

⁵⁵Mn이 첨가된 SrTiO₃ 단 결정의 광 전이 특성연구

배규찬

대구대학교 물리학과 통계물리 연구실, 경북 경산시 진량읍 대구대로 201번지, 712-714

박정일* · 이형락

경북대학교 물리학과 나노 응용물리 연구실, 대구시 북구 산격3동 1370번지, 702-701

(2011년 9월 29일 받음, 2011년 11월 14일 수정본 받음, 2011년 11월 21일 게재확정)

Mori-Kawabata의 사영 연산자 방법을 ⁵⁵Mn이 첨가된 SrTiO₃ 단 결정에 직접 적용하여, 이를 운동 방정식의 형태로 만드는 이론 체계를 사용하여 선모양 함수를 계산하였다. 외부 진동수 $\nu_0 = 9.6$ GHz에서 서로 다른 농도 [Mn] = 0.5 wt%와 2 wt%에 대한 온도 의존성으로 선폭을 조사하였다. 온도가 증가함에 따라 선폭은 감소하는 경향으로 확인되었고, 이는 선모양의 운동 줄아짐으로 보이며 고온영역에서는 실험값과 비교적 일치함을 알 수 있었다. 이와 같이 계를 기술하는 스핀 해밀토니안에 연산자 방법을 이용한 선모양 함수는 실제 계의 적용에 편리한 급수전개로 하였으며, 다른 방법들에 비해 비교적 쉽게 계산할 수 있었다.

주제어 : 상자성공명, 사영 연산자, 스핀 해밀토니안, 선모양 함수, SrTiO₃, ⁵⁵Mn

I. 서 론

SrTiO₃ 단 결정은 전형적인 페로브스카이트(perovskite) 산화물로서[1] 결합농도를 조절하거나 전이금속(transition metal)을 주입하게 되면 다양한 전기적 특성이 나타난다[2-4]. 특히 산소의 공공(vacancy)은 박막을 성장시킬 때, 또는 환원할 때 열처리를 통하여 쉽게 시료 내에 들어갈 수 있다. 일반적으로 하나의 산소 공공은 두 개의 전자를 내어 놓음으로써 이를 절연체에서 반도체로의 특성을 지니게 할 수 있다. 또한 적외선 열 효과를 감지할 수 있는 다양한 형태의 적외선 검출소자로도 응용되어 오고 있다. 특히 열형 소자 중, 전기장을 인가한 상태에서 전기 변위(electric displacement)의 변화를 이용하는 유전성 볼로미터(dielectric bolometer)의 초전형 검출기(pyroelectric detector)는 저비용으로 제작될 수 있고 초저온 냉각시스템이 필요 없기 때문에 열상(thermal image) 소자로서 여러 분야에 응용 할 수 있다는 장점이 있다[5, 6]. 그러므로 양질의 SrTiO₃을 재료로 하는 소자를 제작하기 위해서는 SrTiO₃의 여러 가지 전자기적 특성들을 좀더 잘 이해함으로써 재료적인 여러 결함들을 해결할 수 있을 것이다.

전자상자성공명(Electron Paramagnetic Resonance: EPR)은 전자가 가지고 있는 자기모멘트에 외부 자기장을 가하여 에너지 분리를 만들고, 이 차이에 해당하는 전자기파를 입사시켜 공명을 일으키는 자기공명 현상이다[7]. 상 자성 물질로는 원자의 내부 전자껍질이 꼭 차있지 않은 금속인 전이금속이 있는데, 이들은 완전히 채워지지 않는 3d 궤도 때문에 상 자

성을 가지게 된다. 그리고 이온의 최 외각에 위치함으로써 스핀-궤도의 상호작용보다 인접된 원자들의 배열에 의한 영향을 더 많이 받게 되고, 이와 같은 결정 장(crystal field)에 의하여 선모양 함수(line-shape function)에 퍼짐(broadening)이 발생하게 된다. 이 퍼짐의 온도의존성 및 계의 광 흡수율(absorption power)을 같이 조사 함으로써 물질의 구조 및 전자기적 특성에 관한 정보를 얻을 수 있다.

따라서 본 연구에서는 SrTiO₃ 단 결정에 스핀 해밀토니안(spin Hamiltonian)을 Mori와 Kawabata[8, 9]의 사영 연산자(projection operator) 방법에 직접 적용하여 선모양 함수를 계산하였으며, 고려하는 계는 전자스핀 $S = 5/2$ 와 핵 스핀 $I = 5/2$ 를 가지는 ⁵⁵Mn²⁺(3d⁵) 이온을 첨가시킨 SrTiO₃의 EPR이다. 이 이론을 계에 직접 적용하여 이를 운동방정식의 형태로 정리하고 푸리에 변환을 통하여 고차 항을 포함하는 계의 선모양 함수를 다른 이론들에 비해 비교적 쉽게 구할 수 있었다. 계산 과정에서 나타나는 전파인자(propagator)는 실제 계의 적용에 편리한 급수전개(series expansion)로 하였으며, 광 전이에 대한 선폭(line-width)을 온도 의존성으로 조사하여 V. V. Laguta et al.[10]의 실험결과와 비교분석 하였다.

