

# Mn이 첨가된 LiNbO<sub>3</sub>의 초 미세구조 효과 연구

이행기<sup>a</sup> · 장현철<sup>a</sup> · 박정일<sup>b\*</sup>

<sup>a</sup>수성대학교 방사선과, 대구 706-711

<sup>b</sup>경북대학교 물리학과 나노물리연구실, 대구 702-701

(2012년 4월 11일 받음, 2012년 5월 21일 수정, 2012년 5월 22일 확정)

본 연구에서는 Mn을 첨가시킨 LiNbO<sub>3</sub> 단 결정을 기술하는 스핀 해밀토니언으로 계의 고유치를 구하고, 이를 이용하여 자기 감수성을 온도 의존성으로 조사하였다. 선형응답이론에 기초한 Argyres-Sigel의 투영연산자 방법을 이용하여 계의 자체 에너지 함수를 유효한 항까지 계산하였다. 초 미세구조 효과를 고려한 온도 의존성의 역 자기 감수성은 온도의 증가에 따라 그 효과가 더욱 크게 나타나는 것으로 조사되었다. 자체에너지 함수의 실수 부분인 선 너비는 온도의 증가에 따라 감소하는데 이는 온도의 증가로 인해 Nb<sup>5+</sup>와 Li<sup>+</sup> 이온들이 산소 층과 다른 인접한 산소 층 쪽으로 이동하기 때문인 것으로 보인다.

**주제어** : 전자스핀공명, 투영 연산자, 자체 에너지함수, 자기 감수성, 선 너비

## I. 서 론

LiNbO<sub>3</sub> 결정은 유전성, 압전성 및 다양한 광자기 특성을 가지고 있으므로 그 응용성에 매우 흥미로운 물질이다. 특히 비 대칭성 특유의 성질인 압전성을 이용한 표면 탄성파 필터는 1980년대에 가정용 텔레비전에 쓰여짐으로써 실용화되기도 하였다 [1]. 또한 시계에 이용된 인공합성 수정이 지금까지는 유일하게 실용화된 결정이었지만 휴대용 전화 등의 고주파 부품으로서 강 유전체인 LiNbO<sub>3</sub>는 현재까지 가장 주목받고 있으며, 앞으로도 그 수요는 계속 증가될 것으로 전망된다. 결정에 강한 빛을 비추면 결정 내부에 전하가 생겨서 굴절률이 변하는 현상을 광 굴절 효과(photo-refractive effect)라고 하는데 이러한 현상은 LiNbO<sub>3</sub>에서 처음 발견되었다 [2]. 이를 적극적으로 응용한 체적위상 홀로그래프의 형성이 보고되어 현상이 필요없는 실시간 홀로그래프 기록 매질로도 관심을 끌고 있다 [3,4]. 체적위상 홀로그래프 저장방법에서 사용하는 광 굴절 효과는 전이금속 같은 불순물의 존재와도 매우 긴밀한 상관 관계를 가지고 있다. LiNbO<sub>3</sub>는 육방정계 구조를 가지면서 단위 세포당 6개의 분자를 가지고 있는데 R3c 공간 군에 속하며, 점 군은 3m이다. Li<sup>+</sup>이온은 3방 대칭을 가지고 있는 c-축을 따라 놓여있으며, O<sup>2-</sup>이온은 c-축과 수직인 면에 놓여있다.

전자스핀공명(electron spin resonance, ESR)은 전자

가 가지고 있는 자기 모멘트에 외부 자기장을 가하여 에너지 분리를 만들고, 이 에너지 차이에 해당하는 전자기파를 입사시켜 공명흡수를 일으키는 방법이다 [5,6]. ESR에 의한 분광분석 방법은 LiNbO<sub>3</sub>의 전자기적 구조와 특성을 조사하는데 그동안 널리 이용되어 왔다. 최근에는 레이저와 강한 자기장을 얻는 기술의 발달로 원적외선 영역에서 많은 실험이 이루어지고 있으며, 고려하는 계는 Mn을 첨가시킨 LiNbO<sub>3</sub> 단 결정의 ESR이다 [7,8].

본 연구에서는 이를 기술하는 스핀 해밀토니언(spin Hamiltonian)을 이용한 컴퓨터 프로그램(EPR-NMR program version 6.2)을 사용하여 자기 감수성을 온도의존성으로 조사하였다. 그리고 선형응답이론에 기초한 Argyres-Sigel [9]의 투영연산자 방법을 적용하여 자체 에너지(self-energy)함수를 유효한 항까지 계산하였다. 이 이론의 장점은 다른 이론 [10-12]과 달리 고차 항을 포함하는 자체 에너지함수를 비교적 간단히 구할 수 있다. 한편으로, 공명 흡수 정점에서 자체 에너지 함수의 발산문제를 피하기 위하여 이를 연 분수 형식으로 전개하는 연구가 많이 이루어졌지만, 실제 계의 적용에서 매우 복잡한 연산과정을 포함하고 있다. 따라서 이와 같은 복잡한 과정을 피하고 실제 계의 적용을 위해서 전파인자는 급수전개로 하였으며 [13], 이번의 연구에서는 이론적인 관점의 고찰로 제한하기로 한다.

