

SKull 법에 의한 Colored Cubic Zirconia(CCZ) 단결정 성장

김석호 · 최종건 · 정대식 · 오근호

한양대학교 무기재료공학과

(1988년 6월 8일 접수)

Colored Cubic Zirconia(CCZ) Single Crystal Growth by Skull Method

S. Ho. Kim, J. K. Choi, D. S. Chung and K. K. Orr

Dept. of Inorganic Materials Eng., Hanyang University

(Received June 8, 1988)

요 약

Colored Cubic Zirconia (CCZ) 단결정을 Skull 법으로 육성하였다. 육성된 결정들은 $ZrO_2 - Y_2O_3$ (9.5~10 mol%)에 0.1 wt%까지 전이금속(Cu, Ni, Ti, Fe, Mo, Cr, V, Mn)이온이 도핑 되었으며, 이 결정들에 대한 Optical transmission spectra ($\lambda = 300 \sim 800 \text{ nm}$)의 data가 작성되었다. 육성된 결정들은 dopant 효과에 기인하여 여러가지 color를 발현하였다.

ABSTRACT

Colored Cubic Zirconia(CCZ) single crystals were grown by the skull melting method. The grown crystals were doped with up to 0.1 wt% transition (Cu, Ni, Co, Ti, Fe, Mo, Cr, V, Mn) metal ions on $ZrO_2 - Y_2O_3$ (9.5~10 mol%) and their Optical transmission spectra ($\lambda = 300 \sim 800 \text{ nm}$) data were obtained. Various colors were pronounced due to dopant effects in the grown Crystals.

1. 서 론

용융물로 부터 단결정을 육성시킬때 용액은 도가니와 반응하여 불순물을 함유하게 되는 까닭에 도가니를 사용하지 않고 높은 융점을 갖는 물질의 단결정을 제조하는 방법이 연구되어 왔다. 그러한 방법으로 단결정을 육성하는 방법으로는 Verneuil법¹⁾, Floating Zone²⁾법이 잘 알려져 있지만 소련의 P.N. Lebedev 물리 연구소에서 Aleksandrov³⁾등이 r.f.heating을 사용하여 냉각도가니 안에서 고용점 물질의 용융기술을 개발함에 따라 대량으

로 고순도의 고용점 산화물 단결정을 육성하는 방법이 개량, 발전되어졌다. 이 방법이 스킴(skull)^{4),5)}법의 모체가 되는데 냉각도가니 내부에서 고주파에너지로 용융된 ZrO_2 분말은 냉각도가니를 서서히 하강함에 따라 컬럼(column)형태로 성장하게 된다.

위 방법으로 육성할 ZrO_2 는 상온에서는 단사정(monoclinic)이지만 CaO나 MgO또는 Y_2O_3 등의 산화물을 안정제로 첨가하면 상온에서도 고온상인 입방정(Cubic) 형태를 갖고 안정화 된다. 또 온도가 상승할수록 전기전도도가 증가하여 용융뿐만 아니라 용융상태를 유지하기가

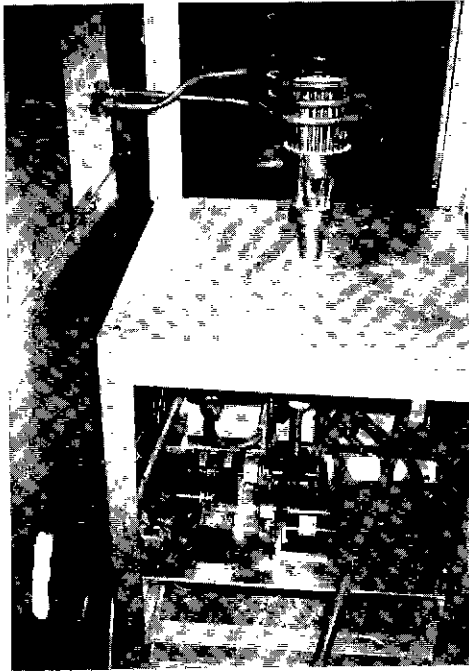


Fig.1. Cold Crucible and crystal Growth apparatus.

