

# 전자스핀공명을 이용한 자성체연구 소개

최광용\*

중앙대학교 물리학과, 서울시 동작구 흑석동 221, 156-756

(2010년 5월 17일 받음, 2010년 5월 28일 최종수정본 받음, 2010년 5월 28일 게재확정)

전자스핀공명은 전자의 고유한 자기모멘트인 스핀과 마이크로파와의 상호작용을 통하여 물질 내의 상자성 이온에 관한 정보를 얻어내는 실험방법이다. 자성물성에 관한 연구를 포함하여 물리, 화학, 생물학, 의학 및 양자계산과 같은 넓은 분야에 응용되고 있다. 전자스핀공명실험으로 어떻게 상자성 이온의 g-텐서, 스핀 및 오비탈 상태에 대한 정보를 얻고 스핀간의 교환 상호작용력과 스핀-격자 및 스핀-스핀 완화시간을 측정할 수 있는가를 간단한 예들과 함께 소개한다.

**주제어** : 전자스핀공명, g-텐서, 교환 상호작용력, 스핀-격자 및 스핀-스핀 완화시간

## I. 서 론

전자스핀공명(Electron Spin Resonance: ESR)은 전자가 가지고 있는 자기모멘트에 자기장을 가하여 제만(Zeeman) 에너지 분리를 만들고, 이 에너지 차에 해당하는 전자기파를 입사시켜 공명흡수를 일으키는 자기공명현상의 일종으로 앞서 소개된 핵자기공명(NMR)과 원리적으로 같다[1]. 그러나 전자와 원자핵의 자기모멘트는 그 크기도 다르고 부호가 반대인 경우도 많아서 두 공명 방법에는 차이점이 존재한다. 핵자기공명은 전자기파의 공명흡수가 수에서 수백 MHz 에서 일어나는데 반해 전자스핀공명은 수에서 수백 GHz 대역의 마이크로파에서 일어난다. 이는 원자핵의 질량이 전자보다 대략 천배 무겁기 때문이다.

전자스핀공명현상은 1945년 E. K. Zavoisky에 의해 처음 발견된 이후 분자 또는 결정의 구조 조사, 화학 반응의 연구 등 물리, 화학, 생물 및 의학 분야의 연구에 널리 응용되고 있다[2]. 우리나라에서는 1962년 초단파대(~100 MHz)에서 ESR 기준시료로 사용되는 DPPH 유기물에서 공명현상을 최초로 관측했다는 보고가 있다[3].

문헌에는 전자스핀공명(ESR)이 전자상자성공명(Electron Paramagnetic Resonance: EPR) 혹은 이를 통칭한 전자자기공명(Electron Magnetic Resonance: EMR)과 함께 혼용되고 있다. 여기서 전자상자성공명(EPR)은 상자성 이온의 짝 짓지 못한 스핀이 전자공명을 일으킨다는 것을 의미한다.

상자성 물질에서는 스핀 - 궤도 결합 각운동량에 따른 자기모멘트가 영이 아니다. 상자성 물질로는 원자의 내부 전자껍질이 짝 차 있지 않는 금속인 전이금속(transition metal), 희토류 원소(rare earths)나 유기분자 등이 있는데, 이들은 짝을

이루지 못한 전자를 포함하거나 격자결합을 가지고 있다. 3족 전이금속계열은  $3d^1(\text{Ti}^{3+}, \text{V}^{4+})$ ,  $3d^2(\text{V}^{3+})$ ,  $3d^3(\text{Cr}^{3+}, \text{V}^{2+})$ ,  $3d^4(\text{Mn}^{3+}, \text{Cr}^{2+})$ ,  $3d^5(\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+})$ ,  $3d^6(\text{Fe}^{2+})$ ,  $3d^7(\text{Co}^{2+})$ ,  $3d^8(\text{Ni}^{2+})$ ,  $3d^9(\text{Cu}^{2+})$ 이 있고 희토류계열은  $4f^1(\text{Ce}^{3+})$ ,  $4f^2(\text{Pr}^{3+})$ ,  $4f^3(\text{Nd}^{3+})$ ,  $4f^4(\text{Pm}^{3+})$ ,  $4f^5(\text{Sm}^{3+})$ ,  $4f^6(\text{Eu}^{3+})$ ,  $4f^7(\text{Gd}^{3+})$ ,  $4f^8(\text{Tb}^{3+})$ ,  $4f^9(\text{Dy}^{3+})$ ,  $4f^{10}(\text{Ho}^{3+})$ ,  $4f^{11}(\text{Er}^{3+})$ ,  $4f^{12}(\text{Tm}^{3+})$ ,  $4f^{13}(\text{Yb}^{3+})$ 이 있다.

상자성 이온들로부터 나오는 공명신호의 모양, 세기, 위치 및 선폭의 온도 및 주파수의존성을 측정하여 상자성 이온의 스핀 및 오비탈상태에 관한 정보를 얻는다. 이와 더불어 스핀동역학과 기묘한 집단적 여기상태를 관측할 수 있다. 특히, 비탄성 중성자산란보다 훨씬 에너지 분해능이 높기 때문에 스핀이방성과 교환 상호작용력의 크기를 정교하게 결정할 수 있다는 장점이 있다.

## II. 전자스핀공명의 기본원리

먼저 외부 자기장 H속에 놓인 고립된 전자를 생각하자. 스핀은 자기쌍극자 모멘트를 형성하고, 이 자기쌍극자 모멘트는 자기장과 상호작용을 일으켜 위치에너지를 만든다. 이때 퍼텐셜 에너지는

$$E = -\mu \cdot H = g\mu_B S \cdot H \tag{1}$$

로 주어진다. 여기서  $\mu_B = (e\hbar/2mc) = 9.2848 \times 10^{-24}$  J/T로 전자의 보어 마그네톤, S는 스핀벡터, g는 전자의 g-인자이다. 자기장의 방향을 z축으로 잡으면, 즉  $H = (0, 0, H)$ 이면  $E = g\mu_B S_z H (S_z = -m, \dots, m)$ 는 불연속적인 제만준위를 갖는다. 이웃하는 제만에너지 준위에 해당되는 전자기파의 에너지는  $h\nu = g\mu_B H$ 이다. 보통 전자적으로 얻을 수 있는 자기장  $H = 1$  T에 상응하는 진동수  $\nu = 28.026$  GHz는 마이크로파이다. 이 마이크로파로 진동하는 자기장을 강한 외부 자기장 H와 수

\*Tel: (02) 820-5815, E-mail: kchoi@cau.ac.kr

직한  $x$  방향으로 가하면

$$H' = g\mu_B H_x S_x \cos 2\pi \nu t \quad (2)$$

가 제만에너지의 시간중속 섭동항으로 주어진다.  $S_x = (S_+ + S_-)/2$  연산자가  $m \rightarrow m \pm 1$  전이만을 일으키므로  $\Delta M = \pm 1$ 인 선택규칙을 얻는다. 자기모멘트가 이웃상태로 전이하면서 교류 전기장으로부터 에너지를 흡수한다. 이를 자기공명 흡수라고 한다. 보통은 주어진 진동수  $\nu$ 에서 자기장을 훑쓸어 흡수가 최대로 일어나는 자기장을 측정하여 Lande  $g$ -인자를 구하게 된다.