\* [전자우편] jipark@knu.ac.kr

## II. 이론적 배경

### 1. 궤도함수

자기적 이온의 결정체나 희토류 원소에서 불완전하게 채워진 상태에 있는 전자들은 자유이온과 완전히 같지 않다. 이들은 주위를 둘러싼 이온들에 의해 영향을 받게 되어 성질이 변하는데 이러한 영향을 고려한 것이 결정 장 효과(crystal field effect)이다. 전이금속에서 불완전하게 채워진 3d 상태에서 효과는 희토류 금속의 4f보다 더 크게 나타난다. 그 이유는 이온 내에서는 가장 밖에 위치하고 있으므로 주위 이온들의 전자와 직접 상호작용하기 때문이다. 여기서 3d 전자의 경우에는 다섯 개의 독립적인 구면조화함수( $Y_2^2 = \phi_2, Y_2^1 = \phi_1, Y_2^0 = \phi_0, Y_2^{-1} = \phi_{-1}, Y_2^{-2} = \phi_{-2}$ )의 선형

$$\begin{aligned} d_e : \phi_{xy} &= \frac{1}{\sqrt{2i}}(\phi_2 - \phi_{-2}), \phi_{yz} = -\frac{1}{\sqrt{2i}}(\phi_1 - \phi_{-1}), \\ \phi_{zx} &= -\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_{-1}), \\ d_f : \phi_{x^2-y^2} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 - \phi_{-2}), \phi_{3z^2-r^2} = \phi_0, \end{aligned} \quad (1)$$

결합을 사용한다. 그리고 3d 궤도를 둘러싸고 있는 음이온의 p 궤도함수와 적절한 혼합이 이용되는데,  $O^{-2}$ 의 3개의 함수( $Y_1^1 = \phi_1, Y_1^0 = \phi_0, Y_1^{-1} = \phi_{-1}$ )는

$$\phi_x = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_{-1}), \phi_y = -\frac{1}{\sqrt{2i}}(\phi_1 + \phi_{-1}), \phi_z = \phi_0, \quad (2)$$

이다. 이들은 식 (1)의 3d 궤도와 다시 혼합되고,  $d_e$ 와  $d_f$ 의 에너지 차이는 대략  $1-1.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  정도이다.

### 2. 결정 장 이론

결정 장은 결정 내의 한 이온에서 가까운 주위의 이온들에 의해 발생하는 전기장을 말한다 [14,15]. 여기서는 이들의 영향하에 놓여있는 금속이온의 변화에 관심이 있으며, 결정 장은 다음과 같이

$$V = \sum_{m,n} A_n^m r^n P_n^m(\cos\theta) e^{im\phi}, \quad (3)$$

$$A_n^m = \sum_k \frac{e^2 Z_k (n-|m|)!}{r_k^{n+1} (n+|m|)!} P_n^m(\cos\theta_k) e^{-im\phi_k}, \quad (4)$$

이다. 계에서 금속이온과 상호작용하는  $\kappa$ 개의 점 전하가

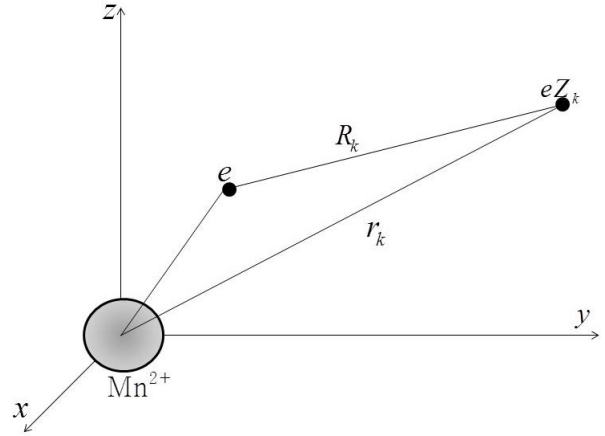


Figure 1. The single crystal structure of ferroelectric LiNbO<sub>3</sub>.

주위에 존재한다면, 퍼텐셜은  $Z_k e^2 / R_k$ 의 형태로 주어지며 Fig. 1에 나타내었다. 만약 모든 전하에 대해서  $r_k > r$  이면 식 (3)은 다음과 같이

$$V(r) = \sum_k \sum_{n=0}^{\infty} \frac{r^n}{r_k^{n+1}} \sum_{m=-n}^{+n} \frac{(n-|m|)!}{(n+|m|)!} P_n^m(\cos\theta) p_n^m(\cos\theta_k) e^{-im(\phi-\phi_k)}, \quad (5)$$

$$Y_n^m(\theta, \phi) = (-1)^n \left[ \frac{1}{4\pi} \frac{(2n+1)(n-|m|)!}{(n+|m|)!} \right] P_n^m(\cos\theta) e^{im\phi}, \quad (6)$$

