

Yttria Stabilized Cubic Zirconia(YSZ) 단결정의 결정성장과 Color Centers

정대식·오근호

한양대학교 무기재료공학과
(1992년 10월 1일 접수)

Crystal Growth and Color Centers of Yttria Stabilized Cubic Zirconia(YSZ) Single Crystals

D. S. Chung and K. K. Orr

Dept. of Inorg. Mat. Eng., Hanyang University
(Received October 1, 1992)

요 약

스컬법에 의해 희토류 금속이온(Ce, Pr, Nd, Er, Eu)을 1 wt%를 첨가한 $ZrO_2 : 10 \text{ mol\% } Y_2O_3$ 단결정을 육성하였다. 육성된 결정들은 dopant 효과에 기인하여 Ce는 orange-red, Pr은 gold-yellow, Nd는 lilac, Er은 pink, Eu는 옅은 pink를 보였다. 가시광선 영역($\lambda=300\sim700 \text{ nm}$)의 광흡수 패턴에서 color center를 조사하였다. 성장 후의 시편에서는 Ce^{4+} , (Pr^{4+} , Pr^{3+}), Nd^{3+} , Er^{3+} , Eu^{3+} 에 의한 광흡수가 우세하였고 진공중 어닐링 이후의 시편에서는 Pr^{4+} 에 의한 흡수가 줄어들고 Pr^{3+} 에 의한 흡수가 증가하였으며 activator의 환원에 의한 Ce^{3+} , Eu^{2+} 에 의한 흡수가 color center로서 중요한 역할을 하였다.

ABSTRACT

It was grown $ZrO_2 : 10 \text{ mol\% } Y_2O_3$ single crystals doped with 1 wt% of rare earth metal ion (Ce, Pr, Nd, Er, Eu) by Skull Method. Grown crystals showed Ce:orange-red, Pr: golden-yellow, Nd: lilac, Er: pink, Eu: light pink due to dopant effect. It was examined color centers in light absorption pattern of visible region ($\lambda=300\sim700 \text{ nm}$); in as grown samples, absorption by Ce^{4+} , (Pr^{4+} , Pr^{3+}), Nd^{3+} , Er^{3+} , Eu^{3+} ions were important, and in samples after vacuum annealing, decrease of absorption by Pr^{4+} ion and increase of absorption by Pr^{3+} ion was important, and absorption by Ce^{3+} , Eu^{2+} was important due to reduction of activator.

1. 서 론

순수한 ZrO_2 는 상온에서 monoclinic 구조를 갖고 약 1100°C 에서 tetragonal 구조, 또 2400°C 에서 cubic 구조로 전이한다. 이러한 polymorphic 변태로 인하여 냉각시에는 4~5%의 부피 수축 변화를 동반하게 된다¹⁻³⁾. 따라서 ZrO_2 의 단결정 육성은 cubic phase에서만 가능할 수 있고 상온에서도 cubic phase를 만족시켜 줄 수 있는 방법은 산화물 안정제를 첨가하는 것인데 즉, CaO나 Y_2O_3 등을 첨가하면 Ca^{2+} 나 Y^{3+} 는 모구조의 Zr^{4+} 이온을 치환하고 불순물 이온들과 Zr^{4+} 이온들 사이의 전자가 차이는

구조내의 전기적 중성을 이루게 하므로 산소 vacancy가 형성될 수 있다^{6,7)}. 결국 안정화 Zirconia는 부분적으로는 disordered 구조를 갖는 고용체가 된다. 이러한 사실은 dopant가 첨가된 ZrO_2 에서 불균일한 광흡수 영역을 가져오게 되어 color center로서 작용하게 된다¹⁾.

