

## 희토류 금속 산화물(RE=Ce, Pr, Nd, Eu, Er)을 첨가한 큐빅 ZrO<sub>2</sub> (10 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)단결정의 결정성장, 전기적 성질 및 광학적 성질

정대식, 오근호  
한양대학교 무기재료공학과

### Crystal Growth, Electrical and Optical Properties of Cubic ZrO<sub>2</sub>(10 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Single Crystals Doped with Rare Earth Metal Oxides(RE=Ce, Pr, Nd, Eu, Er)

D. S. Chung and K. K. Orr  
Department of Inorganic Materials Engineering, Hanyang University

#### 요 약

희토류 금속 산화물(RE=Ce, Pr, Nd, Eu, Er)을 1 wt% 첨가한 큐빅 ZrO<sub>2</sub>(10 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 단결정을 스킵법으로 육성하였다. 육성된 단결정의 (111)면에서의 임피던스 분석에 의한 전기적 성질을 조사하였다. 낮은 온도(<500°C)에서 온도와 전기전도도와의 관계를 plot하였으며 약 300-400°C 사이에서 전이를 관찰하였다. 저온(전이전)과 고온(전이후 500°C까지)에서 산소 vacancy 이동에 관한 활성화 에너지를 구하였으며 전이로 인한 활성화 에너지의 차이는 안정제로 첨가한 이트륨 이온과 희토류 dopant 그리고 산소 vacancy와의 defect complexes를 붕괴하고 이온전도에 참여하게되는 산소 vacancy 형성에 관한 활성화 에너지로 볼 수 있다. yttria가 첨가됨에 따라, 또 희토류 산화물들의 첨가에 따른 활성화 에너지를 구하였으며 이온전도기구를 논의하였다. 육성된 단결정들은 첨가된 dopant에 기인하여 Ce는 orange-red, Pr은 golden-yellow, Nd는 lilac, Eu는 옅은 pink, Er은 pink 색으로 발현하였으며 가시광선 영역에서 광흡수 결과로서 나타내었다.

#### ABSTRACT

It was grown Cubic ZrO<sub>2</sub>(10mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) single crystals doped with 1 wt% rare earth metal oxides (RE=Ce, Pr, Nd, Eu, Er) by Skull method. It was investigated electrical properties on (111) plane of grown single crystals by Impedance Spectroscopy. It was potted relation between temperature and electrical conductivities and observed the transition at 300-400°C. It was obtained activation energy on the migration of oxygen vacancy between low temperature (before the transition) and high temperature (after the transition till 500°C) and its difference can be seen the activation energy of the formation of oxygen vacancies by break up defect complexes. It was obtained the activation energy

according as add yttria and rare earth metal oxides and discussed ionic conduction mechanism. Grown single crystals showed Ce:orange-red, Pr:golden-yellow, Nd:lilac, Eu:light pink, Er:pink due to dopant effect from the light absorption data in the visible range.

## 1. 서론

ZrO<sub>2</sub>의 우수한 구조적·전기적·광학적 특성으로 인하여 많은 연구가 수행되어 왔다 [1]. 특히 monoclinic=tetragonal=cubic의 polymorphic transformation을 겪으므로 안정제를 첨가하여 상온에서도 안정한 큐빅 ZrO<sub>2</sub>의 우수한 특성에 관해서 많은 연구가 진행되었다. 최근 기술의 고도화로 인한 안정화 ZrO<sub>2</sub>의 특성이 부각되면서 기초적 물성에 관한 연구가 활발해지고 있는 것이 사실이다. ZrO<sub>2</sub>의 응용도를 보면 고온에서도 전기전도도가 좋으므로 고체 전해질로 사용 가능하며 자동차 및 제철소의 산소센서 또 고온(약 2,000°C)에서 견디는 광학 제품으로 이용될 수 있다 [2]. 따라서 ZrO<sub>2</sub>의 기초적 물성에 관한 연구가 가속화 되었다 [3, 4]. 최근 합성하기 어려운 큐빅 ZrO<sub>2</sub>의 단결정 제조기술이 발전 [5, 6] 함에 따라 단결정에서의 기초적 물성이 연구되고 있으며 주로 안정제인 yttria를 첨가했을 때의 구조적 변화 및 defect 형성 또 그에 따른 전기적 성질에 관하여 보고되고 있다 [7-12]. 본 연구는 이러한 추세에 맞춰 희토류 산화물을 yttria 안정화 큐빅 ZrO<sub>2</sub>에 첨가하였을 때의 전기적성질 및 광학적성질에 미치는 영향을 알아보고자 하였다. 본 연구를 위하여 스킨(skull)법으로 단결정을 육성하였으며 복소임피던스 측정법으로 전기적 물성을, 그리고 광흡수 측정으로 광학적 성질을 조사하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 원료준비 및 결정성장

큐빅 ZrO<sub>2</sub>(10 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 단결정을 스킨(skull)법으로 육성하기 위하여 99.99%의 고순도 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> 시약을 출발원료로 사용하여 플래스틱 볼밀(ball mill) 용기에서 24hr동안 회

전하여 혼합하였다. dopant로서 사용되는 순도 99.99%의 희토류 금속 산화물(RE=Ce, Pr, Nd, Eu, Er) 1wt%를 미리 혼합된 원료 분말에 섞고 다시 24hr 회전시켜 혼합하였다.

혼합된 시료는 스킨(skull)법에 의한 결정성장을 하기 위하여 냉각수로 순환되는 냉각도가니에 잘 충전하여 넣고 중심부에는 초기 유도를 잘 받을 수 있도록 Zr 금속(99.99%) 10g을 넣은후 출력 40kw, 주파수 4MHz로 발전하여 용융하였다. 용융물중의 잔유 혼합물이 완전히 용융될 때까지 약 2hr 균질화하고 나서 약 5mm/hr의 속도로 서서히 하강하여 컬럼(column) 형태의 단결정을 성장하였다.

