics, The Catholic University of Korea, Bucheon 14662, Korea

²Present address: Pohang Accelerator Laboratory, Pohang 37673, Korea

(Received 9 March 2020, Received in final form 2 April 2020, Accepted 3 April 2020)

By employing soft X-ray absorption spectroscopy (XAS) and soft X-ray magnetic circular dichroism (XMCD), the electronic structures of $\text{Li}_{0.5}\text{FeCr}_{1.5}\text{O}_4$ spinel ferrite have been investigated, which exhibits the negative magnetization phenomenon. It is found that both Fe and Cr ions are trivalent, that most of Fe^{3+} ions occupy the A (T_d) sites while Cr^{3+} ions occupy the B (O_h) sites, and that the magnetic moments of Fe ions and those of Cr ions are coupled antiferromagnetically to each other. Hence $\text{Li}_{0.5}\text{FeCr}_{1.5}\text{O}_4$ can be represented as $(\text{Fe})_A[\text{Li}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}]_B\text{O}_4$.

Keywords : magnetization compensation, negative magnetization, XMCD, XAS, $\text{Li}_{0.5}\text{FeCr}_{1.5}\text{O}_4$, $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$

마이너스 자화 스피넬 산화물의 연 X선 방사광 분광 연구

양민영¹ · 성승호¹ · 이은숙^{1,2} · 강정수^{1*}

¹가톨릭대학교 물리학과, 경기 부천시 지봉로 43, 14662

²현재주소: 포항가속기연구소, 경북 포항시 남구 지곡로 127번길 80, 37673

(2020년 3월 9일 받음, 2020년 4월 2일 최종수정본 받음, 2020년 4월 3일 게재확정)

이 연구에서는 방사광을 이용한 연 X선 흡수 분광법(soft X-ray absorption spectroscopy: XAS)과 연 X선 자기 원편광 이색성(soft x-ray magnetic circular dichroism: XMCD)을 이용하여 마이너스 자화 현상이 관찰된 Li 페라이트의 전자구조를 연구하였다. $\text{Li}_{0.5}\text{FeCr}_{1.5}\text{O}_4$ 에 대한 XAS와 XMCD 실험 결과를 분석하여 $\text{Li}_{0.5}\text{FeCr}_{1.5}\text{O}_4$ 를 구성하고 있는 Cr 이온과 Fe 이온의 원자가 상태, 국소적 대칭성, 스핀 구조 등을 결정하였다. Cr 과 Fe 이온들의 원자가가 모두 3가 상태임과 Cr 이온과 Fe 이온의 자기모멘트들이 서로 반대 방향으로 정렬되어 있음을 발견하였다. $\text{Li}_{0.5}\text{FeCr}_{1.5}\text{O}_4$ 에서 대부분의 Fe^{3+} 이온들은 국소적으로 정사면체 대칭성을 가진 A 사이트에 존재하며 Cr^{3+} 이온들은 정팔면체 대칭성을 가진 B 사이트에 존재함을 발견하였다. 따라서 이 물질은 $(\text{Fe})_A[\text{Li}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}]_B\text{O}_4$ 로 나타낼 수 있다.

주제어 : 자화보상, 마이너스 자화, XMCD, XAS, $\text{Li}_{0.5}\text{FeCr}_{1.5}\text{O}_4$, $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$

I. 서 론

AB_2O_4 형의 스피넬(spinel) 산화물은 여러 조성으로 지구상에 많이 존재하며, 자기, 광학, 전기, 촉매 등의 특성을 가지는 물질이다. 특히 자성 전이금속(transition metal: TM) 원소를 포함한 스피넬 산화물은 자기응용 분야, 정보기술의 데이터 저장, 생명공학기술의 자기장센서, 전자산업의 스핀트로

닉스 등의 분야에 기술적으로 이용할 수 있는 잠재적인 가능성을 가지고 있어서 자성 스피넬 화합물들에 대한 물성 연구가 세계적으로 활발하다[1,2]. Fig. 1에서 보여 주는 바와 같이 AB_2O_4 형의 정상스피넬(normal spinel) 구조에서 A 양이온들은 2가 상태로 정사면체 대칭(tetrahedral symmetry: T_d)을 가진 A 사이트(site)의 중심에 위치하며, B 양이온들은 3가 상태로 정팔면체 대칭(octahedral symmetry: O_h)을 가진 B 사이트의 중심에 위치한다. 그리고 O 이온들을 정사면체와 정팔면체의 모서리에 위치한다. 이러한 정상스피넬은 일반적으로 $(A)_A[B]_B\text{O}_4$ 형태로 표현된다[3]. 한편 역스피넬 (inverse

