

The ionization energy and lattice parameters of Co- and Ce-doped cubic zirconia (YSZ) single crystal

Jeong-Won Seok[†]

Department of Gemological Engineering, dongshin university, Naju 520-714, Korea

(Received July 5, 2010)

(Revised July 16, 2010)

(Accepted July 23, 2010)

Abstract Co-(0.5 mol%) and Ce-(0~0.3 mol%) doped cubic zirconia ($ZrO_2 : Y_2O_3 = 64 : 36$ mol%) single crystals grown by a skull melting method were heat-treated in N_2 at $1200^\circ C$ for 3 hrs. The brown-colored as-grown single crystals were changed into either green or blue color after the heat treatment. Before and after the heat treatment, the YSZ (yttria-stabilized zirconia) single crystals were cut for wafer form ($\phi 7$ mm \times t2 mm) and round brilliant cut ($\phi 12$ mm). The optical and structural properties were examined by UV-VIS spectrophotometer and X-ray diffraction. Absorption by $Ce^{3+}(^2F_{5/2, 7/2}(4f) \rightarrow ^2T_g(5d^1))$, $Co^{2+}(^4A_2(^4F) \rightarrow ^4T_1(^4F)$ or $^4T_1(^4P))$ and Co^{3+} , change of ionization energy and lattice parameter were confirmed.

Key words YSZ, Ce^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Ionization energy, Lattice parameter

Co와 Ce를 첨가한 큐빅지르코니아(YSZ) 단결정의 이온화에너지 및 격자상수

석정원[†]

동신대학교 보석공학과, 나주, 520-714

(2010년 7월 5일 접수)

(2010년 7월 16일 심사완료)

(2010년 7월 23일 게재확정)

요 약 스킨용융법으로 큐빅지르코니아(YSZ) 단결정들($ZrO_2 : Y_2O_3 : Co_3O_4 : CeO_2 = 64 : 36 : 0.5 : 0\sim 0.3$ mol%)을 성장시켜 N_2 분위기 $1200^\circ C$ 에서 3시간 동안 열처리 하였다. 갈색의 단결정들은 각각 녹색 또는 청색으로 변화되었다. 열처리 전·후의 YSZ 단결정들은 직경 7, 두께 2 mm의 웨이퍼 또는 직경 12 mm의 라운드브릴리언트 컷으로 연마 하였다. 각 시편의 광학적 또는 구조적 특성은 UV-VIS 분광광도계와 XRD(X-ray diffraction)로 분석하였으며, $Ce^{3+}(^2F_{5/2, 7/2}(4f) \rightarrow ^2T_g(5d^1))$, $Co^{2+}(^4A_2(^4F) \rightarrow ^4T_1(^4F)$ 또는 $^4T_1(^4P))$ 및 Co^{3+} 에 의한 흡수, 이온화에너지 및 격자상수 변화를 확인하였다.

1. 서 론

큐빅지르코니아(YSZ)는 스킨용융법으로 단결정 성장 시 이트리아(Y_2O_3) 및 발색원소의 첨가량에 따라 매우 다양한 색상과 투명도를 나타낸다. 투명한 YSZ 단결정 성장을 위해 이트리아를 8 mol% 이상 첨가해야 되며 [1], 그 이하로 첨가 시 등축정계, 정방정계 및 단사정계 상(phase)을 [2] 동시에 나타내는 백색 반투명의 부분 안정화 지르코니아(PSZ) 단결정이 성장하게 된다. 따라서 등축정계의 YSZ 단결정 성장을 위해 10~32 mol%의 이

트리아를 첨가시킨다 [3]. 이트리아 첨가량을 달리하면 동일량의 발색원소를 첨가하더라도 결정구조와 리간드 (ligand)장이 [4] 변화됨으로 성장된 단결정의 색상은 다르게 나타난다. 이 메커니즘을 이용하여 유색보석의 [5] 모조로 사용될 수 있는 다양한 색상의 YSZ 단결정이 산업용으로 생산되고 있으며 [6], 특히 녹색 및 청색은 주얼리 산업에서 에메랄드 및 사파이어 대용품으로써 그 가치를 인정받고 있다. 따라서 다양한 녹색계열 YSZ 단결정 성장에 관한 연구는 주얼리 산업에서 의미 있는 연구라 할 수 있다. 본 연구에서는 녹색 및 청색 단결정을 성장시키기 위해 Y_2O_3 36 mol% 조성의 YSZ에서 적색 영역의 흡수패턴을 보이는 코발트(Co) [7]와 청색영역의 흡수패턴을 보이는 세륨(Ce) [8]을 첨가하였으며, 그 구조와 리간드장에 따른 색상 변화를 해석하고자 하였다.