수월하다. 때문에 큐빅지르코니아 단결정을 육성하기 위해서는 Skull법 이 아주 적합한 방법이라 할 수 있다. 큐빅 지르코니아의 용도는 매우 다양하여 다이아몬드의 대체품, 고온렌즈, 창유리, I.C기판재료로서도 연구되고 있다. 또한 Colored Cubic Zirconia(CCZ)^{8),9),10)}는 루비(red), 사파이어(blue), 에메랄드(green), 알렉산드라이트(olive) 등 유색보석에 비하여 상대적으로 고굴절, 고분산 특성을 갖고 있으므로 천연유색보석의 대체품으로서도 응용이 시도되고 있다.

본 연구에서는 ZrO_2 에 안정제로서 Y_2O_3 (9.5~10 mol%)를 첨가하였고 color 발현을 위한 dopant로서 전이 금속 이온을 산화물 형태로 도핑하여 Colored Cubic Zirconia(CCZ) 단결정을 육성하고 $ZrO_2 - Y_2O_3$ (9.5~10 mol%) 결정에서 전이금속이온들에 의한 dopant 효과를 visible range($\lambda = 300 \sim 800 \text{ nm}$)에서 Optical transmission spectra를 통하여 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 Cold crucible과 r.f. Generator

Fig. 1은 본 실험에 사용된 장치의 외관을 보여주고 있

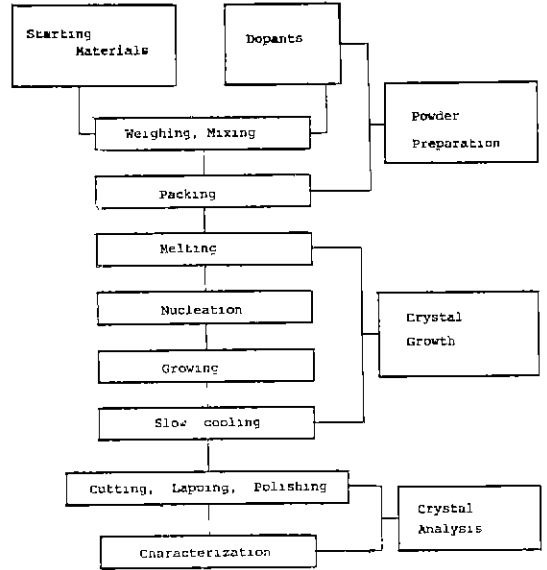


Fig.2. Schematic diagram of experimental procedure.

다. cold crucible은 고순도의 동(Cu)으로 제작되었고 관의 내부로 냉각수가 흐르도록 하였다. 도가니 내부직경의 크기는 8 cm이고, 높이는 10 cm였다.

r.f Generator는 진공관발전형으로 3 MHz의 고주파로 출력 50 Kw까지 동작할 수 있었다. 이 장치로 본 실험을 수행한 절차는 Fig. 2와 같다.

2.2 원료분말의 준비

출발원료로는 99.99%의 고순도 ZrO_2 와 Y_2O_3 시약을 사용하였다. ZrO_2 에 Y_2O_3 를 9.5~10 mol%첨가하여 용기에 넣고 5~6 hr동안 회전대에서 회전시켜 혼합하였다. 이때 dopant로서 첨가할 99.99%순도의 전이금속산화물 0.05~0.1 wt%를 각각 마노유발에서 미세하게 갈 후에 Oven에서 건조하여 미리 준비한 $ZrO_2 - Y_2O_3$ 혼합물에 골고루 섞고 회전대에서 24 hr회전시켜 혼합하였다. $ZrO_2 - Y_2O_3$ 혼합물에 Color발현을 위하여 첨가한 dopant의 종류와 양을 Table. 1에 열거하였다

2.3 결정성장

혼합된 시료를 냉각도가니에 넣고 마노유발을 사용하여 바닥면으로 부터 조금씩 증진하였다. 증진시 바닥으로부터 5 cm높이에 Zr금속(99.9%) 10 g을 피상의 형태로 넣었다. 이 냉각도가니를 Fig. 1에서 결정성장장치에 장착하고 power를 높이면 Fig. 3의 결정성장 모식도에서 처럼

