

A study on the alexandrite-like cubic zirconia single crystal by skull melting method

Jeong-Won Seok[†] and Jong-Koen Choi

Dept. of Gemological Engineering, Dongshin University, Naju 520-714, Korea

(Received March 13, 2003)

(Accepted June 23, 2003)

Abstract Alexandrite-like cubic zirconia single crystals were grown by skull melting method. The R.F. generator (output power is 35 kW) used for skull melting was operated at 2 MHz. The grown crystals were doped with up to 1 or 1.5 wt% and 0.5 or 1 wt% of rare earth metal ion (Pr, Nd) on $ZrO_2-Y_2O_3$ (12 mol%). The grown crystals were cut for slice (0.25 mm) and round brilliant (12 mm in diameter). The cut stones were heat treated in air and nitrogen at 1000°C for 2 hours and their optical absorption spectra ($\lambda = 400\sim 700$ nm) data were obtained.

Key words Alexandrite-like cubic zirconia, Change of color, Skull melting method

스컬법에 의한 alexandrite-like cubic zirconia 단결정 성장에 관한 연구

석정원[†], 최종건

동신대학교 보석공학과, 나주, 520-714

(2003년 3월 13일 접수)

(2003년 6월 23일 심사완료)

요 약 스킨법에 의해 alexandrite-like cubic zirconia 단결정을 성장 시켰다. 스킨용융시 R.F. generator는 35 kW, 2 MHz 였다. 단결정들은 전이금속이온인 Pr을 1 또는 1.5 wt%와 Nd를 0.5 또는 1 wt%를 함께 첨가하여 성장시켰으며, 성장 후 0.25 mm의 slice와 12 mm의 round brilliant cut으로 연마하였다. 연마석은 공기중 또는 질소분위기에서 1000°C에서 2시간 열 처리 하였으며 optical absorption spectra($\lambda = 400\sim 700$ nm)를 얻었다.

1. 서 론

부분 안정화 ZrO_2 는 stress-induced martensite 변태를 이용하여 파괴인성과 강도를 증진시켜 구조용 재료[1]로 사용되고 있다. 안정화 ZrO_2 는 높은 이온전도도를 갖는 재료로서 고체전해질[2], 산소분압에 따른 전기전도도와 저항 변화가 크므로 반도체 산소센서 등으로 응용되고 있다. 특히 단결정은 용융온도가 높고 광학적으로 투명하여 고온창, 적외선 윈도우, 프리즘, 레이저 발진봉으로 쓰이며, 열충격 저항성, 화학적 안정성이 매우 우수하여 상변태와 결정구조, 안정화 기구 및 기계, 전기, 광학적 특성이 폭넓게 연구되어지고 있는 물질이다. 또한, 굴절율이 높아 다이아몬드 대체용품으로 사용되며[3], 유색 큐빅지르코니아[4, 5]는 루비, 사파이어, 알렉산드라이트,

페리도트, 자수정 등의 유색보석에 비해 고굴절, 고분산의 특성으로 천연유색보석의 대체품으로 사용되고 있다. 단결정성장에서 고려되어야 할 사항이 무수히 많다. 그 중에서도 고순도의 단결정을 성장시키기 위한 도가니의 선택은 매우 중요한 부분에 해당된다. 도가니의 선택에 있어서 고려되는 사항은 성장시켜야 할 재료의 용액에 대해 안정해야하며, 성장하려는 재료의 용융온도보다 더 높은 용융온도를 가져야 한다는 것이다. 용점 약 2750°C인 cubic zirconia 단결정 성장에 있어서 위와 같은 조건을 만족시키기란 어렵다. 그래서 본 연구에서는 냉각수가 내부로 흐르는 동관을 연결하여 만든 도가니를 사용하는 skull법을 채택하여 change of color[6] 효과를 나타내는 alexandrite-like cubic zirconia 단결정을 성장시켰다. skull법은 결정성장시 도가니 내부는 냉각도가니에 의한 열전도와 상부의 복사열에 의해 분말들이 얇은 크러스트(crust)를 형성하여 self도가니 형태를 유지하므로 용융물을 안정하게 유지할 수 있으며, 또한 도가니로부터의 오염을 방지할 수 있다. 그러므로 skull법은 zirconia

[†]Corresponding author
Tel: +82-61-330-3242
Fax: +82-61-330-3252
E-mail: seok3242@msn.com

와 같은 고융점 산화물을 고순도의 단결정으로 대량 성장시킬 수 있다.