가 되고, 여기서 식 (6)의 르장드르 다항식과 구면조화함수 사이의 관계를 사용하면

$$\begin{aligned} V(r) &= \sum_k \sum_{n=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2n+1} \frac{e^2 Z_k}{r_k^{n+1}} r^n \sum_{m=-n}^{+n} Y_n^m(\theta, \phi) Y_n^{m*}(\theta_k, \phi_k) \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} A_n^m r^n Y_n^m(\theta, \phi_k), \end{aligned} \quad (7)$$

이다. 그리고 결정의 반전 대칭(inversion symmetry)을 고려하면  $n$ 이 4보다 큰 항은 존재하지 않는다. 따라서 퍼텐셜은 다음과 같이

$$V(r) = A_0^0 + r^2 A_2^0 Y_2^0 + r^4 A_4^0 Y_4^0 + r^4 A_4^{-4} Y_4^{-4}, \quad (8)$$

으로 표현할 수 있고, 이를 다시 결정 장 연산자의 형태로 나타내면

$$V = \sum_{n,m} (A_n^m \langle r^n \rangle \theta_n) O_n^m = \sum_{n,m} B_n^m O_n^m \quad (9)$$

이다. 여기서  $\theta_n$ 은 Steven의 곱셈인자이고,  $\langle r^n \rangle$ 은  $r^n$ 의 기

대치이며,  $m$ 의 구간은  $-n \leq m \leq n$ 이다. 그리고  $n$ 은 홀수가 될 수 없다.

### III. Mn<sup>2+</sup>이온의 스핀 해밀토니언

#### 1. 스핀 해밀토니언

Mn을 첨가시킨 LiNbO<sub>3</sub>단 결정에 대한 전자 스핀 공명의 연구대상은 결정 내에서 상 자성을 가지고 있는 Mn<sup>2+</sup>이온이며, 이온의 전자스핀은  $S=5/2(3d^5)$ 이고, 핵스핀 또한  $I=5/2$ 이다. 일반적으로 [111]방향에 대하여 축 방향 뒤를림을 가지고 있는 Mn<sup>2+</sup> 이온은 전자가 독립적으로 외부 자기장 내에 존재할 때 자기적 상호작용을 나타내는 제이만(Zeeman)항과, 결정 장에 의한 영향으로 나타나는 영자기장 갈라지기(zero-field splitting, ZFS)가 생기게 된다. 그러면 초 미세구조(hyperfine structure)를 고려한 계의 스핀 해밀토니언은 [16]

$$H = H_2 + H_{ZFS} + H_{HF} \\ = \mu_B \vec{B} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} + B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^3 O_4^3 + \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I} \quad (10)$$

이다. 여기서  $\mu_B$ 는 보어 마그네톤,  $B$ 는 외부 정자기장,  $\vec{S}$ 는 전자의 스핀벡터,  $\vec{g}$ 텐서는 분광학적 분리인자,  $\vec{I}$ 는 핵의 스핀벡터이며,  $\vec{A}$ 는 초 미세구조 텐서이다. 그리고  $B_2^0$ 와  $B_4^0$  및  $B_4^3$ 는 결정 장 매개상수이고,  $O_2^0$ 와  $O_4^0$  및  $O_4^3$ 는 스핀 연산자로서

$$O_2^0 = 3S_z^2 - S(S+1), \\ O_4^0 = 35S_z^4 - 30S(S+1)S_z^2 + 25S_z^2 - 6S(S+1) + 3S^2(S+1)^2, \\ O_4^3 = \{S_2(S_+^3 + S_-^3)S_z\}/4, \quad (11)$$

이다. 상온에서 전자는  $g=1.998$ 의 값을 가지며, 일반적으로 자유전자와는 크기가 다르다. 전자의 스핀모멘트는 변하지 않는 양이므로 전자의 스핀-궤도 상호작용으로 궤도 각운동량을 얻거나 또는 잃어야 하며,  $g$ 값은 자유전자와의 차이에 의해서 전자의 궤도함수상태를 결정할 수 있다. 그러므로 분광학적 분리인자인  $g$ 값에 의해서 원자나 스핀 및 궤도함수 등 전이금속 중심의 전자구조와 상태에 관한 중요한 정보를 알 수 있다.

#### 2. 자기 감수성

외부에서 입사된 전자기파의 진동수 9.27 GHz에 대해 Mn이 첨가된 LiNbO<sub>3</sub> 단 결정에 대한 ESR의 매개상수들은 [17,18]

$$B_2^0/h = 7.5 \times 10^{-1} \text{GHz} (200 \text{K 이하}), \\ B_2^0/h = -2.6 \times 10^{-4}t + 8.02 \times 10^{-1} \text{GHz} (200 \text{K 이상}), \\ B_4^3/h = -5 \times 10^{-5} \text{GHz}, B_4^3/h = 4.7 \times 10^{-2} \text{GHz} \quad (12)$$