[†]Corresponding author

Tel: +82-61-330-3243

Fax: +82-61-330-3253

E-mail: jwseok@dsu.ac.kr

Table 1
Composition of the starting materials

Compound	Ratio (mol%)		
	(a)	(b)	(c)
ZrO ₂	64	64	64
Y ₂ O ₃	36	36	36
Co ₃ O ₄	0.5	0.5	0.5
CeO ₂	0.3	0.03	0

2. 실험방법

성장시키고자 하는 YSZ 단결정의 색상들은 청색 또는 녹색이었다. 청색의 발색을 위해서는 적색부분의 가시광선영역을 흡수하는 코발트를 첨가하였으며, 녹색의 발색을 위해서 코발트와 함께 청색부분의 가시광선영역을 흡수하는 세륨을 추가적으로 첨가하였다. 그에 따른 흡수효율 증가를 위해 이트리아 함량을 36 mol%로 하였다. 이트리아 함량 비를 36 mol%로 정한 이유는 발색 원소로 코발트를 첨가시킨 YSZ 단결정에 있어서 이트리아 함량이 많아 짐에 따라 적색영역의 흡수율이 증가하기[9] 때문이다. 하지만 그 이상의 이트리아를 첨가하였을 때 원료의 비저항이 높아져 커플링 되는 시간이 매우 길었으며, 성장된 단결정들은 본 연구에서 사용한 출력주파수(2.84 MHz) 및 도가니 규격(직경 12, 높이 14 cm) 때문에 매우 작은 단결정이 성장되었다.

따라서 본 연구에서는 Table 1에서와 같이 ZrO₂(4N) : Y₂O₃(4 N, stabilizer) : Co₃O₄(4 N, dopant)비를 64 : 36 : 0.5(add) mol%로 하였으며, 녹색 단결정 성장을 위해 추가로 CeO₂를 각각 0.03과 0.3 mol%를 첨가하여 성장시켰다. 결정성장 후 Ingot은 냉각도가니 내부에서 자연 냉각시켰으며, ingot에서 단결정을 분리하여 N₂ 분위기 1200°C에서 3시간 동안 열처리하였다. 열처리 전·후 단결정들은 직경 12 mm의 라운드브릴리언트 형태와 직경 7 mm, 두께 2 mm의 웨이퍼로 가공하였다. 연마된 샘플들의 광학적 및 결정구조 분석을 위해 UV-VIS 분광광도계 및 XRD 분석을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. CeO₂ 함량 및 환원열처리에 따른 색상변화

Fig. 1은 ZrO₂ : Y₂O₃ : Co₃O₄ 조성비를 모두 64 : 36 : 0.5(add) mol%로 동일하게 하고, CeO₂를 각각 (a) 0.3, (b) 0.03 mol%를 첨가, (c)는 첨가시키지 않고 스quel용법으로 성장시킨 후 직경 7, 두께 2 mm로 가공한 웨이퍼들이다. Fig. 2는 Fig. 1의 샘플들과 동일부분의 단결

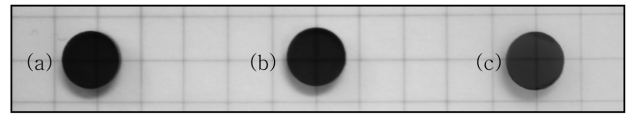


Fig. 1. Photographs of cobalt (II) cobalt (III) oxide (0.5 mol%, identical) and cerium (IV) oxide ((a) 0.3, (b) 0.33 and (c) none) doped YSZ single crystal wafers before treatment.