II. Mori-Kawabata의 연산자 방법

선모양 함수의 계산 과정에서 도입되는 여러 방법들 중에는 Kubo[11]의 선형응답이론과, 운동방정식의 해에서 상관함수(correlation function)를 계산하는 Mori이론 등이 있으며, Mori 이론에 바탕을 둔 계산에는 사영 연산자를 공명이론에 직접 적용한 Kawabata와 Argyres-Sigel[12] 등의 방법

*Tel: (053) 950-5321, E-mail: jipark@knu.ac.kr

들이 있다. 선모양 함수와 전자스핀 감수율(Electron Spin Susceptibility: ESS)을 계산하는 이론체계에서는 지금까지 두 가지 쟁점에서 많이 논의되어왔다. 첫 번째의 문제는 비선형 반응이론의 전개이며, 두 번째는 공명 흡수 정점에서의 선모양 함수의 발산문제이다. 본 연구진은 평형분포 사영 연산자 방법을 통하여 전류현상에서의 선형-비선형 공식을 구할 수 있는 양자이론을 제시한 바 있다[13]. 또한 같은 관점에서 대각 전파인자의 연산에서 나타나는 선모양 함수의 공명정점에서의 발산 문제를 해결하기 위한 연 분수(continued fraction) 전개이론을 제시하였다. 그러나 이러한 연 분수 전개이론은 전개과정이 매우 복잡할 뿐만 아니라 실제 계의 적용에는 용이하지가 않은 단점을 가지고 있다. 따라서 본 연구에서는 제2 양자화 $\langle +m | \sigma_+(t) | -m \rangle = Tr^{(e)} \{ a_{-m}^+ a_{+m} \sigma_+(t) \}$ 표현을 이용한 Mori-Kawabata의 연산자 방법으로 선모양 함수를 계산한다.

연산자 X, Y 는 서로 교환 가능함과 동시에 전자의 수 연산자(number operator)와도 교환 가능하며, 내적을 다음과 같이 정의하면

$$(X, Y) = Tr^{(e)}(XY) \quad (1)$$

이고, $(X, Y(t)) = (X(-t), Y)$ 이 된다. 시간에 의존하는 연산자는 $X(t) = \exp(iLt)X$ 이며, 연산자 P_{+-} 와 \tilde{P}_{+-} 는

$$P_{+-}Y = \frac{(X_{+m-m}, Y)}{(Y_{+m-m}, \sigma_+)} \sigma_+,$$

$$\tilde{P}_{+-}Y = \frac{(Y, \sigma_+)}{(Y_{+m-m}, \sigma_+)} X_{+m-m} \quad (2)$$

이다. 여기서 $P_{+-}^2 = P_{+-}$, $\tilde{P}_{+-}^2 = \tilde{P}_{+-}$, $(\tilde{P}_{+-}X, (1 - P_{+-})Y) = (1 - P_{+-})X, P_{+-}Y = 0$ 을 만족하고, $X_{+m-m} = a_{-m}^+ a_{+m}$ 이다.

Mori-Kawabata의 방법으로 $\Phi_{+m-m}(t)$ 를 운동 방정식의 형태로 만들고 \tilde{X}_{+m-m} 를 \tilde{X}_{+m-m} 에 평행한 방향과 수직인 부분으로 분리하고 연산자 관계식을 적용하면

$$\Phi_{+m-m}(t) \equiv \frac{(X_{+m-m}, \sigma_+(t))}{(X_{+m-m}, \sigma_+)},$$

$$\frac{d\Phi_{+m-m}(t)}{dt} = - \frac{(\exp(-iLt)X_{+m-m}, \sigma_+)}{(X_{+m-m}, \sigma_+)}$$

$$= i\omega_0 \Phi_{+m-m}(t) - \frac{((1 - K_{+m-m})X_{+m-m}, \sigma_+(t))}{(X_{+m-m}, \sigma_+)},$$

$$i\omega_0 = - \frac{(\tilde{X}_{+m-m}, \sigma_+)}{(X_{+m-m}, \sigma_+)} = \frac{(X_{+m-m}, \tilde{\sigma}_+)}{(X_{+m-m}, \sigma_+)} \quad (3)$$

