

Skull 법에 의한 Cubic Zirconia 단결정 성장

김석호 · 최종건 · 오근호
조영환* · 김영준* · 오봉인* · 강원호*
한양대학교 무기재료공학과
*삼성코닝 주식회사
(1988년 1월 12일 접수)

Single Crystals Growth of Cubic Zirconia by Skull Method

S. H. Kim, J. K. Choi, K. K. Orr
Y. H. Cho*, Y. J. Kim*, B. I. Orh*, W. H. Kang*
Dept. of Inorg. Mat. Eng. Hanyang Univ.
*Samsung Corning Co.
(Received January 12, 1988)

요 약

6 ~ 15 mole %의 Y_2O_3 함량변화에 따라 Skull 용융법으로 Cubic Zirconia 단결정을 성장시켰다. Skull 바닥면에서의 핵생성과 최적성장조건을 고찰하였으며 변화된 Y_2O_3 함량에 따라 얻어진 입방정상의 안정한 영역과 산소공공에 의한 결정의 변색과 서냉효과를 비교 검토하였다. 투명하고 안정한 입방정상의 결정은 8 ~ 11 mole %의 Y_2O_3 함량일때 얻어졌고 Y_2O_3 를 12 mole % 이상 첨가시의 결정의 변색은 공기중 1200 °C에서 24 시간 동안 서냉함으로써 제거할 수 있었다.

ABSTRACT

Yttria-Stabilized Cubic Zirconia Crystals with Various Y_2O_3 amounts (6-15 mol%) were grown by the Skull melting technique.

The modeling of the nucleation at the Skull bottom and the best growth condition were studied. The abrupt changes in generator heating Power and lowering rate of crucible caused the dendritic growth in the grown crystal. The optimum condition of cubic Zirconia single crystals was obtained when the lowering rate was gradually increased.

The effect of Y_2O_3 amounts on the perfection and the color of the grown crystal were determined. The darkish color generated in the crystals added Y_2O_3 amounts over 12mol% was eliminated by the annealing in air at 1200°C for 24 hrs.

I 서 론

Zirconia는 난용성과 열충격 저항성 및 화학적 안정

성이 매우 우수하여 상변대와 결정구조, 안정화 기구 및 기계적, 전기적 특성이 폭넓게 연구되어 지고 있는 물질이다.

이미 아는 바와 같이 Zirconia의 가열, 냉각시 단사정 ⇌ 정방정의 상변태로 인하여 생기는 약 4~7%의 용적변화는⁽¹⁾ CaO, MgO, Y₂O₃, CeO₂, Sc₂O₃ 등의 Zr⁴⁺ 보다 낮은 원자가를 갖는 금속 이온의 산화물을 첨가함으로써 고온상인 입방정을 상온에서도 안정하게 유지시킬 수 있다.⁽²⁾ 부분 안정화 ZrO₂(PSZ)는 stress-induced Martensite 변태를 이용하여 파괴인성과 강도를 증진시켜 구조용 재료로 사용하고 있는⁽³⁾ 반면에 완전 안정화 ZrO₂(FSZ)는 높은 ionic conductivity를 갖는 재료로서 고체 전해질⁽⁴⁾이나 산소센서 등으로 응용되며 특히 단결정으로는 고강철을, 고투과율, 고분산율, 고강도를 이용하여 Diamond 대치품^(5,6)이나 렌즈, 적외선 window, 프리즘, 레이저 발진봉 등으로 사용되어 진다. 최근에는 집적회로의 기판용으로 사용하려는 연구와 적절한 열처리를 통해 결정내에 미세한 정방정상을 균일하게 석출시켜 구조용 재료로 사용하는 연구도 진행되고 있다.^(7,8)

이와 같이 Cubic Zirconia 단결정은 뛰어난 열적⁹⁾ 전기적⁽¹⁰⁾, 광학적⁽¹¹⁾, 기계적⁽¹²⁾ 특성으로 인해 많은 연구가 진행되고 있다.

그러나 이런 우수한 특성들에도 불구하고 매우 높은 융점(≈2750°C)으로 인하여 종래의 결정 성장법으로는 양질의 미형 Cubic Zirconia 단결정을 성장시킬 수 없었다.