### 2.2. 전기적 성질

스킨법으로 육성된 큐빅 ZrO<sub>2</sub>(10mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 단결정의 방위를 Laue back reflection 법으로 분석하여 (111)면에 평행하도록 잘라 연마하고 3μm의 diamond paste로 경면 연마하였다. 각 시편의 크기와 두께는 Table 1에 나열하였으며 각 시편의 전극은 platinum을 sputtering하여 부착하였다. Fig. 1에는 d.c 및 a.c. 전기

Table 1. Dimensions of cubic ZrO<sub>2</sub>(10mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) single crystals for measurement of d.c. and a.c. conductivity.

dopants	electrode face area(mm <sup>2</sup> )	thickness(mm)
nondoped	6.38 × 2.82	0.5
Ce	4.23 × 4.37	0.53
Pr	5.82 × 4.90	0.73
Nd	3.33 × 3.13	0.78
Eu	3.50 × 3.58	0.82
Er	3.91 × 3.31	0.67

전도도 측정을 위한 복소 임피던스 분석 system의 개략도를 보여준다. Hewlette-Packard사의 임피던스 분석기를 사용하여

희토류 금속 산화물(RE=Ce, Pr, Nd, Eu, Er)을 첨가한 큐빅 ZrO<sub>2</sub> (10 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 단결정의 결정성장, 전기적 성질 및 광학적 성질

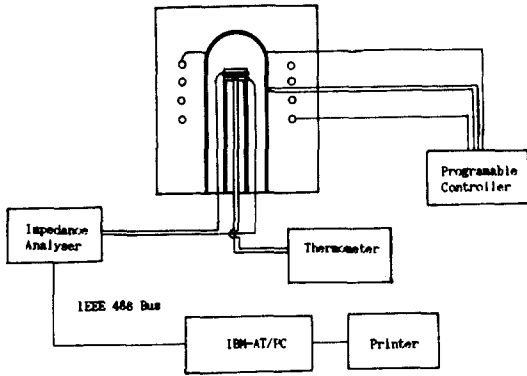


Fig. 1. Schmatic diagram for measurement of complex impedance on cubic ZrO<sub>2</sub>(10mol % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) single crystals.

100Hz에서 3MHz까지의 주파수를 scan하여 Re Z에 대한 Im Z값을 plot하였다. 200°C에서 500°C까지 20°C 간격으로 온도를 증가하면서 각각의 온도에서 측정하였으며 각 측정 온도에서의 온도 변동은 Eurotherm사의 온도조절기를 이용하여 ±1°C내로 하였다. 각 온도에서의 d.c. bulk conductivity의 측정은 복소 임피던스 plot에서 semicircle을 오른쪽으로 확장(extend)하여 X-축(Re Z의 값)과 교차하도록 하고 그때의 Re Z값을 읽어 결정한 저항값을 전기전도도로 환산하였으며 온도에 따른 전기전도도의 관계를 Arrhenius plot하여 activation energy 값을 측정하였다.

### 2.3. 광학적 성질

undoped 시편과 희토류 금속 산화물(RE=Ce, Pr, Nd, Eu, Er) 1wt%를 첨가하여 육성한 각각의 시편들을 색깔이 짙은 Ce, Pr은 두께 2mm, 색깔이 옅은 Nd, Eu, Er은 두께 5mm로 잘라 Sic 분말 #2,000-#8,000의 순서로 연마하여 시편제작 하였다. 제작된 시편들은 TokyoDenshoku사의 광분석기기를 사용하여 가시광선 영역에서 광흡수 패턴을 조사하였다. 또한 열처리에 의한 효과를 알아 보기 위하여 10<sup>-2</sup> torr의 진공상태에서 1,000°C로 12hr 아닐

링한 후의 시편에 대해서도 광흡수 패턴을 조사하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 희토류 산화물이 첨가된 큐빅 ZrO<sub>2</sub>(10 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 단결정의 전기적 성질

Fig. 2은 육성된 큐빅 ZrO<sub>2</sub>의 (111)면 에서



Fig. 2. Laue photographs on(111) of cubic ZrO<sub>2</sub> (10mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) single crystal.

의 Laue Pattern을 보여주고 있다. 이 결정면에서 복소임피던스를 측정하여 Fig. 3에 도시하였다. 이 복소임피던스 plot방법은 다결정 ionic conductor의 임피던스에서 bulk와 grain boundary, 또 electrode의 영향을 분리할 수 있다고 알려져 있다 [12]. 단결정의 경우에는 입자계면이 존재하지 않으므로 측정된 plot에서 bulk resistance와 electrode가 저항에 미치는 영향을 구분할 수 있다. Fig. 3에서 data들은 320°C, 340°C, 360°C, 380°C에서 측정되었는데 electrode의 영향이 약간씩 나타났다. 각각 시편들의 semicircle arc를 오른쪽으로 확장하여 X-축(Re Z)과 교차할 때의 저항값은 d.c. bulk 저항값과 일치하므로 [11] 이를 전기전도