본 연구의 목적은 $ZrO_2 : 10 \text{ mol\% } Y_2O_3$ 에 희토류 금속산화물(Ce, Pr, Nd, Er, Eu) 1 wt%를 첨가하여 스킨법을 이용하여 단결정 육성을 하고 각각의 dopant 첨가에 나타나는 color center 및 열처리 조건에 따라 나타나는 color center를 조사해코자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 원료준비

출발원료는 99.99% 고순도 ZrO_2 와 Y_2O_3 시약을 사용하였다. ZrO_2 에 10 mol%의 Y_2O_3 를 첨가하여 플라스틱 ball mill 용기에 넣고 24 hr 동안 회전하여 혼합하였다. dopant로 사용되는 순도 99.99%의 희토류 금속산화물 (Ce, Pr, Nd, Er, Eu) 1 wt%를 미리 준비한 ZrO_2 : 10 mol% Y_2O_3 혼합물에 넣고 다시 24 hr 회전시켜 혼합하였다.

2.2. 결정성장

혼합된 시료를 냉각수로 순환되는 냉각도가니에 잘 충전하여 넣고 중심에는 초기에 고주파 유도를 잘 받도록 하기 위하여 Zr 금속(99.9%) 10 g을 중심에 묻었다. 출력 40 Kw, 주파수 4 MHz로 발진하였을 때 약 10분 후 coupling되어 Fig. 1의 (A)와 같이 냉각도가니 주위의 혼합물은 소결화되고 내부 혼합물들의 melt를 유지하는 콘테이너 역할을 하게 되었다. melt 내부의 잔류 혼합물들이 완전히 용융될 때까지 약 2hr 균질화하고 나서 5 mm/hr의 속도로 서서히 하강하였다⁸⁾. (B) 그림은 melt가 서서히 하강될 때 아래의 크러스트 바닥에서 초기에 핵생성되어 결정이 형성되는 과정의 모식도이다. 계속 하강되어 melt가 완전히 solidify되고 나면 하강 방향으로 column 형태의 결정이 성장된다. 그림 (C)는 결정성장이 완전히 끝났을 때의 모습을 보여준다.

2.3. X-선 회절분석

육성된 undoped ZrO_2 : 10 mol% Y_2O_3 결정을 분쇄하여 Cu-target을 사용하여 2θ값을 30°~150°까지 1°/min의 속도로 연속 scan하여 X선 회절 패턴을 얻었다.

2.4. Optical Spectra

Undoped 시편과 희토류 금속산화물(Ce, Pr, Nd, Er, Eu)이 1 wt% 첨가되어 육성된 각각의 시편을 color가 짙은 Ce, Pr은 두께 2 mm, color가 옅은 Nd, Er, 그리고 아주 color가 옅은 Eu는 두께 5 mm로 잘라 SiC 분말 #2,000, #4,000, #6,000, #8,000의 순서로 연마하여 시편을 제작하였다. 제작된 시편들은 Tokyo Denshoku Co. Ltd., Top Scan Color Analyzer Tc-1800기기를 사용하여 300~700 nm 영역에서의 광흡수 패턴을 조사하였다. 또한 열처리에 의한 효과를 알아보기 위하여 10⁻² torr의 진공상태에서 1000°C로 12 hr 아닐링 한 후의