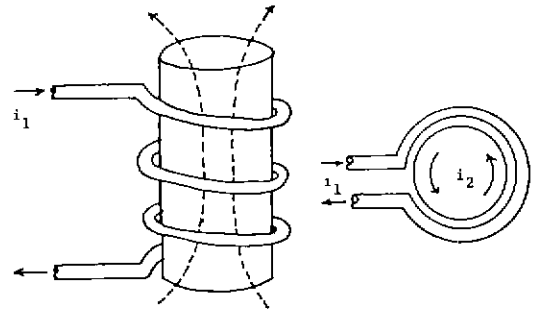
본 연구에서는 고주파 유도가열에 의한 skull 용융법(Directional Solidification Method)^(13,14)에 의하여 양질의 단결정을 성장시켰다. 또한 안정제로 MgO나 CaO를 첨가할 때는 입방정이 준안정하게 되지만 Y₂O₃를 첨가할 때는 입방정상이 넓은 조성영역에 걸쳐 안정하게 생성되며 광학적 특성이 우수하게 된다. 따라서 Y₂O₃를 안정제로 사용하여 6~15 mole %를 첨가하여 결정을 성장시켰다.

본 연구를 통해서 결정성장시 핵생성 과정과 결정 성장에 미치는 도가니의 하강속도와 발진부의 가열출력의 영향을 고찰하였고 결정의 색에 대한 서빙 효과를 조사하여 양질의 단결정을 얻고자 하였다.

II 실험방법

II-1 Skull 용융법

고주파 유도가열식 용융의 원리는 다음 Fig.1과 같다. 시료 주변의 work coil로 전류 i_1 이 흐르게 되면 시료 내부에 유도전류 i_2 가 i_1 의 반대 방향으로 흐르게 된다. 이때 i_1 이 고주파 전류가 될수록 유도전류 i_2 는 시료의 표면에 집중되어 흐르는 현상이 나타



$$\delta = 503 \sqrt{\rho / \mu f} \quad (\text{mm}) \quad : \text{Skin Depth}$$

Fig. 1. Principles of induction heating.

난다. 이 현상을 표피효과 (skin effect)라고 하며 이 효과에 나타난 에너지 집중을 재료의 저항을 ρ 와 비투자율 μ 와 전원 i_1 의 주파수 f 의 함수인 침투깊이 (penetration depth) δ 로 정의한다.

본 실험에서는 냉각수로 냉각되는 도가니 안에 분말을 충전하고 고주파로 유도시켰다. skull은 냉각수에 의해 강제로 냉각되는 도가니 벽면의 분말체로서 그 자체가 도가니의 구실을 하게 된다.

이와 같은 skull법은 기존의 용액 성장법에서 제한요소인 고온에서의 도가니 사용과 불순물 함유를 해결하였고 온도에 제한이 없으므로 고용융점 물질의 결정 성장에 응용되어 왔다.^(14,15)

II-2 단결정 성장장치

결정 성장장치는 크게 고주파 발진장치, 도가니 하강장치, 냉각장치로 나눌 수 있다. 고주파 발진장치는 진공관 발진형으로 2~6 MHz의 고주파와 50 kw의 출력을 공급하도록 제작되었다. Fig.2는 도가니와 하강장치의 도식적인 그림이다. 도가니 [(높이 10cm, 내부반경 8cm)와 (높이 20cm, 내부반경 18cm)]는 냉각수에 의해 냉각되며 고순도의 동으로 만들어 졌고 자장이 통과할 수 있도록 틈을 만들어 자체유도를 방지하고 내부 시료의 가열과 skull의 형성을 용이하게 하도록 제작되었다. 하강장치는 결정성장시 1~50 mm/hr의 속도로 기계적 진동없이 일정하게 하강되도록 제작하여 용액과 결정사이의 안정한 계면을 얻을 수 있었다. 냉각장치는 고주파 발진부와 도가니가 일정한 온도로 유지되도록 냉각탑을 통과한 냉각수를 각 부위에 공급하도록 설계되었다. 각 장치에 공급되는 냉각수의 유량은 유속과 유압으로 조절하였다.