를 사용하였다.  $B_2^0$ 의 값이 온도에 따라 달라지는 것은 Mn<sup>2+</sup>이온이 결정 내에서 [111]방향으로 이동하는 것과 관계가 있고, 이는 온도가 증가함에 따라서 Nb<sup>5+</sup>이온이 산소층과 인접한 다른 산소층으로 이동하고, Li<sup>+</sup>이온은 산소층면으로 이동하기 때문이다. 이 경우 최 인접 산소이온들의 영향만을 Nb<sup>5+</sup>고려하면 이온에 가해지는 결정장의 축 방향 성분인  $B_2^0$ 값은 감소하고, Li<sup>+</sup>이온에 가해지는 결정장의 축 방향은 증가하게 된다. 그리고 자기 감수성(magnetic susceptibility)을 계산하기 위해서 컴퓨터 프로그램(EPR-NMR program version 6.2; Programmed using FOR-TRAN-77)을 사용하여 계의 스핀 해밀토니언을 정확히 대각화시켜 계의 고유치(eigenvalue)를 계산하였다. 자기 감수성은 다음의 관계식

$$M(B, T) = \frac{\sum_i M_i(B) e^{-\beta \epsilon_i}}{\sum_i e^{-\beta \epsilon_i}}, \\ M_i(B) = -\frac{1}{V} \frac{\partial \epsilon_i(B)}{\partial B}, \quad (13)$$

에 의해서 계산으로 구한 고유치를 식 (13)에 대입한다. 여기서  $\epsilon_i$ 는 계의  $i$ 번째 준위의 에너지이고,  $\beta=1/k_B T$ 이다. 그리고 계의 자기 감수성은  $x = \partial M / \partial B$  이므로 이를 자세히 표현하면

$$K_1 = \sum_i \left[ \frac{\partial^2 \epsilon_i}{\partial B^2} - \beta \left( \frac{\partial \epsilon_i}{\partial B} \right)^2 \right] e^{-\beta \epsilon_i} \sum_j e^{-\beta \epsilon_j}, \\ K_2 = \sum_i \frac{\partial \epsilon_i}{\partial B} e^{-\beta \epsilon_i} \sum_j \beta \frac{\partial \epsilon_j}{\partial B} e^{-\beta \epsilon_j}, K_3 = \left[ \sum_j e^{-\beta \epsilon_j} \right]^2, \\ x = -\frac{N}{V} \frac{K_1 + K_2}{K_3} \quad (14)$$

이 된다. 역 자기 감수성의 온도의존성은 초 미세구조 효과를 고려하였을 때 온도의 증가에 따라 그 효과가 더욱 크게 나타나는 것으로 조사되었다. 온도 50, 100, 150, 200 그리고 250 K 에서 초 미세구조 효과를 고려한 역 자기 감수성의 값은 각각 32.15, 49.64, 56.82, 68.04 그리고 78.51 mole cm<sup>3</sup> 정도 더 커짐을 Fig. 2에서 확인할 수 있었다. 그러나 LiNbO<sub>3</sub>에서 또 다른 영향인 전자의 스핀 분극과 같은 항을 고려한다면 좀 더 정확한 값을 구할 것으로 기대된다.

#### IV. 자체 에너지 함수

ESR에서 스펙트럼은 선 너비(line-width)에 의해서 영향을 받게 되며, 그 이유는 전자의 스핀이완시간이  $H_{HF}$ 에 의해서 발생하기 때문이다. 이는 전자스핀이 공명되어 흡수한 에너지를 넘겨주는데 걸리는 평균시간을 의미한다. 스핀이완시간은 일반적으로 온도가 낮을 때 더 길어지므로 상온에서 공명현상을 관찰할 수 없을 만큼 대단히 짧은 시간을 가지는 경우에도 계의 온도를 내림으로서 공명현상을 관찰할 수 있다. 계를 기술하는 해밀토니언에 대응되는 리우빌(Liouville) 연산자는  $L=L_0+L_{HF}$ 이고, 다음의 관계식  $LX \equiv [H, X]$ 을 만족한다. 여기서  $X$ 는 임의의 연산자이다. 그리고 계의 한 고유상태에 대해서 생성연산자  $\alpha_{\pm}^+$ 와 소멸연산자  $\alpha_{\pm}^-$ 를 도입하여 상관함수를 제2양자화 형태로 나타내면

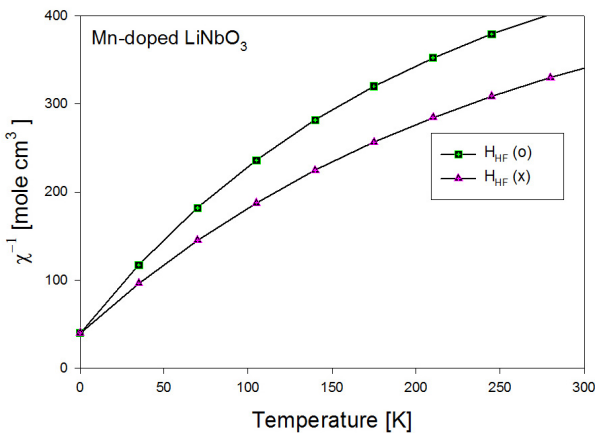


Figure 2. The temperature dependence of the inverse magnetic susceptibility in Mn-doped LiNbO<sub>3</sub> single crystal. The squares linked by solid line denote the hyperfine structure effect.

