

Antiferromagnetic Ordering in Li_2MnO_3 Single Crystal with two Dimensional Honeycomb Lattice

Sanghyun Lee^{1,2,3*}, Seongil Choi^{1,2,3}, Jiyeon Kim², Hasung Shim^{1,2,4}, Choongjae Won⁵, Seongsu Lee⁶, Shin Ae Kim⁶, Namjung Hur⁵, and Je-Geun Park^{1,2,4}

¹IBS Center for Functional Interfaces of Correlated Electron Systems, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

²Center for Strongly Correlated Materials Research, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

³Department of Physics, SungKyunKwan University, Suwon 440-746, Korea

⁴FPRD Department of Physics & Astronomy, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

⁵Department of Physics, Inha University, Incheon 402-751, Korea

⁶Neutron Science Division, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-353, Korea

1. 서론

삼각격자, 사각격자, 카고메, 벌집격자 등의 층상구조를 가지는 전이금속 산화물 자성체들은 다양한 자기바다상태를 가진다. 반강자성 벌집격자에서 최근접원자간의 상호작용만 존재한다면 찢찢뻐뻐 현상을 보이지 않는다. Mn 벌집층을 가지는 $\text{Bi}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}(\text{NO}_3)$ 는 두 번째 근접원자간의 상호작용이 커서 강한 찢찢뻐뻐를 유도하고 이로 인해 자기정렬을 하지 않는다[1]. Ru 벌집층을 가지는 Li_2RuO_3 는 540 K에서 $P2_1/m$ 에서 $C2/m$ 으로 결정구조가 바뀌고, 금속-부도체 상전이 및 자화율의 급격한 변화가 같이 관측된다[2]. 스핀다имер의 생성이 이러한 급격한 물성변화의 원인으로 여겨지고 있다[3]. 또한 Ir 벌집층을 가지는 Na_2IrO_3 이론계산에서는, 2%의 인장이 일반적인 부도체에서 위상부도체로의 양자상전이를 일으킬 가능성을 제시하였다[4].

Li_2MnO_3 는 3d 전이금속 Mn이 벌집격자층을 이루고 있다. Ru 4d, Ir 5d 전이금속 산화물에 비해 국소화된 전자상태를 가져 고전적인 스핀계로 생각되지만, 특이한 반강자성 자기 상전이를 보인다.

2. 실험방법

Li_2CO_3 와 MnO_2 를 1.1:1로 잘 섞은 후 1027 °C에서 2일간 구워 고상법으로 분말시료를 얻었다. 또한 $\text{Li}_2\text{MnO}_3:\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{B}_2\text{O}_3$ 를 1:2.76:2.39 비율로 백금도가니에 넣어 1100 °C에서 10시간동안 구웠다. 그 후 700 °C까지 2°C/h 속도로 냉각시킨 후 히터를 꺼서 자연냉각이 되도록 하였다. flux를 물로 녹여내서 최종적으로 가로세로 2~5 mm, 두께 0.2 mm 정도의 판상형태의 단결정을 얻었다. 이렇게 얻은 단결정시료를 사용하여 벌집층에 수직인 방향과 수평인 방향의 자화율, 전기저항 그리고 열용량 등을 측정하였다. X-ray 회절실험을 하여 온도에 따른 결정구조분석을 하였고, 대전 원자력연구원 HANARO의 HRPD 빔라인에서 중성자 분말회절 실험을, FCD 빔라인에서는 단결정 회절실험을 하여 자기구조를 분석하였다.

3. 실험결과

벌집격자층에 수직인 방향의 χ_{OP} 자화율이 $T_M=48$ K에서 퍼진 봉우리를 보이며 자화율의 최대값을 가지고, 36 K에서 급격한 기울기의 변화를 보인다. 기존에 서로 다른 그룹에서 반강자성 상전이온도가 36 K과 50 K으로 서로 다르게 보고되었다. 36 K에서 열용량의 피크가 관측되었으므로 반강자성 상전이온도는 $T_N=36$ K 이다. 가벼운 $\text{Li}_2\text{O}(\theta_{\text{Li}_2\text{O}}=822(3) \text{ K})$ 과 무거운 $\text{Mn}(\theta_{\text{Mn}}=444(9) \text{ K})$ 의 드바이온도를 묶어 포논에 의한 열용량을 계산하였고, 측정된 열용량으로부터 포논에 의한 열용량을 제거하여 자기열용량을 구하였다. 이러한 자기열용량 C_{mag} 은 $T < 0.5T_N$ 구간에서 T^3 에 비례하여, 저온에서 3차원 반강자성 자기정렬을 한다는 것을 알 수 있다. 벌집층에 수