본 연구에서 성장시킨 빛의 종류에 따라서 ruby red ↔ emerald green으로의 변색효과를 나타내는 cubic zirconia 단결정은 현재 보석용으로 사용되고 있는 고가의 alexandrite의 대용품으로서의 사용을 기대할 수 있으며, ruby red와 emerald green의 색상변화뿐 아니라 다른 색상으로의 색변화를 가능케 할 수 있을 것이다. 또한 단결정에 빛을 쬐이면 원래의 녹색에서 적색으로 변하는 특징을 이용하여 755 nm 파장의 빛을 발생시켜 laser host crystal로의 사용을 기대할 수 있다.

2. 실험 방법

전체적인 실험 과정은 3단계로 구분하였으며, 1단계는 Skull 장치의 제작, 2단계는 고융점 산화물인 zirconia powder를 용융시키기 위한 최적조건 설정 및 cubic zirconia 단결정 성장, 그리고 3단계는 dopant 첨가에 의해 광원의 종류에 따라서 변색효과를 보이는 alexandrite-like cubic zirconia 단결정 성장 및 성장된 결정을 산화 및 환원조건에서 처리하여 광원에 따른 색변화의 비교 관찰과 가시광선 분광분석에서 흡수 data의 비교분석을 목적으로 하였다. 본 연구에서는 고주파유도가열장치(R.F. generator system)를 Fig. 1의 구성과 같이 설계 하였으며, 그 구성은 고주파 발전기, 수냉식 도가니 및 하강장치, 냉각장치등의 3부분으로 구성하여 제작하였다. Fig. 2는 본 실험을 위해 자체 제작한 고주파유도가열장치이며, 아래의 공식에 의해 코일의 설계 및 thank condenser의 용량을 선정하여 1.6~3 MHz, 35 kW의 출력이 가능하게 하였다.

$$f = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \quad (1)$$

f : 주파수(Hz), L : 코일값(μH), C : 탕크콘덴서 용량(pF)

$$L = \frac{a^2 N^2}{9a + 10l} \quad (2)$$

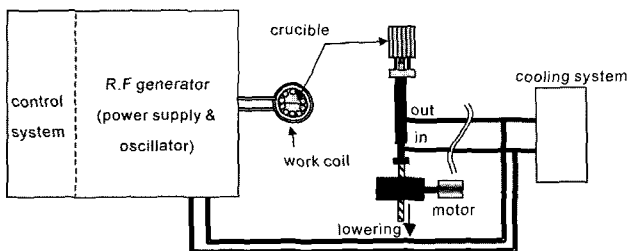


Fig. 1. Schematic diagram of skull melting system.



Fig. 2. Photograph of R.F. generator.

a : 코일반지름(inch), N : 코일 턴(turn)수, l : 코일 높이

결정성장실험은 안정화제로 Y₂O₃를 사용하였으며, 첨가량은 12 mol%로 일정하게 하고 dopant로 Pr(1.0 wt%) 또는 Nd(1.0 wt%)를 첨가하여 cubic zirconia 단결정을 성장시켰으며, 이 결과를 바탕으로 Pr(1.0 wt% 또는 1.5