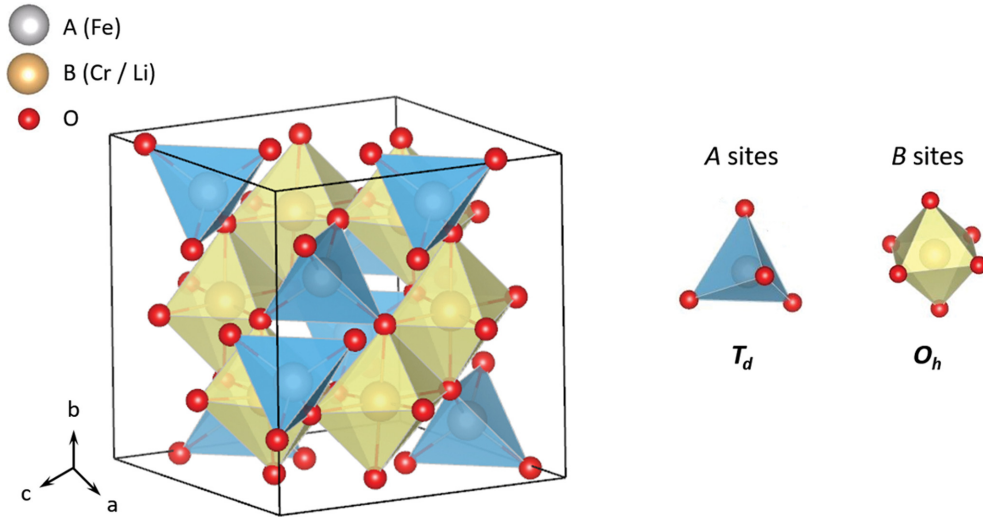


Fig. 1. (Color online) Crystal structure of a AB_2O_4 -type spinel oxide. Thick solid lines denote the face-centered cubic (FCC) conventional cell. A normal spinel structure is denoted as $(A)[B_2]O_4$, where (A) represents the tetrahedral site and [B] denotes the octahedral site.

spinel) 산화물은 역 매개변수(inversion parameter) 인 λ 를 이용하여 $(A_{1-\lambda}B_\lambda)_A[A_\lambda B_{2-\lambda}]_B O_4$ 형태로 나타내는데, 여기서 λ 는 2가 A 이온들이 $O_h(B)$ 사이트에 존재하거나 또는 3가 B 이온들이 $T_d(A)$ 사이트에 존재하여 서로 섞여 있는 정도를 나타낸다[1]. 스피넬 산화물들은 그 구조가 정상스피넬인지 역스피넬인지 여부와 원자가에 따라 얀-텔러(Jahn-Teller: JT) 변형을 나타내기도 하므로 다양한 물성 및 자기적 특성을 보이게 된다.

$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ 형의 Li 페라이트는 스피넬 구조의 산화물로 이트륨-철-가넷(YIG) 보다 경제적인 전자레인지용 전자파흡수체, 메모리 코어, 양자역학적 효과를 이용한 기억소자(magnetic random access memory: MRAM), 재충전 가능한 리튬배터리의 후보까지 다양한 분야에서 응용 가능성이 제시되었다[4-9]. $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ 는 입방체(cubic) 구조를 가지며, Fe^{3+} 이온 간의 교환상호작용(exchange interaction)으로 인하여 준강자성 정렬을 발생시킨다. 한편 Fe^{3+} 이온 대신 다른 전이금속 이온이 치환될 경우 전이금속 이온들 사이의 교환상호작용이 바뀌어 다양한 자성 상태를 만들 수 있는 특성을 가지고 있다[10]. 최근 B 사이트의 Fe 대신 Cr이 치환된 $Li_{0.5}Fe_{2-x}Cr_xO_4$ 페라이트에서 $x = 1.0 \sim 1.6$ 의 치환 범위에서 자화보상 현상과 마이너스 자화 현상이 관찰되었다[11,13]. 따라서 다른 전이금속 원소가 치환되지 않은 모(parent) 물질인 $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ 와 Fe 이온 대신 다른 전이금속 원소가 치환된 $Li_{0.5}Fe_{2-x}M_xO_4$ (M: 전이금속 원소)에 대한 연구도 활발하다. 지금까지 보고된 Li 페라이트에 관한 선행 연구에서는 모물질인 $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ 는 역스피넬 구조를 가지고 있다고 생각되지만, Fe 대신 Cr이 치환된 $Li_{0.5}Fe_{2-x}Cr_xO_4$ 는 정상스피넬인지, 역스피넬인지 아직 명확하지 않다[11-14].

마이너스 자화(negative magnetization) 현상은 1950년대 Néel에 의해 예측되었는데, 자성 물질에서 온도가 변화함에 따라 자화값의 부호가 양의 값에서 음의 값으로 바뀌는 현상이다. 이 때 자화값이 0이 되고, 부호가 바뀌는 온도를 보상 온도(compensation temperature: T_{comp})라 한다[15]. 이 현상은 3d 전이금속을 포함한 스피넬 산화물에서 관찰될 것으로 예상된다. 왜냐하면 AB_2O_4 스피넬산화물에서 3d 전이금속 이온들은 A sublattice와 B sublattice에 위치하며 이 두 개의 sublattices에 의한 자기 모멘트들이 서로 반평행하게 정렬되어 있으므로(antiparallel ordering), A-B, A-A 및 B-B 상호작용의 상대적인 세기에 따라 전체 자기모멘트의 크기와 부호가 결정될 것이기 때문이다(Fig. 2 참조). Fig. 2에서는 온도에 따른 AB_2O_4 스피넬 산화물에서 각각의 sublattice에 의한 자기모멘트의 온도(T) 의존성에 의한 마이너스 자화 현상의 개략도를 보여 준다[11,15]. 이 개략도에서 M_A 와 M_B 는 각각 A sublattice와 B sublattice에 의한 자기모멘트를 나타내고, M은 총 자화값을 나타낸다. T_C 는 강자성 정렬(ferromagnetic ordering)이 일어나는 Curie 온도이며, T_{Comp} 는 자화보상 온도를 나타낸다. Fig. 2(a)는 Cr이 치환되지 않은 순수한 모물질인 $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ 나 $Li_{0.5}Fe_{2-x}Cr_xO_4$ 에서 치환량(x)이 작은 Cr-poor 경우에 해당한다고 생각된다. 이 경우 A sublattice와 B sublattice 모두 다 Fe^{3+} 이온들이 있으므로, A sublattice와 B sublattice는 모두 강한 자기적 성질을 가지게 되어, $M_A(T)$ 와 $M_B(T)$ 곡선은 낮은 온도에서 온도가 증가함에 따라 Curie 온도 T_C 까지 천천히 감소하고, 볼록한 모양을 보인다. 이 경우 두 sublattice 자화값의 합에 해당하는 총 자화값(알짜 자화값) $M(T)$ 는 모든 온도에서 부호가 변하지 않는다($M = |M_B| - |M_A|$). 이와는 대조적으로 Fig. 2(b)에서