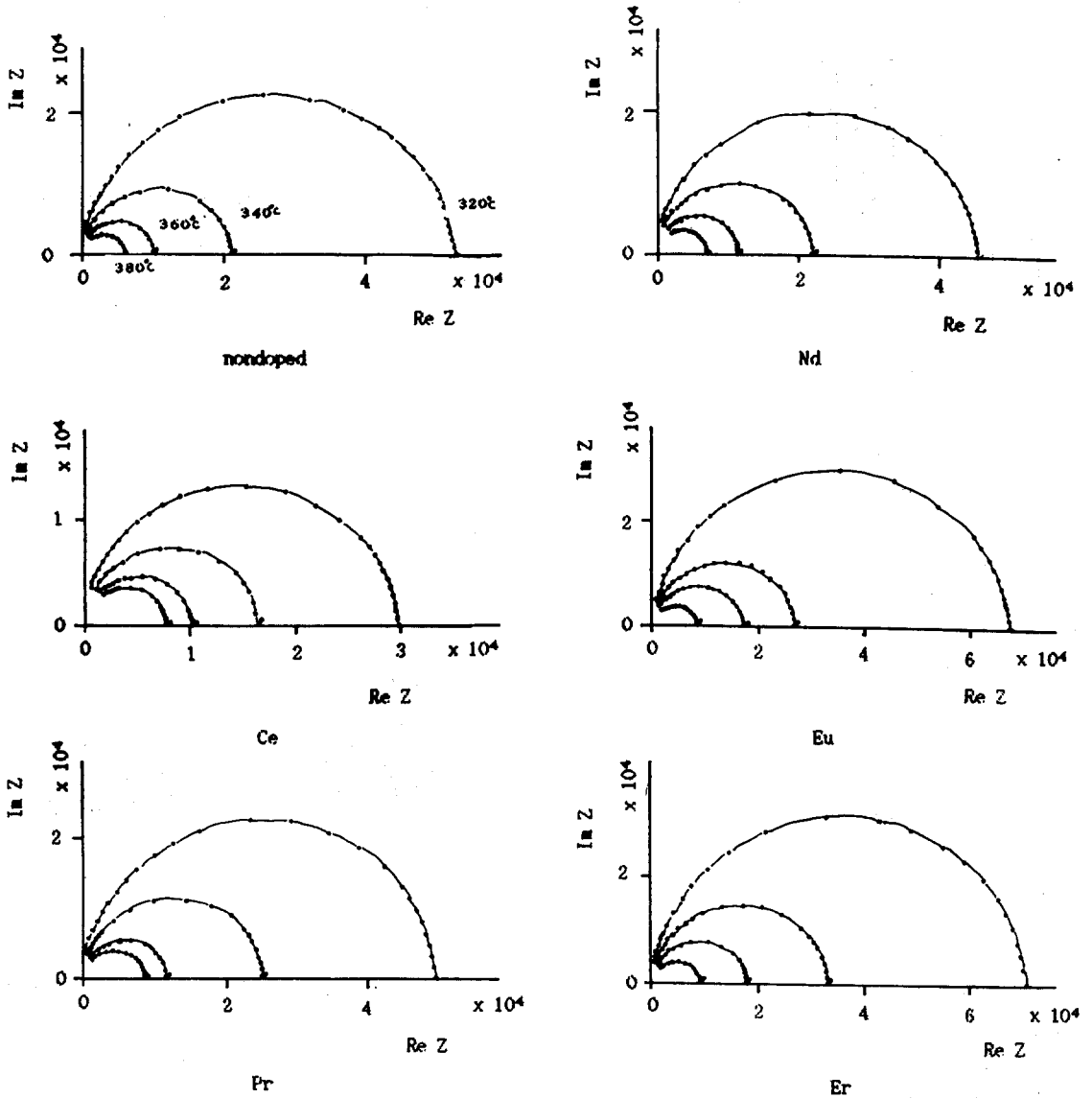


Fig. 3. Complex impedance plots of cubic  $ZrO_2$  (10mol%  $Y_2O_3$ ) single crystals doped with rare earth oxides at around transition from low temperature activation energy to high temperature activation energy. Re Z and Im Z are the real and imaginary components of the impedance Z.

도로 환산하여 온도에 따른  $(\ln \sigma \cdot T$ 와  $1/T$ 의 관계)로 나타내어 plot하여 Fig. 4에 나타내었다. 얻어진 data는 전형적인 Arrhenius 식  $[\sigma \cdot$

$T = A \exp(-E/kT)]$ 에 일치하였으며  $300^\circ C - 400^\circ C$  부근에서 activation energy의 전이를 볼 수 있다. 이 전이에 관한 보고에 의하면

희토류 금속 산화물(RE=Ce, Pr, Nd, Eu, Er)을 첨가한 큐빅 ZrO<sub>2</sub> (10 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 단결정의 결정성장, 전기적 성질 및 광학적 성질

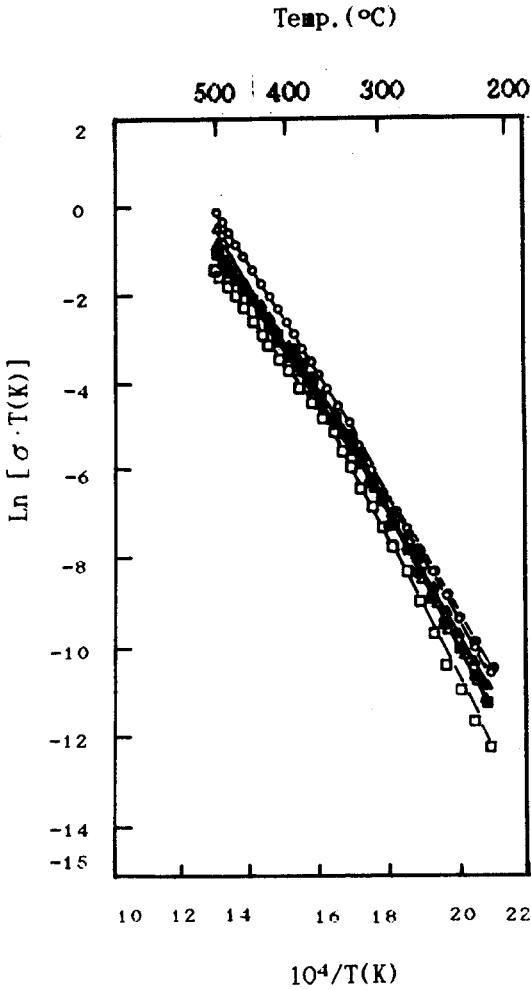
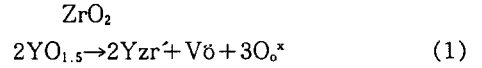


Fig. 4. Arrhenius plot of conductivity of cubic ZrO<sub>2</sub>(10mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) single crystals doped with rare earth oxides(RE=Ce, Pr, Nd, Eu, Er):(nondoped; ○, Ce; ●, Pr; □, Nd; ■, Eu; △, Er; ▲)