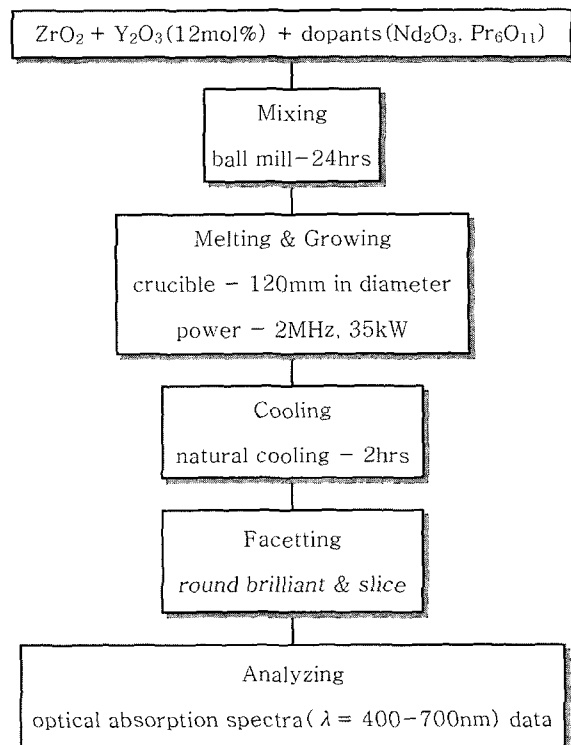


Fig. 3. Flow chart for the experimental procedure.

wt%)과 Nd(1.0 wt% 또는 0.5 wt%)를 codoping하여 변색효과를 나타내는 alexandrite-like cubic zirconia 단결정을 성장시켰다. 성장된 단결정들은 hand piece grinder로 slice와 round brilliant cut으로 연마하여 annealing 또는 N₂ 분위기에서 환원 열처리 한 후 change of color 현상과 optical absorption spectra($\lambda = 400\sim 700$ nm)를 비교 분석하였다. flow chart를 Fig. 3에서 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 결정성장

실험도중 냉각 도가니의 finger 부분의 파손이 자주 일어났었는데, 이는 불균일한 자장의 집중현상으로 인한 finger 부분의 spark 때문이었다. 그래서, 도가니의 자체 유도의 최소화를 위해 바닥부분에 운모판을 끼워 두 부분으로 나누어지게 제작했고, finger들의 간격을 0.5 mm 정도의 일정한 간격을 줌으로서 고른 자장의 분포로 인해 finger들의 spark에 의한 파손을 방지할 수 있었다. Fig. 4는 냉각도가니의 사진이다. 본 연구에서 초기발열을 위해 carbon ring을 사용했다. work coil에 전력을 인가하면 carbon ring이 유도되어 가열되고, 주위의 분말들은 열전도로 인한 온도 상승으로 전기저항의 급격한 감소에 의해 유도가열이 가능해져 zirconia powder는 melting point까지 온도가 상승하고 coupling이 시작된다. 이때 전류의 출력은 상승하였고 전압의 출력은 하강했다. Fig. 5는 산화물과 금속에 있어서 온도변화에 따른 전기저항성의 변화와 이에 따른 피가열체에 의한 에너지 흡수 양상을 비교하여 나타낸 것이다[7]. (a), (c)는 산화물의 고유저항과 온도와의 관계를 설명한 것으로서 용액은 낮은 전기저항을 갖고 있어 고주파 에너지를 흡수하여

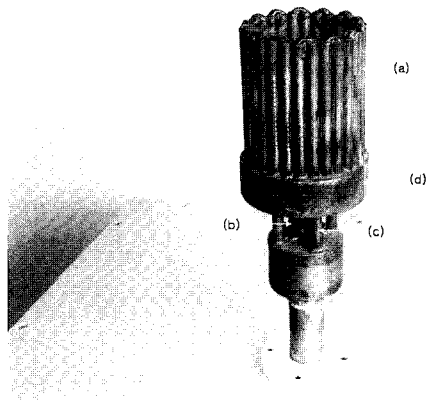


Fig. 4. Photograph of cold crucible (a) water cooled tubes, (b) water flow in, (c) water flow out, (d) mica plate. dotted line arrows are water flow.

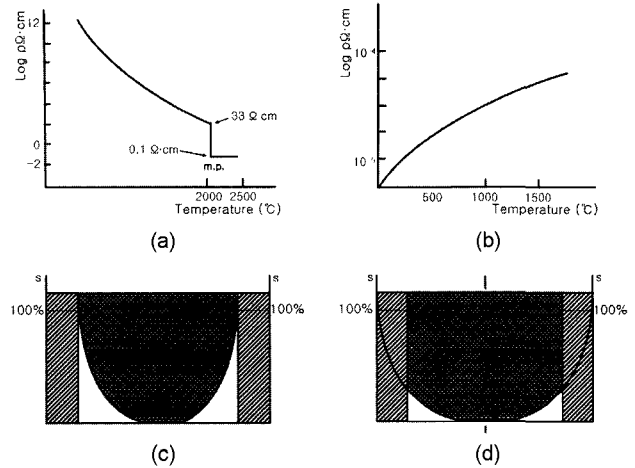


Fig. 5. Electrical resistivity and the R.F. energy penetration figure for ceramic and metallic materials.