이고, 여기서 $\tilde{X}_{+m-m} = iLX_{+m-m}$, $K_{+m-m} = (1 - \tilde{P}_{+-})X_{+m-m}$ 이다. 그리고 전파함수를 구하기 위해서 $\sigma_+(t)$ 를 σ_+ 에 평행한 방향과 수직인 부분으로 나누고 식(2)와 사영 연산자의 유용한 성

질 $L_f \sigma_+ = \omega \sigma_+$, $\tilde{P}_{+-} L_f \sigma_+ = 0$, $(L_f \tilde{P}_{+-} X)_{+m-m} = 0$, $P_{+-} \sigma_+ = \sigma_+$, $(\tilde{P}_{+-}, \sigma_+) = 0$ 를 이용한다. 여기에서 연산자 \tilde{P}_{+-} 와 σ_+ 는 서로 수직하며, 이를 식(3)에 적용하면

$$\frac{d\Phi_{+m-m}}{dt} = i\omega_0 \Phi_{+m-m} - \int_0^t d\tau \Phi_{+m-m}(\tau) \Gamma_{+-}^{epr}(t - \tau),$$

$$\Gamma_{+-}^{epr}(t) = \frac{(K_{+m-m}, R_{+m-m}(t))}{(X_{+m-m}, \sigma_+)}, \quad (4)$$

이고, 전파함수는 $R_{+m-m}(t) = \exp\{it(1 - P_{+-})L\}R_{+m-m}$ 이다. 계의 선모양 함수를 계산하기 위해서 다음의 교환 관계식 $[H_f, \sigma_+] = \hbar\omega_0 \sigma_+$, $R_{+m-m} = i(1 - P_{+-})[H_{sp}, \sigma_+]/\hbar$, $K_{+m-m} = i(1 - P_{+-})[H_{sp}, X_{+m-m}]/\hbar$, $i(1 - P_{+-})[H_f, \sigma_+] = 0$, $i(1 - \tilde{P}_{+-})[H_f, X_{+m-m}] = 0$ 을 전파함수의 계산에 사용하여 이를 다시 나타내면

$$R_{+m-m}(t) = \frac{1}{\hbar} i(1 - P_{+-}) \exp\left(it \frac{H_f}{\hbar}\right) [H_{sp}, \sigma_+] \exp\left(-it \frac{H_f}{\hbar}\right). \quad (5)$$

이다. 식(4)와 (5)를 사용하여 유효한 항을 고려한 선모양 함수는

$$i\Gamma_{+-}^{epr}[\omega] = - \frac{1}{2\hbar^2} \int_0^\infty ([H_{sp}, a_{-m}^+ a_{+m}], \exp(iL_f t) [H_{sp}, \sigma_+]) \exp(-i\omega t) dt$$

$$+ \frac{1}{2\hbar^2} \int_0^\infty (\tilde{P}_{+-} [H_{sp}, a_{-m}^+ a_{+m}], \exp(iL_f t) [H_{sp}, \sigma_+]) \exp(-i\omega t) dt \quad (6)$$

이다.

III. ⁵⁵Mn²⁺(3d⁵) 이온의 상 자성공명

물질의 자기적 성질을 나열하면 반자성(diamagnetism), 상자성(paramagnetism), 및 강자성(ferromagnetism) 등이 있다. 상자성은 외부 정자기장 B 가 자화율(magnetization)에 비례하고, 그 비례상수가 Curie 법칙을 만족함으로써 상자성체도 영구 자기 능률(permanent magnetic moment)를 가지고 있음을 알 수 있다. 외부 정자기장을 이러한 상자성체에 가해 주면 온도 T 에서의 평균 자기능률 $\langle \mu \rangle$ 는 고전적인 Langevin 이론에서

$$\langle \mu \rangle = \mu L\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right), \quad (7)$$

이며, L 은 Langevin 함수이다. 이를 양자역학적 관점에서 다시 표현하면

$$\langle \mu \rangle = \mu B_j \left(\frac{\mu B}{k_B T} \right), \quad (8)$$

이고, B_j 는 Brillouin 함수이며 j 는 이온의 각 운동량 양자수

이다. $\mu_B/k_B T$ 일 때 식(7)과 (8)은 모두 근사적으로 Curie 법칙을 만족하지만, 그 비례상수는 서로 다르다. 일반적으로 자기 능률과 각 운동량은 서로 비례관계가 성립하므로 $\vec{\mu} = g\mu_B \vec{J}$ 로 표현되며, 여기서 $\mu_B = (e\hbar/2mc) = 9.2848 \times 10^{-24}$ J/T로 전자의 보어 마그네톤(Bohr magneton)이다. 고려하는 계의 광 흡수율은 ESS의 실수부분에 비례하며 이러한 관계로부터 공명 흡수선을 구할 수 있다. 각 진동수 ω 를 가지는 원 편광된 외부 전자기장에 의한 EPR의 선모양 함수는 ESS의 허수부(imaginary part)