지금까지 논의는 원자의 자기모멘트가 전자 한 개의 스핀에 의한 간단한 경우에 국한되었다. 실제로 전자는 원자 또는 이온에 구속되어 그 원자의 핵과 쿨롱인력( $V_C$ )으로 결합되어 있고 동시에 원자 내 다른 전자들과 상호작용( $V_{ee}$ )을 한다. 전자들의 운동에너지( $K$ )를 포함한 해밀토니안은 다음과 같다.

$$H_0 = K + V_C + V_{ee} = -\sum_i \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_i} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \frac{Ze^2}{r_i} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (3)$$

이에 더해 대상 원자 주위에 위치한 인접 원자들의 영향인 정전기 퍼텐셜의 작용과 전기 쌍극자 모멘트에 대한 전기장 효과의 합인 결정장 효과( $V_{cr}$ )와 상대론적인 효과인 스핀-궤도 상호작용력( $V_{SO} = \lambda L \cdot S$ ), 스핀-스핀 상호작용력( $V_{ss}$ ), 전자와 원자 스핀간의 자기적 상호작용( $V_{en}$ ), 핵 사중극 상호작용력( $V_q$ )이 고려되어야 한다. 이들 항에 제만에너지( $V_Z$ )를 더하면 전체 해밀토니안을 얻는다.

$$H = K + V_C + V_{ee} + V_{SO} + V_{ss} + V_{en} + V_q + V_Z \quad (4)$$

표 I에서 전체 해밀토니안 (4)의 각 항의 크기를 전이금속과 희토류 이온의 경우로 분리하여  $\text{cm}^{-1}$  단위( $1 \text{ cm}^{-1} = 1.24 \times 10^{-4} \text{ eV} = 1.44 \text{ K} = 2.14 \text{ T} = 29.98 \text{ GHz}$ )로 표시하였다. 3족 전이금속의 경우 3d 전자들이 이온의 최외각에 위치함으로 인접한 이온들의 영향인 결정장을 강하게 받는 반면 희토류의

경우 4f 전자들이 5s 전자들에 의해 둘러싸여 있으므로 결정장의 영향이 차폐되어 약하다.

전자스핀공명은 바닥상태에서 에너지가 수  $\text{cm}^{-1}$  내에 있는 상태들에서 일어나는 현상이다. 이는 제만에너지의 크기와 볼츠만인자  $\exp(-\Delta E/k_B T)$ 를 고려하면 쉽게 유추가능하다. 우리에게 관심이 있는 바닥상태 근처의 상태를 기저 다중항(ground manifold)이라고 한다. 전체 해밀토니안 (4)를 풀어 실제적인 ESR 데이터를 설명하는 것은 너무 복잡하고 때로는 불가능하다. 이에 여러 단순화 과정을 거쳐 기저 다중항의 에너지를 유효스핀( $S$ )의 개념을 써서 스핀 해밀토니안으로 간단히 표시할 수 있다. 일반적으로 유효스핀 해밀토니안은 자기장( $B$ ), 전자스핀( $S$ ), 핵스핀( $I$ )의 멱차수, 즉  $B^a S^b I^c$  형태로 주어진다. 구체적인 형태는 결정장의 대칭성과 대상원자의 궤도 각운동량 및 스핀, 그리고 상자성 이온의 대칭연산에 의해 결정된다.

주로 접하게 되는 경우는  $B$ 와  $S$  및  $I$ 에 대한 일차 및 이차식만을 포함하는 유효 스핀 해밀토니안이다.

$$H = S \cdot \vec{D} \cdot S + \mu_B B \cdot \vec{g} \cdot S + S \cdot \vec{A} \cdot I - \mu_n B \cdot \vec{g}_n \cdot S + I \cdot \vec{Q} \cdot I \quad (5)$$

여기서  $\vec{D}$ ,  $\vec{g}$ ,  $\vec{A}$  및  $\vec{Q}$ 는 해당 벡터들을 연결시키는 텐서량이다. 실험값을 전산시능와 비교하면 스핀 해밀토니안 (5)에 관여하는 변수들을 정할 수 있다. 이로부터 바닥상태 및 여기상태의 에너지와 고유함수를 알아내 상자성 이온이 어떤 결정 내에서 어떤 결합을 하고 있는지와 어떻게 행동하는지에 관한 정보를 얻을 수 있다. 본 해설논문에서는 ESR 실험장치를 간략히 소개하고 저자의 연구 분야를 근간으로 한 예를 통해서 자성연구에의 유용성을 보이고자 한다.

### III. 실험장치

ESR 분광기는 연속적인 마이크로파와 펄스를 쓰는 두 가지로 나뉜다. 약 1 T의 자기장을 생성 시킬 수 있는 전자석과 klystron을 이용하여 강한 마이크로파원을 얻을 수 있는

표 I. 고체 물질 속에 있는 원자를 기술하는 상호작용력의 크기

	$ H_0 $	$ V_{cr} $	$ V_{SO} $	$ V_{ss} $	$ V_{en} $	$ V_q $
전이금속원소	$10^5 \text{ cm}^{-1}$	$10^4 \text{ cm}^{-1}$	$10^2 \text{ cm}^{-1}$	$10^0 \text{ cm}^{-1}$	$10^{-2} \text{ cm}^{-1}$	$10^{-4} \text{ cm}^{-1}$
희토류이온	$10^5 \text{ cm}^{-1}$	$10^2 \text{ cm}^{-1}$	$10^3 \text{ cm}^{-1}$	$10^0 \text{ cm}^{-1}$	$10^{-2} \text{ cm}^{-1}$	$10^{-4} \text{ cm}^{-1}$

표 II. ESR 분광기의 파장대역

파장대역	L-밴드	S-밴드	X-밴드	K-밴드	Q-밴드	W-밴드	mm-대역
주파수	1 GHz	3 GHz	10 GHz	24 GHz	35 GHz	95 GHz	285 GHz
파장	300 mm	100 mm	30 mm	12.5 mm	8.5 mm	3.2 mm	1.1 mm
자기장	0.03 T	0.11 T	0.33 T	0.86 T	1.25 T	3.5 T	10.2 T

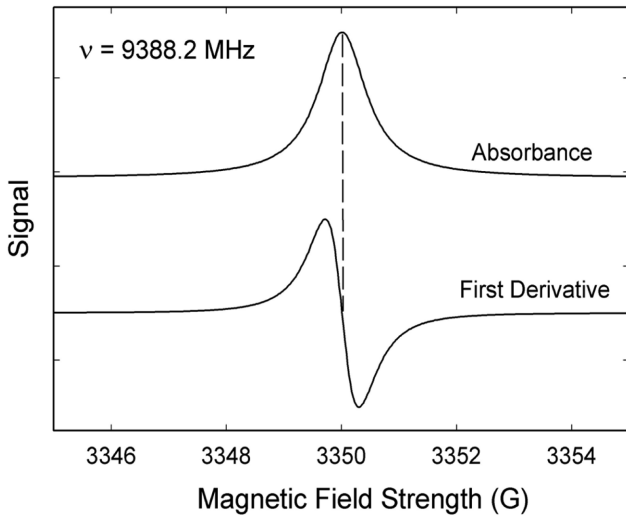


그림 1. 로렌츠 흡수곡선을 가지는 공명선과 일차 미분형.