용액상태를 유지할 수 있는 반면에 도가니의 냉각에 의하여 도가니 벽에 인접한 부분은 온도가 낮기 때문에 높은 전기저항을 가지고 있어서 에너지를 흡수하지 못하고 통과시키고 있다. 따라서 crust는 가열되지 않으므로 용액을 안정하게 유지할 수 있는 제물도가니 형태로 유지하게 된다.

원료 용융시 도가니의 수직방향 온도구배는 중심이 가장 높기 때문에 위와 아래로 향하여 온도구배가 감소되며, 수평방향은 냉각 도가니의 조건에 따른 출력 주파수가 침투되어지는 부분으로 가운데 보다 바깥쪽이 온도가 가장 높다[8]. 용액의 대류는 열대류 보다 전자력에 의한 대류가 우세하여[9] 중심에서 양쪽으로 서로 상반된 대류현상을 나타내고, 이로 인하여 용액상태에서 dopant의 균일한 혼합이 이루어진다. 단결정의 성장은 용액상태를 1시간 유지 후 도가니를 하강시켰다.

3.2. dopant의 선택

ZrO₂-Y₂O₃(12 mol%)에 Pr 또는 Nd를 1 mol% doping하여 cubic zirconia 단결정을 성장시켰다. 성장속도는 2~5 mm/h로 하여 10시간 동안 성장시켰으며, Fig. 6과 Fig. 7에서 보여지는 것과 같이 측면과 하부에는 결정 성장성이 불량한 핵들이 소멸하고 중앙부분은 성장성이 좋은 방향을 가진 핵들이 seed로 성장하여 주상형태로 5~6개의 큰 단결정으로 성장된 것을 볼 수 있다. Fig. 6은 Pr 1 mol%를 doping하여 성장시킨 ingot로서 전체적인 색은 황적색이었다. Fig. 7은 Nd 1 mol%를 doping하여 성장시킨 ingot로서 전체적인 색은 Nd³⁺에 의해 보라색을 나타내었다. Fig. 6에서 보여지는 ingot의 발색 원인은 Fig. 8에서와 같이 Pr⁴⁺에 의한 450 nm 이하의 전반적인 흡수와 450~500 nm 부분의 불균일한 흡수 때



Fig. 6. Pr doped cubic zirconia.

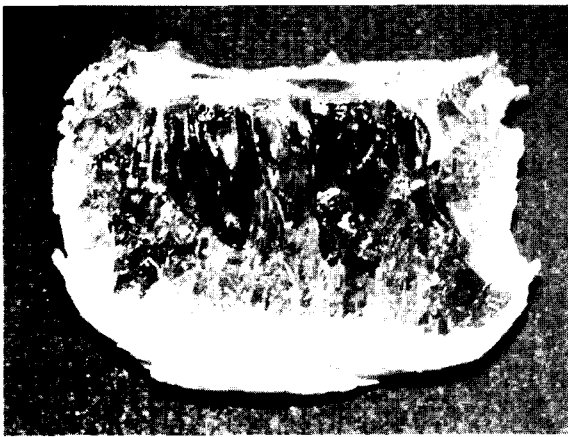


Fig. 7. Nd doped cubic zirconia ingot.