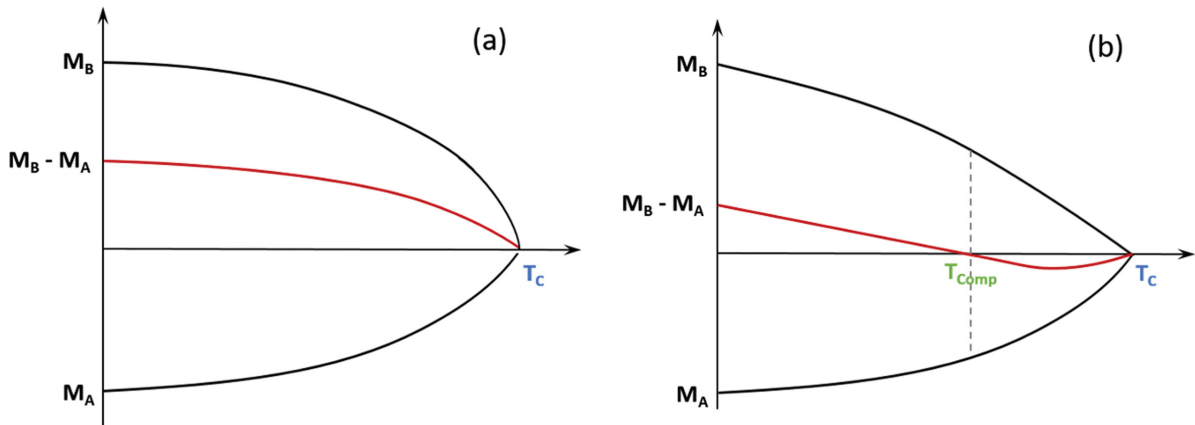


Fig. 2. (Color online) Schematic description of the temperature (T) dependence of the magnetizations in Li-Cr ferrites for two cases. Here M_A , M_B , and M denote the magnetization for the A-sublattice (M_A), that for the B-sublattice (M_B), and the net (total) magnetization of the whole lattice (M), respectively ($|M| = |M_B| - |M_A|$). (a) Undoped $\text{Li}_{0.5}\text{FeCr}_{1.5}\text{O}_4$ and/or the Cr-poor region in $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$. (b) Magnetization compensation region [11].

는 B-sites의 Fe^{3+} 이온대신 치환되는 Cr^{3+} 이온의 양이 증가 하면, 온도가 올라감에 따라 B sublattice의 자기모멘트 $M_B(T)$ 곡선이 $M_A(T)$ 곡선보다 빨리 감소하여 $M_B(T)$ 곡선의 기울기가 $M_A(T)$ 곡선의 기울기보다 덜 볼록해진다. Fig. 2(b)의 경우, $M_A(T)$ 곡선과 $M_B(T)$ 곡선의 큰 기울기의 차이와 $M_A(T)$ 와 $M_B(T)$ 가 서로 반평행한 성질로 인하여 총 자화 값 $M = |M_B| - |M_A|$ 이 특정 온도 구간에서 음의 값을 가지게 되며, 총 자화 값 M 이 0이 되는 보상온도(T_{Comp})가 존재하게 된다[15]. 만약 A sublattice와 B sublattice 자성 발현온도가 서로 분리되어 있다면(decoupled), 마이너스 자화 현상이 Fig. 2(b)에 비하여 더 강조될 수 있을 것이다[16].

마이너스 자화 물질로 알려진 $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ 에 대하여 현재까지 보고된 연구는 주로 bulk에 대한 총자화 측정 결과인데[11,13], 각 sublattice에 의한 자화 값은 아직 실험적으로 보고된 바가 없다. 그러므로 $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ 에서의 마이너스 자화 현상의 원인을 규명하기 위해서는 이 물질의 미시적 전자구조와 스핀구조를 이해하는 것이 필수적이라 하겠다. 예를 들어 Cr과 Fe 이온들의 원자 상태, 국소적 대칭성, 스핀 배열 상태 등의 연구가 매우 중요하다. 이런 관점에서 방사광을 이용한 X선 분광학 연구가 매우 유용하다. 왜냐하면 X선의 흡수와 산란은 전자의 에너지 준위 간의 전이에 따라 결정되므로 이를 이용하면 전자 구조에 대한 정보를 알아낼 수 있기 때문이다[17]. 또한 자기장과 전자스핀간의 상호작용을 이용한 분광학을 이용하면 자성물질에서 전자스핀에 의한 자기모멘트의 미시적 기여에 대한 정보를 얻을 수 있다. 연 X선 광흡수 분광법(soft x-ray absorption spectroscopy: XAS)과[18,19] 연 X선 자기 원편광 이색성(soft x-ray magnetic circular dichroism: XMCD)이[20,21] 이러한 원리를 이용하는 대표적인 방사광 분광법에 속하는데, 특정 원소에 따라 또

는 같은 원소라도 다른 화학적 환경에 있는 원자들마다 측정되는 흡수선의 모양과 에너지가 달라서 시료를 구성하고 있는 전이 금속 원소들의 원자와 각 원소 고유의 자기모멘트를 결정할 수 있는 장점이 있다.

