

# $^{55}\text{Mn}^{2+}$ 와 $^{55}\text{Mn}^{3+}$ 핵자기공명으로 연구한 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 의 자기이방성 상수와 교환상호작용 상수

김창수<sup>1\*</sup>, 심정현<sup>1</sup>, 조은아<sup>1</sup>, 이순철<sup>1</sup>

<sup>1</sup>한국과학기술원 물리학과

## 1. 서론

덩어리진  $\text{Mn}_3\text{O}_4[\text{Mn}^{2+}(\text{Mn}^{3+})_2\text{O}_4]$ 에서의 큰 자기이방성은 이미 오래전부터 많은 연구자들의 관심을 끌어들였다.  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 의 c-축은 자화곤란축이고, ab-평면은 자화용이평면인데, 30 테슬라의 큰 자기장에서도 ab-평면의 자화와 c-축 방향의 자화가 같아지지 않는다. 저온에서의 기저스핀상태는 삼각형 모양의 야펫-키텔 스핀 구조를 보이는데,  $\text{Mn}^{3+}$ - $\text{Mn}^{3+}$  교환상호작용과  $\text{Mn}^{2+}$ - $\text{Mn}^{3+}$  교환상호작용이 모두 반강자성 상호작용이라 알려져 있다. K. Dwight는  $\text{Mn}^{3+}$ 의 c-축에 큰 단축이방성이 있다고 가정하여  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 의 거시적인 자기이방성을 설명하려 했다. 이 외에도  $\text{Mn}^{3+}$ , 혹은  $\text{Mn}^{2+}$ 의 ab평면에 평면자기이방성이 있더라도  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 의 큰 자기이방성을 설명할 수 있다.

## 2. 실험방법

핵자기공명(Nuclear Magnetic Resonance)은 자기장에 의하여 갈라진 에너지 상태에 분포하는 핵스핀들에, 갈라진 에너지에 알맞은 전자기파를 쏘아주어 핵스핀들의 분포도가 변화하는 것을 관찰하는 실험이다. 핵자기공명을 이용하면 다른 핵종을 가진 원자의 핵스핀들을 각각 관찰할 수 있을 뿐만 아니라, 같은 핵종을 가지더라도 다른 원자가 전자를 가진 원자의 핵스핀들을 따로 관찰할 수 있는 장점이 있다. 또한 개개의 자기모멘트와 자기장 사이의 각도를 측정할 수 있다. 우리는 이러한 핵자기공명을 이용하여 액체헬륨 분위기에서 7 T의 자기장을  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 의 ab평면과 c-축으로 가하여 이 물질이 가지고 있는 큰 자기이방성이 어떤 종류의 자성이온으로부터 오는지, 또 어떤 타입의 자기이방성을 가지고 있는지를 연구하였다. 또한, 자기장을 ab-평면에서 c-축으로 돌렸을 때 얻은,  $\text{Mn}^{3+}$ 와  $\text{Mn}^{2+}$  모멘트가 자기장과 이루는 각도를 통하여, 각 이방성 상수와 교환상호작용을 구하려고 하였다.

## 3. 실험결과

ab-평면에 자기장을 가하였을 때에,  $\text{Mn}^{2+}$ 의 공명주파수는 475~495 MHz로서 영자기장일 때의 공명주파수 550~560 MHz로부터 75 MHz 정도 이동하였다. 그리고 ab-평면에서 c-축으로 자기장을 돌릴 때에 공명주파수는 점점 증가하여, 자기장이 c-축과 나란할 때, 515 ~ 540 MHz 영역에서 신호가 나왔다. 그리고 c-축에서 다시 ab-평면으로 자기장을 돌렸을 때, 다시 공명주파수가 줄어들다가 자기장이 ab-평면에 가하여졌을 때, 475~495 MHz 영역에서 다시 신호가 나왔다.

같은 방식으로  $\text{Mn}^{3+}$ 의 공명주파수를 측정하였는데,  $\text{Mn}^{3+}$ 의 영자기장 신호는 248 ~ 267 MHz영역에서 관찰되었다. ab-평면에 자기장을 가하였을 때에, 295 ~ 302 MHz 영역에서 신호가 관찰되었고, 자기장을 c-축으로 돌릴수록 공명주파수가 줄어들다가 자기장이 c-축과 나란할 때의 공명주파수는 253 ~ 274 MHz 영역이었다. 이는 영자기장에서 관찰된 주파수와 비슷하다.

마찬가지로 다시 c-축에서 ab-평면으로 돌렸을 때, 공명주파수가 증가하다가 ab-평면에 자기장이 가하여졌을 때, 295 ~ 302 MHz 영역에서 신호가 나왔다.