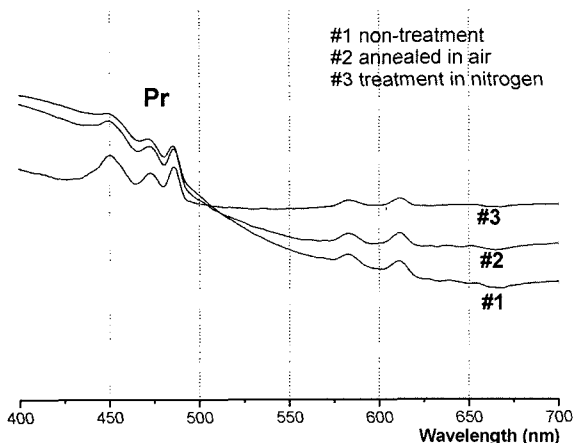


Fig. 8. Optical absorption spectra of Pr doped cubic zirconia single crystals.

문인데, 이 영역은 가시광선의 보라색과 청색에 해당하는 부분으로 흡수된 파장을 제외한 잔류색의 혼합에 의해 황적색을 나타낸다. Fig. 8에 #2의 패턴은 Pr 1 mol%를 doping하여 단결정을 성장시킨 후 1000°C/2 h로 annealing하여 측정된 흡수데이터로서 열처리전과는 큰변

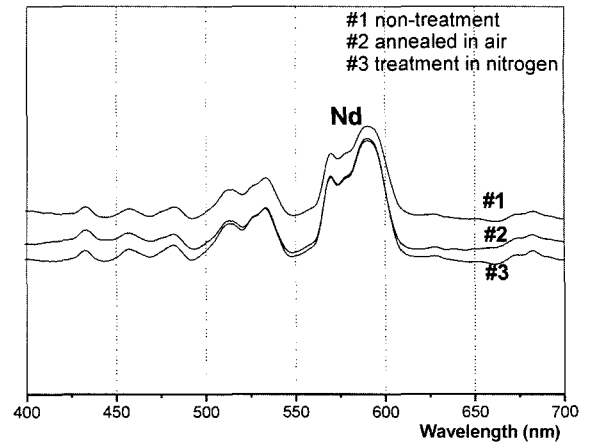


Fig. 9. Optical absorption spectra of Nd doped cubic zirconia single crystals.

화가 관찰되지 않았으며, 단결정의 색상 또한 변화가 없었다. 하지만 N₂ 분위기에서 환원열처리 하여 흡수스펙트럼을 측정된 결과 #3에서와 같이 400~450 nm 영역에 불균일 peak가 증가했다. 이는 Pr⁴⁺ → Pr³⁺로의 환원에 기인한 것이다. Pr⁴⁺ → Pr³⁺로 환원은 청색영역과 적색영역 흡수를 증가시켜 단결정에서 황적색 → 녹황색으로 변화한 것이다.

본 연구의 목적인 emerald green ↔ ruby red로의 change of color 현상을 나타내게 하기 위해서는 400~480 nm와 570~620 nm 영역에서 넓은 흡수패턴을 가져야 한다. Pr을 doping함으로써 400~480 nm 영역의 흡수와 Nd를 doping시킴으로써 Fig. 9에서와 같이 570~620 nm 영역인 녹색 일부와 황색 일부의 범위에 흡수를 가능케 할 수 있었다. Fig. 9의 #2는 annealing, #3은 N₂ 분위기에서 1000°C/2 h로 환원열처리를 한 후 흡수스펙트럼을 측정된 것이다. 열처리 전과는 큰 차이점이 없었으나 570~620 nm 영역에서 흡수 peak가 다소 증가함을 보였다.

3.3. alexandrite-like cubic zirconia 단결정 성장

Fig. 10은 Nd와 Pr을 codoping하여 5 mm/h로 약 10 시간 동안 성장시킨 후 단면으로 분리시킨 ingot들이며, dopant 조성은 다음과 같다. #1-Nd₂O₃ : 1.0 wt%, Pr₆O₁₁ : 1.0 wt%, #2-Nd₂O₃ : 1.0 wt%, Pr₆O₁₁ : 0.5 wt%, #3-Nd₂O₃ : 1.5 wt%, Pr₆O₁₁ : 1.0 wt%, #4- Nd₂O₃ : 1.5 wt%, Pr₆O₁₁ : 0.5 wt% 단결정의 채도 및 명도의 변화는 dopant의 첨가량에 밀접한 관련성이 있으므로 위와 같이 첨가량을 각각 달리하여 실험을 행하였다. 단결정들의 색은 Nd의 doping량에 따라서는 색상의 미소한 차이를 보였으며, Pr의 doping량이 증가할수록 적색의 채도가 짙어지는 양상을 보였다.