II-3 원료 분말의 준비와 충전

본 실험에서는 출발원료로 결정 성장용 99.99%의

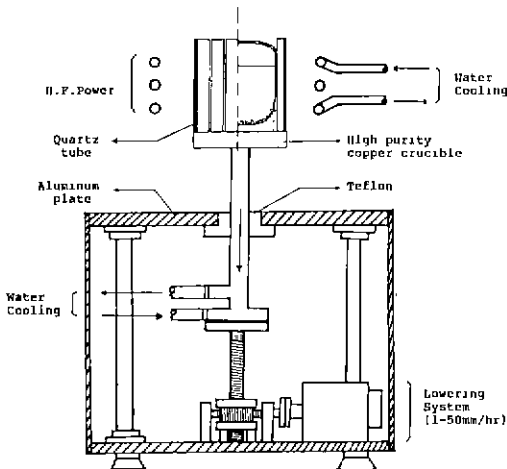


Fig. 2. Schematic diagram of skull melting equipment.

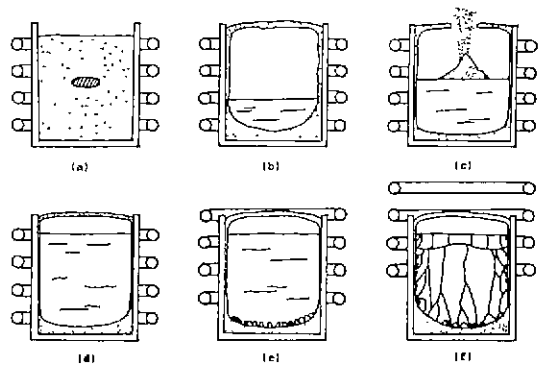


Fig. 4. Process of melting and crystallization in the crucible.

(a) (b) (c) Melting and recharging (d) Melt homogenization (e) Nucleation (f) Growing and annealing

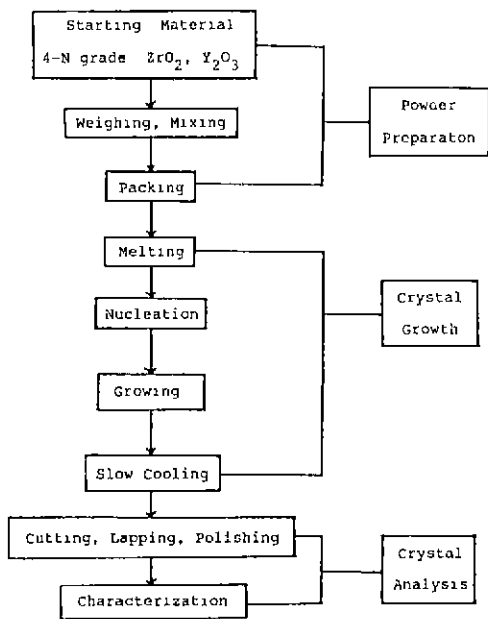


Fig. 3. Schematic diagram of experimental procedure

고순도 ZrO_2 와 Y_2O_3 시약을 사용하였다. ZrO_2 에 Y_2O_3 를 6~15 mol % 첨가하여 용기에 넣은 뒤 5~6 시간동안 진식 혼합하였다.

II - 4 결정 성장 과정

결정성장은 Fig. 4와 같이 용융, 용액 균질화, 핵생성, 결정성장의 순서로 행하였다.

원료가 충전된 도가니를 work coil의 중앙에 놓은 뒤에 고주파의 출력을 올려주면 온도증가에 따라 시료

의 전기전도도가 증가하여 도체의 역할을 하게 되어 금속과 같은 유도가열이 가능해진다.

계속적인 가열로 인해 skull 중앙의 시료가 용융되어 절때, 적외선 광온계로 용액의 온도를 측정할 결과 3000°C가 넘는 과열된 용액임을 알게 되었다. 용액을 2~3 시간 유지시켜 균질화시킨 뒤에 하강속도의 미세조절로 핵생성을 일으킨다. 이때에 도가니를 서서히 하강시켜 용액내에 수직방향으로 온도구배를 주면 바닥의 핵들이 우선 성장하게 된다.