X-와 Q-밴드 분광기가 가장 널리 사용되고 있다. 최근에는 초전도자석이나 펄스자석을 이용하여 W-밴드와 mm-대역의 분광기도 개발하여 사용 중이다(표 II 참조).

가장 널리 쓰이고 있는 X-밴드 ESR 분광기는 klystron에서 발생된 전자파가 도파관을 통해서 시료가 위치한 공진기에 에너지를 공급하며 공명조건을 만족하면 시료가 전자파 에너지를 흡수하게 된다. 공명조건은 진동수를 고정해 놓고 외부자장을 훑는 방법을 쓴다. 이는 klystron과 공진기의 진동수를 동시에 연속적으로 변화시키는 것이 거의 불가능하기 때문이다. 공명흡수로 인한 마이크로파 전력 변화율은 매우 작아서 일정한 주파수로 외부자장을 변조시켜 공명흡수가 일어날 때만 신호를 상(phase)에 민감하게 검출하고 그렇지 않을 때는 신호출력이 영이 되게 한다. 이때 공명선은 흡수곡선의 일차 미분형이다(그림 1 참조). 이에 반해 고주파수 ESR의 경우 대부분 흡수의 세기만 측정한다.

최근에는 20~45 T 하이브리드자석이나 50~60 T 펄스자석과 고주파(200 GHz~2 THz)를 이용한 자성연구가 활발히 행해지고 있다. 이때 주로 사용되고 있는 파원은 Gunn oscillator(35, 70, 90, 110, 130 GHz), frequency doubler (170~260 GHz), backward oscillator(BWO: 300~500 GHz), Vector Network analyzer(8~700 GHz), 적외선(FIR) 레이저(320~7000 GHz)와 자유전자레이저(120 GHz~4.7 THz) 등이다. 검출기는 수백 GHz영역 대에서는 주로 InSb bolometer를 쓴다. 공명 공진기나 변조방법을 쓰지 않는 경우  $10^{12}$  스핀/G 정도의 민감도를 가지고 superheterodyne 검출기술을 쓸 경우 민감도를  $10^{10}$  스핀/G 까지 높일 수 있다. 이는 덩어리 시료뿐만 아니라 박막의 자성도 측정 가능한 민감도다.

지난 10년간 펄스 ESR장비의 비약적인 발전이 이루어졌다.

X-밴드 9.5 GHz에서 작동하는 100 ns 시간분해능을 가지는 분광기는 상업적으로 이용가능하고 미국 국립고자기장연구소는 240 GHz 대역의 펄스 ESR 분광기를 운영하고 있고 UC Santa Barbara는 자유전자레이저의 강한 세기와 좁은 밴드 폭의 광원을 이용하여 THz 대역의 ns이하의 시간분해능을 가지는 펄스 ESR 분광기를 건설하고 있다.

#### IV. 본 론

##### 1. g-텐서 및 오비탈상태

전자스핀공명에서 일차적으로 얻게 되는 물리량은 분광학적 분리인자 g-텐서인데, 이것은 일반적으로 대상의 공명중심의 대칭성을 내포하는 텐서량이다. g-텐서는 주축 좌표계에서 세 개의 주축 성분  $g_x, g_y, g_z$  로 표시된다.

$$\vec{g} = \begin{pmatrix} g_x & 0 & 0 \\ 0 & g_y & 0 \\ 0 & 0 & g_z \end{pmatrix}$$

이때 g-텐서의 주축방향은 결정체의 대칭축과 일치하는 경우가 보통이나 공명중심의 국소적 대칭성에 좌우되는 경우도 있다. 이 주축 좌표계를 기준하여 가해 준 자기장  $B_0$ 의 방향을 극각  $\theta$ 와 방위각  $\phi$ 로 나타내면 다음과 같다.

$$g = \sqrt{g_x^2 \sin^2 \theta \cos^2 \phi + g_y^2 \sin^2 \theta \sin^2 \phi + g_z^2 \cos^2 \theta} \quad (6)$$

일반적으로 세 개의 서로 수직인 평면에서 각도 변화를 얻고 그 결과를 분석하면  $g_x, g_y, g_z$  값과 그 주축의 방향을 모두 결정할 수 있다.

g-텐서는 상자성 중심의 전자구조에 관한 정보를 제공하는 점에서 중요하다. 전자는 외부 자기장  $B_0$  뿐만이 아니라 원자나 분자의 국소 자기장  $B_{loc}$ 의 합인  $B_{eff} = B_0 + B_{loc}$ 을 경험한다. 이때 공명조건은  $h\nu = g\mu_B B_{eff}$ 로 주어진다. 이때 실험적으로 얻어진 g 값은 자유전자 값인  $g_e$ 와는 차이가 난다. 전자의 스핀모멘트는 변하지 않는 양이므로 전자는 스핀-궤도 결합을 통해서 궤도운동량을 얻거나 잃어야 한다. 그러므로 g-텐서의 값이  $g_e$ 로부터 벗어난 크기로부터 전자의 오비탈상태를 결정할 수 있다.

그림 2는 스핀사슬계  $TiOCl(Ti^{3+}; 3d^1 S=1/2)$ 의 g-텐서 각도의존성을 보인다. 데이터를 분석하면  $g_a = 2.01, g_b = 1.96, g_c = 1.91$  값을 얻는다. c축 방향에서 g 값이 가장 작고 ab평면에서 조금 커진다. 이 값을 angular overlap model과 비교하면 바닥상태는  $d_{xy}$  오비탈로 주어진다는 것을 알 수 있다 [4]. 스핀간의 상호작용력 교환상수는 오비탈 중첩에 의해 결정되므로 이로부터 교환 상호작용력에 대한 귀중한 정보를 얻

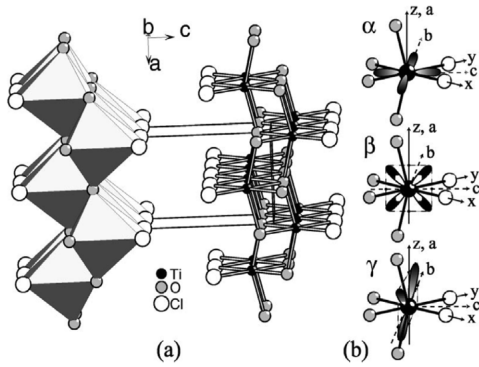


그림 2. TiOCl(Ti<sup>3+</sup>; 3d<sup>1</sup> S = 1/2) 스핀사슬계의 결정구조와 g-텐서의 각도의존성 [4].