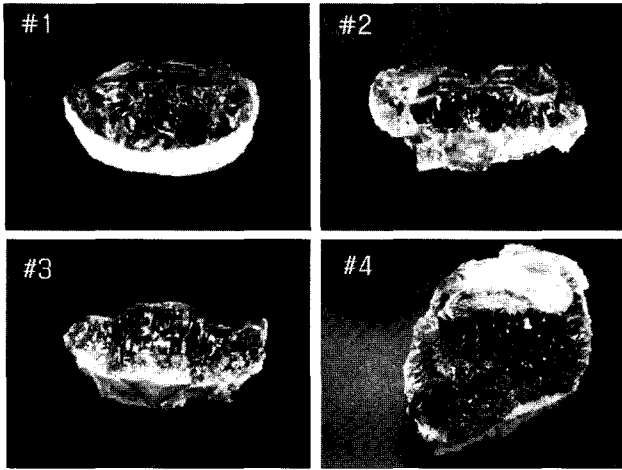


Fig. 10. Crystal ingots grown with various composition by skull melting process.

성장된 ingot들은 1000°C/2 h로 annealing 또는 N₂ 분위기에서 환원 열처리를 한 뒤 hand piece grinder를 사용하여 Fig. 11과 Fig. 12에서와 같이 직경 12 mm의 round brilliant cut으로 연마하였다. change of color의 관찰은 daylight와 incandescent light에서 비교 관찰 하였으며, 그 현상은 N₂ 분위기에서 환원 열처리한 것이 더욱 뚜렷하게 나타났다. 이는 Pr⁴⁺가 Pr³⁺로의 환원에 기인한 것이다. 단결정의 색상은 daylight에서 황녹색, incandescent light에서는 갈적색으로 관찰이 되었다. 즉, 광원의 종류에 따라서 emerald green ↔ ruby red 색상으로 변화하는 change of color 현상을 관찰할 수 있었다. 이는 단결정 성장시 전이 금속이온이나 희토류 금속이온을 dopant로 첨가하게 되면 가시광선 파장의 범위인 400~700 nm 중에 어느 한 부분의 파장을 선택적 흡수하게 되는데, Nd와 Pr을 codoping하면 Nd에 의한 황색파장 부분의 흡수와 Pr에 의한 청색파장부분의 흡수를 동시에 형성시켜 보색관계에 있는 녹색부분의 파장과 적색부분

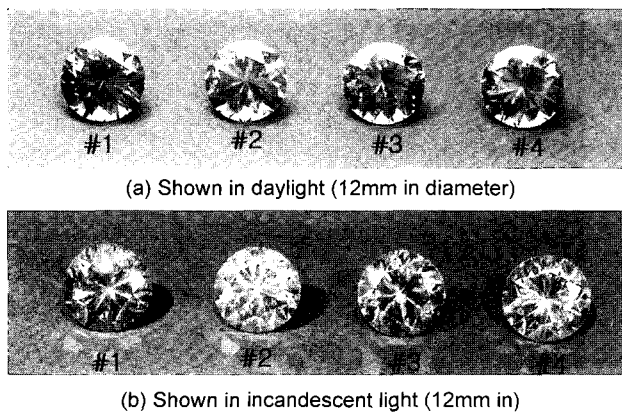


Fig. 11. Nd, Pr doped cubic zirconia annealed in air at 1000°C for 2 hrs.

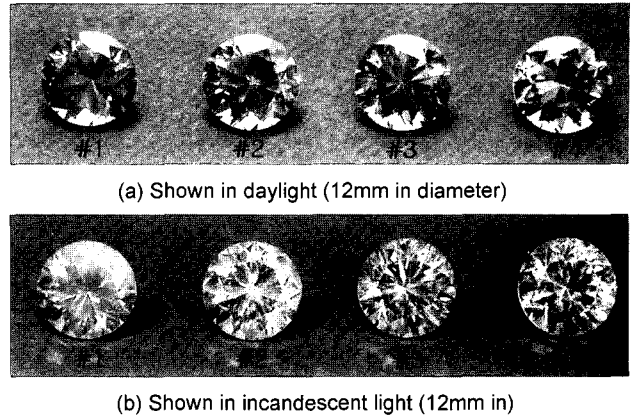


Fig. 12. Nd, Pr doped cubic zirconia heat treated in nitrogen at 1000°C for 2 hrs.

