

니켈 치환된 스피넬 LiMn_2O_4 박막의 구조적, 광학적 성질

이중한 · 김광주*

건국대학교 물리학과, 서울 143-701

(논문접수일 : 2006년 7월 10일)

졸겔(sol-gel) 방법을 이용하여 스피넬(spinel) 구조를 가지는 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 박막을 $x = 0.9$ 까지 합성하였다. 니켈 치환된 박막은 작은 x 값에서는 cubic 구조가 유지되지만, $x \geq 0.6$ 범위에서는 tetragonal 구조로 상전이(transition)가 일어남이 발견되었다. 이와 같은 cubic-tetragonal 상 전이는 low-spin (t_{2g}^6, e_g^1) 상태를 가지는 $\text{Ni}^{3+}(d^7)$ 이온이 팔면체 자리를 차지하게 됨으로써 나타나는 Jahn-Teller 효과에 의한 것으로 해석된다. 이와 같은 Ni 이온들은 +3 및 +2의 원자가를 가지고 존재함이 X-ray photoelectron spectroscopy 분석을 통하여 확인되었다. $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 박막들에 대하여 가시광선-자외선 영역에서 spectroscopic ellipsometry(SE)를 이용하여 광학적 성질을 조사하였고, 그 결과 분석을 통하여 화합물 전자구조에 대하여 고찰하였다. SE 측정된 유전함수 스펙트럼은 주로 전하이동(charge-transfer, CT) 전이(transition)에 의한 넓은 에너지 영역을 가지는 1.9, 2.3, 2.8~3.0, 3.4~3.6 eV 근처의 흡수구조들로 이루어져 있는데, O^{2-} 에서 Mn^{4+} 이온의 t_{2g} (1.9 eV)와 e_g (2.8~3.0 eV)로의 전이 즉, $\text{O}^{2-}(2p) \rightarrow \text{Mn}^{4+}(3d)$ 및 O^{2-} 에서 Mn^{3+} 이온의 t_{2g} (2.3 eV)와 e_g (3.4~3.6 eV)로의 전이 즉, $\text{O}^{2-}(2p) \rightarrow \text{Mn}^{3+}(3d)$ 등에 의한 것으로 해석된다. 또한, 1.6, 1.8, 1.9 eV 부근에서 관측된 좁은 에너지 영역의 흡수구조들은 팔면체 Mn^{3+} 이온 내에서의 $d-d$ 결정장(crystal-field) 전이에 의한 것으로 해석된다. 이러한 흡수구조는 Ni 치환량이 증가함에 따라 그 강도가 감소한다. $x = 0.6$ 의 경우 e_g 상태와 관련된 CT 전이구조들이 t_{2g} 상태와 관련된 전이구조들에 비하여 큰 폭으로 감소하는데 이것은 Jahn-Teller 효과에 의해서 격자상수가 tetragonal 구조로 확장됨에 따라 e_g 상태와 $\text{O}^{2-}(2p)$ 상태 간의 파동함수 중첩이 감소한 것에 기인하는 것으로 해석된다.

PACS numbers: 77.84.Bw, 77.55.+f, 71.70.Ch, 78.20.Ci

주제어 : 리튬-망간 산화물, 졸겔, 박막, Jahn-Teller, 광학적 성질

1. 서론

휴대용 전자 장비 기술의 빠른 발전에 따라 기존 제품에 비하여 증대된 용량, 출력, 안정성, 환경 친화성 등을 지니는 이차 전지(rechargeable battery) 개발의 필요성이 증대되고 있다. 이와 같은 이차 전지 용 물질로서 현재 가장 많이 이용되고 있는 것으로 리튬-코발트 산화물을 들 수 있다. 그러나 리튬-코발트 산화물의 높은 원료 가격, 독성, 안정성 문제 등으로 인하여 최근 이를 대체할 물질로서 리튬-망간 산화물들이 높은 관심을 끌고 있으며, 이들 중 LiMn_2O_4 가 고출력 소재로서 많은 연구의 대상이 되고 있다 [1-7].