## 4. 고찰

자기장을 가하였을 때의 스펙트럼을 영자기장 스펙트럼과 비교하여, 각 상황에서 자기장과 자기모멘트 사이의 각도를 계산하였다. 자기장을  $ab$  평면으로 가하였을 때,  $Mn^{2+}$  모멘트는 자기장과 거의 평행하였고,  $Mn^{3+}$  모멘트는 자기장과 120도의 각도를 이루었다. 이는 이 물질이 야펫-키텔 타입의 스핀구조를 가질 것이라는 기존의 보고와 일치한다. 자기장을  $c$ -축으로 가하였을 때,  $Mn^{2+}$  모멘트와 자기장 사이의 각도는 65도 정도이고,  $Mn^{3+}$  모멘트와 자기장 사이의 각도는 87도였다. K. Dwight는 강한 단축 이방성 때문에,  $Mn^{3+}$  모멘트들이  $c$ -축 방향으로 서 있고, 자기장을 어떤 방향으로 가하더라도,  $Mn^{3+}$  모멘트가  $c$ -축과 이루는 각도가 많이 변하지 않을 것이라는 추측을 하였다. K. Dwight의 예상대로라면  $c$ -축으로 자기장을 가하였을 때,  $Mn^{3+}$  핵자기공명 신호는 영자기장 신호를 중심으로 각각 수십 MHz 정도 위, 아래로 떨어진 영역에서 핵자기공명 신호가 나와야 한다. 그러나 실험은 이와 대조적으로 영자기장 근처에서 신호가 관찰된다. 그리고 이 실험결과는  $Mn_3O_4$ 가 강한 단축이방성 대신  $Mn^{3+}$ 의  $ab$ -평면에 평면이방성을 가지는 것을 의미한다. 그렇기 때문에  $c$ -축으로 자기장을 가하더라도  $Mn^{3+}$  모멘트가  $ab$ -평면에 있게 되는 것이다.

또한, 우리는 자기장을  $ab$ -평면에서  $c$ -축으로 돌렸을 때, 자기장과  $Mn^{2+}$  모멘트 사이의 각도들을 이용하여  $Mn^{2+}$ 의 이방성 상수와  $Mn^{2+}$ - $Mn^{3+}$  교환상호작용상수의 관계를 구하였다. 이 두 관계는 이방성 에너지, 전자지만 에너지, 교환상호작용 에너지로 이루어진 총 자기계의 토크의 평형으로부터 도출되었다.  $Mn^{2+}$ - $Mn^{3+}$  교환상호작용에 의하여 발생된 토크와  $Mn^{2+}$ 의 단축이방성에 의하여 발생된 토크는 서로 반대방향으로 작용하는데, 이 두 토크들의 합과 전자지만효과에 의하여 발생된 토크가 균형을 이루어서  $Mn^{2+}$ 의 각도가 결정된다. 그런데, 전자지만효과에 의하여 발생된 토크는 고정되어 있으므로,  $Mn^{2+}$ 의 단축이방성과  $Mn^{2+}$ - $Mn^{3+}$  교환상호작용이 발생시키는 두 토크의 합이 같은 조건들에서는  $Mn^{2+}$  모멘트가 자기장과 이루는 각도가 모두 같아진다. 그렇기 때문에,  $Mn^{2+}$ 의  $c$ -축 방향 단축이방성 상수가 증가할수록  $Mn^{2+}$ - $Mn^{3+}$  교환상호작용 상수가 증가한다.

## 5. 결론

자기장을  $ab$ -평면에 가하였을 때에,  $Mn^{2+}$  모멘트는 자기장과 나란하고  $Mn^{3+}$  모멘트가 자기장과 120도의 각도를 이룬다. 이로부터,  $Mn_3O_4$ 가 이전의 예측처럼 야펫-키텔 타입의 스핀 구조를 가지는 것을 확인할 수 있었다. 하지만,  $c$ -축으로 강한 자기장을 가하더라도  $Mn^{3+}$ 의 평면이방성 때문에  $Mn^{3+}$  모멘트들이 모두  $ab$ -평면상에 있고,  $Mn^{2+}$  모멘트들은  $Mn^{2+}$ - $Mn^{3+}$  교환상호작용 때문에 완전히 자기장에 나란해지지 않는 것으로 나타났다. 이로 인하여 총자화가  $ab$ -평면에서만 포화되지 않는다. 이 때,  $Mn^{3+}$  모멘트들을  $ab$ -평면에 묶어두려고 하는 에너지를 자기장으로 환산하여 보면 적어도 25 테슬라일 것으로 계산되었다. 이에 대비하여,  $Mn^{2+}$ 의 이방성은  $c$ -축 방향의 단축 타입을 가질 것으로 보이는데,  $Mn^{2+}$ 의 이방성 상수와  $Mn^{2+}$ - $Mn^{3+}$  교환상호작용 상수의 관계를 구하여 제시하였다.

## 6. 참고문헌

- [1] K. Dwight, et, al. *Phy. Rev.* **119** 1470 (1960)
- [2] O. V. Nielsen *J. Phys.*, Paris **32** suppl. 51-2 (1971)
- [3] O. V. Nielsen and L. W. Roeland, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **9**, 1307 (1976)
- [4] T. Suzuki, et, al., *Phy. Rev. B* **77**, 220402 (2008)