XAS는 시료에 X선 빛을 쬐이면 내각준위(core level)에 있는 전자가 가전자 준위(valence level)로 전이될 때 X선이 흡수되는 현상을 이용하며, XMCD에서는 자성 시료의 자화 방향과 원편광 X선의 helicity 방향에 따라 시료의 흡수율이 달라지는 현상을 이용한다[21]. 3d 전이 금속(transition-metal)의 경우 XAS와 XMCD 측정에 주로 사용되는 흡수선은 2p (L) edge 인데, 그 이유는 쌍극자 선택 규칙(dipole selection rule)에 의해 2p 내각 준위에서 비어 있는 3d 준위(valence level)로의 전이에 의해 X선을 흡수하게 되기 때문이다. 3d 전이 금속에서는 3d 오비탈 전자들에 의해 자성이 결정되므로 전이 금속 이온의 3d 준위의 전자 점유율, 또는 전이 금속 이온의 국소적 대칭성에 따라 스펙트럼의 모양이 달라지게 되므로, 2p XAS는 전이 금속 이온의 원자와 국소적 대칭성을 알 수 있는 좋은 실험 방법이다. 그리고 자성 물질에서는 교환 상호작용으로 인하여 분리된(exchange splitting) 가전자 준위의 up-spin 상태의 전자 점유율(electron population)과 down-spin 상태의 전자 점유율에 차이가 생기고, 자기모멘트의 크기는 그 차이에 비례하게 되는데, XMCD는 전자들의 스핀 방향과 입사된 원편광 X선의 helicity에 따라 시료의 흡수율이 달라지는 현상을 이용한다. 그러므로 2p XMCD는 전이원소들의 국소적 자기 모멘트를 결정할 수 있는 좋은 실험 방법이다. 3d 전이금속의 경우 2p XAS와 XMCD에 해당되는 X선의 에너지는 약 400~1000 eV 사이로 이는 연 X선 영역에 해당한다[16,17]. 이 연구에서는 XAS와 XMCD 분광법을 이용하여 $\text{Li}_{0.5}\text{FeCr}_{1.5}\text{O}_4$ 의 전자구조를 연구

하였다.

II. 실험 방법

이 연구에 사용된 시료 $\text{Li}_{0.5}\text{FeCr}_{1.5}\text{O}_4$ 는 powder 상태 시료로 두 번의 소결 과정을 거치는 세라믹 소결법(double-sintering ceramic technique)을 사용하여 제조하였다. 순도 99.9%의 Fe_2O_3 와 Cr_2O_3 , Li_2CO_3 의 원료를 적정 당량비로 준비하여 이 원료들을 작은 사기질구에 담아 사기방망이로 약 1시간 동안 곱게 간 후 균질하게 갈린 원료 분말을 단일 방향으로 4톤의 유압(unidirectional hydraulic press)을 가하여 압축하여 pellet로 만들었다. pellet은 12시간 동안 1000 °C 공기에서 calcination 과정을 거친 후 상온으로 식혔다. 그 후 수동으로 갈고 다시 pellet으로 만들었다[11,13].

연 X선 광전자 흡수 분광(XAS) 실험과 자기 원편광 이색성(XMCD) 실험은 포항 가속기 연구소(Pohang Light Source, PLS)의 타원 분극 언듈레이터(elliptically polarized undulator, EPU) 삽입장치로 광원을 발생하는 2A 빔라인에서 이루어졌다. XAS/XMCD 스펙트럼은 입사 빛이 흡수된 후 시료에 흐르는 전류를 측정하는 총전자 산출법(total electron yield: TEY)을 사용하였다. 분석 챔버의 기본 진공은 약 5×10^{-10} Torr의 초고진공 상태였으며, 측정 온도는 주로 350 K였으나 몇몇 데이터는 20 K의 낮은 온도에서도 측정하였다. XMCD 측정 시 가한 외부 자기장(H)의 세기는 100 Oe와 200 Oe 조건에서 데이터를 얻었다. XAS 및 XMCD 스펙트럼들의 에너지 분해능은 입사 빛 에너지(hv)가 약 600 eV 일 때 약 100 meV로 하였다. 이 논문에 사용한 모든 데이터들은 입사 빛의 세기(flux)에 대하여 규격화된 데이터들이다.