LiMn_2O_4 는 normal 스피넬(spinel) 구조를 나타내는데 unit-cell 내에서 Li^+ 이온이 사면체 자리를 차지하고 1:1 비율로 Mn^{3+} 및 Mn^{4+} 이온들이 팔면체 자리에 무작위로 배치되어 있다. 그러나 high-spin $\text{Mn}^{3+}(t_{2g}^3, e_g^1)$ 이온이 스피넬 구조의 팔면체 자리를 차지하게 될 경우 Jahn-Teller 효과가 나타나는 경향이 있는데, 이는 이차 전지 충전-방전 과정의 반복 시 구조적인 불안정성의 원인으로 작용할 수도 있다 [7,8]. 이러한 구조적 불안정성을 개선시키기 위하여 망간이 다른 종류의 금속원소로 치환된 삼원 산화물에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다 [9-14].

본 연구에서는 졸겔(sol-gel) 방법을 이용하여 스피넬 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 박막을 제작하였다. LiMn_2O_4 박

* [전자우편] kjkim@konkuk.ac.kr

막은 진공 중에서 전자빔 증착(electron-beam evaporation) [3,4], 스퍼터링(sputtering) 방법 [5,6] 등을 이용하여 제작되어짐이 보고 되었는데, 이런 방법들은 느린 제작 속도, 높은 제작 비용 등 그 응용 시의 단점이 있는데 반하여, 졸겔 방법은 단순한 제작 방법, 저렴한 제작 비용 등의 장점을 지니고 있다. 제작된 시료들에 대하여 X선 회절(X-ray diffraction; XRD)을 이용하여 그 구조적 성질을 조사하였고, X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS) 측정을 통하여 Ni, Mn 이온들이 가지는 이온수(ionicity)를 조사하였다. 또한, 분광타원해석(spectroscopic ellipsometry, SE) 측정을 이용하여 광학적 성질을 조사하였다. 이와 같은 관측된 물리적 성질의 조사분석을 통하여 Ni 도핑량 변화에 따르는 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 화합물 계의 전자구조 변화에 대한 해석을 시도하였다.

II. 실험방법

졸겔 방법을 이용하여 다결정 상태의 LiMn_2O_4 및 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 박막들을 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 기판 위에 성장시켰다. LiMn_2O_4 박막의 경우 $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$ 분말을 Li:Mn 당량비가 1:2의 비율이 되도록 섞은 후, 2-methoxyethanol과 monoethanolamine을 혼합하여 만들어진 용매에 넣고 230°C 에서 용해 시켜 박막 스펀코팅을 위한 선구 용액을 얻었다. $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 박막의 경우 선구용액은 앞에서 언급된 두 분말에 $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Ni} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 분말을 조성비에 따라 추가적으로 용매에 혼합하여 제작하였다.

이와 같이 얻어진 선구용액을 4000 rpm으로 30 초간 스펀코팅 한 후 유기물을 제거하기 위하여 170°C 에서 2분, 300°C 에서 5분간 열처리 하였다. 이와 같은 과정을 필요한 박막 두께가 얻어질 때 까지 반복하여 얻어진 선구박막을 공기 중 600°C 에서 8 시간 열처리 하였다. 박막 코팅에 앞서 기판은 초음파 세척기 안에서 아세톤 및 메탄올로 세척하였다. 이와 같은 과정을 거쳐 제작된 박막들은 주사 전자 현미경(scanning electron microscopy) 측정을 통하여 그 두께가 약 $1 \mu\text{m}$ 정도 됨을 확인하였다.

성장된 박막의 결정구조는 Cu $K\alpha$ 선을 이용하는

XRD 측정을 통하여 조사하였으며, 도핑된 Ni의 이온 상태 조사를 위하여 1486.7 eV 의 광자 에너지를 지닌 Al $K\alpha$ 선을 이용한 XPS 측정을 수행하였다. 박막의 광학적 성질은 상온에서 회전 검광자(rotating-analyzer) 형의 SE를 이용하여 조사하였으며 빛 에너지는 $1.5 \sim 4.5 \text{ eV}$ 범위, 에너지 간격은 0.02 eV 이었다. 타원해석법에서는 빛이 시료에 입사한 후 반사할 때 시료평면에 수직한 입사면에 대하여 평행한 편광성분의 반사율 r_p 와 수직한 편광성분의 반사율 r_s 사이의 비 $\rho (= r_s / r_p)$ 를 측정할 수 있다. 그 결과를 이용하여 측정 물질의 유전함수 $\epsilon (= \epsilon_1 + i\epsilon_2)$ 는 아래의 식과 같이 주어진다.

$$\epsilon = \sin^2 \phi + \sin^2 \phi \tan^2 \phi \left(\frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right)^2$$

본 측정에서 빛의 입사각(ϕ)은 70° 로, 편광자의 방위각은 입사면에 대하여 45° 가 되도록 고정하였다.