Abelard와 Baumard [9]는 [(ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.88</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.12</sub>] 단결정에서 300°C와 400°C 사이에서의 전이를 보고하고 있는 반면 Juan de Dios Solier [7]등은 (9.4mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-Stabilized Zirconia에서 360°C부근, 그리고 8.7mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서는 500°C와 600°C 사이에서 전이가 있음을 보고하고 있다. 본 실험에서 희토류 산화물이 첨가되었을 때 전이도에 관해서는 undoped

시편과 비교할 때 큰 차이는 없었다. 그러나 activation energy의 차이에 관해서 생각해 보면 ZrO<sub>2</sub>에 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가되었을 때의 반응식으로부터 defect 형성 및 거동을 추측할 수 있다. ZrO<sub>2</sub>에 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가되면



방정식 (1)에 따르면 한개의 defect(V<sub>O</sub>)가 두개의 Yzr에 대하여 존재하게 되며 산소 vacancy는 주위의 산소이온자리로 점프하여 이동하면서 이온전도도가 이루어지며 이온전기 전도도는 vacancy 농도에 비례한다고 할 수 있다. Fig. 5에는 fluorite 구조에서 (1)식에서 association complex[V<sub>O</sub>+Yzr↔(Yzr,V<sub>O</sub>)]를 형

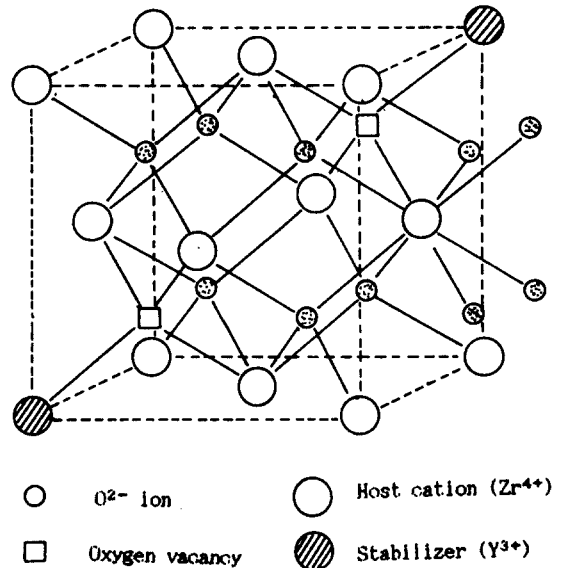


Fig. 5. Schematic diagram of a fluorite structure containing association complex.

성하는 개략도를 보이고 있다. 이러한 defect complexes들은 온도가 올라감에 따라 점차 깨어지고 V<sub>O</sub>의 이동은 수월하게 될 것이므로 Fig. 4에서의 전이점 이전(저온)과 전이점 이

후(고온)의 activation energy 차이는 defect complexes의 붕괴에 필요한 에너지라고 볼 수 있다 [7]. Table 2에는 Fig. 4에서 activation

energy를 계산하여 저온과, 고온에서 산소 vacancy 이동에 필요한 에너지 그리고 defect complexes의 붕괴에 필요한 에너지를 열거하였

Table 2. Calculated activation energy,  $E_a$ (eV) for cubic  $ZrO_2(10mol\% Y_2O_3)$  single crystals doped with (RE=Ce, Pr, Nd, Eu, Er).

dopants	low temperature $E_a$	high temperature $E_a$ for migration of oxygen vacancies	$E_a$ for the formation of oxygen vacancy by break up of defect complexes
nonactivated	1.22eV	1.03eV	0.19eV
Ce	1.13eV	0.86eV	0.27eV
Pr	1.41eV	0.97eV	0.44eV
Nd	1.27eV	0.89eV	0.38eV
Eu	1.30eV	1.06eV	0.24eV
Er	1.23eV	0.98eV	0.25eV
$[(ZrO_2)_{0.91} - (Y_2O_3)_{0.09}]$ (ref.12)	1.10eV	0.86eV	0.24eV
$[(ZrO_2)_{0.916} - (Y_2O_3)_{0.094}]$ (ref.7)	1.16eV	0.84eV	0.32eV
$[(ZrO_2)_{0.88} - (Y_2O_3)_{0.012}]$ (ref.9)	1.33eV	1.17eV	0.16eV

다. undoped 시편의 경우에는 선행 연구자들에 의해 측정된 값과 비교할 때 Fig. 6에서 볼 수 있는 것처럼 yttria가 더 첨가됨에 따라 산소 vacancy 이동을 위한 activation energy는 증가하는 경향을 보이며 defect complexes를 붕괴하기 위한 activation energy는 감소하는 경향을 보인다. 이는 이온 전기전도가 yttria가 첨가됨에 따라 산소 vacancy 농도에 비례하여 증가한다는 사실에 상반된다. 그러나 실제로는 yttria가 약 6mol% 이상부터는 전기전도가 급격히 감소하는 경향을 보이며 이온이동을 위한 activation energy는 증가하는 결과를 보인다. 이 연구결과는 본 실험결과와 거의 일치하였다. 이러한 결과를 설명하기 위하여 알려진 이론을 도입하면,  $Y^{3+}$ 가 양이온 sublattice상에

random하게 분포되어 있다고 가정하면, 낮은 dopant 농도에서는 대부분의 dopant 양이온들이 격리되어 분포하게 되므로 이 경우에 vacancy-dopant의 aggregate는 dopant 양이온과 한개의 vacancy만이 결합되어 단순한 cluster를 형성하게 되지만 dopant 이온이 증가하게 되면 둘, 셋 혹은 그 이상의 dopant 이온들과 cluster를 이루는 수가 증가하게 된다. 따라서, 이러한 경우에 vacancy는 더욱 강하게 cluster를 이루게 되므로 vacancy의 이동은 감소하게 된다. 그러므로 vacancy의 농도가 증가하면 vacancy의 전체수는 증가하지만 vacancy의 mobility는 감소한다고 볼 수 있다 [10].