$$\begin{aligned} \langle [\sigma_{\pm}, \sigma_{\pm}(t)] \rangle_{EV} &= \left\langle \sum_{\pm s} \langle -s | \sigma_{\pm}(t) | +s \rangle \left[ \{ \langle +s | \sigma_{\pm}(t) | +s \rangle - \langle -s | \sigma_{\pm}(t) | -s \rangle \} a_{\pm}^+ a_{\pm}^- \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \langle +s | \sigma_{\pm}(t) | -s \rangle (a_{\pm}^+ a_{\pm}^- - a_{\pm}^- a_{\pm}^+) \right] \right\rangle_{EI} \\ &= \sum_{\pm s} \langle -s | \sigma_{\pm} | +s \rangle \langle +s | \sigma_{\pm}(t) | -s \rangle (f_{-s} - f_{\pm s}), \end{aligned} \quad (15)$$

이고,  $f_{\pm s}(t)$ 는 분포함수이다. 이를 이용하여  $A_{+-}(\omega)$ 를 다음과 같이 정의하면

$$A_{+-}(\omega) \equiv \int_0^{\infty} dt \exp(-i\omega t) \langle +s | \sigma_{\pm}(t) | -s \rangle, \quad (16)$$

이다. 따라서  $A_{+-}(\omega)$ 를 계산하면 자체 에너지 함수를 구할 수 있으며, 본 연구에서는 Argyres-Sigel의 연산자방법을 이용한다. 투영연산자  $P_{+-}$ 를 임의의 연산자에 작용하면

$$P_{+-} X = \frac{X_{+-s-s}}{(\sigma_{\pm})_{+-s-s}} \sigma_{\pm}, \quad (17)$$

로 정의되고,  $X_{+-s-s} = \langle +s | X | -s \rangle$ 이다.  $P_{+-}$ 에 수직인 연산자(abelian inverse)를  $Q_{+-} = 1 - P_{+-}$ 로 정의하면,  $P_{+-} \sigma_{\pm} = \sigma_{\pm}$ ,  $Q_{+-} \sigma_{\pm} = 0$ ,  $P_{\pm}^2 = P_{+-} = P_{+-}$ ,  $P_{+-} Q_{+-} = 0$ 을 만족한다. 그리고 시간에 의존하는 연산자  $\sigma_{\pm}(t)$ 를 리우빌 연산자가 포함되는 식으로 표현하면  $\sigma_{\pm}(t) = \exp(iLt) \sigma_{\pm}$ 이다. 그러면 식 (16)은

$$A_{+-}(\omega) \equiv \left\langle +s \left| \int_0^{\infty} \exp[-i(\omega - L)t] \sigma_{\pm} \right| -s \right\rangle = -i \langle +s | R(\omega) | -s \rangle, \quad (18)$$

로 되고, 여기서  $R(\omega) = G(\omega) \sigma_{\pm}$ ,  $G_0(\omega) = (\omega - L)^{-1}$ 이다. 그리고

$$\begin{aligned} G_Q(\omega) &= (\omega - Q_{+-} L)^{-1} = \\ &G_0 + G_0 Q_{+-} L_{HF} G_0 + G_0 Q_{+-} L_{HF} G_0 Q_{+-} L_{HF} G_0 + \dots, \end{aligned} \quad (19)$$

으로 전개할 수 있으며,

$L_{HF} \sigma_{\pm} = \omega \sigma_{\pm}$ ,  $Q_{+-} L_0 \sigma_{\pm} = 0$ ,  $(L_0 Q_{+-} X)_{+-s-s} = 0$ 를 이용하여 자체 에너지 함수  $\gamma_{+-}(\omega)$ 를 표현하면

$$\begin{aligned} i\gamma_{+-}(\omega) &= \frac{1}{(\sigma_{\pm})_{+-s-s}} \left[ \left\langle \sum_N (L_{HF} G_0(\omega) Q_{+-})^N L F_{\pm s}(\varepsilon) \right\rangle_{+-s-s} \right] \\ &= i\gamma_{+-}^{(1st)}(\omega) + i\gamma_{+-}^{(2nd)}(\omega) + i\gamma_{+-}^{(3rd)}(\omega) + \dots, \end{aligned} \quad (20)$$

의 형태인 연산자의 합으로 표현된다. 그리고 다음의 유용한 관계식

$$\sum_{\mu} (Q_{+} - X)_{\mu-s} = \sum_{\mu \neq +s} (X)_{\mu-s},$$

$$\sum_{\mu} (Q_{+} - X)_{+s\mu} = \sum_{\mu \neq -s} (X)_{+s\mu},$$

$$(L_0 \sigma_{+})_{+s-s} = \hbar \omega_0 (\sigma_{+})_{+s-s}, \quad (21)$$

을 이용하고,  $(G_0 X)_{\mu\lambda} = (\overline{G})_{\mu\lambda} (X)_{\mu\lambda}$  이므로 전파인자는

$$(\overline{G}_0)_{+s-s} = \frac{\hbar}{\epsilon_i + \hbar(\omega - \omega_Z)}, \quad (\overline{G}_0)_{-s+s} = \frac{\hbar}{\epsilon_i + \hbar(\omega + \omega_Z)}, \quad (22)$$