III. 결과 및 논의

A. 구조적 성질

Fig. 1에서의 XRD 측정결과에서 볼 수 있듯이, $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 박막은 Ni 도핑량이 소량일 경우

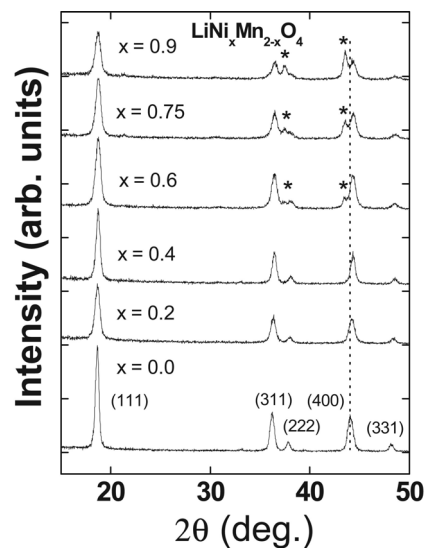


Fig. 1. XRD spectra of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ films fabricated on $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ substrates.

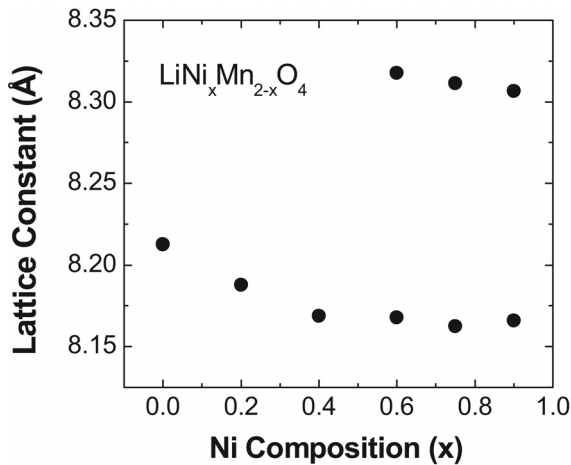


Fig. 2. Lattice constants of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ films evaluated from (400) peak position of XRD data.

LiMn_2O_4 박막에서와 같은 cubic 구조를 나타내지만 $x \geq 0.6$ 범위에서 tetragonal 구조로의 상전이를 보인다. Fig. 2에서는 XRD (400) peak 위치로부터 추산된 격자상수를 나타내었다. Ni 도핑량에 따라 $x < 0.6$ 범위에서 나타나는 cubic 구조의 격자상수 값이 LiMn_2O_4 에서와 비교하여 약간 작아지는 것을 볼 수 있으며, 그 이상에서는 단위셀체적 (unit-cell volume)이 약 2% 증대된 ($c/a = 1.02$) tetragonal 구조를 나타낸다. $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 의 Ni 이온은 Mn 이온을 치환하면서 +2 또는 +3의 이온수를 가질 것으로 추측되는데 [15,16], Ni 도핑량에 따라 일어나는 cubic 구조에서 tetragonal 구조로의 상전이는 low-spin $\text{Ni}^{3+}(t_{2g}^6, e_g^1)$ 이온이 팔면체 자리를 차지함에 의하여 일어나는 Jahn-Teller 효과에 의한 것으로 해석된다.

Fig. 3에서는 XPS 측정을 통하여 얻어진 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 박막의 Ni 2p core-level 스펙트럼을 나타내었으며, spin-orbit-split $2p^{3/2}$ 및 $2p^{1/2}$ 피크들이 더 큰 속박에너지(binding energy)를 가지는 그 위성(satellite) 피크들과 잘 구분됨을 볼 수 있는데 각각의 피크는 Gaussian 인자가 추가된 Doniach-Sunjic (D-S) Lorentzian [17] line shape을 가지는 두 개의 피크로 잘 fitting 되었고 그 속박에너지 차이는 약 1.8 eV로 나타났다. 이와 같은 두 피크들은 Bocquet 등에 의하여 측정된 NiO의 경우 나타나는 Ni^{2+} 와 그 multiplet에 의한 것으로 해석될 수 있