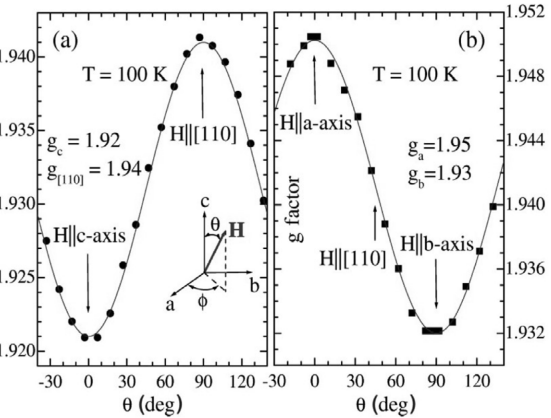
을 수 있다. 일반적으로 g-텐서로부터 상자성 이온의 원자나 스핀 및 오비탈상태를 결정 할 수 있다.

**2. 영자기장 갈라지기(zero-field splitting)**

유효스핀 해밀토니안 (5)식에서 가장 간단한 상호작용 항은  $S \cdot \vec{D} \cdot S$ 로 일반적인 영자기장 갈라지기의 제2차 항에 해당 된다.

$$H = \sum_{ij} \mu_B S_i g_{ij} S_j + \sum_{q=-2}^2 B_2^q O_2^q + \sum_{q=-4}^4 B_4^q O_4^q + \sum_{q=-6}^6 B_6^q O_6^q \quad (7)$$

여기서  $O_k^q$ 는 규격화된 Stevens의 등가연산자이고  $B_k^q$ 는 k-차의 영자기장 분리를 기술하는 매개상수이다. 시간-반전 대칭성으로 인해서 k는 짝수 정수이다. 유효스핀 S = 1, 3/2인 경우에는 k=2인 제 2차 항만으로 영자기장 갈라짐이 충분히 설명되나 S=2, 5/2인 경우에는 4차 항까지, S=3, 7/2인 경



우에는 6차 항까지 필요하다.

그림 3은 {Mn<sub>12</sub>-ac} 단분자 자성체의 ESR 스펙트럼을 보이고 있다[5]. 8개의 Mn<sup>3+</sup> 이온과 4개의 Mn<sup>4+</sup> 이온이 반강자성적으로 상호결합하여 전체스핀수가 S = 10인 하나의 스핀처럼 행동한다. 3 K 이하의 낮은 온도에서 자화 양자터널링과 히스테리시스가 관측되었다. 터널링벽(E = DS<sup>2</sup>)의 크기와 양자터널링의 미세한 구조를 이해하기 위해서는 유효스핀 해밀토니안을 정확히 결정해야 한다. {Mn<sub>12</sub>-ac} 분자자성체는 S<sub>4</sub> 질서를 가지고 z축으로 단축이방성(D)을 가지므로 스핀 해밀토니안은 다음과 같다.

$$H = \sum_{ij} \mu_B S_i g_{ij} S_j + DS_z^2 + B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4 \quad (8)$$

주파수와 각도의존성을 측정하여 스핀 해밀토니안 (8)의 전산 시늉과 비교하면 다음과 같은 값을 얻는다: D = -0.455 cm<sup>-1</sup>,

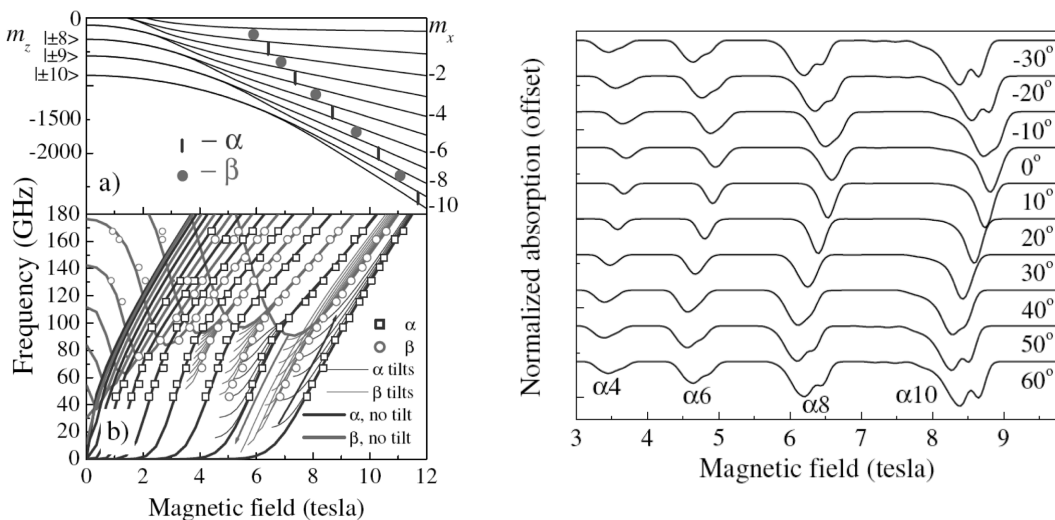


그림 3. 62 GHz에서 {Mn<sub>12</sub>-ac} 단분자 자성체 ESR 스펙트럼과 이를 이용한 에너지 준위 [5].

$B_4^0 = -2.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_4^4 = \pm 3.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ . 이 수치를 이용한 에너지준위를 그림 3의 왼쪽에 그렸다. 이런 미세한 스핀 해밀토니안의 변수들은 비탄성중성자산란의 에너지 분해능으로는 결정이 불가능하다.

ESR 스펙트럼은 전자스핀 상태의 변화에 기인함으로 보통 단일 흡수선을 보인다. 해밀토니안 (5)은 원자핵의 영향으로 인한 초미세 상호작용력을 포함하고 있는데 스핀간의 교환 상호작용력이 강한 경우 초미세구조는 평균화돼서 관측 불가능하다. 묶은 스핀계의 경우 초미세 스펙트럼을 포함한 다중 공명선을 관측가능하다. 이 스펙트럼을 분석하면 초미세 상호작용상수  $A$ 와 핵 사중극 상호작용상수  $Q$  텐서 값을 구할 수 있다.