III. 실험 결과 및 토의

Fig. 3(a)와 Fig. 3(b)에서는 세기가 다른 자기장 하에서 측정된 $\text{Li}_{0.5}\text{FeCr}_{1.5}\text{O}_4$ 의 Cr 2p XMCD 스펙트럼과 Fe 2p XMCD 스펙트럼의 선모양을 비교하였다. 각각 H = 100 Oe와 H = 200 Oe에서 측정된 데이터의 선모양을 비교하였으며, 이 데이터들은 약 20 K의 온도에서 측정하였다. H = 100 Oe와 H = 200 Oe를 선택한 이유는 M(T) 데이터에서 의하면 $\text{Li}_{0.5}\text{FeCr}_{1.5}\text{O}_4$ 에서 마이너스 자화값이 관찰되는 자기장 영역이 200 Oe 이하이기 때문이다[13]. 이 비교에서의 주된 발견은 H = 100 Oe와 H = 200 Oe에서 측정된 XMCD 데이터는 대체로 선모양이 유사하다는 사실이다. 그러므로 이 논문의 다음 그림에서 보여주는 XMCD 데이터들은 모두 XMCD 세기가 상대적으로 크고 잡음세기가 작은 H = 200 Oe의 조건에서 측정된 데이터들이다. 참고로 산화물의 XMCD 데이터에서 관찰되는 잡음 세기(noise signal)는 주로 저온에서 나타나는 charging 현상 때문이다. $\text{Li}_{0.5}\text{FeCr}_{1.5}\text{O}_4$ 의 경우 H = 100 Oe에서 측정된 XMCD 데이터의 잡음 세기가 H = 200 Oe에서 측정된 XMCD 데이터의 잡음 세기보다 크게 관찰되었다. 한편 Fig. 3에서 Cr 2p XMCD와 Fe 2p XMCD의 부호가 반대임을 알 수 있는데, 이는 Cr 이온과 Fe 이온의 자기모멘트가 서로 반대 방향으로 정렬되어 있다는 사실을 나타낸다.

Fig. 4(a)에서는 T = 350 K에서 측정된 $\text{Li}_{0.5}\text{FeCr}_{1.5}\text{O}_4$ 의 Cr 2p XAS 스펙트럼을 Cr_2O_3 참고물질의 Cr 2p XAS 스펙트럼과 비교하였다[22]. T = 350 K를 선택한 이유는 T = 20 K와 T = 350 K에서 측정된 XAS/XMCD 스펙트럼들의 선모양이 변하지 않음을 확인하였으며 T = 350 K에서 측정된 데이터가 저온에서 측정된 데이터 보다 charging 효과가 작고 잡음세

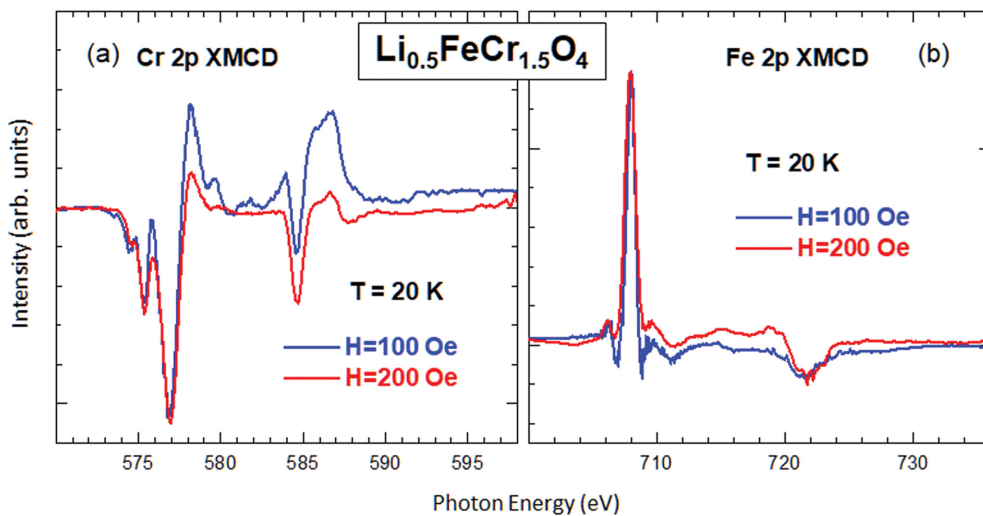


Fig. 3. (Color online) Comparison of Cr and Fe 2p XAS spectra of $\text{Li}_{0.5}\text{FeCr}_{1.5}\text{O}_4$, obtained under the magnetic field (H) of H = 100 Oe and H = 200 Oe, respectively. They are scaled to the main peaks for the comparison of their line-shapes.