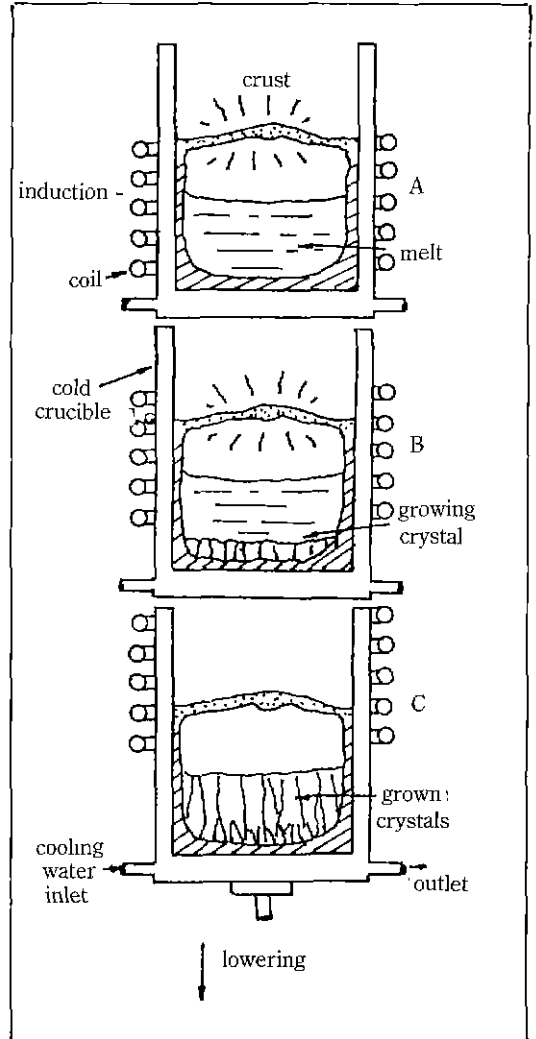


Fig. 1. Crystal growth by skull melting process: (a) formation of a porous crust over the top of the melt, (b) early growth by parallel columns of crystal nucleate, (c) melt solidified by the crystal growth.

시편에 대해서도 광흡수 패턴을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 육성된 결정의 구조 및 Color

육성된 ZrO_2 : 10 mol% Y_2O_3 단결정 시편을 잘게 분쇄하여 X선 회절분석한 결과를 Fig. 2에서 보여준다. 결정상이 cubic임을 확인할 수 있다. Table 1에서는 ZrO_2 : 10 mol% Y_2O_3 단결정에 희토류 금속이온들(Ce, Pr, Nd,

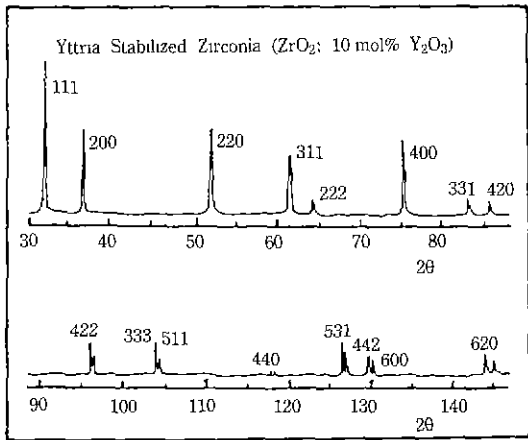


Fig. 2. A powder diffraction pattern of $ZrO_2:10 \text{ mol}\% Y_2O_3$.

Table 1. Dopant used in Yttria Stabilized Zirconia (YSZ) to Give Desired Color

Dopants	wt%	colors
CeO_2	1	Orange-red
Pr_6O_{11}	1	Golden yellow
Nd_2O_3	1	Lilac
Er_2O_3	1	Pink
Eu_2O_3	1	light pink

Er, Eu)이 첨가되어 activator로 작용할 때 발현된 color를 나열하고 있다. 이들 dopant들의 첨가는 일반적으로 유리에서의 color 발현과 유사한 발색을 하게 되는데 Ce은 orange-red, Pr은 golden yellow, Nd는 lilac, Er은 pink, Eu는 옅은 pink를 나타내었다.

3.2. Color Centers

Fig. 3에서는 첨가된 dopant들에 의한 visible 영역($\lambda = 300 \sim 700 \text{ nm}$)에서의 광흡수 결과를 보여주고 있다. A 실선은 성장 후의 흡수 스펙트럼이고 B 점선은 1000°C 에서 12 hr 동안 진공중에서의 아닐링한 시편의 흡수 스펙트럼을 나타내고 있다. 시편의 두께 및 finish 상태의 차이에 따라서 엄밀하게 상대적인 투과상태를 구분할 수는 없지만 대략 $400 \sim 700 \text{ nm}$ 에 걸쳐 좋은 투과를 보였다.