$$\chi''_{+-}(\omega) = \frac{g_e^2 \mu_B^2}{4V\hbar} \text{Re} \int_0^\infty \exp(-\omega t) \langle [\sigma_-, \sigma_+(t)] \rangle_{av} dt, \quad (9)$$

$$\chi_{+-}(\omega) = \chi'_{+-}(\omega) + i\chi''_{+-}(\omega) \quad (10)$$

로 나타낸다. 여기서 V 는 계의 부피, g_e 는 전자의 g-factor, ω 는 외부 정자기장에 수직하게 입사된 전자기파의 각 진동수, σ 는 전자의 파울리(Pauli) 스핀 연산자이며, $\sigma(t)$ 는 σ 의 하이젠베르크(Heisenberg) 표현이다. 그리고 $\langle \dots \rangle_{av}$ 는 계의 평균을 의미한다. Mn을 첨가시킨 SrTiO₃ 대한 EPR 연구대상은 결정 내에서 상 자성을 나타내는 Mn²⁺ 이온이다. 이러한 결정 속에 있는 원자는 인접한 원자와 화학결합을 하고 있다. 그러므로 Mn²⁺ 이온 주위의 인접 원자들과의 상호작용을 고려해야 한다. 이 상호작용은 고체의 결정구조와 밀접히 연관되며, 이를 결정 장(crystal field) 효과라 하고 크기는 약 10⁴ cm⁻¹이다. 여기서 1 cm⁻¹은 에너지를 파장의 역수로 표현한 것으로 1 cm⁻¹ = 1.24 × 10⁻⁴ eV이며, 이는 원자의 전하에 작용하는 정전기적 에너지와, 전기 쌍극자 능률에 대한 전기장 효과의 합이 된다. 결정 장의 효과를 논의하기 위하여 자

유원자 Mn의 전자배위를 고려 하면 [Ar]3d⁵4s²이고, 여기서 [Ar]은 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶의 전자구조를 가지고 있는 Ar원자의 전자배위를 나타낸다. 그리고 허용 가능한 전이와 불가능한 전이는 Fig. 1에 나타내었다.

전자를 기술하는 파동함수는 구 조화함수 $|l, \pm m\rangle$ 로 표현되므로 바닥상태에 대한 다섯 개의 축퇴된 궤도함수를 결정 구조에서 더 편리한 정상 파 형태로 표현하면

$$\begin{aligned} |2, xy\rangle &= -\frac{i}{\sqrt{2}}|2, 2\rangle + \frac{i}{\sqrt{2}}|2, -2\rangle \\ &= -\frac{i}{\sqrt{2}} \left[\frac{1}{4} \sqrt{15/2\pi} \{ (x^2 - y^2) + i2xy \} \frac{1}{r^2} \right] \\ &\quad + \frac{i}{\sqrt{2}} \left[\frac{1}{4} \sqrt{15/2\pi} \{ (x^2 - y^2) - i2xy \} \frac{1}{r^2} \right] = \frac{1}{2} \sqrt{15/\pi} \frac{xy}{r^2}, \\ |2, yz\rangle &= \frac{i}{\sqrt{2}}|2, 1\rangle + \frac{i}{\sqrt{2}}|2, -2\rangle = \frac{1}{2} \sqrt{15/\pi} \frac{yz}{r^2}, \\ |2, zx\rangle &= \frac{i}{\sqrt{2}}|2, 1\rangle + \frac{i}{\sqrt{2}}|2, -2\rangle = \frac{1}{2} \sqrt{15/\pi} \frac{zx}{r^2}, \\ |2, x^2 - y^2\rangle &= \frac{i}{\sqrt{2}}|2, 2\rangle + \frac{i}{\sqrt{2}}|2, -2\rangle = \frac{1}{4} \sqrt{15/\pi} \frac{x^2 - y^2}{r^2}, \\ |2, 3z^2 - r^2\rangle &= |2, 0\rangle = \frac{1}{4} \sqrt{15/\pi} \frac{3z^2 - r^2}{r^2}, \end{aligned} \quad (11)$$

이다.