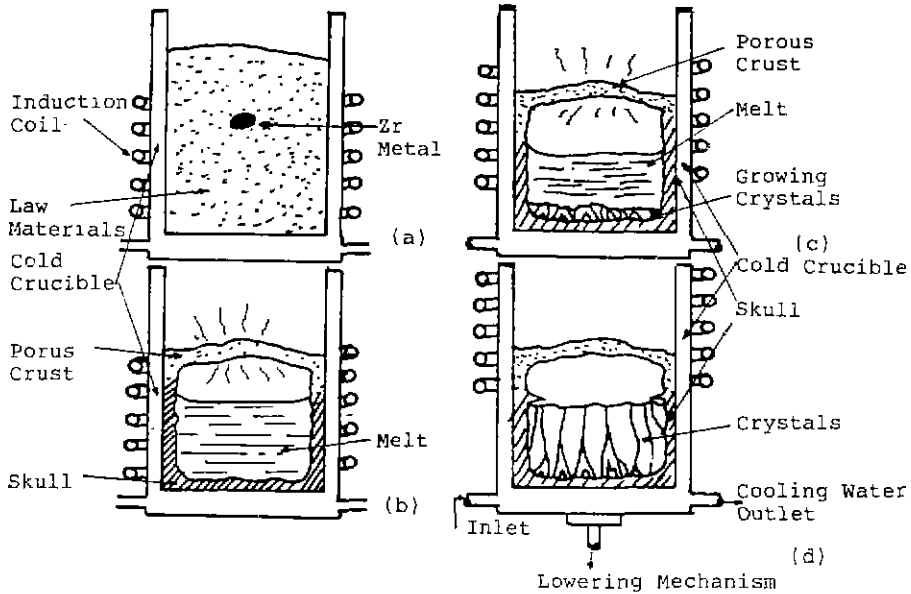


Fig.3. The process of solidification during Skull melting process.

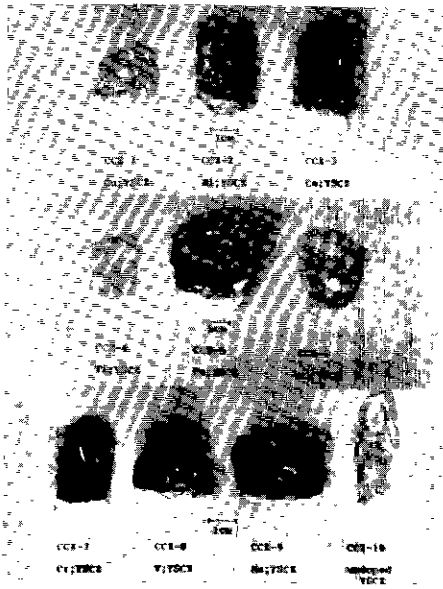


Fig.4. Grown crystals of colored Cubic Zirconia (CCZ) doped with various dopants.

(a) Zr 금속 주변 분말의 온도가 상승하고 이러한 온도증가에 따른 전기전도도의 증가로 인하여 냉각도가니안의 시

로는 도체의 역활을 하게되어 금속처럼 유도가열이 가능하여진다. 계속되는 가열로 인하여 (b) 냉각도가니 벽면을 제외하고는 모두 용융된 용액을 약 2~3 시간 유지시켜 균질화 시킨뒤에 (c) 냉각도가니를 2 mm/hr로 1 hr 동안 미세하게 하강시켜 skull 바닥에 미세한 핵들이 생성되어 기하학적인 선택에 의하여 우선 성장방향을 갖는 핵만이 크게 성장하게 된다. (d) 이때 하강속도를 20 mm/hr로 증가시켜 육성하였다.

