Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology
Vol. 22, No. 2 (2012) 73-77
http://dx.doi.org/10.6111/JKCGCT.2012.22.2.073

The optical and structural properties by ZrO_2 and Y_2O_3 compositional ratio of Co- and Ce-doped cubic zirconia (YSZ) single crystals

So-I Moon, Hee-Yul Park* and Jeong-Won Seok†

Department of Gem and Precious Metals, Dongshin University, Naju 520-714, Korea
**Department of Gemology & Dealer, Open Cyber University, Seoul 110-776, Korea*

(Received March 8, 2012)
(Revised April 4, 2012)
(Accepted April 13, 2012)

Abstract Co-(0.8 wt%) and Ce-(0.4 wt%) doped cubic zirconia (ZrO_2 : Y_2O_3 = 80 : 20, 70 : 30, 60 : 40, 50 : 50 wt%) single crystals grown by a skull melting method were heat-treated in N_2 at 1000°C for 5 hrs. The orange, yellowish brown and brown colored as-grown single crystals were changed into either brownish red, yellow and green color after the heat treatment. Before and after the heat treatment, the YSZ (yttria-stabilized zirconia) single crystals were cut for wafer form (ϕ6.5 mm × t2 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

ZrO_2와 Y_2O_3 조성비에 따른 Co와 Ce 첨가 큐빅지르코니아(YSZ) 단결정의 광학적 및 구조적 특성

문소이, 박희율*, 석정원†

동신대학교 보석귀금속학과, 나주, 520-714
*열린사이버대학교 보석딜러학과, 서울, 110-776

(2012년 3월 8일 접수)
(2012년 4월 4일 심사완료)
(2012년 4월 13일 게재확정)

요 약 스컬용융법으로 큐빅지르코니아(YSZ) 단결정들(ZrO_2 : Y_2O_3 = 80 : 20, 70 : 30, 60 : 40, 50 : 50 wt%, Co_3O_4 : 0.8 wt%, CeO_2 : 0.4 wt%)을 성장시켜 N_2 분위기 1000°C에서 5시간 동안 열처리 하였다. 오랜지색, 황갈색 또는 갈색의 단결정들은 각각 갈적색, 황색 또는 녹색으로 변화되었다. 열처리 전・후의 YSZ 단결정들은 직경 6.5, 두께 2 mm의 웨이퍼로 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

이트리아 안정화 큐빅지르코니아(Yttria-Stabilized Zirconia; YSZ)[1] 단결정의 색상은 발색원소의 종류 및 첨가량에 따라 다양하게 나타나기도 하지만, 동일 량의 발색원소를 첨가하더라도 안정화제로 첨가되는 Y_2O_3 함량 변화에 따라서 매우 다양한 색상 및 투명도를 나타내기도 한다. Y_2O_3 함량이 8 mol%(13.75 wt%) 기준으로 이하일 때는 반투명하며 이상일 때는 투명한 YSZ 단결정이 성장된다[2]. 일반적으로 주얼리산업분야에서 다이아몬드 및 유색보석[3] 대용품으로 사용되는 YSZ 단결정들은 Y_2O_3를 20~50 wt% 함량 비로 하여[4] 생산되고 있다. Y_2O_3 함량 변화는 YSZ 단결정에서 리간드(ligand) 장[5]을 변화시켜 색상 변화를 야기시킨다. 색상이 있는 YSZ 단결정들은 특히 유색보석의 대용품으로 많이 사용되므로 Y_2O_3 함량 및 dopant 첨가에 따른 YSZ 단결정

†Corresponding author
Tel: +82-61-330-3242
Fax: +82-61-330-3253
E-mail: jwseok@dsu.ac.kr

Table 1
Composition of the starting materials

Compound	Ratio (wt%)			
	(a)	(b)	(c)	(d)
ZrO_2	80	70	60	50
Y_2O_3	20	30	40	50
Co_3O_4	0.8			
CeO_2	0.4			

의 색상연구는 주얼리산업분야에서 매우 의미 있는 연구라 할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 동일한 dopant를 첨가하고 ZrO_2와 Y_2O_3의 함량 비를 변화시켜 단결정을 성장시킨 후 N_2분위기에서 열처리 하여 그 구조와 리간장에 따른 색상 변화를 고찰하고자 하였다.