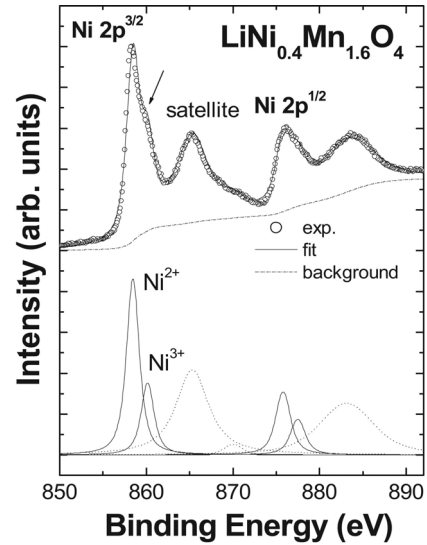


Fig. 3. XPS spectra of Ni 2p core levels of $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ film and the result of Doniach-Sunjic line-shape fitting on the spectra.

다 [18]. 또한, Ni^{2+} 와 Ni^{3+} 이온이 공존하는 경우에도 Ni^{3+} 이온에 의한 피크가 Ni^{2+} multiplet과 유사한 위치에 존재함이 관측되고 있어서 [19] Ni^{2+} 와 Ni^{3+} 이온의 상대적인 강도를 정량적으로 얻어내는데 어려움이 있다.

이와 같은 Ni 2p XPS 해석 결과, $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 에서 Ni 이온은 주로 +2의 이온수를 가짐을 알 수 있다. 산화물 내에 Mn은 Mn^{3+} 및 Mn^{4+} 이온 상태로 존재함을 감안할 때 Ni^{2+} 이온이 팔면체 자리를 치환할 경우 전하불균형이 발생하게 된다. 이와 같은 전하불균형은 Mn^{3+} 이온이 Mn^{4+} 로 산화됨으로써 상쇄될 수 있다. Fig. 4는 동일 박막에 대한 Mn 2p core-level 스펙트럼을 보여주는데, Mn^{3+} 및 Mn^{4+} 두개의 D-S 피크로 fitting 될 수 있으며, 두 피크의 에너지 차이는 약 0.8 eV로 얻어졌는데 기존의 결과들과 일치하였다 [20]. 또한, Mn^{4+} 이온 밀도가 Mn^{3+} 에 비하여 크게 나타남을 볼 수 있는데, Ni^{2+} 이온의 치환으로 발생하는 전하불균형 상쇄를 위한 $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ 산화의 증거로 여겨질 수 있다.

B. 광학적 성질

Fig. 5에서는 SE 측정 결과 얻어진 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0.2, 0.6$) 박막들의 유전함수 허수부분 ϵ_2 를

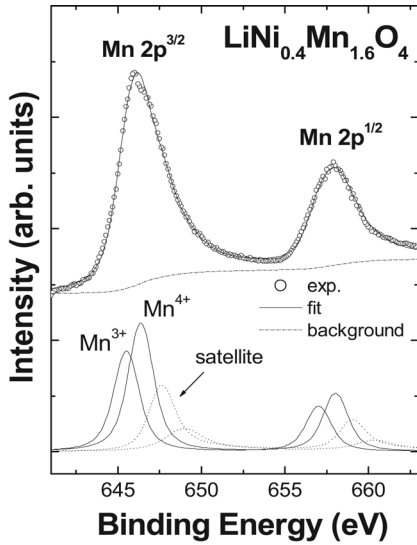


Fig. 4. XPS spectra of Mn 2p core levels of LiNi_{0.4}Mn_{1.6}O₄ film and the result of Doniac-Sunjic line-shape fitting on the spectra.