II - 5 결정 분석

Skull 중심부에 길게 자란 단결정 column을 결정절단기를 사용하여 성장방향에 수직으로 잘라 두께 2mm의 얇은 slice로 만든 뒤에 SiC 분말 #1000, #2000 #4000의 순서로 연마하고 임도 0.25 μm의 diamond paste로 경면연마를 행한 뒤에 Laue 사진기로 얻은 Laue back reflection pattern을 분석하여 성장방위를 구하였다.

Y_2O_3 를 6~15 mole % 첨가하여 성장시킨 결정의 아랫부분을 분석하여 X-ray diffractometer (Philps사, No. PW1700, 40 kV, 30 mA, Scan speed 1.5 °/min, CPS20,000, time const.1)를 사용하여 $CuK\alpha$ 선과 Ni filter로 $2\theta = 25 \sim 60^\circ$ 의 범위에서 X선 회절분석을 수행하여 첨가된 Y_2O_3 몰비에 따른 격자상수의 변화를 구하였다.

서빙효과를 알아보기 위해 Y_2O_3 함량이 12mole %인 결정을 Laue 분석용 시편과 같은 방법으로 시편제작하여 colorimeter (Yasuda Seiki 사, No. 600 UC-IV)로 색을 측정하였고 이 시편을 공기중 1200°C에서 24 시간동안 서빙한 뒤에 측정된 값과 비교하였다.

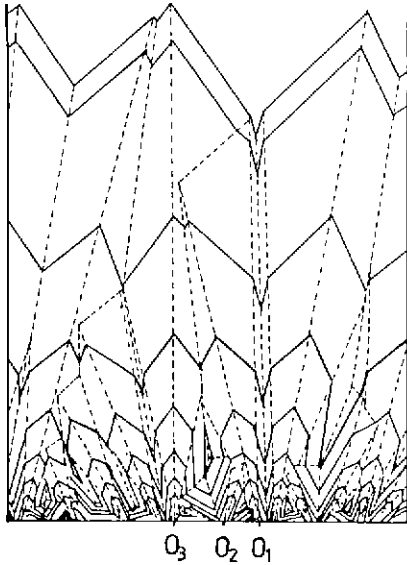


Fig. 5. Modeling of nucleation by the geometric selection.

III 결과 및 고찰

III - 1. 결정성장

1 - 1 핵생성

일반적인 용융성장법과는 달리 skull 법에서는 용액과 접한 skull 바닥면의 조성체의 분말이 다양한 방향을 갖는 핵의 구실을 할 수 있는 것이 특징이다.

핵생성시 용액을 향해 성장하는 미세결정중에서 가장 빠른 성장방향에 성장계면에 수직할때 결정이 계속 성장하게 되고 나머지는 성장이 중단되어 소멸된다. Fig.5는 이러한 기하학적인 선택에 의해서 Cubic Zirconia의 결정핵들이 형성되어 가는 과정의 모식도이다. 임의의 방향을 갖는 미세결정이 핵생성 계면위의 점 O₁과 O₂ 위에 동시에 형성되었을 때 계면에 수직방향으로의 결정 O₁의 성장속도는 결정 O₂에 비해 더 빠르게 된다. 결과적으로 단위시간내에 결정 O₁은 결정 O₂보다 계면으로부터 더 높이 자리하게 된다. 따라서 결정 O₂는 결정 O₁과 O₃ 사이에서 성장이 중단된다. 결정성장이 더 진행되면 결정 O₁은 수직에 보다 가까운 성장축을 갖는 O₃에 의해 성장이 중단되어 소멸된다.

이와 같은 핵생성 모델은 Lemlein⁽¹⁶⁾에 의한 것으로 실제 핵생성과정중에 결정을 빠른 하강속도로 성장시켰을때 위와 같은 기하학적 선택의 양상이 결정전반부에 걸쳐 나타나는 것을 알 수 있었다. 핵생성시 유

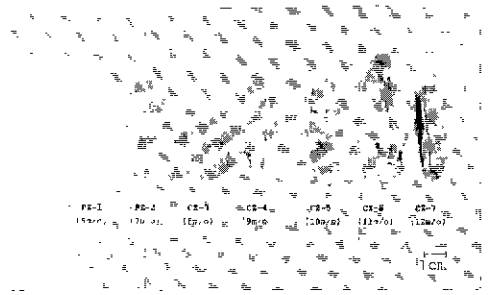


Fig. 6. Grown CZ crystals with various Y₂O₃ amounts.