**3. 교환상호작용력**

상자성 이온이 희석된 상태에서는 개개의 스핀을 독립적인 대상으로 취급할 수 있다. 그런데 자성 이온의 밀도가 높아지면 이들 간의 상호작용을 고려해야 한다. 고전적 자기 쌍극자-쌍극자 상호작용력 이외에 두 자성 이온의 파동함수가 중첩됨으로 나타나는 교환 상호작용력이 있다. 이를 나타내는 해밀토니안은 다음과 같다.

$$H_{eff} = J \sum_{ij} S_i S_j + \sum_{ij} d_{ij} [S_i \times S_j] + \sum_{ij} S_i A_{ij} S_j \quad (9)$$

첫째항은 등방적 교환 상호작용력이고 두 번째 및 세 번째 항은 스핀-궤도결합에 의한 비등방적인 교환 상호작용력을 나타낸다. 상자성 절연체의 경우 교환 상호작용력에 의해 공명

선폭은 교환 좁아지는(exchange narrowed) 효과로 인해 로렌츠 형태를 보인다. 이 경우 공명 선폭은 이차 모멘트  $M_2$ 에 비례한다.

$$\Delta H \approx \frac{\pi^2 M_2}{g\mu_B \Delta} \quad (10)$$

보통 쌍극자-쌍극자 상호작용력에 의한 선폭효과는  $\Delta H^{dd} \approx 1 \text{ Oe}$ 로 매우 작다. 통상적으로 비등방 교환 상호작용력  $A_{ij}$ 의 크기는  $A_{ij} \approx (\Delta/g)^2 J$ 로 주어지고 이때  $M_2 \approx A_{ij}^2$ 이다. Dzyaloshinsky-Moriya(DM) 상호작용력은 상자성 이온들 사이에 반전중심이 없을 때 존재하는데  $d_{ij} \approx (\Delta/g) J$ 로 주어지므로 만약 DM 상호작용력이 존재한다면 공명 선폭에 가장 주요한 공헌을 한다.

그림 4는 구리산화물로 이뤄진 스핀사슬계의 전자스핀공명 스펙트럼을 보인다.  $\text{Cu}^{2+} (S = 1/2)$  상자성은 산소를 매개로 끝머리를 서로 공유하여 연결된다. Cu-O-Cu의 결합각이 90°에 가까우면 Goodenough-Kanamori-Anderson 규칙에 의해 강한 반강자성이 약한 강자성으로 J의 부호가 비뀐다. 이 근처에서 링 교환 상호작용력(ring exchange interaction)의 효과 때문에 비등방 교환 상호작용력  $A_{ij}$ 가 매우 커진다. 실제로  $\text{LiCuVO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ ,  $\text{La}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 과 같은 끝머리 공유 스핀사슬계에서  $A_{ij}$ 항에 의한 공명 선폭이 보통 스핀계보다 100 배 이상 넓다[6].

{Cu<sub>3</sub>} 분자자성체는 해밀토니안 (9)에 의해 기술된다. 자화 곡선은 스핀 양자터널링의 효과로 불연속적인 스텝을 보인다 (그림 5 참조). 이에 대한 정량적인 이해를 얻기 위해서는 해

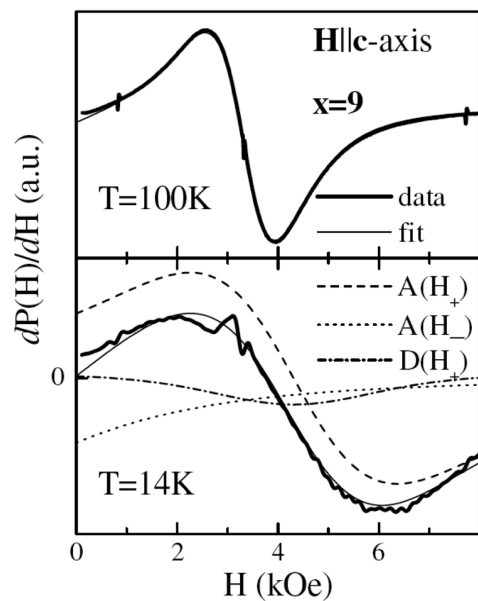
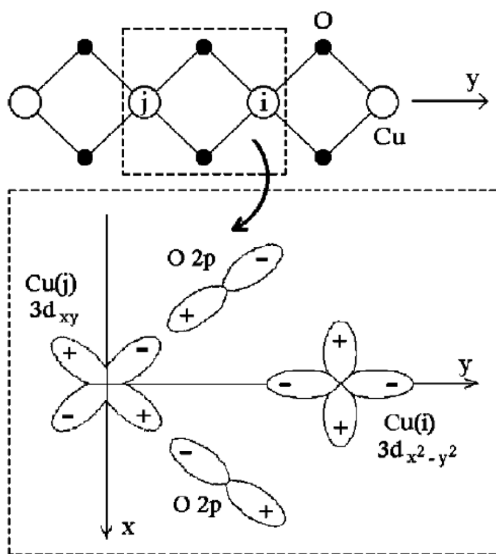


그림 4. 끝머리로 연결된 Cu 스핀사슬계의 전자스핀공명 스펙트럼[6].