LiMn₂O₄와 비교하여 나타내었다. LiMn₂O₄의 경우 *로 표시된 1.9, 2.3, 2.8~3.0, 3.4~3.6 eV 근처에서 넓은 흡수구조가 관측되었는데, 팔면체 자리 중심의 Mn³⁺ 또는 Mn⁴⁺ 이온과 모서리에 위치한 O²⁻ 이온 간의 전하이동(charge-transfer, CT) 전이(transition)에 의한 것으로 설명할 수 있다. 즉, 1.9 eV 및 2.8~3.0 eV 근처의 흡수구조는 각각 O²⁻ 이온의 2p 상태로부터 팔면체 자리 Mn⁴⁺ 이온의 3d(t_{2g}, e_g) 상태로 전하이동 전이, O²⁻(2p) → Mn⁴⁺(t_{2g}) 및 O²⁻(2p) → Mn⁴⁺(e_g)에 의한 것으로 해석된다. Mn⁴⁺(3d³) 이온의 t_{2g} 밴드는 반이 채워져 있고 더 높은 에너지에 위치한 e_g 밴드는 비워져 있는데, t_{2g} 밴드에 비하여 e_g 밴드가 넓은 에너지 영역에 분포되어 있으므로 인하여 t_{2g} 밴드가 관련된 전이와 비교하여 e_g 밴드가 관련된 전이가 더 넓은 에너지 영역에 걸친 흡수구조를 가지게 되는 것으로 해석된다 [21]. 또한, 2.3 eV 및 3.4~3.6 eV 근처의 흡수구조는 Mn³⁺ 이온과 관련된 CT 전이, O²⁻(2p) → Mn³⁺(t_{2g}) 및 O²⁻(2p) → Mn³⁺(e_g)에 의한 것으로 해석되는데, Mn⁴⁺ 이온에 비하여 Mn³⁺ 이온에서의 d 상태 전자들이 약한 Coulomb 인력 하에 존재함으로 인하여 더 높은 에너지 상태를 가지게 되고 따라서 더 큰 전이 에너지를 가지게 된다. 이상과 같은 광학적 흡수 스펙트럼에 대한 해석을 통하여

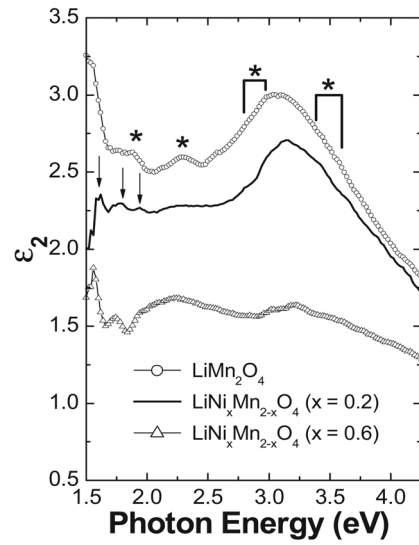


Fig. 5. Imaginary parts of dielectric functions of LiNi_xMn_{2-x}O₄ films measured by spectroscopic ellipsometry.

LiMn₂O₄ 전자구조에서 팔면체 자리에 존재하는 Mn³⁺, Mn⁴⁺ 이온의 e_g와 t_{2g} 상태 사이의 결정장(crystal field) 에너지 차이는 각각 1.2, 1.0 eV로 추산되며, Mn⁴⁺와 비교하여 Mn³⁺ 이온의 t_{2g} 상태는 0.4 eV 정도, e_g 상태는 0.6 eV 정도 높은 에너지를 가지는 것으로 추측된다.

Fig. 5를 살펴보면 강하고 넓은 에너지 영역에 걸친 전하이동 전이와 함께 화살표로 표시된 1.6, 1.8, 1.9 eV 근처에 좁은 에너지 영역을 가지는 뾰족한 세 개의 흡수구조가 관측된다. 이들 흡수구조들은 팔면체 Mn³⁺ 이온 내의 3d⁴ 전자들이 가질 수 있는 configuration들 간의 d-d 결정장 전이에 의한 것으로 해석된다 [22]. 이러한 결정장 전이들은 1.9 eV 부근의 전하이동 전이와 그 에너지 위치가 중첩되어 나타나는데, Ni 도핑량이 증가함에 따라 LiNi_xMn_{2-x}O₄에서는 LiMn₂O₄에 비하여 전하이동 전이의 강도가 감소함에 따라 결정장 전이 구조의 파악이 더 용이해진 것을 볼 수 있다. Mn³⁺(d⁴) 이온의 바닥상태(ground state)는 t_{2g}³e_g¹의 전자 배치를 가지는 ⁵D인데 팔면체 결정장 하에서는 ⁵D가 ⁵E_g와 ⁵T_{2g}로 나뉘어진다 [23]. 이를 토대로 1.6 eV에서의 결정장 흡수구조는 바닥상태 ⁵E_g에서 ⁵T_{2g}로의 전이, 즉, ⁵E_g(D) → ⁵T_{2g}(D)로 해석된다. 또한, 1.8 eV 및 1.9 eV 결정장 구조들은 바닥상태 ⁵E_g에서 각각

${}^3E_g(\text{H})$, ${}^3A_{2g}(\text{F})$ 로의 전이, 즉, ${}^5E_g(\text{D}) \rightarrow {}^3E_g(\text{H})$ 및 ${}^5E_g(\text{D}) \rightarrow {}^3A_{2g}(\text{F})$ 전이에 의한 것으로 해석된다.