지시간을 길게 하여 주고 용액의 에너지 흡수를 일정하도록 출력을 조절해 주면 수 mm 이내에서 이런 기하학적 선택이 이루어져 우선 성장되며 성장방향에 평행한 결정들을 얻을 수 있음을 확인하였다.

1 - 2 Y₂O₃ 함량 변화에 따라 성장된 결정

Y₂O₃ 함량을 6 ~ 12 mole %로 변화시키기에 따라 Fig.7과 같이 설성을 성장시켰다. Table.1은 Y₂O₃ 함량 변화에 따라 성장된 결정의 결과를 나타낸 표이다.

Y₂O₃ 함량이 8 mole % 미만일 때는 결정내에 제 2상이 석출되었고 8 mole % 이상일 때는 무색투명한 결정을 얻었으며 XRD 분석으로 입방정상을 확인하였다. 12 mole % 이상일 때는 Y₂O₃ 함량에 따라 투명도가 낮아지는 경향을 나타내었다.

Y₂O₃ 함량이 6, 7 mole %인 결정의 XRD pattern에서는 입방정상의 peak가 분열된 모양을 나타내었다 이는 정방정상의 격자상수 c가 입방정상의 a보다 커서 그로 인한 구조의 제비열 때문인 것으로 생각된다.^(17,18) Y₂O₃ 함량이 7 mole %일때는 결정내에 다수의 crack이 존재하였고 제 2상이 긴 깃털모양으로 상부에 집중되었다.

Table 1. The Results of CZ Crystal Growth by the Change of Y₂O₃ Content

Sample #	Y ₂ O ₃ (m/o) content	Trans - parency	2nd phase	2nd phase appearance
PZ-1	6 m/o	very cloudy	○	In the entire body
PZ-2	7 m/o	cloudy	○	In the upper part
CZ-3	8 m/o	Good	△	Milky region in the upper tip
CZ-4	9 m/o	very Good	×	×
CZ-5	10 m/o	very Good	×	×
CZ-6	11 m/o	very Good	×	×
CZ-7	12 m/o	Lt. Darkish	×	×

(○: exist, △: exist in upper crust, ×: nonexist)

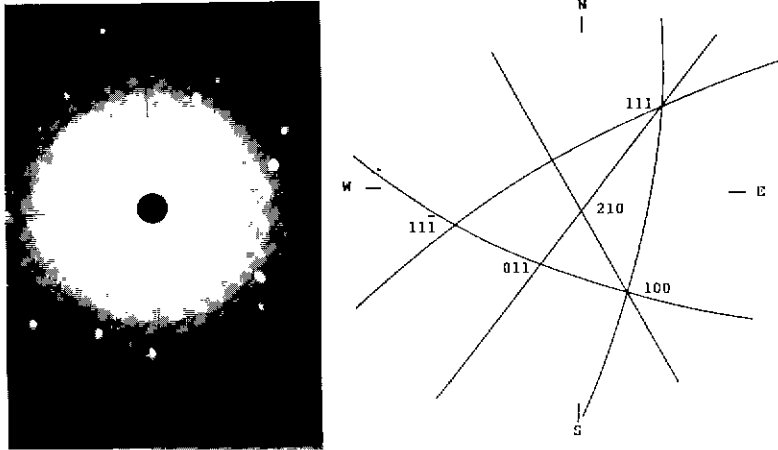


Fig. 7. Growth direction determination by the Laue technique.

제 2상이 상부에 집중하는 것은 ZrO_2 에 대한 Y_2O_3 의 편석계수 (segregation coefficient)가 1보다 커서⁽¹⁸⁾ 성장에 따라 함입되는 Y_2O_3 의 양이 줄어들기 때문이다. 이것은 Fig.10에서 Y_2O_3 함량이 12 mole %일 때의 결정체 하부와 상부의 격자상수 차이로도 확인할 수 있었다. 제 2상은 다수의 crack을 동반하였는데 이는 냉각에 따라 입방정에서 분리된 정방정이 단사정으로 변태할 때의 체적변화 때문으로 생각된다.