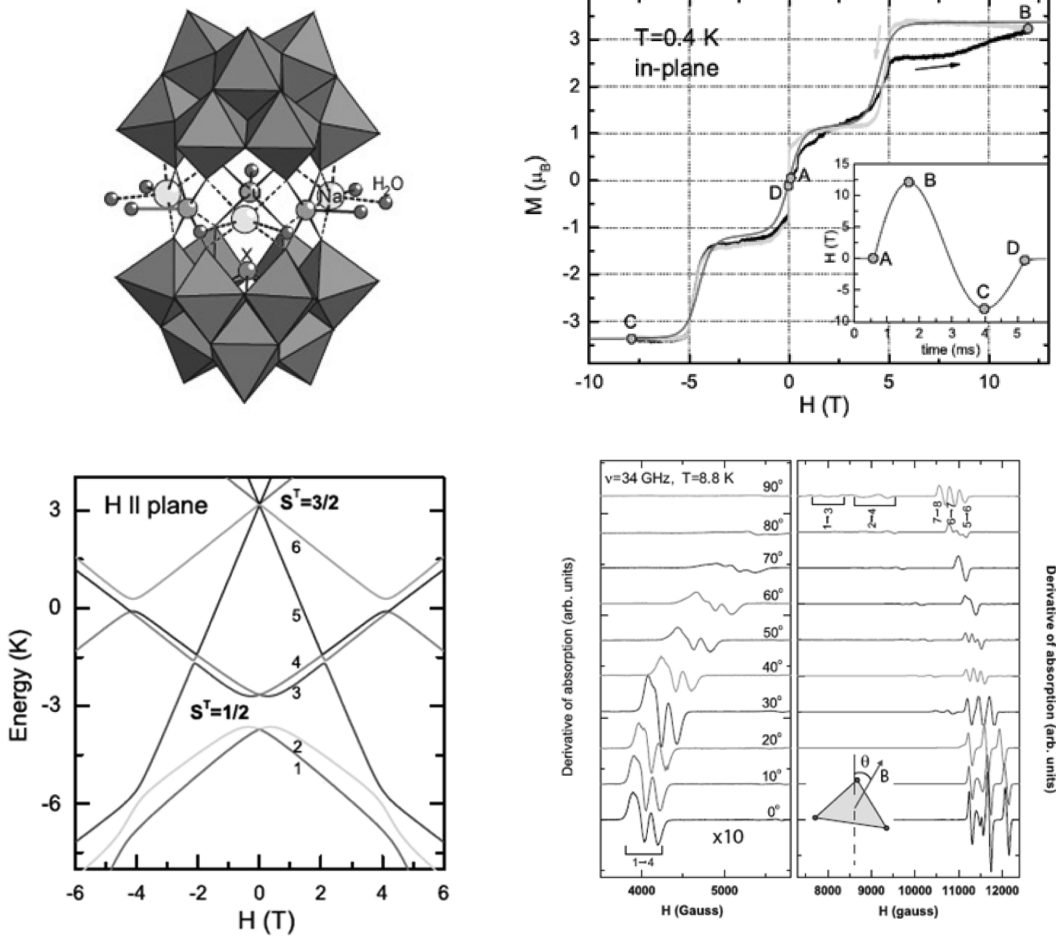


그림 5. {Cu<sub>3</sub>} 분자자성체의 자화곡선과 ESR 스펙트럼의 각도 의존성 및 에너지 준위[7, 8].

밀토니안 변수들을 결정해야 한다. 34 GHz의 주파수에서 전자스핀공명은 6개의 선을 보인다. 각도의존성은 낮은 자기장 공명선과 높은 자기장 공명선이 서로 반대의 모습을 나타낸다. 이는 ESR 선택규칙에 의해 금지된 전이가 일어남을 의미하고 DM 상호작용력의 중요성을 나타낸다. 실험결과를 모델 해밀토니안 (9)에 전산시뮬을 하면  $J=4.5$  K와  $D=0.53$  K 값을 얻는다[7, 8]. 얻어진 에너지준위를 바탕으로 자화곡선과 자화 양자터널링현상을 설명할 수 있다.

**4. 강자성 공명**

강자성체나 반강자성체와 같이 전자스핀들이 정렬된 계에서도 자기공명이 일어난다. 이 경우 상자성공명과 구분하여 강자성공명(ferromagnetic resonance: FMR)과 반강자성공명(antiferromagnetic resonance: AFMR)이라 부른다. 강자성공명은 상자성공명과 달리 공명조건이 전자자기공명과 다르고 공명 선폭이 매우 좁다는 특징이 있다.

강자성은 자발 자기화가 매우 크므로 시료내의 자기장은 시료의 모양에 따른 자기 소거인자(demagnetization factor)  $N$

을 고려하면 강자성 공명조건은

$$2\pi\nu = \gamma\sqrt{[H + (N_y - N_z)\mu_B M][H + (N_x - N_z)\mu_B M]} \quad (11)$$

과 같다. 여기서  $\gamma$ 는 자기회전비이고  $\nu$ 는 모든 스핀이 자기장  $H$  주위로 세차 운동하는 진동수이다. 식 (11)에서 보듯이 시료의 모양과 자기장의 방향에 따라서 공명조건이 변한다. 구슬모양의 시료는 외부 자기장과 자기소거 자기장이 완전히 상쇄되어 시료의 내부 자기장이 외부 자기장과 똑같아진다.

반강자성체는 두 개의 부분격자가 서로 반대방향으로 정렬되어 있다. 단축이방성을 가지는 반강자성 물질에 외부 자기장을 무른 축(easy axis) 평행하게 가하면 반강자성 공명조건은 다음과 같다.

$$\begin{cases} 2\pi\nu = \gamma\sqrt{2H_E H_A \pm H}, & (H < H_{SF}) \\ 2\pi\nu = \gamma\sqrt{H^2 - 2H_E H_A}, & (H > H_{SF}) \end{cases} \quad (12)$$

여기서  $H_E$ 는 교환장(exchange field),  $H_A$ 는 이방장(anisotropy field),  $H_{SF}$  spin-flop field이다. 외부 자기장을 무른

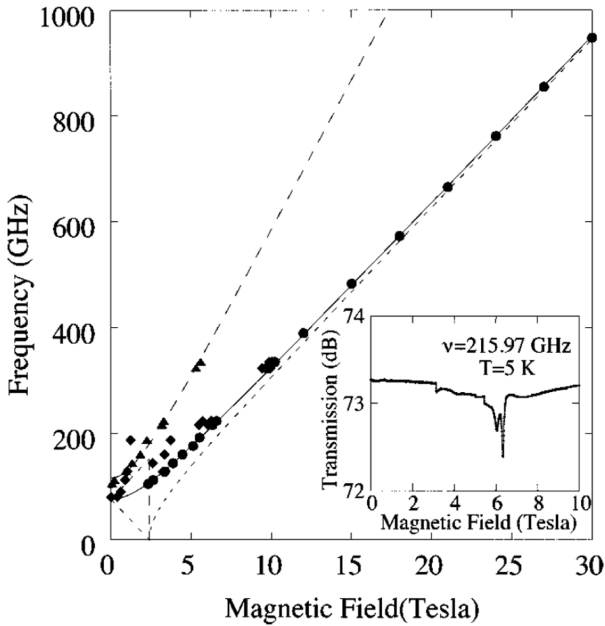


그림 6. 반강자성체 KNiF<sub>3</sub>의 자기장-주파수 상도표 및 ESR 흡수 스펙트럼 [9].

축에 수직으로 가하면 공명조건은 다음과 같다.

$$2\pi\nu = \gamma\sqrt{2H_E H_A + H^2} \quad (13)$$

그림 6은 잘 알려진 반강자성체 KNiF<sub>3</sub>의 공명 자기장-주파수 상도표이다. 실선과 점선은 식 (12)과 (13)을 데이터에 전산시뮬하여 맞춘 것이다. 이를 통해 이방장의 크기  $H_A = 8.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ 를 구할 수 있다[9].

### 5. 스핀 이합체에서 스핀틈 여기

저차원 자성체는 특이한 스핀 위상이나 혹은 찢찢매는 상호작용으로 인해 스핀 이합체(spin dimer)나 혹은 스핀 단일항

(singlet) 바닥상태를 갖는다. 전자스핀공명실험을 통해 기묘한 낮은 에너지 여기상태들을 관측 할 수 있고 스핀틈의 크기를 결정 할 수 있다. 가장 잘 알려진 시스템은 SrCu<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>로 Shastry-Sutherland 모델의 구현 물질로 간주되고 있다[10]. 스핀틈 크기는 30 K이고 스핀 이합체 바닥상태를 가진다. 고 자기장을 이용한 자화곡선은 양자화된 자화 플래토(magnetization plateau)를 보인다. 스핀틈이 닫히고 장거리질서로의 상전이가 25 T 근처에서 유발된다. 이런 고자기장에서 자기적 여기상태를 측정할 수 있는 실험방법은 ESR이 유일하다. 100~1000 GHz로 주파수를 변화시키면서 흡수공명을 측정 한 결과가 그림 7에 예시되어 있다[10]. 화살표로 표시된 공명선은 단일항에서  $S_z = -1$  삼중항으로의 전이이다. 두 개의 공명선은 이합체간의 비등방적 교환 상호작용력이나 혹은 저온에서 약한 격자 찌그러짐 때문이다. 주파수-자기장 상도표로부터 스핀틈  $\Delta = 722 \pm 22 \text{ GHz}$ (34.7 K)을 구할 수 있다. 많은 약한 ESR 신호(빈 사각형)는 들뜬 삼중항의 속박상태에 기인한다. 이런 속박상태는 찢찢매는 상호작용력이 삼중항 사이에 인력을 행사하여 형성된다.