Fig. 5에서는 또한 tetragonal 구조를 가지는 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$ 에서의 CT 흡수 강도가 $\text{LiNi}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ 에서 보다 상당히 감소하였음을 볼 수 있는데, e_g 상태와 관련된 2.8~3.0 eV 및 3.4~3.6 eV 흡수구조의 강도가 t_{2g} 상태와 관련된 흡수구조에 비하여 더 큰 폭으로 감소하였다. 이와 같은 결과는 Jahn-Teller 효과와 관련이 있는 것으로 추측되는데, c-축 격자 상수의 크기 증가에 의하여 $p(\text{O}^{2-})$ 상태와 d (e_g) 상태 간의 파동함수의 중첩이 감소하게 되고 그 결과 CT 전이의 강도가 감소하게 되는 것으로 해석된다.

IV. 결론

줄겔 방법을 통하여 얻어진 선구박막에 대한 공기 중에서의 후열처리 과정을 통하여 스피넬 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 단일 상의 박막들이 $x = 0.9$ 까지 잘 성장되었다. Ni 도핑량 $x < 0.6$ 범위에서 도핑량 증가에 따라 cubic 격자 상수가 감소하였고, 그 이상에서 tetragonal 구조로의 상전이가 일어나며 단위체적 증가함이 나타났다. 이러한 상전이로부터 팔면체 자리 Mn 이온을 치환하는 일부의 Ni 이온이 Jahn-Teller 효과를 야기하는 low-spin (t_{2g}^6, e_g^1) Ni^{3+} 상태로 존재함을 알 수 있으며, XPS 측정을 통하여 확인할 수 있었다. 또한, XPS 분석 결과 Ni^{3+} 와 Ni^{2+} 이온이 공존함과 Ni^{2+} 밀도가 더 큰 것을 알 수 있었다. $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 박막들에 대하여 가시광선-자외선 영역에서 SE 측정을 통하여 얻어진 강한 흡수 스펙트럼은 주로 $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ CT 전이에 의한 1.9, 2.8~3.0 eV 근처의 흡수 구조와 $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ CT 전이에 의한 2.3, 3.4~3.6 eV 근처의 흡수 구조의 기여에 의한 것으로 해석된다. 이와 같은 결과로부터 Mn^{3+} , Mn^{4+} 이온의 e_g 와 t_{2g} 상태 사이의 결정장 에너지 차이가 각각 1.2, 1.0 eV로 얻어지며, Mn^{3+} 이온의 t_{2g} 및 e_g 준위가 Mn^{4+} 와 비교하여 각각 0.4, 0.6 eV 높은 에너지에 위치하는 것으로 얻어진다. 또한, 1.6, 1.8, 1.9 eV 근처에서 관측된 약한 흡수 구조는 팔면체 자리 Mn^{3+} 이온 내에서의 결정

장 전이에 의한 것으로 해석된다. Jahn-Teller 효과에 의하여 tetragonal 구조를 가지는 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 에서의 e_g 상태와 관련된 흡수강도의 큰 감소는 격자 상수 값의 증가에 의한 e_g 와 O^{2-} 상태간의 파동함수 중첩의 감소에 기인하는 것으로 해석된다.