2. 4 결정분석

skull 중심부에 비교적 길게 자란 단결정 column을 결정절단기를 사용하여 성장방향에 수직하게 잘라 얇은 박판으로 만든다음 Laue 사진기로 인은 Laue 반점들의 pattern을 해석하여 성장방위를 구하였다. 또한, 육성된 결정은 분쇄하여 X-ray 회절 분석을 통하여 육성된 결정의 상이 cubic임을 확인 하였다.

2. 5 광분산 및 Color

성장된 결정을 두께 2 mm, 직경 1 cm로 잘라 SiC 분말 # 1000, # 2000, # 4000의 순서로 연마하고 diamonde paste 0.5 μm로 finishing 연마를 행하여 시편을 제작하였다. 제작된 시편들은 PERKIN EIMER사의 Visible, Ir spectrometer를 사용하여 Visible 영역에서 광분산을 행하였고 흡수영역을 조사하였다.

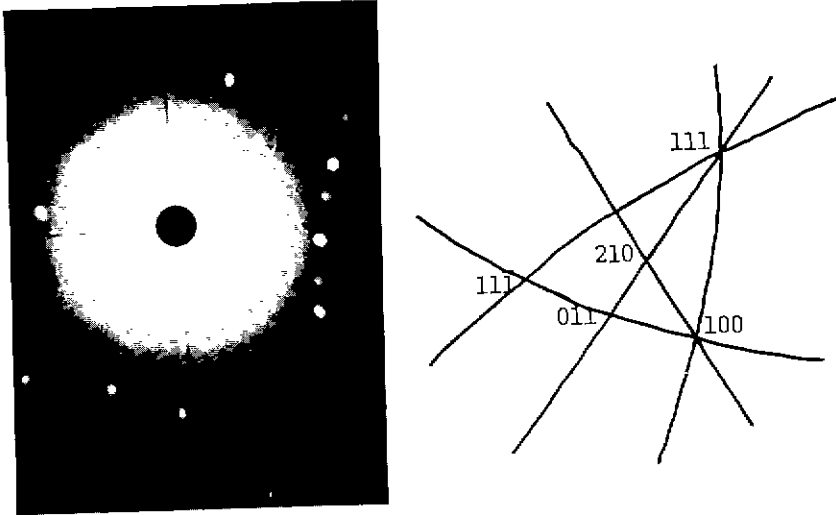


Fig. 5. Growth direction determination(210) by Laue method.
(cross section to growth direction)

3. 결과 및 고찰

3. 1 육성 단결정

ZrO₂ - (9.5~10 mol%) Y₂O₃에 전이금속을 산화물 형태로 첨가하여 skull법으로 육성한 결정들을 Fig. 4에 나타내었다. 각각의 결정들은 각기 다른 color를 띠었으며 컬럼(column)형태로 성장된 모습을 볼 수 있다. Fig. 5에는 육성된 단결정에서 성장축단면의 Laue pattern을 보여준다. 육성된 결정의 우선 성장방위는 [210]이었다. Fig. 6에는 X-ray 회절분석 결과를 보여주고 있는데 육성된 결정의 상이 Cubic임을 확인할 수 있다.

3. 2 광분산

Table. 1에는 여러 전이금속 산화물 dopant를 첨가한

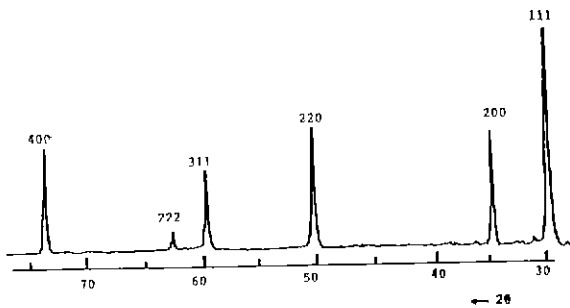


Fig.6. A powder diffraction pattern of ZrO₂ : 10 mol % Y₂O₃.

ZrO₂ - (9.5~10 mol%) Y₂O₃에서 발현된 color를 보여주고 있다.