가 된다. 식 (20)의 연산자의 합으로 주어진 자체 에너지 함수에서 허용된 전이( $\Delta s_z = \pm 1$ )와 금지된 전이( $\Delta s_z \neq \pm 1$ )를 고려한 유효한 항을 다시 나타내면 [19,20]

$$i\gamma_{+-}^{eff}(\omega) = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{a \neq +s} \sum_i \frac{\hbar \epsilon_{+s} + \epsilon_{-s}}{\epsilon_{\pm s} - \hbar \omega_z} f_{\pm s}(\epsilon_i)$$

$$+ \frac{1}{\hbar^2} \sum_{a \neq -s} \sum_i \frac{\hbar \epsilon_{+s} \epsilon_{-s}}{\epsilon_{-s} + \hbar \omega_z} f_{\pm s}(\epsilon_i)$$

$$+ \frac{1}{\hbar^2} \sum_i \frac{2\hbar(\epsilon_{+s} + \hbar \omega) \epsilon_{+s}^2}{[(\epsilon_{+s})^2 - \hbar^2(\omega - \omega_z)^2]} f_{\pm s}(\epsilon_i) [1 - f_{\pm s}(\epsilon_i)], \quad (23)$$

이다. 본 연구에서 계산한 식 (23)에는 페르미-디랙 분포 함수를 포함하고 있으며, 이는 전자스핀이 +s(-s)에서 -s(+s)으로 전이하는 과정을 표현하고 있다. 자체 에너지함수의 실수 부분은 계의 선 너비를 의미하는데 [21], Fig. 3에서는 온도의 증가에 따라서 선 너비가 단조롭게 감소하는 것으로 조사되었다. 이는 온도의 증가에 대해 Nb<sup>5+</sup>와 Li<sup>+</sup>이온들이 산소 층과 다른 인접한 산소 층 쪽으로 이동하기 때문인 것으로 생각된다. 그리고 초 미세구조를 고려한 계의 선 너비는 상온에서 약 10 GHz정도 크게 나타나는 것으로 조사되었다.

## V. 결 론

선형 응답 이론으로 리우빌 방정식에서 자체 에너지함수를 유도할 수 있지만 일반적으로 이를 바로 계산하기는 매우 어려운 연산과정을 포함한다. 그러므로 본 연구에서는 Argyres-Sigel의 투영 연산자 방법을 결정 장 이론에 직접 적용하여 이를 운동방정식의 형태로 만들고 자체 에너지함

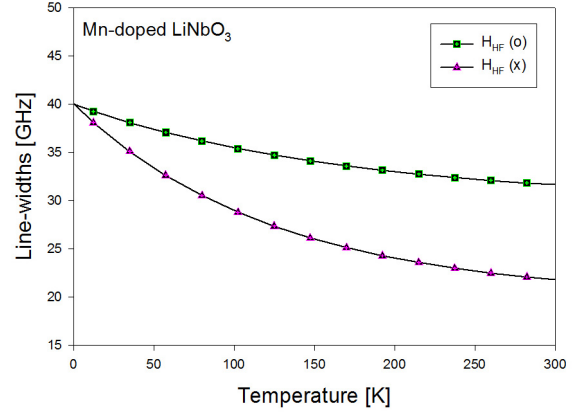


Figure 3. The temperature dependence of the line-width in Mn-doped LiNbO<sub>3</sub> single crystal. The squares linked by solid line denote the hyperfine structure effect.

수를 유효한 항까지 계산하였다. 계의 고유치로 계산한 역 자기 감수성의 온도의존성은 초 미세구조 효과를 고려하였을 때 온도의 증가에 따라 그 효과가 더욱 크게 나타나는 것으로 확인할 수 있었다. 자체 에너지함수의 실수 부분인 선 너비는 온도의 증가에 따라서 감소하는 것으로 조사되었는데 이와 같은 현상은 온도의 증가에 따라 Nb<sup>5+</sup>와 Li<sup>+</sup>이온들이 산소 층과 다른 인접한 산소 층 쪽으로 이동하기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 투영 연산자의 방법을 사용하여 다른 이론과 달리 유효한 항을 포함한 자체 에너지함수를 비교적 쉽게 구할 수 있었다. 그리고 실험자료의 비교 분석과 전자의 스핀 분극을 고려한 계산은 앞으로의 과제이다.