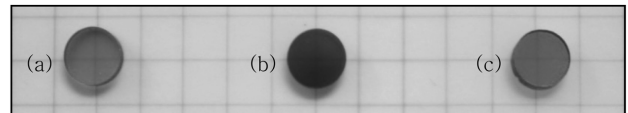


Fig. 2. Photographs of cobalt (II) cobalt (III) oxide (0.5 mol%, identical) and cerium (IV) oxide ((a) 0.3, (b) 0.33 and (c) none) doped YSZ single crystal wafers heat treated in nitrogen at 1200°C for 3 hrs.



Fig. 3. Photographs of round brilliant cut of cobalt (II) cobalt (III) oxide (0.5 mol%, identical) and cerium (IV) oxide ((a) 0.3, (b) 0.33 and (c) none) doped YSZ single crystals heat treated in nitrogen at 1200°C for 3 hrs.

정들을 N₂ 분위기에서 1200°C로 3시간 동안 열처리한 후 가공한 것이며, Fig. 3은 열처리 후 직경 12 mm의 라운드브릴리언트 컷으로 연마한 것이다. 열처리 전 색상은 CeO₂ 함량이 많아질수록 어두운 적갈색으로 미약한 변화를 보였지만 열처리 후에는 청색(CeO₂ 미 첨가)에서 청녹색(CeO₂ 0.03 mol% 첨가) 및 황녹색(CeO₂ 0.3 mol% 첨가)으로의 확연한 변화를 보였다. 이는 Co³⁺ → Co²⁺ 및 Ce⁴⁺ → Ce³⁺에 따른 격자상수(lattice parameter) 및 그에 따른 이온화에너지(ionization energy) 변화에 기인된 것으로 보이며, 그 분석을 위해 UV-VIS 분광광도계 및 XRD를 측정하여 구조적 해석을 하였다.

3.2. UV-VIS 분석

Fig. 4와 5는 Fig. 1과 2의 샘플들을 UV-VIS 분광광도계로 투과율을 측정된 것이며, 각각의 흡수 영역들은 Table 2에 스핀궤도결합매개변수(spin-orbit coupling parameter, P)[10] 및 전자전이에너지(electronic transition energy, eV)의 변화와 함께 나타내었다. 또한 Co²⁺(3d⁷)가 기저준위(ground state)인 ⁴A₂(⁴F)에서 여기준위(excited state)인 ⁴T₁(⁴F) 및 ⁴T₁(⁴P)로 split되는 P₁₁~P₂₃의 과정을 Fig. 6에 나타내었다. CeO₂를 첨가시키지 않고 성장시킨 후 측정된 데이터(Fig. 4(c))에서는 자외선 영역의 P₁₁(Γ₈[⁴A₂(⁴F)] → Γ₆[⁴T₁(⁴P)]), 약 411~460 nm 영역의 P₁₂(Γ₈[⁴A₂(⁴F)] → Γ₈[⁴T₁(⁴P)]), 약 520 nm 영역의 P₁₃(Γ₈[⁴A₂(⁴F)]

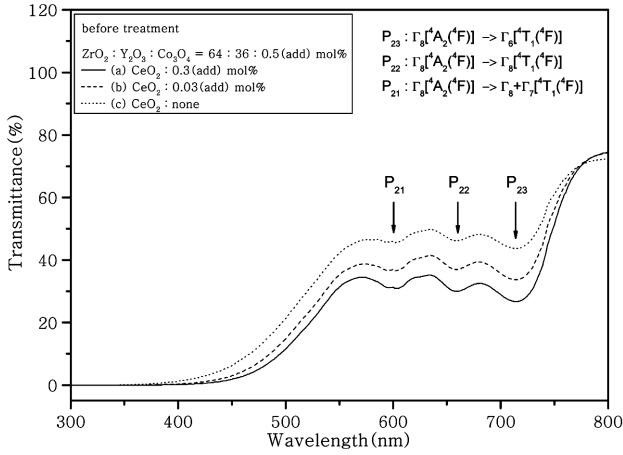


Fig. 4. Optical transmittance spectra of Co- and Co/Ce-doped YSZ single crystals before heat treatment.