그러나 Fig. 6의 실험결과에서 defect complexes가 붕괴되는 에너지는 yttria가 증가

희토류 금속 산화물(RE=Ce, Pr, Nd, Eu, Er)을 첨가한 큐빅 ZrO<sub>2</sub> (10 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 단결정의 결정성장, 전기적 성질 및 광학적 성질

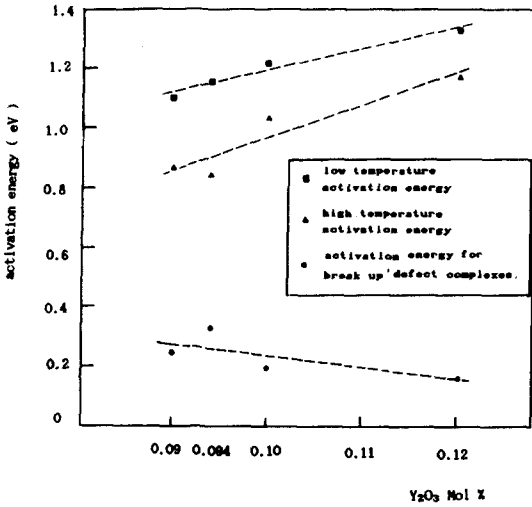


Fig. 6. Variation of activation energy as increasing Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in single crystals of ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system.

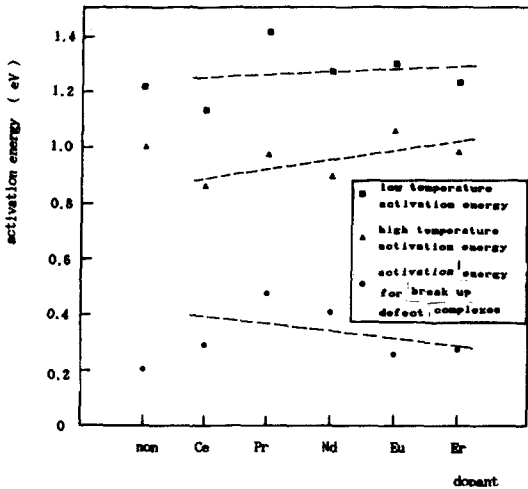
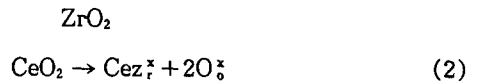


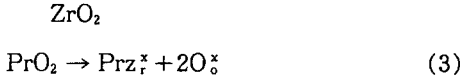
Fig. 7. Variation of activation energy as doping of rare earth oxides(RE=Ce, Pr, Nd, Eu, Er) in cubic ZrO<sub>2</sub>(100mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) single crystals.

함에 따라 약간의 감소를 보였는데 이 사실은 위 이론의 설명(yttria가 증가할 수록 산소 vacancy는 더욱 강하게 dopant cation들과 결합하여 cluster를 이룬다.)에 부합하지 않는다. 따라서 이 사실은 이온전도가 dopant 양이온과 산소 vacancy와의 complexes를 붕괴하는데 필요한 에너지에 관여하기 보다는 Fig. 6의 고온에서 (전이후)의 activation energy의 증가분이 저온에서의 activation energy에 비해 더 커짐에서 볼 수 있는 것처럼 결정격자내에서 dopant의 증가에 따라 산소 vacancy 이동에 반대하는 열에 의한 scattering이 증가되어 전체적으로 vacancy mobility가 감소하는 것으로 생각되어진다. 10 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 큐빅 ZrO<sub>2</sub>에 희토류 산화물들이 첨가되었을 때의 activation energy의 변동을 Fig. 7에서 보여주고 있다. undoped(10mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 큐빅 ZrO<sub>2</sub>에 비교해보면 그림에서 점선으로 나타난 것은 희토류 dopant가 첨가된 경우의 activation energy 변화의 경향을 나타내고 있다. Ce<sup>4+</sup> 이온이 첨가된 경우에는

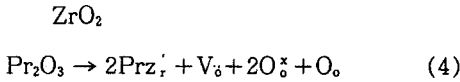


위 반응식에서 볼 수 있는 것처럼 Ce은 Zr과 같은 charge를 갖으므로 vacancy를 형성하지 않는다. 그러나 Ce의 이온반경은 0.092nm로서 Zr<sup>4+</sup>(0.079nm)에 비해 상당한 차이가 있다. Ce이온은 fluorite 구조의 corner와 face center에 위치하고 있는 Zr을 대치하고 격자 내부의 공극은 더 느슨해질 것이다. 물론 Zr 이온은 대치할 때 생기는 (1) 반응식을 고려하면  $\text{CeZr}_r^x + \text{Yz}_r + \text{Yo} = (\text{CeZr}_r \text{ Yz}_r \text{ Yo})$  처럼 음이온의 association complex를 형성하게 된다 [8]. Fig. 7의 실험 결과에서 볼 수 있는 것처럼 저온, 고온 vacancy 이동을 위한 activation energy의 감소는 Ce이온 첨가에 따른 격자 공극이 커진 것에 관련되며, defect complexes의 붕괴 activation energy가 증가한 것은 (CeZr<sub>r</sub><sup>x</sup>

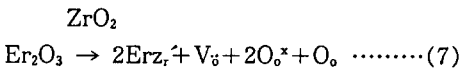
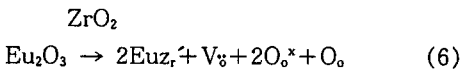
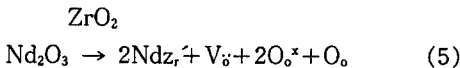
$Y_z, V_o$ )의 형성에 근거한다고 볼 수 있다. Pr이 첨가된 경우에는 주로 4가로 존재하나 부분적으로 3가로 존재할 가능성이 있다. 4가일 경우,



3가일 경우,

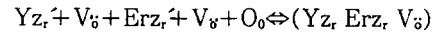
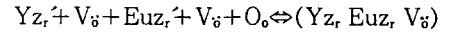
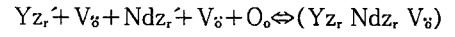