위의 결과들로부터 양질의 Cubic Zirconia 단결정 성장을 위하여 8~11 mole %의 Y_2O_3 함량이 적당함을 알 수 있었다.

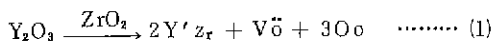
III-2 단결정의 특성

2-1 성장방위

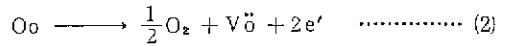
성장된 Cubic Zirconia 단결정의 방위를 결정하기 위해 Fig. 8과 같이 Laue back reflection pattern을 얻어 Stereographic projection으로 해석한 결과 성장된 결정방위는 [210]이었다.

2-2 서빙효과

Y_2O_3 함량이 12 mole % 이상이었거나 용액상태에서 급냉된 결정들에서는 어두운 색이 나타났다. 이러한 현상은 Zr 대신 Y가 치환됨에 따라 산소가 부족해지고 급냉시에는 저온으로 인해 산소의 확산이 힘들어지기 때문에 결정내에 생성되는 산소공공 때문으로 생각된다.⁽¹⁹⁾ 격자내의 공공의 생성과정은⁽¹⁹⁾ 다음식 (1)과 같이 나타낸다.



이때 ZrO_2 는 PO_2 와 온도에 따라 식(2)와 같이 산소 부족이 된다.



12 mole % 이상의 Y_2O_3 가 첨가되었을 때는 식 (1)을 더러서, 급냉된 경우는 식(2)를 따라 산소공공이 생성되고 결정내부에 전기적 중성을 이루기 위해 전자가 포획되어 color center를 이루는 것으로 생성되어진다.

Table 2는 서빙전후의 결정의 색채를 CIE 표색제로 비교한 것이다.

서빙한 뒤 시편의 색채가 보다 투명해 진 것을 알 수 있다. 이것은 서빙으로 인해 산소공공에 산소가 확산되어 들어가 color center가 소멸된 것으로 생각된다. 이것은 진공중 서빙후에 더 어둡게 먼색되었다는 문헌^(11, 20, 21)으로도 확인할 수 있다.

VI 결론

1. Skull 바닥면에서의 핵생성은 핵들의 방향과 형태에 따른 기하학적 선택에 의한다.
2. Y_2O_3 를 8~11 mole % 첨가하고 하강속도를 3

Table 2. Color Difference in Sample (CZ-7) between before and after Annealing.

Annealing	Y (%)	x	y
Before	77.1	0.310	0.321
After	78.1	0.306	0.317
White standard sample	84.7	0.288	0.292

시간에 걸쳐 서서히 증가시킴으로써 양질의 Cubic Zirconia 단결정을 얻을 수 있었다.