이외에도 1차원 스핀 사슬계에서 예측된 spinon, soliton, dynon, breather와 같은 기묘한 기본적인 여기를 관측할 수 있다[11].

### 6. 자성 폴라론

자성 폴라론은 상자성 상태인 국소 스핀들을 배경으로 전하 나르개와 이를 중심으로 형성된 강자성 무더기로 이뤄진 준입자다. 강자성 무더기는 전하 나르개의 스핀과 격자의 국소 스핀들의 상호작용으로 전하의 이동을 어렵게 하여 거대 자기저항을 일으키거나 묶은 자성 반도체의 자성현상과 밀접한 관련이 있다.

격자효과가 약하고 전하 나르개의 밀도가 매우 낮아서 전

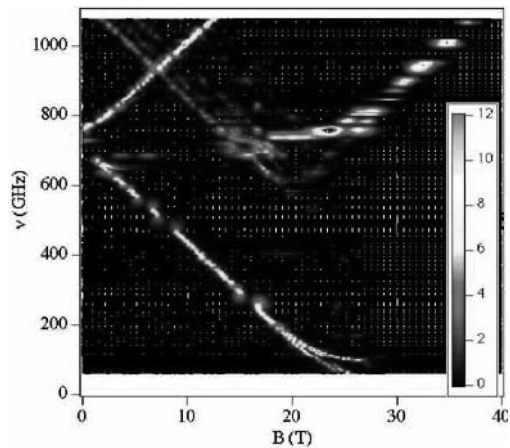
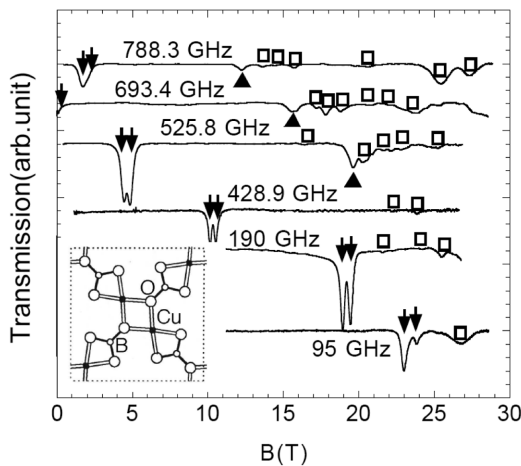


그림 7. Shastry-Sutherland 스핀계 SrCu<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>로 전자자기공명신호와 주파수-자기장 상도표[10].

하-격자 상호작용 및 전자간의 상호작용을 무시할 수 있는  $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 계의 자기 저항현상을 설명하기에 적합하다[12].

자성 플라론이 있는 경우 전하 나르개가 스핀 뒤집기를 유발하므로 공명 선폭의 온도의존성은 전하 나르개의 깁스뒤편에 비례한다.

$$\Delta H_{pp}(T) = \Delta H_0 + \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (14)$$

식 (14)를 관측된 공명 선폭과 최소 자승법을 이용하여 맞추면 스핀 무더기가 분리되는 활성화 에너지  $E_a = 61.8 \text{ meV}$ 를 얻는다.

초전도나 금속에 대한 연구에서 전자스핀공명은 핵자기공명에 상보적인 정보를 제공한다. 금속에서는 스핀-격자 완화 시간( $T_1$  relaxation time)과 스핀-스핀 완화 시간( $T_2$  relaxation time)이 같으므로 ESR 선폭  $\Delta H = 1/\gamma T_2$ 은 스핀-격자 완화 시간에 의해서 결정된다. 페르미 액체 상태인 경우 Korringa 완화에 의해 공명 선폭이 온도에 선형적으로 증가한다. 초전도상태에서는  $1/T_1^{ESR} = \gamma \Delta H \propto T^\alpha$ 의 지수로부터 초전도 질서도에 관한 유용한 정보를 얻을 수 있다. 2009년에 무거운 페르미온계  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$ 의 Kondo 상태에서 최초로 전도전자 스핀공명이 보고되었다[13]. Kondo계를 포함하는 금속의 자성물성연구에도 전자스핀공명이 중요한 역할을 할 것으로 기대된다.

7. 펄스 전자스핀공명을 이용한 연구

핵자기공명실험과는 달리 전자스핀공명의 경우 최근에야 펄

스를 이용한 실험이 가능해 졌다. 이는 강한 마이크로파 펄스를 생성시키고 제어하는데 따르는 어려움 때문이다. 그리고 전자스핀의 스핀-격자 및 스핀-스핀 완화시간은 조밀한 스핀계의 경우에는 fs에 이르므로 광학적 분광학을 이용해야한다. 반면에 묽은 스핀계의 경우 스핀-스핀 완화시간이 고주파 펄스 ESR의 시간분해능인 1 ns에 보다 길어지면 spin-echo 신호가 관측가능하다. 특히 스핀기반 양자소자 및 전자스핀 기반 큐비트의 후보자 물질로 간주되는 실리콘 안의 불순물이나 질소가 도핑된 다이아몬드의 경우 스핀 메모리시간이 수 마이크로초에 이른다.

Rabi 진동과 스핀-스핀( $T_2$ ) 및 스핀-격자( $T_1$ ) 이완시간의 측정은 핵자기공명에서 잘 알려진 Rabi pulse sequence, Hahn echo pulse sequence, Inversion recovery pulse sequence를 각각 적용한다. 스핀-격자 이완시간의 온도의존성의 정밀한 측정은 (i) direct process, (ii) Raman process, (iii) Orbach process 중에서 주요한  $T_1$  메커니즘을 공부할 수 있다.  $T_2$  시간은 스핀-메모리 시간과 직접적인 연관이 있고 큐비트 연산의 가능성을 결정짓는다. 보통의 경우  $T_2$  시간은  $T_1$  메커니즘에 의해 제한된다. 이에 더해 쌍극자 및 초미세 상호작용력의해 크게 좌우된다.

그림 9는  $\{\text{V}_{15}\}$  분자자성체에서 관측된 라비진동이다. 스핀-스핀이완시간은  $T_2 = 240\sim 800 \text{ ns}$ 로 관측되었다[14]. 앞으로 펄스 ESR은 스핀기반 양자컴퓨터나 양자소자의 스핀동역학 분석에 매우 유용한 도구가 될 것이고 생물학 분야에서는 단백질 접힘과 같은 구조분석에도 중요한 도구로 자리 잡을 것이다.