이러한 반응식을 생각할 수 있다. 3가로 작용할 경우에는 vacancy를 형성한다. 그러나 주로 4가로 존재할 것이며 이 경우에는  $\text{Pr}^{4+}$ (0.090nm),  $\text{Zr}^{4+}$ (0.079nm)로서 Ce과 마찬가지로 격자의 공극을 크게하여 vacancy의 이동을 수월하게할 것으로 생각된다. 한편,  $\text{Pr}^{3+}$ 는 0.101nm로서 4가 $\leftrightarrow$ 3가로 인한 vacancy 이동의 방해도 생각할 수 있다고 보여진다. Fig. 7의 결과, 저온에서 activation energy의 증가, 또 고온에서는 약간의 감소를 보였는데 위의 설명에 부합한다고 보여진다. defect complexes는  $\text{Prz}_r^{\cdot} + Y_z + V_o \leftrightarrow (\text{Prz}_r, Y_z, V_o)$ ,  $\text{Prz}_r + V_o + \text{O}_o + Y_z + V_o \leftrightarrow (\text{Prz}_r, Y_z, V_o)$ 를 형성하게 되어 defect complexes의 붕괴 activation energy의 증가 이유를 설명하여 준다. Nd, Eu, Er이 첨가된 경우에는



로 되어 모두 vacancy를 형성한다. dopant이온의 반경은  $\text{Nd}^{3+}$ (0.100nm),  $\text{Eu}^{3+}$ (0.095nm),  $\text{Er}^{3+}$ (0.088nm)로서 Fig. 7의 실험 결과에서 볼 수 있는 것처럼 undoped에 비하여 저온에서 보다 고온에서 activation energy가 작아졌으며 형성

된 defect complexes는



로서 약간의 defect complexes 붕괴 activation energy의 증가를 설명하여 준다.

### 3.2. 큐빅 $\text{ZrO}_2$ (10mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) 단결정의 광학적 성질

#### 3.2.1. 광흡수 스펙트럼

희토류 금속 산화물들( $\text{Re}=\text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Er}$ )을 첨가하여 스킵(skull)법으로 육성한 큐빅  $\text{ZrO}_2$  단결정들의 색을 Table 3에 나열하였다. dopant들의 영향으로 Ce은 orange-red,

Table 3. Dopant used in cubic  $\text{ZrO}_2$ (10mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) single crystals to give desired color.

Dopants	wt%	colors
$\text{CeO}_2$	1	Orange red
$\text{Pr}_6\text{O}_{11}$	1	Golden yellow
$\text{Nd}_2\text{O}_3$	1	Lilac
$\text{Eu}_2\text{O}_3$	1	Light pink
$\text{Er}_2\text{O}_3$	1	Pink

Pr은 golden-yellow, Nd는 lilac, Eu는 옅은 pink, Er은 pink색을 띠었다. 이와같은 색 발현 기구(mechanism)는 crystal field theory로서 설명될 수 있다 [12-14]. 희토류금속 이온이 안정화된 큐빅  $\text{ZrO}_2$ 에 첨가되면 Zr이온들을 치환하여 Zr이온 주위에 위치한 4개의 산소 이온들에 의한 field의 영향을 받게 된다. 희토류금속 이온들은 최외각의 전자들이 f-궤도에 위치하는데 f-궤도는 d-궤도처럼 방향성이 있으므로 방향에 따라 산소이온들에 의한 field의 영향을 다르게 받아 동일한 에너지 상태로 degenerate된 f-궤도가 여러개의 에너지로 분



희토류 금속 산화물(RE=Ce, Pr, Nd, Eu, Er)을 첨가한 큐빅  $ZrO_2$  (10 mol%  $Y_2O_3$ ) 단결정의 결정성장, 전기적 성질 및 광학적 성질