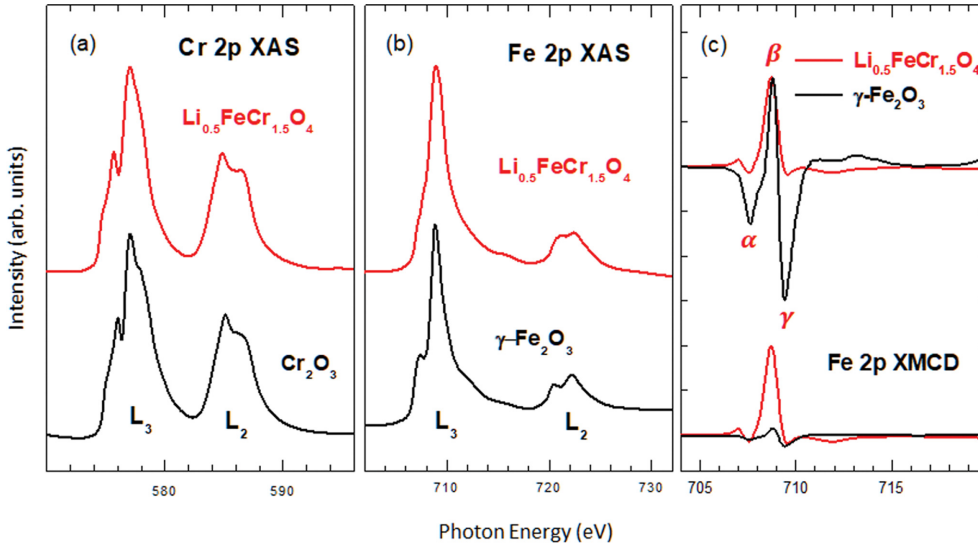


Fig. 4. (Color online) (a) Comparison of the Cr 2p XAS spectra of $\text{Li}_{0.5}\text{FeCr}_{1.5}\text{O}_4$ and Cr_2O_3 (Ref. [21]) as a trivalent (Cr^{3+}) reference. (b) Comparison of the Fe 2p XAS spectra of $\text{Li}_{0.5}\text{FeCr}_{1.5}\text{O}_4$ and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Ref. [22,23]) as a trivalent (Fe^{3+}) reference. (c) Comparison of the lineshapes of the Fe 2p XMCD spectra of $\text{Li}_{0.5}\text{FeCr}_{1.5}\text{O}_4$ (red lines) and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (black lines). Here the α and γ peaks in $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ originate from the Fe ions at the octahedral (O_h) sites, while the β peak in $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ originates from those at the tetrahedral (T_d) sites. In the upper panel, the β peak of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ is scaled to the main peak of $\text{Li}_{0.5}\text{FeCr}_{1.5}\text{O}_4$, while the γ peak of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ is scaled to the main peak of $\text{Li}_{0.5}\text{FeCr}_{1.5}\text{O}_4$ in the lower panel.

기가 작았기 때문이다. 여기서 Cr_2O_3 는 원자가가 3가 (Cr^{3+})이며 Cr 이온들이 국소적으로 팔면체(octahedron: O_h) 구조의 중심에 있는 참고 물질로 선택하였다. 이 그림에서 L_3 와 L_2 로 표시한 피크들은 각각 Cr $2p_{3/2}(L_3)$ 와 $2p_{1/2}(L_2)$ 의 내각준위에 의한 흡수피크를 나타낸다. 2p 내각 준위는 스핀-궤도 분리(spin-orbit splitting)에 의해 겹침 상태가 깨어져 스핀 각운동량과 궤도 각운동량의 방향이 평행한 $2p_{3/2}(L_3)$ 상태와 서로 반평행한 $2p_{1/2}(L_2)$ 상태로 분리된다. 이 비교에서 두 물질의 Cr 2p XAS 스펙트럼이 매우 유사함을 알 수 있다. 서론에서 설명한 바와 같이, 전이금속 이온의 2p XAS 스펙트럼은 전이금속 이온의 원자가와 국소적 대칭성을 알 수 있는 좋은 실험 방법이므로, 이 비교로부터 $\text{Li}_{0.5}\text{FeCr}_{1.5}\text{O}_4$ 에서 Cr 이온의 원자가는 3가이며 ($\nu(\text{Cr})=3+$), Cr 이온들은 국소적으로 O_h 사이트(즉 스피넬 구조의 B 사이트)에 있음을 알 수 있다.

유사하게 Fig. 4(b)에서는 $\text{Li}_{0.5}\text{FeCr}_{1.5}\text{O}_4$ 의 Fe 2p XAS 스펙트럼과 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 Fe 2p XAS 스펙트럼을[23,24] 비교하였다. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 를 참고물질로 선택한 이유는 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 는 스피넬 구조를 가진 준강자성 물질로 Fe 이온들이 모두 3가의 (Fe^{3+}) 원자가를 가지면서 정팔면체(O_h) 사이트와 정사면체(tetrahedron: T_d) 사이트에 섞여 존재하기 때문이다. 이 비교에서 두 물질의 Fe 2p XAS 스펙트럼이 대체로 유사함을 알 수 있는데, 이 비교로부터 $\text{Li}_{0.5}\text{FeCr}_{1.5}\text{O}_4$ 에서 Fe 이온의 원자가가 3가임을 알 수 있다($\nu(\text{Fe})=3+$). $\text{Li}_{0.5}\text{FeCr}_{1.5}\text{O}_4$ 에서 Fe 이온들이 존재하는 사이트와 그 국소적 대칭성은 Fig. 4(c)에

서 다루고자 한다.