EPR은 바닥 상태에서 에너지가 수 cm⁻¹ 내에 있는 상태들에서 일어나는 현상이며, 고려하는 계는 유효스핀(effective spin) 개념을 도입하여 간단한 형태로 나타낼 수 있다. 그리고 SrTiO₃에서도 지금까지의 결정 장 이론은 유용하게 적용되며, 바닥상태에서 계의 스핀상태를 기술하는 스핀 해밀토니안은

$$\begin{aligned} H &= H_f + H_{sp} \\ &= H_f + \mu_B \vec{B} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} + D \left(S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right) + \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I}, \end{aligned} \quad (12)$$

이다. 여기서 H_f 는 전자의 운동에너지, 핵과의 전기인력, 다른 전자와의 전기적 상호작용이다. 상온에서 Mn의 농도 0.5 wt%와 2 wt%에 대한 상수는 각각 $g = 1.9920$, $A = 71.3 \times 10^{-4}$ cm⁻¹, $D = 280 \times 10^{-4}$ cm⁻¹와 $g = 2.0032$, $A = 83 \times 10^{-4}$ cm⁻¹, $D = 340 \times 10^{-4}$ cm⁻¹이다. D 는 자기장을 인가하기 전 결정 장의 영향으로 분리된 에너지 간격이다. EPR에서 스펙트럼의 분해능(resolution)은 선폭(line-width) 때문에 영향을 받는데, 그 이유는 전자의 스핀이완시간(spin relaxation time) τ 가 H_{sp} 에 의해서 일어나기 때문이다. 이는 전자스핀이 공명되어 흡수한 에너지를 넘겨주는데 걸리는 평균시간을 의미한다.

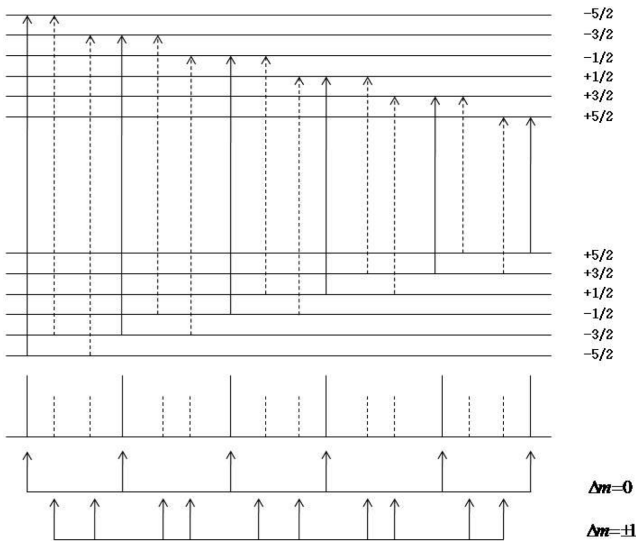


Fig. 1. Allowed transitions and forbidden transitions for a Mn²⁺ ion.

IV. 선모양 함수

계의 해밀토니안에 대응되는 류빌(Liouville) 연산자는 $L = L_f + L_{sp}$ 이고, 다음의 관계식 $L_f X \equiv [H_f, X]$, $L_{sp} X \equiv [H_{sp}, X]$ 를 만족한다. $|\pm m; \text{Mn}^{2+}\rangle$ 가 스핀상태가 $\pm m$ 인 전자에 대한 H_f 의 상태함수이면 계의 고유방정식

$$H_f |\pm m; \text{Mn}^{2+}\rangle = \left(E_{\pm m}^f \pm \frac{\hbar\omega_z}{2}\right) |\pm m; \text{Mn}^{2+}\rangle \quad (13)$$

을 만족한다. 또한 H_f 의 한 고유상태에 대한 생성연산자 (creation operator) $a_{\pm m}^+$ 와 소멸연산자(annihilation operator) $a_{\pm m}$ 를 도입하여 식(9)를 제 2 양자화 형태로 나타내고 평균을 취하면

$$\begin{aligned} \langle [\sigma_-, \sigma_+(t)] \rangle_{av} &= \langle \sum_{\pm m} \langle -m | \sigma_+(t) | +m \rangle \{ \langle +m | \sigma_+(t) | +m \rangle \\ &\quad - \langle -m | \sigma_+(t) | -m \rangle \} a_{+m}^+ \\ &\quad + \langle +m | \sigma_+(t) | -m \rangle (a_{-m}^+ a_{-m} - a_{+m}^+ a_{+m}) \rangle \\ &= \sum_{\pm m} \langle -m | \sigma_+ | +m \rangle \langle -m | \sigma_+(t) | -m \rangle (f(E_{-m}^f) - f(E_{+m}^f)), \quad (14) \end{aligned}$$

이고, $f(E_{\pm m}^f)$ 는 분포함수이다. 이때 스핀 연산자와 생성, 소멸 연산자 사이에는 다음의 관계식

$$\begin{aligned} \frac{S_{+m}}{\hbar} &= a_{+m}^+ a_{-m}, \quad \frac{S_{-m}}{\hbar} = a_{-m}^+ a_{+m}, \\ \frac{2}{\hbar} S_z &= a_{+m}^+ a_{+m} - a_{-m}^+ a_{-m} = N_{+m} - N_{-m}, \quad (15) \end{aligned}$$