3. Y_2O_3 를 12 mole% 이상 첨가하였을 때 결정내에 어두운 색을 나타냈고 이것을 공기중 1200°C 에서 24 시간동안 서냉함으로써 탈색시킬 수 있었다.

REFERENCES

1. T. K. Gupta, J. H. Bechtold, R. C. Kuznicki, L. H. Cadoff, and B. R. Rossing, "Stabilization of tetragonal phase in polycrystalline Zirconia", *J. Mat. Sci.*, **12**, 2421-26 (1977).
2. P. S. Duwez, F. Odell, and F. H. Brown, "Stabilization of Zirconia with calcia and magnesia", *J. Am. Ceram. Soc.*, **35**(5), 107-13 (1952).
3. D. L. Porter, A. G. Evans, and A. H. Heuer, "Transformation Toughening in Partially stabilized Zirconia (PSZ)", *Acta Metall.*, **27**(10), 1649-54 (1979).
4. K. C. Radford, R. J. Bratton, "Zirconia electrolyte cells", *J. Mat. Sci.*, **14**, 66-69 (1979).
5. K. Nassau, "Gems Made by Man", pp. 232-42, Chilton Book Co., Radnor, PA., 1980.
6. K. Nassau, "Cubic Zirconia, The Latest Diamond imitation and skull melting", *Lapidary Journal*, **31**, 900-904, (1977).
7. A. L. Lin, I. Golecki, "Influence of Growth Temperature on the Physical properties of Si films on Yttria-stabilized Cubic Zirconia Substrates", *J. Electrochem. Soc.*, **132**(1), 239-44 (1985).
8. J. Lankford, "Deformation and Fracture of Yttria-Stabilized Zirconia Single Crystals", *J. Mat. Sci.*, **21**, 1981-89 (1986).
9. V. I. Aleksandrov, R. G. Belyania, V. A. Blokhim, Zh. I. Ievleva, V. V. Osiko, A. L. Shimkevich, and B. A. Shmatko, "Character of the conductivity of Fianites at 300-500°C", *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mat.*, **15**(9), 1619-23 (1979).
10. S. P. S. Badwal, "Electrical conductivity of single crystal and polycrystalline Yttria-Stabilized Zirconia", *J. Mat. Sci.*, **19**, 1767-76 (1984).
11. V. I. Aleksandrov, V. F. Kalabukhova, E. E. Lomonova, V. V. Osiko, and V. I. Tatarintsev, "Influence of imurities and annealing conditions on the optical properties of single crystals of ZrO_2 and HfO_2 ", *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mat.*, **13**(12), 2192-96 (1977).
12. R. P. Ingel, R. W. Rice, and D. Lewis, "Room-Temperature strength and Fracture of ZrO_2 - Y_2O_3 Single Crystals", *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(7), C-108-C-109 (1982).
13. A. Baerman, W. Guse, and H. Saalfeld, "Characterization of different (Me, ZrO_2 single crystals Grown By the "Skull-Melting" Technique", *J. of Cryst. Growth*, **79**, 331-35 (1986).
14. V. I. Aleksandrov, V. V. Osiko, V. M. Tatarintsev, and V. T. Udovenchik, "Melting refractory dielectrics by Direct High frequency heating in a "cold" container", *Izv. Akad. Nauk SSSR*, (2), 235-38 (1973).
15. C. C. Herrick, R.G. Behrens, "Growth of Large UO_2 and ThO_2 single crystals from the melt using a cold-crucible Technique", *J. of Cryst. Growth*, **51**, 183-89 (1981).
16. A. A. Chernov, "Modern crystallography; Crystal Growth", pp. 283-85, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1980.
17. V. I. Aleksandrov, G. E. val' yano, B. V. Lukin, V. V. Osiko, A. E. Rautbort, V. M. Tatarintsev and V. N. Filatova, "Structure of single crystals of stabilized Zirconium dioxide", *Izv. Akad. Nauk SSR, Neorg. Mat.*, **12**(2). 273-77 (1976).
18. V. B. Glushkova, V. V. Osiko, L. G. Shcherbakova, V. I. Aleksandrov, Yu, N, Paputskii, and V. M. Tatarintsev, "Characteristics of monocrystalline Solid Solutions

- in the system $ZrO_2-Y_2O_3$ ", *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mat.*, 13(2), 2197-2201 (1977).
19. M. Jayaratna, M. Yoshimura, S. Somiya, "Electrical conductivity of Cr_2O_3 -doped Y_2O_3 -Stabilized ZrO_2 ", *J. Mat. Sci.*, 22, 2011-16 (1987).
20. V. I. Aleksandrov, S. Kh. Batygov, Yu. K. Voron'ko, B. I. Denker, E. E. Lomonova, V. V. Osiko, and V. M. Tatarintsev, "Color Centers in Single crystals of Cubic ZrO_2 ", *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mat.*, 11(4), 664-67 (1975).
21. V. I. Aleksandrov, S. Kh. Batygov, M. A. Vishyakova, Yu. K. Voron'ko, V. F. Kalabukhova, S. V. Lavishchev, E. E. Lomonova, V. A. Myzina, and V. V. Osiko, "Influence of composition and heat treatment on change states of Intrinsic and impurity defects in $ZrO_2-Y_2O_3$ Solid Solution", *Sov. Phys. Sol. States*, 26(5), 799-802 (1984).