Fig. 4(c)에서는 $\text{Li}_{0.5}\text{FeCr}_{1.5}\text{O}_4$ 와 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [23]의 Fe 2p XMCD 스펙트럼의 선모양(line shape)을 서로 비교, 분석하였다. $\text{Li}_{0.5}\text{FeCr}_{1.5}\text{O}_4$ 시료의 Fe 2p XMCD 스펙트럼의 $L_2(2p_{1/3})$ 부분은 noisy하여 선모양을 분석하기가 쉽지 않으므로 XMCD 스펙트럼 중 $L_3(2p_{2/3})$ 부분만 확대하여 비교하였다. $T=350\text{ K}$ 와 $T=20\text{ K}$ 에서 측정된 $\text{Li}_{0.5}\text{FeCr}_{1.5}\text{O}_4$ 의 Fe 2p XMCD의 부호는 서로 반대였으나 선모양은 같았다. 따라서 $\text{Li}_{0.5}\text{FeCr}_{1.5}\text{O}_4$ 와 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 XMCD 선모양을 비교하기 위하여 $\text{Li}_{0.5}\text{FeCr}_{1.5}\text{O}_4$ 의 XMCD 데이터 중 질이 더 좋은 $T=350\text{ K}$ 데이터를 선택하여 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 부호와 같도록 하고 적당하게 스케일하여 선모양을 비교하였다. 참고물질인 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 는 스피넬 구조를 가지고 있는 준강자성 물질로 Fe^{3+} 이온들이 정사면체 대칭(tetrahedral symmetry: T_d)을 가진 A 사이트와 정팔면체 대칭(octahedral symmetry: O_h)을 가진 B 사이트에 모두 존재하지만, B 사이트에 존재하는 Fe^{3+} 이온들 중 빈자리(vacancy)가 있어서 $\text{Fe}^{3+}(\text{A}) : \text{Fe}^{3+}(\text{B}) = n(\text{T}_d) : n(\text{O}_h) = 3 : 5$ 의 비율을 가지고 있다고 알려져 있다[22]. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 XMCD 스펙트럼에서 α 와 γ 피크들의 부호와 (<0) β 피크의 부호가 (>0) 반대인 이유는 O_h 사이트에 위치한 Fe^{3+} 이온의 자기모멘트와 T_d 사이트에 위치한 Fe^{3+} 이온의 자기모멘트가 서로 반대 방향으로 정렬해 있기 때문이다. 그런데 O_h 사이트의 자기모멘트의 크기가 T_d 사이트의 자기모멘트보다 커서 전체적으로는 준강자성을 띠게 된다.

이와는 대조적으로 $\text{Li}_{0.5}\text{FeCr}_{1.5}\text{O}_4$ 시료의 XMCD 스펙트럼

에서는 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 β 피크에 해당하는 피크는 관찰되지만, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 α 와 γ 피크에 해당하는 피크들은 거의 무시할 정도로 작음을 알 수 있다. 이러한 경향을 좀 더 잘 볼 수 있도록 위 쪽 비교에서는 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 β 피크가 $\text{Li}_{0.5}\text{FeCr}_{1.5}\text{O}_4$ 의 주 피크의 크기와 유사하도록 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 를 스케일하여 비교하였으며, 아래 쪽 비교에서는 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 γ 피크가 $\text{Li}_{0.5}\text{FeCr}_{1.5}\text{O}_4$ 의 주 피크의 크기와 유사하도록 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 를 스케일하여 비교하였다. Fig. 4(c)의 선모양 분석에 의하면 $\text{Li}_{0.5}\text{FeCr}_{1.5}\text{O}_4$ 의 Fe^{3+} 이온들은 거의 한 종류의 T_d 대칭성만을 가지고 있으며, Fe^{3+} 이온들의 자기모멘트는 거의 한 방향으로 정렬되어 있다는 것을 알 수 있다(90% 이상의 Fe^{3+} 이온들이 $T_d(A)$ 사이트에 존재함을). Fig. 4(a)에서 Cr 이온들은 국소적으로 $O_h(B)$ 사이트에 존재함을 알 수 있었으므로, 종합하면 $\text{Li}_{0.5}\text{FeCr}_{1.5}\text{O}_4$ 는 $(\text{Fe})_A[\text{Li}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}]_B\text{O}_4$ 로 나타낼 수 있겠다.

$\text{Li}_{0.5}\text{FeCr}_{1.5}\text{O}_4$ 는 온도에 따라 자화 보상과 마이너스 자화 현상을 보이는 물질이므로 마이너스 자화 현상의 원인을 규명하기 위해서는 온도변화에 따른 XMCD 연구가 매우 중요할 것이다. Fig. 2(b)에서 언급한 바와 같이, 만약 $\text{Li}_{0.5}\text{FeCr}_{1.5}\text{O}_4$ 에서 Fe sublattice와 Cr sublattice의 자성발현 온도를 실험적으로 관찰하여 두 온도가 서로 분리되어 있는지 여부를 결정한다면 이는 마이너스 자화 현상의 원인 규명에 크게 기여할 수 있을 것이다. 또한 합규칙(sum rule)을 적용하여 전이 금속 원소의 2p XMCD 스펙트럼을 분석하면 해당 전이금속 이온의 스핀 자기모멘트와 오비탈 자기모멘트를 결정할 수 있는 장점이 있다[20,21]. 그러나 이번 연구에 사용된 $\text{Li}_{0.5}\text{FeCr}_{1.5}\text{O}_4$ 시료는 저온에서의 charging 현상 때문에 온도 변화에 따른 좋은 데이터를 얻지 못하였으며, Cr 2p 및 Fe 2p XMCD 데이터의 질이 별로 좋지 못하여 합규칙 분석을 생략하였다. 온도변화에 따른 XMCD 측정과 XMCD 스펙트럼의 합규칙 분석 연구는 현재 진행 중이다. 그럼에도 불구하고 $\text{Li}_{0.5}\text{FeCr}_{1.5}\text{O}_4$ 에 대한 연 X선 분광 실험 연구에 의하여 결정된 Cr 이온과 Fe 이온들의 원자가, 국소적 대칭성, 스핀 배열, 두 sublattice 간의 교환결합 방식 등에 대한 정보는 Li 페라이트의 자기적 물성 이해에 중요한 역할을 할 것으로 생각된다.