이들 첨가된 dopant들은 일반적으로 glass에서 color발현과 유사하게 결정내부에서 color를 발현하게 된다. 예를 들어서 yellow색조는 Fe, Mo, 등 dopant에 의해 발현하며 이때 이들 이온들은 3⁺상태로 나타나게 된다. ¹¹⁾ 첨가된 dopant들에 의한 Visible 영역에서의 transmission spectra의 결과를 Fig. 7에서 보여준다. 곡선에 표시된 숫자는 Table. 1의 data에서 sample No.를 의미한다.

상대적 transmission값은 시편의 두께와 surface의

Table. 1. Dopants used in YSZ (9.5~10 mol%) to give desired color.

Sample No.	Dopants	wt %	Color
1	CuO	0.1	Light ocean - blue
2	NiO	0.1	Orange
3	CoO	0.1	Violet
4	TiO ₂	0.1	Light opaque
5	Fe ₂ O ₃	0.1	Light yellow
6	MoO ₂	0.1	Light yellow
7	Cr ₂ O ₃	0.1	Amber
8	V ₂ O ₅	0.1	Green
9	MnO ₂	0.1	Green violet
10	undoped	0.05	Clear

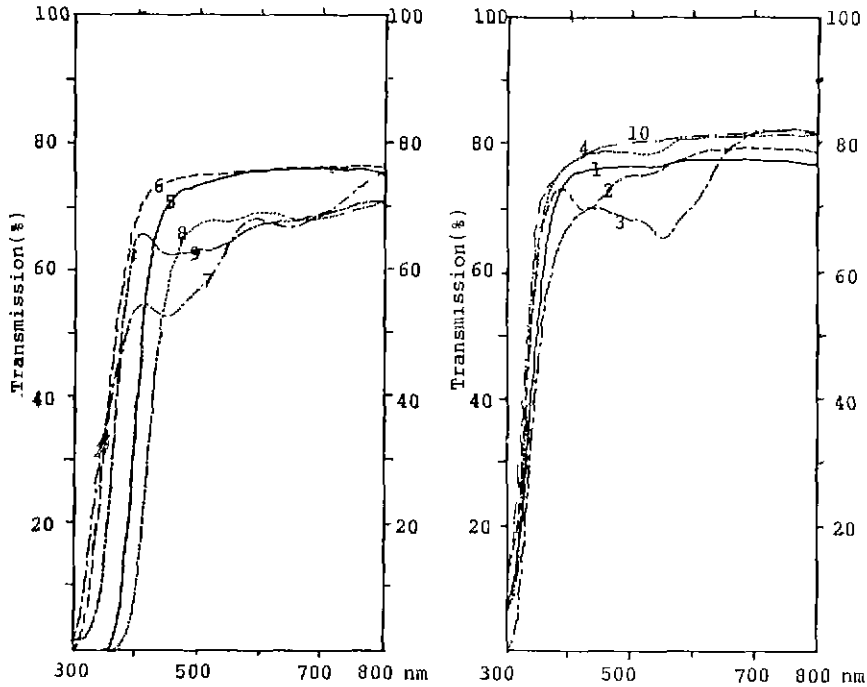


Fig. 7. Optical spectra of $ZrO_2-Y_2O_3$ Single crystals with dopants.
(curve No. is Sample No. in Table. 1)

finish상태에 차이가 있으므로 엄격하게 비교될 수는 없지만 일반적으로 400~800 nm 영역에서 좋은 transmission 값을 보였다. 300 nm 근방에서 absorption edge가 있으며 Fe, V (curve 5, 8)의 경우에는 ~360 nm 부근에서 absorption edge가 형성되었다. 이 absorption은 glass에서 Fe^{3+} 이온에 의한 spectrum의 가시광선 한쪽끝 (blue)에서의 absorption으로 설명할 수 있다.¹¹⁾¹²⁾

일반적으로 YSZ (Yttrium Stabilized Zirconia) 결정들은 clean하고 color가 없으며 Visible 영역에서 잘 투과한다. 그러나 전이금속 이온을 첨가하였을 경우는 (0.05~1.0 wt% 첨가) Cu (curve 1), Ti (curve 4), Fe (curve 5), Mo (curve 6)의 첨가시에는 별다른 흡수 peak가 생기지 않고 결정내부에 전체적으로 옅은 색조를 띠고 있었으며, Ni (curve 2)의 첨가시에는 420 nm 부근에서 흡수 peak가 있었고 Co (curve 3)는 550 nm에서 미약한 흡수를 보였다. 또한 Mn (curve 9)는 450-500 nm에 걸쳐 broad한 흡수를 보였다.