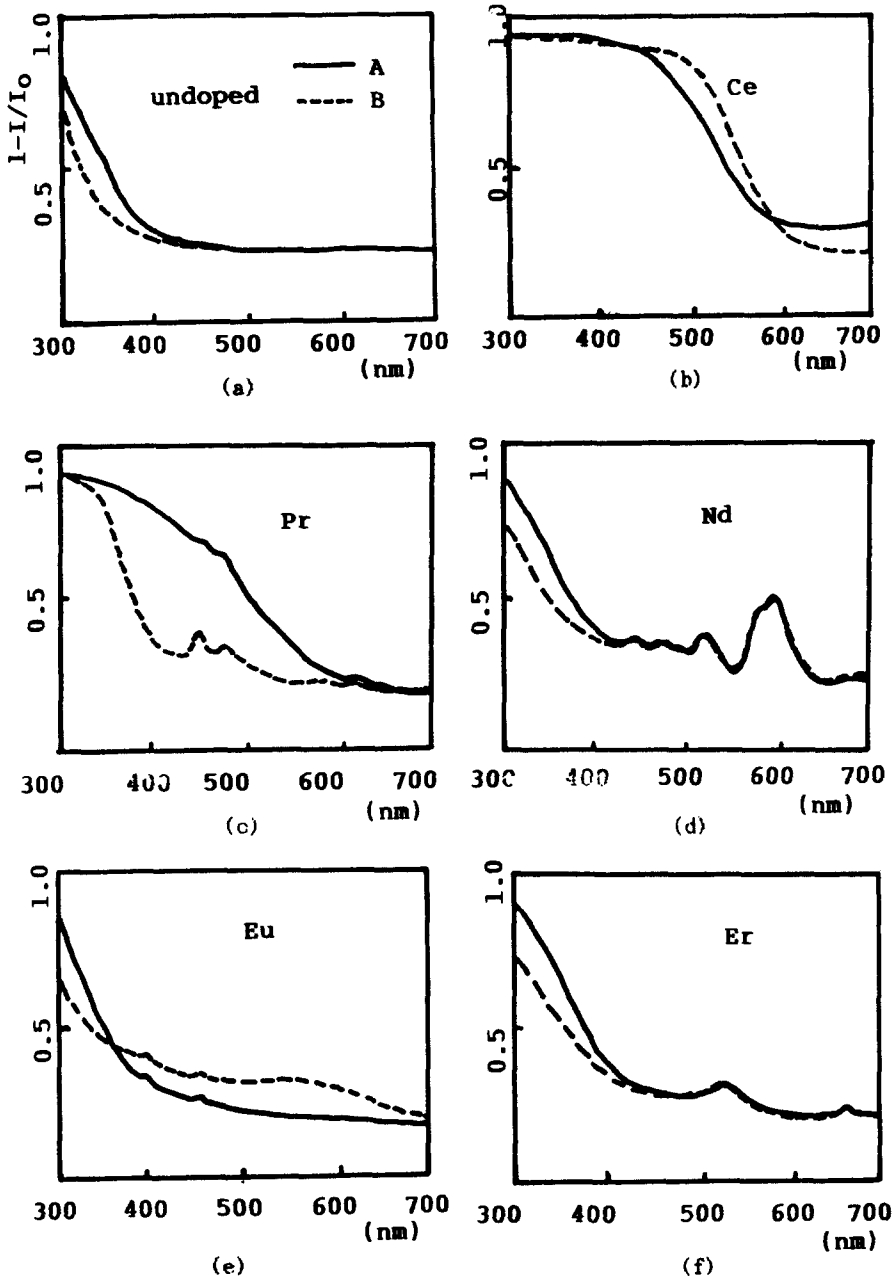


Fig. 8. Absorption spectra of cubic  $ZrO_2$ (10mol %  $Y_2O_3$ ) single crystals.

(A) after growth (B) after vacuum annealing (12hrs, 1000°C):  
 (a) non activated,  $d=2mm$ , (b) Ce,  $d=2mm$ , (c) Pr,  $d=2mm$ , (d)  
 Nd,  $d=5mm$ , (e) Eu,  $d=5mm$ , (f) Er,  $d=2mm$

리하게 된다. 또한 희토류 이온들이 갖는 전자들은 낮은 energy를 갖는 준위부터 채워지게 되고 이런 energy상태의 전자들이 특정파장의 가시광선을 흡수하고 나머지 파장들의 빛을 투과시켜 이렇게 투과된 파장들이 가시광선과 혼합하게 되어 발현되는 색이 결정된다. Fig. 8은 육성된 큐빅  $ZrO_2$  단결정들의 광흡수 패턴을 보여주고 있다. 실선은 결정성장 바로후의 흡수 스펙트럼이고 점선은  $1,000^\circ C$ , 진공 중에서 12hr동안 아닐링한 시편의 흡수 스펙트럼을 나타내고 있다. undoped 시편은 400nm에서 700nm에 걸쳐 좋은 투과를 보였다. 400nm 이상에서 보이는 흡수밴드 들은 crystal field에 의한 energy흡수에 기이한 것으로 생각된다. 그러나 희토류 금속 이온은 5s, 5p궤도에 있는 전자들이 그보다 내부의 4f궤도에서 직접 색 발현에 참여하게 되는 unpaired 전자들에 대한 주위의 음이온 field들의 영향을 감소하게 되므로 전이금속 이온(최외각 전자들이 3d궤도에 위치한다) 보다 crystal field에 의한 영향이 작다고 할 수 있다. 때문에 전이금속이온에 의한 broad한 흡수밴드보다 sharp한 흡수밴드가 관찰된다. Fig. 8(b)에는 Ce이온을 첨가했을 때의 흡수 스펙트럼을 보여준다. 450nm 이하의 단파장 영역에서의 강한 흡수 밴드가 yellow에 해당하는 550nm 이하의 파장을 흡수하며 red, orange의 파장을 투과하는 양상을 보인다. 이 흡수 스펙트럼에서  $Ce^{3+}$ 의 unpaired 전자의 에너지 위에서 여기에 따른 흡수밴드는 발견되지 않았다. 이는 공기중의 산소 분위기에서  $Ce^{3+}$ 가 쉽게  $Ce^{4+}$ 로 변화될 수 있음이 잘 알려져 있으며 [15-17] 이 같은 사실을 고려할 때 공기중의 산소분위기에서는 안정화된 큐빅  $ZrO_2$ 가 육성될 때 Ce 이온은  $Ce^{4+}$ 상태로  $ZrO_2$  격자내에 존재하게 될 것을 추정할 수 있다. Fig. 8(c)는 Pr이온이 첨가된 경우의 흡수 스펙트럼을 보이고 있다. 400nm 부근과 그보다 작은 단파장에서 흡수밴드를 관측할 수 있었으며 sharp한 흡수밴드는 450, 485, 585, 613nm에서 볼 수 있다. Pr이온 첨가의 경우에는 Ce에 비하여 red영역의 빛을 흡수하고 yellow의 빛을

발현하게 되는 것을 알 수 있다. Pr도 공기중에서는 4개로 존재할 가능성이 크지만 f-궤도의 unpaired 전자들의 여기에 의한 sharp한 흡수밴드를 관측할 수 있었다. Nd첨가시에는 (Fig. 8(d)) 400nm보다 작은 짧은 파장영역에서 broad한 흡수밴드가 관측되었으며 sharp한 흡수밴드가 430, 456, 480, 552, 573, 680nm에서 관측되었다. Nd와 Er은 3개로 존재하는 것이 우세하므로 흡수밴드는 sharp하였지만 crystal field의 영향은 미약하였음을 알 수 있다. Eu이온이 첨가된 경우에는 400, 465nm에서 미약하지만 sharp한 흡수밴드가 관찰되었다.