→ $\Gamma_8 + \Gamma_7[{}^4T_1({}^4P)]$ 에 해당되는 흡수패턴이 측정되지 않았으며, 약 602~606 nm 영역의 $P_{21}(\Gamma_8[{}^4A_2({}^4F)] \rightarrow \Gamma_8 + \Gamma_7[{}^4T_1({}^4F)])$, 약 659~661 nm 영역의 $P_{22}(\Gamma_8[{}^4A_2({}^4F)] \rightarrow \Gamma_8[{}^4T_1({}^4F)])$, 약 714~716 nm 영역의 $P_{23}(\Gamma_8[{}^4A_2({}^4F)] \rightarrow \Gamma_6[{}^4T_1({}^4F)])$ 에 해당되는 흡수패턴들만 측정되었다. CeO_2 를 첨가시켜 성장시킨 후 측정된 샘플들(Fig. 4(a), (b))에서는 CeO_2 첨가량이 많아질수록 Fig. 4(c)에 비해 흡수율이 점점 더 낮아짐을 볼 수 있으며, 전체적인 데이터 양상들이 Ce 보다는 Co에 의한 흡수패턴들이 우선했음을 볼 수 있다. 이는 550~800 nm 영역에서 전체적으로 높은 투과율을 보이는 Ce^{3+} 및 Ce^{4+} 에 의한 흡수패턴 [11]들에 Co^{2+} 및 Co^{3+} 에 의한 흡수패턴들이 상쇄되어, 결과적으로 Co에 의한 패턴들만 측정된 것으로 판단된

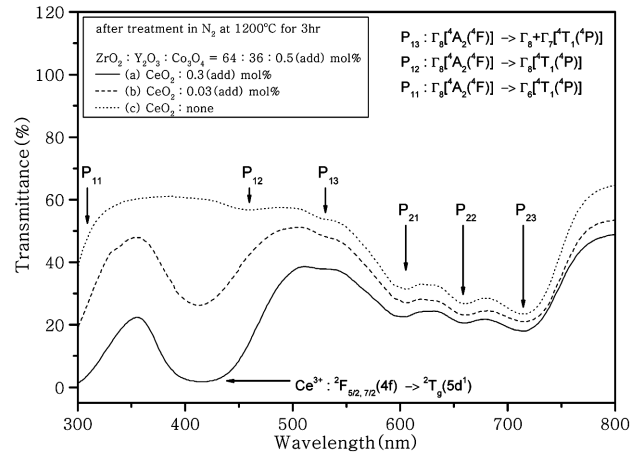


Fig. 5. Optical transmittance spectra of Co- and Co/Ce-doped YSZ single crystals heat treated in nitrogen at 1200°C for 3 hrs.

다. Fig. 4(c)의 흡수 패턴 중 자외선 부터 약 550 nm 영역까지는 대기(air) 중에서 단결정이 성장되는 스킵용 용법의 특성과 환원분위기에서 열처리된 후 데이터(Fig. 5(c))에 550 nm 이하 영역의 투과율이 큰 폭으로 증가한 패턴을 고려해 볼 때 Co^{2+} 보다 에너지 준위가 높은 Co^{3+} 에 의한 패턴이라 사료된다.

CeO_2 를 첨가하고 성장시킨 후 환원처리 된 샘플들의 데이터 Fig. 5(a)(b)에서는 350~500 nm 영역에 Ce^{3+} 의 ${}^2F_{5/2, 7/2}(4f) \rightarrow {}^2T_g(5d^1)$ 에 의한 전형적인 흡수 [12] 특성을 보였다. 이는 (c)에서 보여지듯이 $Co^{3+} \rightarrow Co^{2+}$ 로 환원됨에 따라 Co^{3+} 에 의한 흡수가 사라지므로 투과율이 증가된 300~550 nm 영역에서는 Ce^{3+} 에 의한 흡수 영향을 받은 것으로 고찰할 수 있다.