## 부 록

식 (20)을 증명하면

$$(L_{HF} G_0 Q_{+} L_{HF} G_0 Q_{+} L \sigma_{+})_{+s-s}$$

$$= \hbar^{-1} \langle +s | H_{HF} G_0 Q_{+} L_{HF} G_0 Q_{+} L \sigma_{+} | -s \rangle - \hbar^{-1} \langle +s | G_0 Q_{+} L_{HF} G_0 Q_{+} L \sigma_{+} H_{HF} | -s \rangle$$

$$= \hbar^{-1} \langle +s | H_{HF} G_0 Q_{+} L_{HF} G_0 Q_{+} L_{HF} \sigma_{+} | -s \rangle - \hbar^{-1} \langle +s | G_0 Q_{+} L_{HF} G_0 Q_{+} L_{HF} \sigma_{+} H_{HF} | -s \rangle$$

$$= \hbar^{-1} \sum_{\mu} \sum_{\Delta s \neq \pm 1} \langle +s | H_{HF} | \mu \rangle \langle \mu | G_0 Q_{+} L_{HF} G_0 Q_{+} L_{HF} \sigma_{+} | -s \rangle$$

$$- \hbar^{-1} \sum_{\mu} \sum_{\Delta s \neq \pm 1} \langle +s | G_0 Q_{+} L_{HF} G_0 Q_{+} L_{HF} \sigma_{+} | \mu \rangle \langle \mu | H_{HF} | -s \rangle$$

$$= \hbar^{-1} \sum_{\mu} \sum_{\Delta s \neq \pm 1} (G_0)_{\mu-s} \langle +s | H_{HF} | \mu \rangle \langle \mu | \underbrace{Q_{+} L_{HF} G_0 Q_{+} L_{HF} \sigma_{+}}_{X1} | -s \rangle$$

$$- \hbar^{-1} \sum_{\mu} \sum_{\Delta s \neq \pm 1} (G_0)_{+s\mu} \langle +s | \underbrace{Q_{+} L_{HF} G_0 Q_{+} L_{HF} \sigma_{+}}_{X2} | \mu \rangle \langle \mu | H_{HF} | -s \rangle$$

$$X1 = \sum_{\mu} \sum_{\Delta s \neq \pm 1} (\langle \mu | L_{HF} G_0 Q_{+} L_{HF} \sigma_{+} | -s \rangle - \langle \mu | P_{+} L_{HF} G_0 Q_{+} L_{HF} \sigma_{+} | -s \rangle)$$

$$= \sum_{\mu} \sum_{\Delta s \neq \pm 1} (\hbar^{-1} \langle \mu | H_{HF} G_0 Q_{+} L_{HF} \sigma_{+} | -s \rangle - \hbar^{-1} \langle \mu | G_0 P_{+} L_{HF} \sigma_{+} H_{HF} | -s \rangle$$

$$- \langle +s | L_{HF} G_0 Q_{+} L_{HF} \sigma_{+} | -s \rangle \delta_{\mu+s}), \text{ 여기서 } \frac{\langle \mu | \sigma_{+} | -s \rangle}{\langle +s | \sigma_{+} | -s \rangle} = \delta_{\mu+s}$$

$$\begin{aligned}
 &= \sum_{\mu} \sum_{\Delta s \neq \pm 1} \left( \hbar^{-1} \sum_{\nu} (G_0)_{\nu-s} \langle \mu | H_{HF} | \nu \rangle \langle \nu | \underbrace{Q_+ L_{HF} \sigma_+ | -s \rangle}_{T1} \right. \\
 &\quad \left. - \hbar^{-1} \sum_{\nu} (G_0)_{\mu\nu} \langle \mu | \underbrace{P_+ L_{HF} \sigma_+ | \nu \rangle}_{T2} \langle \nu | H_{HF} | -s \rangle \right) \\
 &= \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\mu, \nu} \left[ \sum_{\Delta s \neq \pm 1} (G_0)_{\nu-s} \langle \mu | H_{HF} | \nu \rangle (\langle \nu | H_{HF} | +s \rangle \langle +s | \sigma_+ | -s \rangle - \langle \nu | \sigma_+ | -s \rangle \langle -s | H_{HF} | -s \rangle) \right. \\
 &\quad \left. - \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\Delta s \neq \pm 1} (G_0)_{\nu-s} (\langle \mu | H_{HF} | +s \rangle \langle +s | \sigma_+ | \nu \rangle - \langle \mu | \sigma_+ | -s \rangle \langle -s | H_{HF} | \nu \rangle) \langle \nu | H_{HF} | -s \rangle \right],
 \end{aligned}$$

그리고

$$\begin{aligned}
 T1 &= \sum_{\nu} (\langle \nu | L_{HF} \sigma_+ | -s \rangle - \langle \nu | P_+ L_{HF} \sigma_+ | -s \rangle) \\
 &= \sum_{\nu} (\hbar^{-1} \langle \nu | H_{HF} \sigma_+ - \sigma_+ H_{HF} | -s \rangle - \langle +s | L_{HF} \sigma_+ | -s \rangle \delta_{\nu+s}), \\
 T2 &= \sum_{\nu} (\langle \mu | L_{HF} \sigma_+ | \nu \rangle - \langle \mu | P_+ L_{HF} \sigma_+ | \nu \rangle) \\
 &= \sum_{\nu} (\hbar^{-1} \langle \mu | H_{HF} \sigma_+ - \sigma_+ H_{HF} | \nu \rangle - \langle \mu | L_{HF} \sigma_+ | \nu \rangle \delta_{\mu+s}).
 \end{aligned}$$