이 성립하고, 이를 이용하면

$$\begin{aligned} \frac{S_{+m} S_{-n} + S_{-m} S_{+n}}{\hbar} &= a_{-m}^+ a_{+m} a_{+n}^+ a_{-n} \\ &= -a_{+m}^+ a_{-n}^+ a_{-m} a_{+n} - a_{+m}^+ a_{+n}^+ a_{+m} a_{+n}, \quad (16) \\ -\frac{1}{2} [(N_{+m} + N_{-m})(N_{+n} + N_{-n}) + (N_{+m} - N_{-m})(N_{+n} - N_{-n})] \\ &= a_{+m}^+ a_{+n}^+ a_{+m} a_{+n} + a_{-m}^+ a_{-n}^+ a_{-m} a_{-n} \\ &= -N_{+m} N_{+n} - N_{-m} N_{-n} = -\frac{1}{2} - \frac{2S_m^z S_n^z}{\hbar}, \quad (17) \end{aligned}$$

이 된다. 그리고 식(9)를 다시 표현하고 $\Delta_{+-}^{opr}(\omega)$ 를 다음과 같이 정의하면

$$\chi_{+-}''(\omega) = \frac{g_e^2 \mu_B^2}{4Vh} \lim_{a \rightarrow +0} \text{Re} \sum_{\pm m} (f(E_{-m}^f) - f(E_{+m}^f)) (\sigma_-)_{+m-m}$$

$$\begin{aligned} &\int_0^\infty dt \exp(-i\omega t - at) \langle -m | \sigma_+(t) | +m \rangle \\ &= \frac{g_e^2 \mu_B^2}{4Vh} \text{Re} \sum_{\pm m} \frac{f(E_{-m}^f) - f(E_{+m}^f)}{i(\omega - \omega_z) + \Gamma_{+-}^{opr}[\omega]}, \quad (18) \end{aligned}$$

$$\Delta_{+-}^{opr}(\omega) = \int_0^\infty dt \exp(-i\omega t) \langle +m | \sigma_+(t) | -m \rangle, \quad (19)$$

이다. 유효한 저차항 근사(lowest-order approximation)만을 고려한 ⁵⁵Mn이 첨가된 Mn : SrTiO₃ 단 결정에 대한 선모양 함수는

$$\begin{aligned} \Gamma_{eff+-}^{opr}[\omega] &\approx \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\mu \neq +m} \sum_{\Delta m \neq \pm 1} \frac{\hbar \epsilon_{+m\mu} \epsilon_{\mu+m}}{E_{\pm m}^f - \hbar\omega_z} f(E_{\pm m}^f) \\ &\quad + \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\mu \neq -m} \sum_{\Delta m \neq \pm 1} \frac{\hbar \epsilon_{-m\mu} \epsilon_{\mu-m}}{E_{\pm m}^f + \hbar\omega_z} f(E_{\pm m}^f) \\ &\quad + \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\Delta m \neq \pm 1} \frac{2\hbar(E_{\pm m}^f + \hbar\omega) \epsilon_{+m-m}^2}{(E_{\pm m}^f)^2 - \hbar^2(\omega - \omega_z)^2} f(E_{\pm m}^f) [1 - f(E_{-m}^f)], \quad (20) \end{aligned}$$

이며, 각각 전이에 대한 계의 고유에너지는

$$\begin{aligned} \langle Mm | H_{sp} | Mm \rangle &= \frac{1}{2} D (3\cos^2\theta - 1) \left[M^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + AMm - g\mu_B Bm, \\ \langle Mm | H_{sp} | M \pm 1, m \rangle &= \frac{1}{2} D \sin\theta \cos\theta (2M \pm 1) [S(S+1) - M(M \pm 1)]^{1/2}, \\ \langle Mm | H_{sp} | M \pm 2, m \rangle &= \frac{1}{4} D \sin^2\theta [S(S+1) - (M \pm 1)(M \pm 2)]^{1/2} \\ &\quad [S(S+1) - M(M \pm 1)]^{1/2}, \\ \langle Mm | H_{sp} | M \pm 1, m \mp 1 \rangle &= \frac{1}{2} A [S(S+1) - M(M \pm 1)]^{1/2} \\ &\quad [I(I+1) - m(m \mp 1)]^{1/2}, \quad (21) \end{aligned}$$

이다.