Table 2

Peak positions and spin-orbit coupling parameters of the absorption bands of Co- and Co/Ce-doped YSZ single crystal before and after the heat treatment

Band	CeO ₂ (mol%)	Peak positions (nm)		Electronic transition energy (eV)		Assignment
		before	after	before	after	
P ₁₁	all sample	UV area	UV area	-	-	$\Gamma_8[{}^4A_2({}^4F)] \rightarrow \Gamma_6[{}^4T_1({}^4P)]$
P ₁₂	0.3	-	460.5	-	2.6927	$\Gamma_8[{}^4A_2({}^4F)] \rightarrow \Gamma_8[{}^4T_1({}^4P)]$
	0.03	-	412.5	-	3.0061	
	none	-	411.0	-	3.0170	
P ₁₃	0.3	-	≅ 520.0	-	≅ 2.3846	$\Gamma_8[{}^4A_2({}^4F)] \rightarrow \Gamma_8+\Gamma_7[{}^4T_1({}^4P)]$
	0.03	-	≅ 520.0	-	≅ 2.3846	
	none	-	≅ 520.0	-	≅ 2.3846	
P ₂₁	0.3	604.2	606.0	2.0523	2.0462	$\Gamma_8[{}^4A_2({}^4F)] \rightarrow \Gamma_8+\Gamma_7[{}^4T_1({}^4F)]$
	0.03	601.8	606.3	2.0605	2.0452	
	none	601.8	606.0	2.0605	2.0462	
P ₂₂	0.3	659.1	660.0	1.8814	1.8788	$\Gamma_8[{}^4A_2({}^4F)] \rightarrow \Gamma_8[{}^4T_1({}^4F)]$
	0.03	658.8	660.9	1.8822	1.8762	
	none	658.8	660.5	1.8822	1.8774	
P ₂₃	0.3	714.3	715.0	1.7360	1.7343	$\Gamma_8[{}^4A_2({}^4F)] \rightarrow \Gamma_6[{}^4T_1({}^4F)]$
	0.03	714.3	715.5	1.7360	1.7331	
	none	714.3	714.5	1.7360	1.7355	

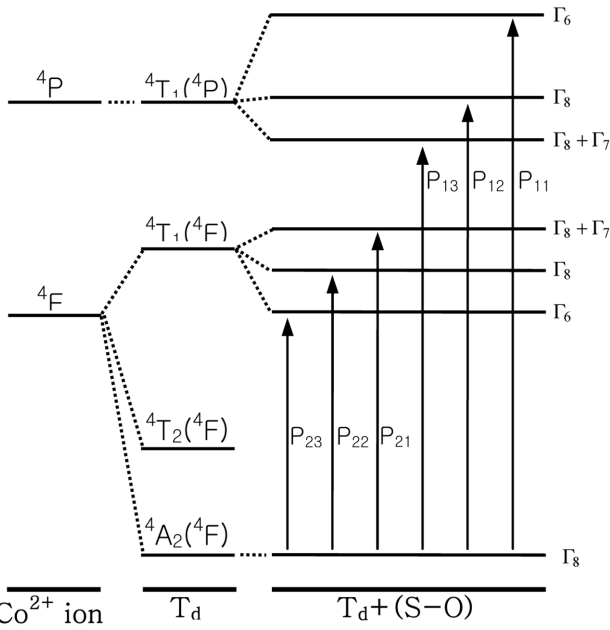


Fig. 6. Energy level splits and electron transitions of the Co^{2+} ion in the YSZ : Co^{2+} single crystal.

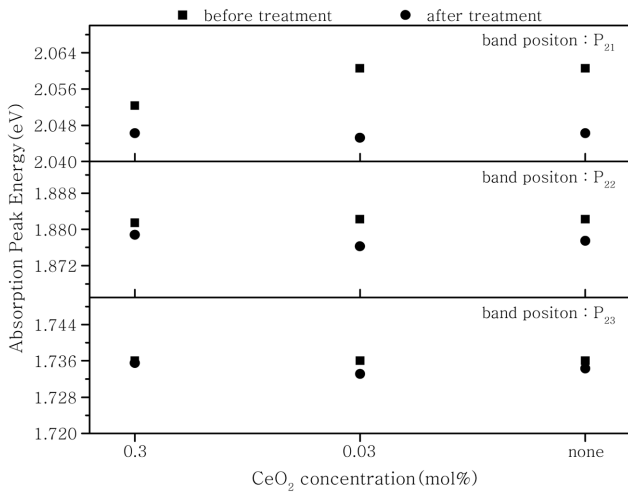


Fig. 7. Variation of electronic transition energy in the P_{21} , P_{22} and P_{23} band positions of YSZ single crystals before and after the heat treatment.