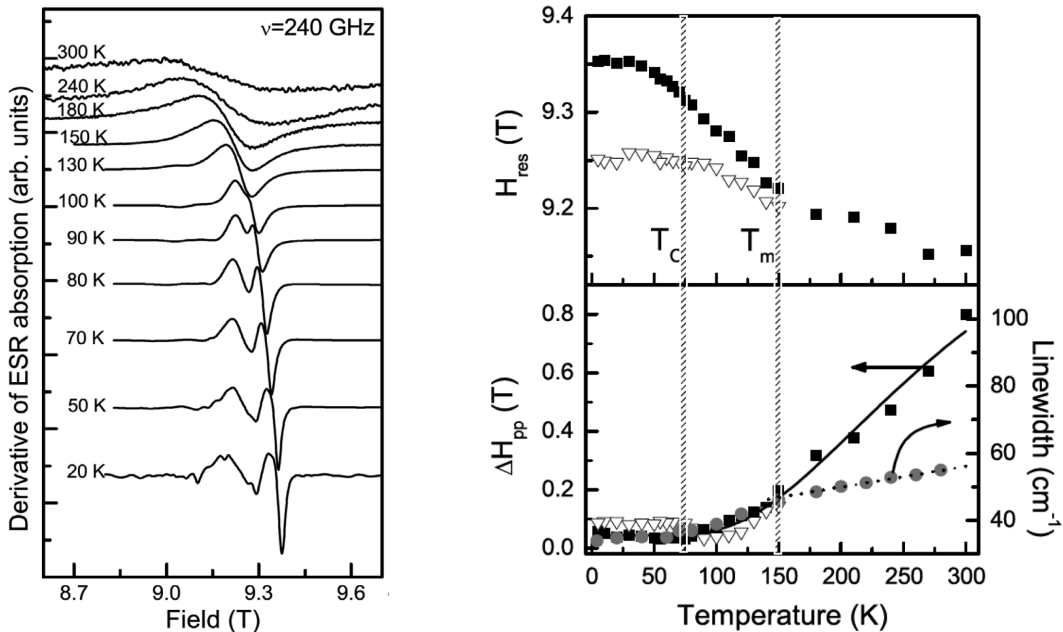


그림 8.  $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 계의 ESR 스펙트럼과 공명 자기장과 선폭의 온도의존성[12].



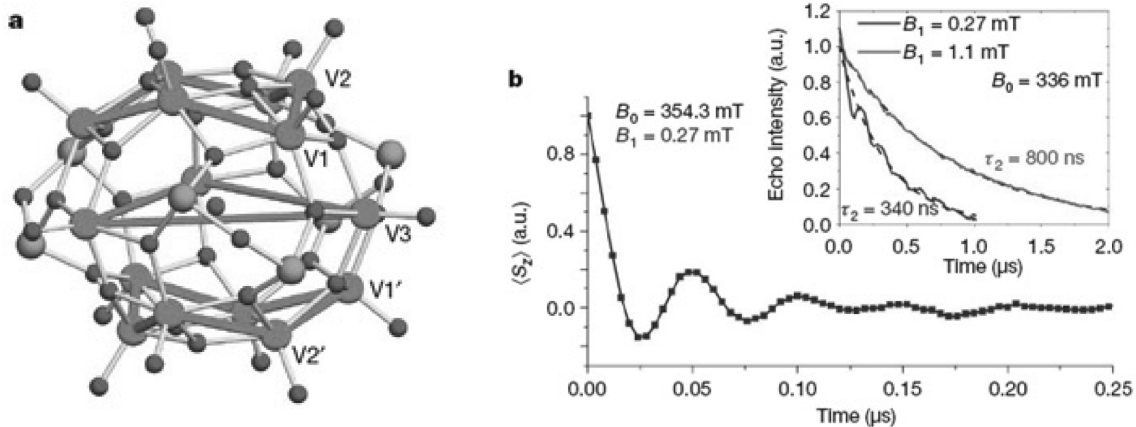


그림 9. {V13} 분자자성체와 라비진동 및 스핀-스핀이완시간[14].

V. 결 론

전자스핀공명은 스핀에 대한 정적 및 동적인 정보를 동시에 얻을 수 있는 분광학적인 실험도구이다. 전자스핀공명신호에서 측정되는 공명주파수, 신호의 세기 및 선폴을 온도와 주파수의 함수로 측정하면 상자성 이온의 원자가, 스핀 및 오비탈 상태를 알 수 있고 기저에너지 근처의 유효스핀 해밀토니안을 결정하여 스핀동역학과 낮은 에너지 여기상태를 연구할 수 있다. 펄스 전자스핀공명을 이용한 스핀 메모리시간의 측정은 양자스핀소자의 특성을 이해하는데 큰 역할을 할 것이다.

감사의 글

이 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 대학중점연구소 지원사업으로 수행된 연구임(2009-0093817).

참고문헌

[1] *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, A. Abragam and B. Bleaney, Clarendon, Oxford (1970).  
 [2] E. Zavoisky, J. Phys. USSR **9**, 211 & 245 (1945).  
 [3] 김도경, 석사학위논문(연세대) (1962).  
 [4] V. Kataev et al., Phys. Rev. B **68**, 140405(R) (2003).  
 [5] S. Takahashi et al., Phys. Rev. B **70**, 094429 (2004).  
 [6] V. Kataev, K.-Y. Choi et al., Phys. Rev. Lett. **86**, 2882 (2001).  
 [7] K.-Y. Choi et al., Phys. Rev. Lett. **96**, 107202 (2006).  
 [8] K.-Y. Choi et al., Phys. Rev. B **77**, 024406 (2008).  
 [9] H. Yamaguchi et al., Phys. Rev. B **59**, 6021 (1999).  
 [10] H. Nojiri et al., J. Phys. Soc. Jpn. **68**, 3417 (1999).  
 [11] T. Asano et al., arXiv:cond-mat/0201298 (2002).  
 [12] K.-Y. Choi et al., submitted to Phys. Rev. B (2010).  
 [13] U. Schaufuss et al., Phys. Rev. Lett. **102**, 076405 (2009).  
 [14] S. Bertaina et al., Nature Nanotechnology **2**, 39 (2007).

ESR and its Application to Magnetic Research

Kwang-Yong Choi\*

Department of Physics, Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea

(Received 17 May 2010, Received in final form 28 May 2010, Accepted 28 May 2010)

Electron spin resonance (ESR) is one of an experimental choice for studying magnetic materials that have one or more unpaired electrons. ESR spectroscopy finds its wide applications in branches of science encompassing physics, chemistry, biology, medicine and quantum computation. In this brief review we introduce a basic principle of ESR and describe how to extract information on g-factor, spin and orbital states from the ESR spectral parameters. Finally, several examples are discussed with an intention to have a practical feeling of what ESR can do in magnetism.

**Keywords** : electron spin resonance, g-factor, spin dynamics