계의 광 흡수율은 ESS의 실수 부분에 비례하며, $P_{opr}(\omega) \propto \text{Re}[\chi_{+-}''(\omega)]$, Fig. 2에서는 Mn : SrTiO₃ 단 결정에 입사된 전 자기파의 진동수 $\nu_0 = 9.6$ GHz에 대한 [Mn] = 0.5 wt%에서 각각의 온도 T = 50 K, 100 K, 250 K에서 광 흡수율을 자기장에 대해 나타내었다. Fig. 3에서는 선폭(line-width)을 서로 다른 농도 [Mn] = 0.5 wt%와 2 wt%에 대한 온도 의존성으로 조사 하였으며, 선폭이 단조롭게 감소함을 알 수 있다. 여기서 모든 선모양은 로렌츠형(Lorentzian)이며, 고온 영역에서의 선폭은 주로 Mn²⁺ 이온들간의 자기능률(magnetic moment)의

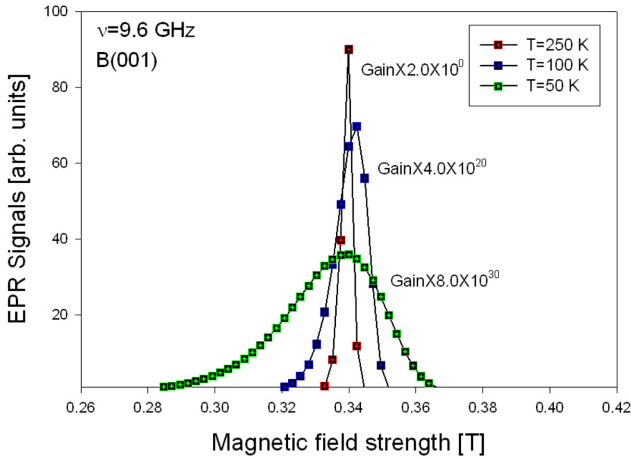


Fig. 2. (Color online) Magnetic field dependence of the EPR signals at T = 50, 100, and 250 K with a frequency of $\nu_0 = 9.6$ GHz.

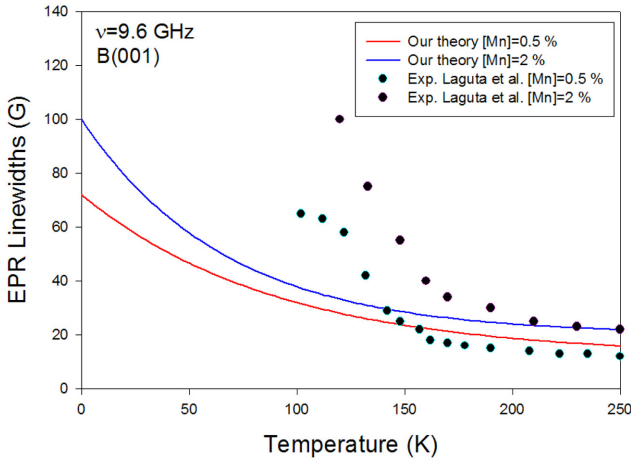


Fig. 3. (Color online) The temperature dependence of the line-widths for two manganese concentrations, 0.5 wt% and 2 wt% in the presence of an external field with a frequency of $\nu_0 = 9.6$ GHz.

쌍극자(dipole)간 상호작용에 기인하는 것으로 생각된다. 이와 같은 온도에 따른 선폭의 변화 경향은 전이금속 이온 Mn^{2+} 이 단 결정의 Sr^{2+} 이온과 치환되는 과정에서 쌍극자의 빠른 이동으로 생기는 스펙트럼의 운동 좁아짐(motional narrowing)으로 보이며, $KTaO_3$ 에 Mn^{2+} 이 첨가되는 과정에서도 K^+ 이온과 치환되면서 같은 현상이 관측됨이 보고된 바 있다[14]. 또한 약 $T > 150$ K의 고온영역에서는 실험값과 비교적 일치하고 있으며, Arrhenius법칙

$$\tau^{-1} \propto \exp(-\epsilon_{sm}/k_B T), \quad (22)$$

을 만족하고 있다. 여기서 τ 는 이온의 이완시간(relaxation time)이며, 운동 좁아짐 현상은 다음의 조건 $\tau^{-1} > \nu_0 \sim 10^{10}$ Hz 을 만족하고 있다.