Fig. 7은 Fig. 4 및 5에서 측정된 UV-VIS 데이터에서 P_{21} , P_{22} 및 P_{23} 각각의 피크에 해당하는 전자전이에너지를 열처리 전·후 및 CeO_2 첨가량에 따라 비교한 것으로서 환원분위기에서 처리 시 모든 샘플에서 전이에너지가 감소됨을 보였다. 즉, 환원처리 후 전체적인 흡수패턴이 우측으로 이동된 것을 말한다. 이 현상은 $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ 및 $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ 로 환원되면서 이온 반경이 각각 $0.63 \rightarrow 0.72 \text{ \AA}$ 과 $0.94 \rightarrow 1.07 \text{ \AA}$ 으로 변화됨에 따른 이온화에너지 감소에 의한 것이라 판단된다. 이는 YSZ 단결정의 결정구조 특성에 기인된 것으로서, FCC 구조인 YSZ[13]는 단위포(unit cell)에 14군데의 Zr^{4+} ($R = 0.84 \text{ \AA}$)

자리 중 서로 대칭되는 두 꼭지점 부분에 Y^{3+} ($R = 1.02 \text{ \AA}$)가 위치하게 되므로[14] 전기적으로 안정한 상태를 유지하기 위해서는 O_v (oxygen vacancy)를 유발하게 된다. Co 및 Ce 또한 환원처리 시 Zr^{4+} 자리에 이온반경이 큰 Co^{2+} 및 Ce^{3+} 상태로 존재하게 된다. 따라서 격자상수 값은 $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ 및 $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ 로 변화될 수록 커지게 되며 이온화에너지는 감소하게 된다. 즉, YSZ 내에서 리간드장의 에너지 간격 감소 변화를 가져와 흡수패턴들이 우측으로 이동되는 결과를 야기시킨 것이라 판단된다.

3.3. XRD 분석

Fig. 8과 9는 Fig. 1과 2의 샘플들과 동일부분의 단결

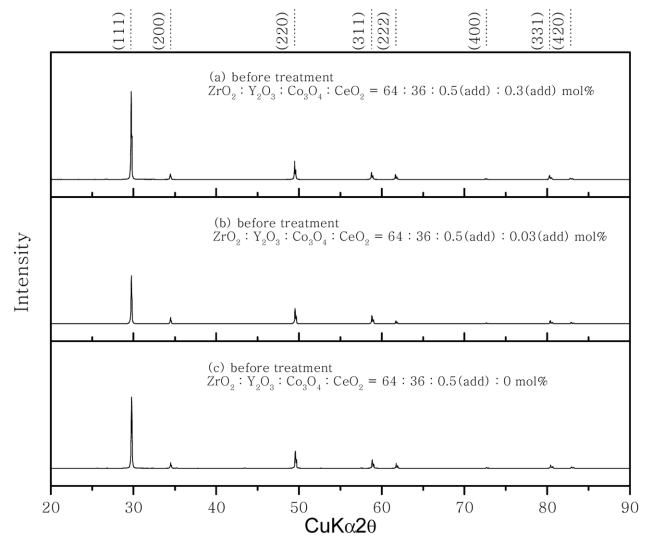


Fig. 8. XRD patterns of Co- and Co/Ce-doped YSZ single crystals before treatment.