파장만을 투과시키며 광원의 종류를 달리하여 관찰하면 선택적인 빛의 흡수가 생기게 된다. Nd의 doping량을 달리하여 성장시킨 #1과 #3, #2와 #4를 daylight와 incandescent light 에서 비교를 했을 때 Nd에 의한 색상변화는 관찰되지 않았다. 그러나 Pr의 doping량을 달리하여 성장시킨 #1과 #2, #3과 #4를 daylight와 incandescent light에서 비교했을 때 doping량의 증가에 의해 적색의 채도가 짙어진 변화된 색상을 관찰할 수 있었다. 결과적으로 알 수 있는 것은 alexandrite-like cubic zirconia 단결정에서 Nd의 doping량의 변화는 단결정에서의 색상변화에 크게 영향을 미치지 못하며, Pr의 doping량에 의해서 색상변화가 생긴다. 또한 N₂ 분위기에 환원열처리는 전자의 환원에 의한 가시광선 에너지흡수의 증가에 의해 더욱 선명한 change of color를 나타낸다.

3.4. Optical spectra

Optical absorption spectra(400~700 nm)의 비교분석을

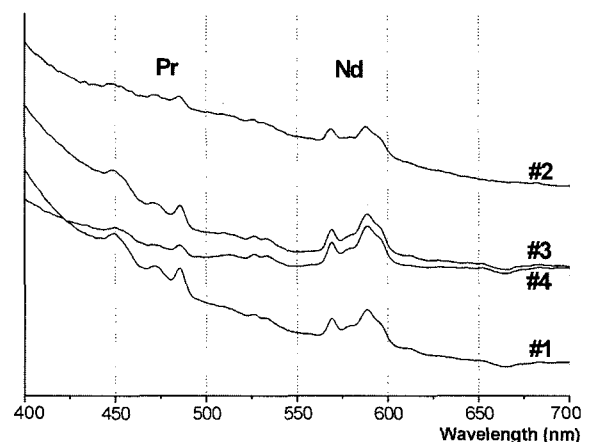


Fig. 13. Optical absorption spectra of Nd, Pr doped cubic zirconia annealed in air at 1000°C for 2 hrs.

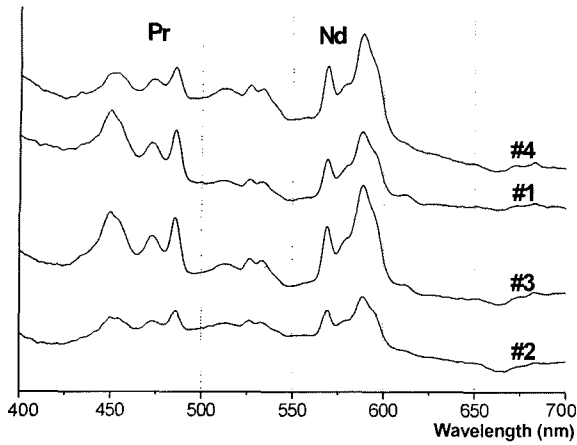


Fig. 14. Optical absorption spectra of Nd, Pr doped cubic zirconia heat treated in nitrogen at 1000°C for 2 hrs.

위해 성장된 단결정을 hand piece grind를 사용하여 두께 2.5 mm의 slice로 연마한 후 1000°C로 2시간 동안 annealing 또는 N₂ 분위기에서 환원 열처리 하였다.

Fig. 13은 annealing하여 측정된 결과로서 Nd를 1.5 wt% 첨가한 #3, #4번은 1.0 wt%를 첨가한 #1, #2번 보다 570~600 nm에 뚜렷한 peak를 보였으며, Pr에 해당하는 440~500 nm 부분의 peak는 1 wt%를 첨가한 #1, #3의 peak가 0.5 wt% 첨가한 #2, #4의 peak보다 뚜렷하게 나타났다.