V. 결론 및 과제

본 연구에서는 Mori-Kawabata의 사영 연산자 방법을 ^{55}Mn 이 첨가된 $SrToO_3$ 단 결정에 직접 적용하여 이를 운동 방정식의 형태로 표현하고, 푸리에 변환을 통하여 선모양 함수를 구하는 이론체계를 사용하였다. 지금까지는 Kubo의 선형응답 이론을 사용하여 류빌 연산자와 제2양자화 과정으로 ESS를 유도할 수 는 있었으나, 이를 직접적으로 계산하기는 어려운 난점들이 있었다. 계를 기술하는 스핀 해밀토니안에 연산자 방법을 적용한 선모양 함수는 실제 계의 적용에 편리한 급수전개를 이용하여 계산하였다. 이를 계산하는 과정으로 연 분수 전개방법이 있으나 실제 계에 적용하기에는 다소 불편한 과정을 포함하고 있으며, 계산과정 또한 어렵다는 단점을 가지고 있다. 하지만 선모양 함수의 발산 위험이 없다는 장점을 가지고 있고, 여기서는 앞으로의 연구과제로 남겨두기로 한다. 외부 진동수 9.6 GHz에서 선폭을 서로 다른 농도에 대한 온도 의존성으로 조사 하였는데, 다른 방법들에 비해 비교적 쉽게 구할 수 있었다. 계의 온도가 증가함에 따라 선폭은 감소하고 있으며, 이와 같은 선폭의 변화 경향은 Mn^{2+} 이온이 단 결정의 Sr^{2+} 이온과 치환되는 과정에서 쌍극자의 빠른 이동에 기인하는 스펙트럼의 운동 좁아짐으로 보인다. 또한 약 150 K이상의 고온 영역에서는 실험값과 비교적 일치하고 있으며, Arrhenius법칙도 만족하고 있다. 하지만 150 K 이하의 저온 영역에서는 실험값과 일치하지 않음을 보이는데, 이는 선모양 함수의 계산과정에서 고차 항을 고려하지 않은 영향으로 판단된다. 그리고 좀 더 개선된 선모양 함수를 얻기 위한 고차항의 계산과 더불어 다른 전이원소나 유기분자에 대한 연산자의 적용 연구 또한 앞으로의 과제로 남겨 두기로 한다.

감사의 글

이 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업(NRF-2010-0028207)을 지원 받아 수행되었으며 이에 감사 드린다.

참고문헌

- [1] O. N. Tufte and P. W. Chapman, Phys. Rev. **155**, 796 (1968).
- [2] L. C. Walters and R. E. Grace, J. Phys. Chem. Solids **28**, 239 (1967).
- [3] D. Parker and J. Yahia, Phys. Rev. **169**, 605 (1968).
- [4] H. W. Gandy, Phys. Rev. **113**, 795 (1959).
- [5] C. Hanson, H. Beratan, and R. Owen, Proceeding of SPIE **1735**, 17 (1992).

- [6] H. Beratan, C. Hanson, and E. G. Meissner, *Proceeding of SPIE* **2274**, 147 (1994).
- [7] A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Clarendon, Oxford (1970).
- [8] H. Mori, *Progr. Theor. Phys.* **34**, 399 (1965).
- [9] A. Kawabata, *J. Phys. Soc. Jpn.* **29**, 902 (1970).
- [10] V. V. Laguta, I. V. Kondakova, I. P. Bykov, M. D. Glinchuk, A. Tkach, P. M. Vilarinho, and L. Jastrabik, *Phys. Rev.* **76**, 54104 (2007).
- [11] R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **12**, 570 (1957).
- [12] P. N. Argyres and J. L. Sigel, *Phys. Rev. Lett.* **31**, 1397 (1973).
- [13] J. I. Park, J. Y. Sug, and H. R. Lee, *J. Kor. Phys. Soc.* **51**, 623 (2007); J. I. Park, J. Y. Sug, and H. R. Lee, *J. Kor. Phys. Soc.* **53**, 776 (2008); J. Y. Sug, *Phys. Rev. B* **64**, 235210 (2001); J. Y. Sug, *Phys. Rev. E* **55**, 314 (1997).
- [14] V. V. Laguta, M. D. Glinchuk, I. P. Bykov, J. Rosa, L. Jastrabik, M. Savinov, and Z. Trybula, *Phys. Rev. B* **61**, 3897 (2000).

Magneto-optical Properties of ^{55}Mn -doped SrTiO_3 Single Crystal

Kyu-Chan Bae

Statistical Physics Laboratory, Department of Physics, Daegu University, Gyeonsan 712-714, Korea

Jung-II Park* and Hyeong-Rag Lee

Nano Application Laboratory, Department of Physics, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

(Received 29 September 2011, Received in final form 14 November 2011, Accepted 21 November 2011)

We calculated the EPR (electron paramagnetic resonance) line-shape function. The line-widths of a ^{55}Mn -doped single crystal was studied as a function of the temperature with 0.5 and 2 at. at a frequency of (X-band). The line-width decreases with increasing temperature, such temperature behavior of the line-width can indicate a motional narrowing of the spectrum, when impurity ions substitute for host ions in an off-center position, and thus there can be fast jumping of dipoles between several symmetrically equivalent configurations. Therefore, the present technique is considered to be more convenient to explain the resonant system as in the case of other optical transition problems.

Keywords : electron paramagnetic resonance (EPR), projection operator, line-shape function, spin Hamiltonian, SrTiO_3 , ^{55}Mn