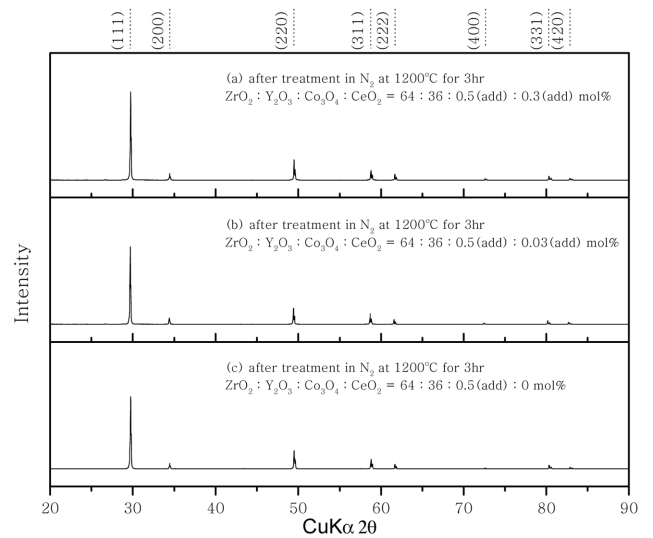


Fig. 9. XRD patterns of Co- and Co/Ce-doped YSZ single crystals heat treated in N_2 at 1200°C for 3 hrs.

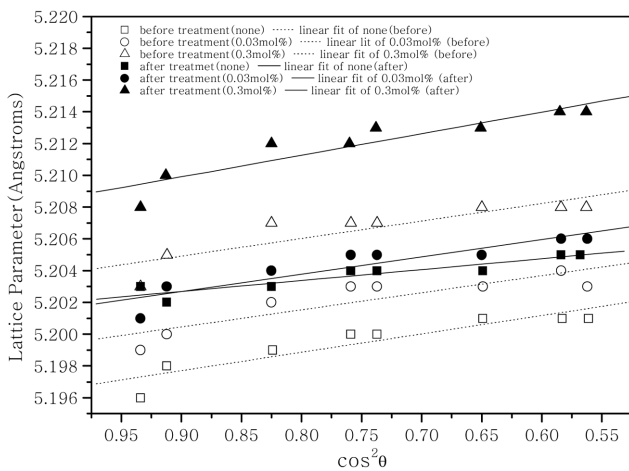


Fig. 10. Extrapolation of measured lattice parameters against $\cos^2\theta$ of Co- and Co/Ce-doped YSZ single crystals before and after treatment.

정들을 알루미늄아 유발에서 미분쇄하여 XRD를 측정함으로써 전형적인 YSZ 단결정의 회절패턴들을 보이고 있다. 하지만 CeO_2 함량이 증가할수록 환원처리 전·후 모든 샘플들에서 동일한 결정면에 대한 회절각 θ 값이 감소함을 알 수 있다. 이는 격자상수 값의 변화를 의미하며, 격자상수 값은 Fig. 10에서와 같이 각각의 회절 피크에 대한 계산치 a_0 값을 $\cos^2\theta$ 에 대하여 도시한 후 외삽함으로써 얻을 수 있다. Fig. 10은 각각의 샘플들의 회절피크에 대한 격자상수 값을 나타낸 것으로서 환원열처리 전·후 각각에서 CeO_2 함량이 많을수록, 또는 동일 조성에서 환원열처리 후 격자상수 값이 증가함을 알 수 있다. 이는 Fig. 4~7을 통해 고찰한 것과 같이 Co 및 Ce가 각각 $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ 및 $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ 로 환원됨에 따른 이온반경의 증가에 기인된 것이라 사료된다.

4. 결 론

$\text{ZrO}_2 : \text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Co}_3\text{O}_4 = 64 : 36 : 0.5(\text{add})$ mol%의 조성 및 추가 발색원소로 CeO_2 를 0.03 및 0.3 mol% 첨가하여 스퀴벌용융법으로 YSZ 단결정을 성장시켰다. 성장시킨 단결정은 적갈색을 나타내었으나 N_2 분위기 1200°C 에서 3시간 동안 열처리 후에는 녹색($\text{CeO}_2 : 0.3$ mol%), 청녹색($\text{CeO}_2 : 0.03$ mol%) 및 청색($\text{CeO}_2 : 0$ mol%)을 나타내었다. 이들 색상 변화의 원인을 UV-VIS 분광광도계 및 XRD 측정을 통해 규명할 수 있었다. CeO_2 를 추가로 첨가하여 환원처리 한 샘플들은 Ce^{3+} 의 전자가 ${}^2F_{5/2, 7/2}(4f) \rightarrow {}^2T_g(5d^1)$ 로 되면서 청색(350~500 nm) 영역의 흡수를 야기시켜 녹색으로 발색되는 결과를 가져왔다. 또한 CeO_2 의 함량 증가와 환원처리는 격자매개변수 값 증가를 야기시켜 이온화에너지 감소 결과를 보였다. 환원처리 시

격자상수 값의 변화 이유는 $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ 및 $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ 로 환원되면서 이온반경이 커지기 때문이며, 이는 결과적으로 이온화에너지 감소의 원인이 된다. 즉, YSZ 내에서 리간드장의 에너지 간격 감소 변화를 가져와 흡수패턴들이 우측으로 이동되는 결과를 야기시킨 것이라 판단된다.

