

니켈이 도핑된 스피넬 LiMn_2O_4 박막의 구조적, 광학적 성질

이중한, 김광주*

건국대학교 물리학과

* E-mail : kjkim@konkuk.ac.kr

졸-겔(sol-gel) 방법을 이용하여 스피넬(spinel) 구조를 가지는 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 박막을 $x = 0.9$ 까지 합성하였다. 니켈이 도핑된 박막은 작은 x 값에서는 cubic 구조가 유지되지만, $x \geq 0.6$ 범위에서는 tetragonal 구조로 상전이가 일어남이 발견되었다. 이와 같은 cubic-tetragonal 상전이는 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.