또한, X2도 같은 방법으로 다음과 같이

$$\begin{aligned}
 X2 &= \sum_{\mu} \sum_{\Delta s \neq \pm 1} (\langle +s | L_{HF} G_0 Q_+ L_{HF} \sigma_+ | \mu \rangle - \langle +s | P_+ L_{HF} G_0 Q_+ L_{HF} \sigma_+ | \mu \rangle) \\
 &= \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\mu, \nu} \left[ \sum_{\Delta s \neq \pm 1} (G_0)_{\mu\nu} \langle +s | H_{HF} | \nu \rangle (\langle \nu | H_{HF} | +s \rangle \langle +s | \sigma_+ | \mu \rangle - \langle \nu | \sigma_+ | -s \rangle \langle -s | H_{HF} | \mu \rangle) \right. \\
 &\quad \left. - \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\Delta s \neq \pm 1} (G_0)_{+s\nu} (\langle +s | H_{HF} | +s \rangle \langle +s | \sigma_+ | \nu \rangle - \langle +s | \sigma_+ | -s \rangle \langle -s | H_{HF} | \nu \rangle) \langle \nu | H_{HF} | \mu \rangle \right].
 \end{aligned}$$

이다.

### 감사의 글

이 논문은 경북대학교의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드린다.

### 참고문헌

- [1] A. Ashkin, G. D. Boyd, J. M. Dziedzic, R. G. Smith, A. A. Ballman, J. J. Levinstein, and K. Nassau, *Appl. Phys. Lett.* **9**, 72 (1966).
- [2] A. P. Pechney, *Sov. Phys. Solid State* **27**, 923 (1985).
- [3] E. J. Lim, M. M. Fejer, and R. L. Byer, *Electron Lett.* **25**, 174 (1989).
- [4] E. Kratzig and R. Orlovski, *Opt. Quant. Elect.* **12**, 495 (1980).
- [5] A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, (Oxford, Clarendon, 1970).
- [6] M. S. Dresselhouse, G. Dresselhouse, and P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes* (Academic Press, 1996), Chapter 19.
- [7] A. Bachtold, P. Hadley, T. Nakanishi, and C. Dekker, *Science* **294**, 1317 (2001).
- [8] O. Chauvet, L. Forro, W. Bacsa, D. Ugarte, B. Doudin, and Walt A. de Heer, *Phys. Rev. B* **52**, R6963 (1995).
- [9] P. N. Argyres and J. L. Sigel, *Phys. Rev. Lett.* **31**, 1397 (1973).
- [10] A. Kawabata, *J. Phys. Soc. Jpn.* **29**, 902 (1970).
- [11] H. Mori, *Progr. Theor. Phys.* **34**, 399 (1965).
- [12] J. Y. Sug and S. D. Choi, *Phys. Rev. E* **55**, 314 (1996).
- [13] R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **12**, 570 (1957).
- [14] M. P. Petrov, *Fiz. Tver. Tela*, **10**, 3254 (1968).
- [15] D. G. Rexford, Y. M. Kim, and H. S. Story, *J. Chem. Phys.* **52**, 860 (1970).
- [16] D. J. Newman and B. Ng, *Rep. Prog. Phys.* **52**, 699 (1989).
- [17] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, and P. Petit, *Science* **273**, 483 (1996).
- [18] J. C. Slonczewski and P. R. Weiss, *Phys. Rev.* **109**, 272 (1958).
- [19] J. I. Park, H. R. Lee, and K. C. Bae, *J. Kor. Phys. Soc.* **58**, 1644 (2011).
- [20] J. I. Park, H. K. Lee, and H. R. Lee, *J. Magnetism* **16**, 108 (2011).
- [21] N. Sawaki, *J. Phys. C* **16**, 4611 (1983).

## Investigation of the Hyperfine Structure Effect in a Mn-Doped LiNbO<sub>3</sub>

Haeng-Ki Lee<sup>a</sup>, Hyon-Chol Jang<sup>a</sup>, and Jung-Il Park<sup>b\*</sup>

<sup>a</sup>*Department of Radiotechnology, Suseong College, Daegu 706-711*

<sup>b</sup>*Nano-Physics and Technology Laboratory, Department of Physics, Kyungpook National University, Daegu 702-701*

(Received April 11, 2012, Revised May 21, 2012, Accepted May 22, 2012)

The computer program (EPR-NMR program version 6.2) employed here sets up the spin Hamiltonian matrices and determines their eigenvalues using exact diagonalization. We study the electron spin resonance for Mn<sup>2+</sup> in ferroelectric LiNbO<sub>3</sub> single crystals. The self-energy is obtained using the projection operator method developed by Argyres and Sigel. The self-energy is calculated to be axially symmetric about the  $z$  by the spin Hamiltonian. The line-widths decreased as the temperature increased; we assume that the hyperfine structure transition is a more dominant scattering than the other transitions. We conclude that the calculation process presented in this study is useful for quantum optical transitions.

Keywords : Electron spin resonance, Projection operator, Self-energy function, Magnetic susceptibility, Line-width

\* [E-mail] jipark@knu.ac.kr