참고문헌

- [1] M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, and P. Novak, *Adv. Mater* 10, 725 (1998).
- [2] J. M. Tarascon and M. Armand, *Nature* 414, 359 (2001).
- [3] F. K. Shokoohi, J. M. Tarascon, and B. J. Wilkens, *Appl. Phys. Lett.* 59, 1260 (1991).
- [4] F. K. Shokoohi, J. M. Tarascon, B. J. Wilkens, D. Guyamard, and C. C. Chang, *J. Electrochem. Society* 139, 1845 (1992).
- [5] K. H. Hwang, S. H. Lee, and S. K. Joo, *J. Electrochem. Society* 141, 3296 (1994).
- [6] Y. S. Park, S. H. Lee, B. I. Lee, and S. K. Joo, *Electrochem. Solid-State Lett.* 2, 58 (1999).
- [7] Y. K. Sun, D. W. Kim, and Y. M. Choi, *J. Power Sources* 79, 231 (1999).
- [8] H. Yamaguchi, A. Yamada, and H. Uwe, *Phys. Rev. B* 58, 8 (1998).
- [9] C. Julien, S. Ziolkiewicz, M. Lemal, and M. Massot, *J. Mater. Chem.* 11, 1837 (2001).
- [10] I. S. Jeong, J. U. Kim, and H. B. Gu, *J. Power Sources* 102, 55 (2001).
- [11] G. Kumar, H. Schlorb, and D. Rahner, *Mater. Chem. Phys.* 70, 117 (2001).
- [12] K. Amine, H. Tukamoto, H. Yasuda, and Y. Fujita, *J. Power Sources* 68, 604 (1997).
- [13] Q. Feng, H. Hanoh, Y. Miyai, and K. Ooi, *Chem. Mater.* 7, 379 (1995).

- [14] G.-M. Song, Y.-J. Wang, and Y. Zhou, *J. Power Sources* 128, 270 (2004).
- [15] T. Nakamura, Y. Yamada, and M. Tabuchi, *J. Appl. Phys.* 98, 093905 (2005).
- [16] Y. Wei, K. B. Kim, and G. Chen, *Electrochim. Acta* 51, 3365 (2006).
- [17] H.-D. Kim, S.-J. Oh, I.-S. Yang, and N. H. Hur, *Physica C* 253, 351 (1995).
- [18] A. E. Bocquet, T. Mizokawa, T. Saitoh, H. Namatame, and A. Fujimori, *Phys. Rev. B* 46, 3771 (1992).
- [19] A. F. Carley, S. D. Jackson, J. N. O'shea, and M. W. Roberts, *Surf. Sci.* 440, L868 (1999).
- [20] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Co., 1992.
- [21] Y. Liu, T. Fujiwara, H. Yukawa, and M. Morinaga, *Solid State Ionics* 126, 209 (1999).
- [22] K. J. Kim and Y. R. Park, *J. Crystal Growth* 270, 162 (2004).
- [23] F. Aguado, F. Rodriguez, and P. Nunez, *Phys. Rev. B* 67, 205101 (2003).

Structural and optical properties of Ni-substituted spinel LiMn_2O_4 thin films

Jung Han Lee and Kwang Joo Kim*

Department of Physics, Konkuk University, Seoul 143-701

(Received July 10, 2006)

Spinel $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ thin films were synthesized up to $x = 0.9$ by a sol-gel method employing spin-coating. The Ni-substituted films were found to maintain cubic structure at low x but to exhibit tetragonal structure for $x \geq 0.6$. Such cubic-tetragonal phase transition indicates that $\text{Ni}^{3+}(\text{d}^7)$ ions with low-spin (t_{2g}^6, e_g^1) state occupy the octahedral sites of the compound, thus being subject to the Jahn-Teller distortion. By x-ray photoelectron spectroscopy both Ni^{2+} and Ni^{3+} ions were detected. Optical properties of the $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ films were investigated by spectroscopic ellipsometry (SE) in the visible-ultraviolet range. The measured dielectric function spectra by SE mainly consist of broad absorption structures attributed to charge-transfer (CT) transitions, $\text{O}^{2-}(2p) \rightarrow \text{Mn}^{4+}(3d)$ for 1.9 (t_{2g}) and 2.8~3.0 eV (e_g) structures and $\text{O}^{2-}(2p) \rightarrow \text{Mn}^{3+}(3d)$ for 2.3 (t_{2g}) and 3.4~3.6 eV (e_g) structures. Also, sharp absorption structures were observed at about 1.6, 1.7, and 1.9 eV, interpreted as due to d-d crystal-field transitions within the octahedral Mn^{3+} ion. The strengths of these absorption structures are reduced by the Ni substitution. Rapid reduction of the CT transition strength involving the e_g states for $x = 0.6$ is attributed to the reduced wavefunction overlap between the e_g and the $\text{O}^{2-}(2p)$ states due to the tetragonal extension of the lattice constant by the Jahn-Teller effect.

PACS numbers: 77.84.Bw, 77.55.+f, 71.70.Ch, 78.20.Ci

Keywords: Lithium-manganese oxide, Sol-gel, Thin film, Jahn-Teller, Optical properties

* [E-mail] kjkim@konkuk.ac.kr