참 고 문 헌

- [1] M.A. Borik, E.E. Lomonova, V.V. Osiko, A.V. Panov, O.E. Porodinkov, M.A. Vishnyakova, Yu.K. Voron'ko and V.V. Voronov, "Partially stabilized zirconia single crystals: growth from the melt and investigation of the properties", *J. Crystal Growth* 275(1-2) (2005) 2173.
- [2] T.H. Yeh, C.C. Chou and H.Y. Lee, "Compression-induced reversible phase transformation with a cubic-like structure in 3 mol.% yttria-stabilized zirconia", *Scripta Materialia* 61 (2009) 927.
- [3] G.-L. Angela, G.-G. Diego, M.-F. Julin and D.-R. Arturo, "High temperature plastic deformation of 24~32 mol% yttria cubic stabilized zirconia (YCSZ) single crystals", *J. European Ceramic Society* 23 (2003) 2183.
- [4] A.B. Anderson and E. Vayner, "Hydrogen oxidation and proton transport at the Ni-zirconia interface in solid oxide fuel cell anodes: Quantum chemical predictions", *Solid State Ionics* 177 (2006) 1357.
- [5] J.F. Wenckus, "Mass production of refractory oxide crystals: cubic zirconia", *J. Crystal Growth* 128(1-4) (1993) 13.
- [6] Xu Jiayue, Lei Xiuyun, Jiang Xin, He Qingbo, Fang Yongzheng, Zhang Daobiao and He Xuemei, "Industrial growth of yttria-stabilized cubic zirconia crystals by skull melting process", *J. Rare Earths* 27(6) (2009) 971.
- [7] Y.S. Kim and C.D. Kim, "Optical absorption of Co^{2+} ions with S_4 symmetry in $\text{CdGa}_2\text{S}_4 : \text{Co}^{2+}$ ", *J. Korean Physical Society* 40(5) (2002) 953.
- [8] S. Neichevaa, A. Gektina, N. Shirana, K. Shimamura and E. Villorab, "Energy transfer features in Eu^{2+} and Ce^{3+} doped LiCaAlF_6 crystals", *Radiation Measurements* 42 (2007) 812.
- [9] J.W. Seok and J.K. Choi, "Color-change for ligand field of cobalt doped yttria stabilized cubic zirconia (YSZ) single crystal", *J. Korean crystal Growth and Crystal Technology* 17(1) (2007) 37.
- [10] W.T. Kim, S.K. Oh, H.J. Song, K.D. Park, T.Y. Park and H.L. Park, "Optical properties of $\alpha\text{-ZnGa}_2\text{Se}_4 : \text{Co}^{2+}$ single crystals", *J. Korea Physical Society* 37(1) (2000) 81.
- [11] J.A. Mares, A. Veitlerova, M. Kikl, N. Solovieva, K. Nitsch, M. Kucera, M. Kubova, V. Gorbenki and Y. Zorenko, "Scintillation and optical properties of YAG : Ce films grown by liquid phase epitaxy", *Radiation Measurements* 42 (2007) 534.
- [12] Y. Zorenko, T. Voznyak, V. Vistovsky, T. Zorenko, S. Nediko and M. Batentsjuk, "Energy transfer for Ce^{3+} ions in $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}$ single crystalline films", *Radiation Measurements* 42 (2007) 649.
- [13] T. Ishii and T. Ishikawa, "Mechanisms of conductivity ceiling in YSZ", *Solid State Ionics* 177 (2006) 1573.
- [14] M. Weller, B. Damson and A. Lakki, "Mechanical loss of cubic zirconia", *J. Alloys and Compounds* 310 (2000) 51.