3.2.1. A-Spectra

Fig. 3에서 성장 후의 흡수 스펙트럼인 실선 A의 경우에 Ce이 첨가된 시편의 경우는 Pr, Nd, Er, Eu에서와 같은 3가 이온에 의한 불균일 흡수 peak이 발견되지

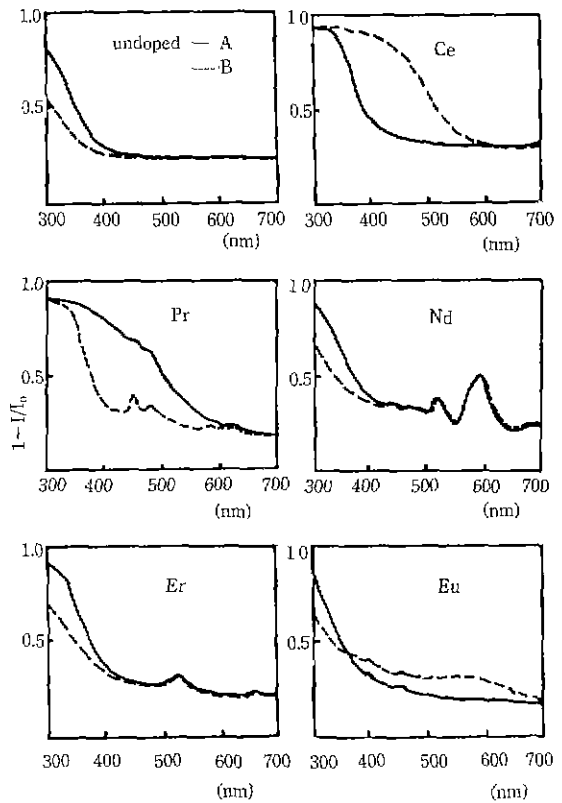


Fig. 3. Absorption spectra of $ZrO_2-Y_2O_3$ single crystals (A) after growth, (B) after vacuum annealing (12 hrs, 1000°C): (a) non activated, $d=2 \text{ mm}$, (b) Ce, $d=2 \text{ mm}$, (c) Pr, $d=2 \text{ mm}$, (d) Nd, $d=5 \text{ mm}$, (e) Er, $d=5 \text{ mm}$.

않았다. 즉, Pr, Nd, Er, Eu 등 3가 이온이 4가 이온에 의해 흡수가 생긴 반면 Ce 첨가된 시편의 경우에는 Ce^{3+} 에 의한 흡수 밴드가 존재하지 않음을 알 수 있다. 그러나 공기중에서 Ce^{3+} 와 Pr^{3+} 는 쉽게 4가로 변화될 수 있음이 잘 알려져 있고^{7,9,10} 또 이와같은 사실을 상기할 때 공기중 산소분위에서 큐빅 ZrO_2 가 성장될 때에는 4가의 전자 상태로 ZrO_2 격자내에서 존재하기가 더욱 우세할 것이므로 성장중에는 Ce과 Pr이 4가 상태로 존재함을 알 수 있다. 반면 Nd, Er, Eu는 3가 상태로 존재한다.

3.2.2. B-Spectra

진공중에서의 아닐링은 흡수 스펙트럼에 현저한 영향을 주었다. undoped, Nd, Er의 경우는 짧은 파장(violet) 영역에서 미소한 변화가 있었을 뿐 그다지 크게 변화하지는 않았으나 Ce과 Eu는 미약하지만 흡수의 증가를 보였다. 그리고 Pr은 Pr^{4+} 에 의한 $350 \sim 600 \text{ nm}$ 에 걸쳐 흡수밴드의 소멸이 보이고 불균일한 Pr^{3+} 에 의한 peak가

커진 것을 발견할 수 있는데 이와같은 사실은 진공중에서의 아닐링에 의한 activator들의 환원에 기인하는 것으로 생각되며 특히, Ce의 경우에는 산소분위기중에서 다시 아닐링하였을 때 본래의 흡수 패턴으로 되돌아가는 것을 보면 진공 아닐링 이후의 흡수 band의 증가는 Ce^{3+} 에 의한 변화임을 추측할 수 있다.