Fig. 14는 N₂ 분위기에서 환원 열처리 후 측정된 결과로서 annealing하여 측정된 결과보다 dopant 각각에 해당하는 peak의 값이 확연히 증가됨을 보였다. Pr⁴⁺에 의한 흡수밴드가 소멸하고 Pr³⁺에 의한 불균질 흡수peak가 증가한 것이다. Pr³⁺는 공기 중에서 쉽게 4가로 변화하며, 공기중 산화 분위기에서 cubic zirconia가 성장될 때 4가의 전자가 상태로 ZrO₂ 격자내에 존재하기가 더욱 우세하여 성장 중에 Pr⁴⁺로 존재하게 된다. 이를 환원열처리하면 Pr⁴⁺는 Pr³⁺로 변화하여 가시광선의 400 nm 부분에 흡수밴드가 생기고, 폭이 좁은 흡수밴드는 450, 485, 585, 613 nm에 나타난다. 이와 같은 흡수패턴으로 인해 cut stone의 색상은 daylight에서 황색 및 적색의 채도가 감소되는 결과를 가져왔으며 change of color의 효과가 더욱 확연히 나타났다.

4. 결 론

고주파 유도가열 장치를 자체 설계 제작하여 colored

cubic zirconia와 광원의 종류에 따라 변색효과를 나타내는 alexandrite-like cubic zirconia 단결정을 성장시켰다. alexandrite와 같은 change of color 현상을 위해서는 400~480 nm와 570~620 nm 영역에서 넓은 흡수패턴이 형성되어야 한다. 본 연구에서는 cubic zirconia 단결정에서 400~480 nm의 흡수패턴을 갖는 Pr과 570~620 nm의 흡수패턴을 갖는 Nd를 0.5~1.5 wt% codoping하여 change of color 현상을 나타내는 alexandrite-like cubic zirconia 단결정을 성장시켜 단결정의 색상과 가시광선 흡수 패턴을 측정된 결과 Nd의 doping량에 의한 색상의 변화는 없었으나 Pr의 doping량에 따라서는 현저한 색상차이가 있음을 알았다. 또한 cubic zirconia에서 annealing은 색상변화에 큰 영향을 미치지 못했으며, N₂ 분위기에서의 환원열처리는 현저한 색상의 변화를 가져왔다. 이는 Pr⁴⁺ → Pr³⁺로의 환원에 기인한 것이다.

참 고 문 헌

- [1] D.L. Porter, A.G. Evans and A.H. Heuer, "Transformation Toughening in partially stabilized zirconia (PSZ)", *Acta Metal.* 27(10) (1979) 1649.
- [2] K.C. Radford and R.J. Bratton, "Zirconia electrolyte cells", *J. Mat. Sci.* 14 (1979) 66.
- [3] K. Nassau, "Gems made by man", Chilton Book Co., Rador, PA. (1980) 232.
- [4] G.R. Peter, "Report on coloured cubic zirconia", *J. Gemm.* XVH(8) (1981) 602.
- [5] K. Nassau, "The origins of color in minerals", *American Mineralogist* 63 (1978) 219.
- [6] "Preliminary course P2", Gemmological Association and Gem Testing Laboratory of Great Britain, Great Britain, p15-17.
- [7] V.I. Aleksandrov, V.V. Osiko and V.M. Tatarintsev, *Izv. AN SSSR ser. Neorganicheskie materialy* 8 (1972) 956.
- [8] V.I. Aleksandrov, V.V. Osiko, A.M. Prokhorov and V.M. Tatartintsev, "Synthesis and crystal growth of refractory materials by R.F. melting in a cold container", *Current Topics in Materials Science, Volume 1*, Edited by E. Kaldis, North-Holland Publishing Co., Amsterdam (1978) 421.
- [9] A. Muhlbauer and W. Erdmann, "Electrodynamic convection in silicon floating zones", *J. of Crystal Growth* 64 (1979) 529.