가시광선 영역에서 transmission data에서 볼 수 있는 것처럼 결정들 대부분은 전이원소가 첨가된 양이 부족하여

각 파장에서 absorption peak이 그렇게 크지 않았던 것으로 생각되나 Mn의 경우 0.1 wt%를 첨가했을 때에는 단결정 성장시 secondary phase가 생성되는 등 좋지 않은 결과를 가져와 0.05 wt%만을 첨가하여 결정 육성을 할 수 있었다.

4. 결론

$ZrO_2 - (9.5 \sim 10 \text{ mol}\%) Y_2O_3$ 에 전이금속 산화물을 0.05~0.1 wt% 첨가하여 skull법으로 Colored Cubic Zirconia (CCZ) 단결정을 육성하였고 육성된 결정을 Visible영역에서 transmission spectra를 통하여 전이금속 이온에 의한 dopant 효과를 조사함으로써 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) Skull법으로 Colored Cubic Zirconia (CCZ)를 육성하였다. 성장시의 Skull하강속도는 2~20 mm/hr였으며 우선 성장방위는 [210]이었다.

(2) 육성된 CCZ 결정들은 전이금속이온들의 첨가에 따라 각기 다른 color를 띠었다. transmission spectra 결과

가시광선 영역에서 대체적으로 높은 transmission을 보였고 Cu, Ti, Fe, Mo등에 의한 효과는 결정내부에 얇은 color를 보였으며 Ni, Co, Cr, V, Mn등은 약간 짙은 color를 띄어 유색보석의 대체품으로도 응용가능성을 보였다.

REFERENCE

1. C. H. L. Goodman, "Crystal Growth", Vol. 1, pp, 109~184, plenum press, New York , London (1980).
2. Isamu Shindo, "Application of the Floating Zone Technique in phase Equilibria Study and in Single Crystal Growth"Chapter 1, National Institute for Researches in Inorganic Materials, Japan(1980).
3. V. I. Aleksandrov, V. V Osiko, A. M Prokhrov and V. M. Tatarintsev, "Synthesis and Crystal Growth of Refractory materials by RF Melting in a cold container"Current Topics in Materials Science, vol. 1, North - Holland Publishing Company, 1978
4. Kurt Nassau, "Cubic Zirconia, The Latest Diamond Imitation and Skull Melting", Lapidary Journal, 1977
5. V. I Aleksandrov, V. V. Osiko, V. M Tatarintsev, and V. T. Vdovenchik, "Melting Refractory Dielectrics by Direct High - Frequency Heating in a cold cotainer", Traslated from Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy, 9, (2), pp, 236 - 238, February, 1973.
6. D. Michel, M. Perez, Y. Jorba and R. Collongues, "Crowth from Skull - Melting of Zirconia - Rare Earth Oxide Crystals", *J. of Crystal Growth* 43, 546 - 548, (1978).
7. K. Nassau, "Gems Made by Man", pp 232 - 242, Chilton Book Co, Radnor, PA 1980.
8. K. Nassau, "Cubic Zirconia : An Update", *Gems & Gemology*, p.p.9 - 19, (1981).
9. Peter, G. Read, "Report on Coloured Cubic Zirconia"J. Gemm, XVH (8), p.p. 602 - 605(1981).
10. Kurt Nassau, "The Origins of color in minerals", *American Minerologist*, vol, 63, p.p 219 - 229, 1978.
11. R. C. Buchanon and S. Pope, "Optical and Electrical properties of Yittria Stabilized Zirconia (YSZ) Crystals"*J. Electrochem, Socy* 130, (4), pp. 962 - 966, 1983.
12. Woldemann A. Wey L, "Colored Glasses"PP 95 - 97, Society of Glass Technology, England (1967).