직한 방향의 자화율을 Fisher관계식 $C_{\text{mag}}=Ad(\chi_0/T)/dT$ 을 사용하여 C_{mag} 와 비교하면 반강자성 상전이 온도 이하에서 잘 일치한다. 이로부터 스핀의 easy-axis가 벌집층에 수직한 방향임을 알 수 있다. 자기열용량으로부터 자기엔트로피를 구해보면 $S=3/2$ 일 때의 전체 자기엔트로피의 35%가 반강자성 상전이 온도 이상에서 풀어진 다.

결정구조 C2/m구조에서 자기전파벡터 $Q_m=(0\ 0\ 0.5)$ 일 때 가능한 자기구조는 Γ_{1g} , Γ_{2u} , Γ_{3g} , Γ_{4g} 총 네 가지가 가능하다. 중성자분말회절실험과 단결정회절실험을 Fullprof프로그램을 사용하여 Rietveld 분석을 하면 기존 F_z 모델[5]이 아닌 Γ_{2u} 모델이 더 잘 맞는다. Γ_{2u} 모델은 벌집층 내 스핀이 이웃한 스핀 간에 반강자성 정렬을 하고 벌집층과 벌집층간에도 반강자성 정렬을 하는 모델이다. 이 때 스핀은 벌집층에 대해 거의 수직으로 서 있다. (0 -2 -1.5), (-1 -1 -0.5), (-1 -1 1.5), (-2 2 1.5) 자기피크의 온도의존성을 단결정 회절실험으로 측정하면 반강자성 상전이 온도 36 K 이상에서 사라진다. 저온 6 K에서 자기모멘트의 크기는 2.3 μ_B 으로, 0.7 μ_B 이 여전히 요동치고 있다.

4. 고찰

Li_2MnO_3 의 절절뎨상수 $f=|0_{CW}|/T_N$ 은 1.6으로 일반적인 반강자성체와 비교할 때 거의 차이가 없다. 그럼에도 불구하고 반강자성온도 이상에서 전체자기엔트로피의 35%가 풀어진다. 이와 같이 상자성 영역에서 자기엔트로피가 풀어지고 비슷한 열용량곡선을 보이는 자성체들은 반강자성 상전이 온도 이상에서 자기분산산란을 보인다. 하지만 Li_2MnO_3 의 중성자회절실험에서는 이러한 자기분산산란을 볼 수가 없었다. 산소팔면체가 모서리를 서로 공유하기 때문에 Mn-O-Mn 90도 Superexchange와 Mn d-d direct exchange 상호작용이 서로 경쟁관계에 있다. 벌집층 내에서 반강자성 정렬을 하므로 d-d direct exchange가 더 우세하게 작용하는 것으로 보인다.

5. 결론

Li_2MnO_3 는 국소화된 Mn 자기모멘트들이 벌집층을 이룬다. 자화율, 열용량, 중성자회절실험으로부터 구한 반강자성 정렬온도는 36 K 이고 Γ_{2u} 자기구조를 갖는다. 36 K 이상의 자기엔트로피 및 저온에서 정렬된 자기모멘트의 크기를 보면, 어떤 절절뎨가 존재하지만 이러한 절절뎨의 원인을 아직 이해하지 못하고 있다.

6. 참고문헌

- [1] M. Matsuda, M. Azuma, M. Tokunaga, Y. Shimakawa, and N. Kumada, Phys. Rev. Lett. **105**, 187201(2010).
- [2] Y. Miura, Y. Yasui, M. Sato, N. Igawa, and K. Kakurai, J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 033705(2007).
- [3] G. Jackeli and D. I. Khomskii, Phys. Rev. Lett. **100**, 147203(2008).
- [4] Choong H. Kim, Heung Sik Kim, Hogyun Jeong, Hosub Jin, and Jaejun Yu, Phys. Rev. Lett. **108**, 106401(2012).
- [5] P. Strobel and B. Lambert-Andron, J. Solid State Chem. **75**, 90(1988).