IV. 결 론

이 연구에서는 방사광을 이용한 연 X선 흡수 분광법(XAS)과 연 X선 자기 원편광 이색성(XMCD)을 이용하여 마이너스 자화 현상이 관찰된 Li 페라이트의 전자 구조를 연구하였다. $\text{Li}_{0.5}\text{FeCr}_{1.5}\text{O}_4$ 를 대상으로 Cr 이온과 Fe 이온의 원자가, 스핀 구조, 및 국소적 대칭성을 결정하였다. Cr 2p와 Fe 2p XAS 및 XMCD 분광 연구에 근거하여 $\text{Li}_{0.5}\text{FeCr}_{1.5}\text{O}_4$

를 구성하고 있는 Cr과 Fe 이온들은 모두 3가의 원자가 상태에 있다는 사실을 발견하였으며 Cr 이온과 Fe 이온의 자기모멘트가 서로 반대 방향으로 정렬되어 있다는 사실을 알 수 있었다. 그리고 Cr 이온들은 국소적으로 $O_h(B)$ 사이트에 존재하며, 대부분의 Fe 이온들은 국소적으로 $T_d(A)$ 사이트에 존재함을 알 수 있었으므로, $\text{Li}_{0.5}\text{FeCr}_{1.5}\text{O}_4$ 는 $(\text{Fe})_A[\text{Li}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}]_B\text{O}_4$ 로 나타낼 수 있다.

감사의 글

양질의 $\text{Li}_{0.5}\text{FeCr}_{1.5}\text{O}_4$ 시료들을 제공해 주신 S. M. Yusuf 교수님과 방사광 분광 실험을 도와 주신 포항공속기연구소의 김영학 박사님께 감사 드린다. 이 연구는 한국연구재단의 지원을 받아 수행되었으며(No. 2019R1A2C1004929), 방사광 분광 실험은 포항공속기연구소와 미래창조과학부(MSIP)의 지원을 받았다.

References

- [1] Q. Zhao, Z. Yan, C. Chen, and J. Chen, Chem. Rev. **117**, 10121 (2017).
- [2] S. M. Yusuf, A. Kumar, and J. V. Yakhmi, Appl. Phys. Lett. **95**, 182506 (2009).
- [3] K. E. Sickafus and J. M. Wills, J. Am. Ceram. Soc. **82**, 3279 (1999).
- [4] L. Fernández-Barquín, M. V. Kuznetsov, Y. G. Morozov, Q. A. Pankhurst, and I. P. Parkin, Int. J. Inorg. Mater. **1**, 311 (1999).
- [5] A. Goldman, Modern Ferrite Technology, Springer (2006), pp. 375-438.
- [6] Y.-P. Fu, D.-S. Hung, and Y.-D. Yao, Ceram. Int. **35**, 2179 (2009).
- [7] S. Verma and P. A. Joy, Mater. Res. Bull. **43**, 3447 (2008).
- [8] Y. K. Kim, Phys. High Technol. **12**, 28 (2007).
- [9] S. S. P. Parkin, C. Kaiser, A. Panchula, P. M. Rice, B. Hughes, M. Samant, and S.-H. Yang, Nat. Mater. **3**, 862 (2004).
- [10] M. V. Kuznetsov, Q. A. Pankhurst, and I. P. Parkin, J. Phys. D: Appl. Phys. **31**, 2886 (1998).
- [11] A. Rais, A. M. Gismelseed, and I. A. Ai-Qmari, Phys. Stat. Sol. (b) **242**, 2949 (2005).
- [12] E. W. Gorter and J. A. Schulkes, Phys. Rev. **90**, 487 (1953).
- [13] M. Ghanathe, A. Kumar, and S. M. Yusuf, J. Appl. Phys. **125**, 093903 (2019).
- [14] S. Soreto, M. Graça, M. Valente, and L. Costa, Lithium Ferrite: Synthesis, Structural Characterization and Electromagnetic properties, IntechOpen, Ch. 2 (2017).
- [15] A. Kumar and S. M. Yusuf, Phys. Report **556**, 1 (2015).
- [16] A. Kumar and S. M. Yusuf, J. Appl. Phys. **121**, 1223903 (2017).
- [17] J. Y. Kim, J. Korean. Magn. Soc. **20**, 201 (2010).

- [18] F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, B. T. Thole, and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **42**, 5459 (1990).
- [19] G. van der Lann and I. W. Kirkman, *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 4189 (1992).
- [20] 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).
- [21] J. Stöhr, *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 470 (1999).
- [22] S. Seong, E. Lee, H. W. Kim, B. I. Min, S. Lee, J. Dho, Y. Kim, J.-Y. Kim, and J.-S. Kang, *J. Magn. Magn. Mater.* **452**, 447 (2018).
- [23] S. Brice-Profeta, M.-A. Arrio, E. Tronc, N. Menguy, I. Letard, C. Cartier dit Moulin, M. Noguès, C. Chanéac, J.-P. Jolivet, and Ph. Saintavrit, *J. Magn. Magn. Mater.* **288**, 354 (2005).
- [24] J.-Y. Kim, T. Y. Koo, and J.-H. Park, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 047205 (2006).