4. 결 론

스컬법에 의한 희토류 금속이온(Ce, Pr, Nd, Er, Eu)을 1 wt% 첨가한 $ZrO_2 : 10 \text{ mol\% } Y_2O_3$ 단결정을 육성하여 color center를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 육성된 단결정들은 dopant 효과에 기인하며 Ce은 orange-red, Pr은 golden-yellow Nd는 ilac, Er은 pink, Eu는 옅은 pink를 보였다.

(2) Ce을 제외한 Pr, Nd, Er, Eu 이온이 첨가된 시편에서는 3가 이온에 의한 불균일 광흡수 peak가 관찰되었다.

(3) 진공중에서의 아닐링 이후 Ce과 Er은 Ce^{3+} 와 Er^{2+} 에 의한 흡수 밴드의 증가를 보이고 Pr은 Pr^{4+} 에 의한 흡수 밴드의 소멸 그리고 Pr^{3+} 에 의한 불균질 흡수 peak가 커진 것으로 보아 광흡수 패턴은 진공중에서의 아닐링으로 인한 activator들의 환원에 기인함을 알 수 있다.

REFERENCES

1. 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).
2. V.I. Aleksandrov, V.V. Osiko, V.M. Tatarintsev, and V.T. Vdovenchik, "Melting Refractory Dielectrics by Direct High-Frequency Heating in a Cold Container," *Izvestiya Akademii Nauk SSSR. Neorganicheskie Materialy*, **9**(2), 236-238, February (1973)
3. D.B. Zhang, X.M. He, J.P. Chen, J.C. Wang, Y.F. Tang and B.L. Hu, "Research on Crystal Growth and Defects in Cubic Zirconia," *J. of Crystal Growth*, **79**, 336-340 (1986).
4. S.H. Kim, J.K. Choi, K.K. Orr, Y.H. Cho, Y.J. Kim, B.I. Orh, W.H. Kang, "Single Crystals Growth of Cubic Zirconia by Skull Method," *J. of the Korean Ceramic Society*, **25**(2), 161-167 (1988).
5. S.H. Kim, J.K. Choi, D.S. Chung, and K.K. Orr, "Colored Cubic Zirconia (CCZ) Single Crystal Growth by Skull Method," *J. of the Korean Ceramic Society*, **25**(5), 443-448 (1988)
6. R.C. Buchanon and S. Pope, "Optical and Electrical Properties of Ytria Stabilized Zirconia (YSZ) Crystals," *J. Electrochem. Soc.*, **130**(4), 962-966 (1983).
7. 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 ," *Inorg Mater.*, **11**(4), 570-573 (1976).
8. D.S. Chung, K.K. Orr, "Cubic ZrO_2 Single Crystals Growth by Skull Method: Effect of Homogenization in Crystallization," *J. of Korean Ceramic Society*, **27**(4), 597-604 (1990)
9. V.I. Aleksandrov, S. Kh. Batygov, M.A. Vishnyakova, Yu. K. Lomonova, V.A. Myzine, and V.V. Osiko, "Influence of composition and heat treatment on charge states of intrinsic and impurity defects in ZrO_2 - Y_2O_3 solid solution," *Soviet Phys. Solid State* **26**(5), 799-803, May (1984)
10. V.I. Aleksandrov, V.F. Kalabukhova, E.E. Lomonova, V.V. Osiko, and V.I. Tatarintsev, "Influence of Impurities and Annealing Conditions on the Optical Properties of Single Crystals of ZrO_2 and HfO_2 ," *Izvestiya Akademii Nauk SSR, Neorganicheskie Materialy*; Vol. 13(12), 2192-2196, December (1977).