### 3.3.2. Vacuum Annealing의 효과

Fig. 8의 점선들은 단결정 육성후의 시편을  $1,000^\circ C$ , 12hr 진공처리하고 난후의 흡수 스펙트럼을 보여준다. undoped 시편(Fig. 8(a))과 Nd (Fig. 8(d)), Er(Fig. 8(e)) 이온들을 첨가한 시편에서는 단파장 범위에서 약간의 변화만이 관측되었으며 흡수밴드의 변화를 거의 관측할 수 없었다. 이것은 Nd이온과 Er이온이 분위기에 관계없이 거의 3개로 존재하기 때문에 흡수밴드가 변화하지 않은 것으로 추정할 수 있다. Eu (Fig. 8(f)) 이온을 첨가한 경우에는 커다란 변화는 관측되지 않았으나 가시광선 영역에 걸쳐서 흡수는 증대되었으나 흡수 밴드의 변화가 관측되지 않은 것으로 미루어  $Eu^{3+}$ 이온이  $Eu^{2+}$ 이온으로 완전히 환원된 것으로는 보이지 않는다. Ce이온(Fig. 8(b))의 경우에도 Eu이온의 경우와 같이 흡수밴드에서 큰변화는 관측할 수 없었으나 흡수밴드가 장파장 쪽으로 근소하게 이동한 것으로 미루어 환원이 약간 일어났음을 추정할 수 있다. Pr이온(Fig. 8(c))의 경우에는 가시광선 영역에서의 흡수 스펙트럼이 진공에서의 아닐링 이후에 현저히 변화되었음을 알 수 있다. 특히 350-600nm에 걸쳐 흡수 밴드가 약해짐을 볼 수 있으며 450nm에서 500nm의 흡수밴드가 상대적으로 강해진 것이 관측되었다. 이것이 진공에서의 아닐링시 상당량의 4가 이온들이 3가 이온으로 바뀌어서 전자들이 분리된 에너지 준위 사이를 여기 하는데 따른

흡수밴드로 추측된다.

#### 4. 결 론

희토류 금속 산화물(RE=Ce, Pr, Nd, Eu, Er)을 1wt% 첨가한 큐빅 ZrO<sub>2</sub>(10mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 단결정을 스컬법으로 육성하고 전기적 성질과 광학적 성질을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 낮은 온도(<500°C 이하)에서, 온도와 전기 전도도의 관계에서 300-400°C 사이에서 활성화 에너지의 전이를 관찰하였다.
- 2) 저온(전이전)과 고온(전이후 500°C까지)에서 산소 vacancy 이동에 관한 활성화 에너지를 구하였으며 전이로 인한 활성화에너지의 차이는 defect complexes가 붕괴되고 산소 vacancy 형성에 필요한 활성화 에너지로 보여진다.
- 3) yttria가 첨가됨에 따라, 희토류 금속산화물의 첨가에 따라 산소 vacancy 이동을 위한 활성화 에너지는 증가, defect complexes 붕괴를 위한 활성화 에너지는 감소하는 경향을 보였다.
- 4) 육성된 단결정들의 발현된 색은 dopant 효과에 기인하여 Ce은 orange-red, Pr은 golden-yellow, Nd는 lilac, Eu는 옅은 pink, Er은 pink 색을 보였는데 이는 Zr이온 주위에 위치한 4개의 산소이온들에 영향을 받아 분리된 f-궤도의 에너지 준위 사이에서 특정파장의 가시광선을 흡수하고 나머지 파장의 빛을 투과하여 색을 발현하게 되는 crystal field 이론으로 설명된다.
- 5) 진공중에서 아닐링하였을 때에는 이온들의 환원에 기인하게 되는데 Pr의 경우에는 450-500nm 부근에서 흡수밴드가 강해짐을 볼 수 있었다.

#### 참고문헌

[ 1 ] V. I. Aleksandrov, V. V. Osiko, A. M. Prokhrov and V. M. Tatarintsev,

Current Topics in Materials Science, Vol. 1, North-Holland Publishing Company, (1978).

- [ 2 ] R. C. Buchanon and S. Pope, J. Electrochem. Soc., 130 (1983) 962.
- [ 3 ] R. P. Ingel and D. Lewis III, J. Am. Ceram. Soc., 69 (1986) 325.
- [ 4 ] W. C. Mackrodt and P. M. Woodrow, J. Am. Ceram. Soc., 69 (1986) 277.
- [ 5 ] S. H. Kim, J. K. Choi, K. K. Orr, Y. H. Cho, Y. J. Kim, B. I. Orh, and W. H. Kang, J. of the Korean Ceramic Society, 25 (1988) 161.
- [ 6 ] S. H. Kim, J. K. Choi, D. S. Chung and K. K. Orr, J. of the Korean Ceramic Society, 25 (1988) 443.
- [ 7 ] Juan de Dios Solier, Miguel A. Perez-Jubindo, Arturo Dominguez-Rodriguez and Arthur H. Heuer, J. Am. Ceram. Soc., 72 (1989) 1500.
- [ 8 ] Bi-Shiou Chiou, J. Am. Ceram. Soc., 73 (1990) 866.
- [ 9 ] P. Abelard and J. F. Baumard, Phys. Rev., B26 (1982) 2.
- [ 10 ] J. A. Kilner and B. C. H. Steels, Nonstoichiometric Oxides, Material Science and Technology Series, Academic press, 5 (1981) 233.
- [ 11 ] J. E. Baurle and Hrizo, J. Phys. Chem. Solids, Pergamon Press, 30 (1969) 565.
- [ 12 ] M. Kleitz, H. Bernard, E. Fernandez and E. Schouler, Advances in Ceramics, Science Society, Columbus, ch., 3 (1981) 310.
- [ 13 ] K. Nassau, "Ligand Field" pp.77-105, in The Physics and Chemistry of Color, Published by John Wiley & Sons, Inc., (1983) 77.
- [ 14 ] S. Hüfner, Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds, published by Academic press, inc.(London) Ltd.,

- (1978) 38.
- [15] V. I. Aleksandrov, S. Kh. Batygov, M. A. Vishnyakova, Yu. K. Lomonova, V. A. Myzine and V. V. Osiko, Soviet Hyys. Soild States 26 (1984) 799.
- [16] V. I. Aleksandrov, V. F. Kalabukhova, E. E. Lomonova, v. V. Osiko, and V. I. Tatarinstev, Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheski Materialy; December, 13 (1977) 2192.
- [17] V. I. Aleksandrov, S. Kh. Batygov, Yu, K. Voron'ko. B. I. Denker, E. E. Lomonova, V. V. Osiko and V. M. Tatarintsev, Inorg. Mater., 11 (1976) 570.