2. 실험방법

Table 1에서와 같이 dopant로 Co_3O_4를 0.8 wt%, CeO_2를 0.4 wt%로 동일하게 하고 ZrO_2와 Y_2O_3 비를 각각 80~50과 20~50wt%로 각각 변화시켜 스컬용융법(skull melting method)로 YSZ단결정을 성장시켰다. 단결정 성장 시 스컬용융시스템(skull melting system)의 조건은 직경 12, 높이 14 cm의 냉각도가니(cold crucible)를 사용하였으며, 출력주파수는 2.84 MHz였다. 단결정 성장 후 냉각도가니에서 자연냉각 시켰으며, 냉각이 완료된 후 도가니에서 단결정들을 분리시켜 N_2 분위기 1000°C에서 5시간 동안 열처리하였다. 열처리 전・후 단결정들을 각각 직경 6.5 mm, 두께 2 mm의 웨이퍼로 양면 가공하여 UV-VIS 분광광도계로 광학적 특성을 분석하였으며, 결정구조 분석을 위해서 웨이퍼로 가공된 동일 단결정들을 미분쇄하여 XRD를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. ZrO_2 : Y_2O_3의 비 및 N_2 분위기 열처리 전・후 색상 및 투명도 특성

Fig. 1은 dopant로 Co_3O_4와 CeO_2를 각각 0.8과 0.4 wt%로 동일하게 하고 ZrO_2 : Y_2O_3를 각각 (a) 80 : 20, (b) 70 : 30, (c) 60 : 40 및 (d) 50 : 50 wt% 조성으로 하여 성장시킨 후 직경 6.5 mm, 두께 2 mm로 가공한 웨이퍼들이며, Fig. 2는 Fig. 1의 웨이퍼들과 동일부위 단결정들을 N_2 분위기에서 1000°C로 5시간 동안 환원 열처리하여 가공된 웨이퍼들이다. 열처리 전 웨이퍼들은 Y_2O_3 함량이 많아질수록 오렌지색상에서 암갈색으로의

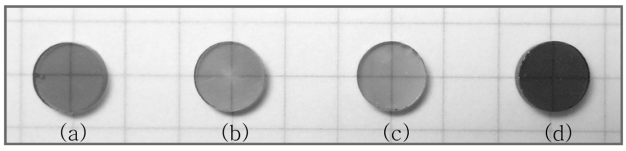

Fig. 1. Photographs of Co_3O_4 (0.8 wt%, identical) and CeO_3 (0.4 wt%, identical) doped YSZ single crystal wafers (ZrO_2 : Y_2O_3 = (a) 80 : 20, (b) 70 : 30, (c) 60 : 40, (d) 50 : 50) before treatment.

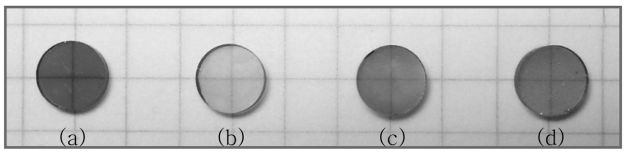

Fig. 2. Photographs of Co_3O_4 (0.8 wt%, identical) and CeO_3 (0.4 wt%, identical) doped YSZ single crystal wafers (ZrO_2 : Y_2O_3 = (a) 80 : 20, (b) 70 : 30, (c) 60 : 40, (d) 50 : 50) heat treated in N_2 at 1000°C for 5 hrs.

색상 변화와 투명(transparence)에서 반투명(translucent)으로의 투명도 변화를 보였다. 처리 후 웨이퍼들에서는 적색에서 녹색으로 확연한 색상변화가 있었으며, 투명도의 변화는 미비함을 보였다. 열처리 전 후 샘플들을 비교해 보면 ZrO_2 : Y_2O_3 = 80 : 20일 경우 오렌지색에서 적색으로, 70 : 30일 경우 옅은 오렌지색에서 옅은 녹황색으로, 60 : 40일 경우 옅은 갈색에서 황녹색으로, 50 : 50일 경우 암갈색에서 녹색으로 변화되었다. 이는 Y_2O_3 첨가량에 따른 격자상수(lattice parameter)[6] 변화에 의한 이온화에너지(ionization energy) 변화 및 Co와 Ce의 원자가 변화에 기인된 결과라 판단되어 UV-VIS 분광광도계와 XRD를 측정하여 구조적 해석을 하였다.

3.2. UV-VIS 분석

Fig. 1과 2의 샘플들을 UV-VIS 분광광도계로 투과율을 측정하였으며, 그 결과는 Fig. 3 및 4와 같다. 여기서 P_{11}, P_{12} 및 P_{13}은 $Co^{2+}(3d^7)$가[7, 8] 각각 $\Gamma_8[^4A_2(^4F)] \rightarrow \Gamma_6[^4T_1(^4P)]$), $\Gamma_8[^4A_2(^4F)] \rightarrow \Gamma_8[^4T_1(^4P)$ 및 $\Gamma_8[^4A_2(^4F)] \rightarrow \Gamma_8+\Gamma_7[^4T_1(^4P)]$로 여기(excited) 된 부분에 해당되며, P_{21}, P_{22} 및 P_{23}은 각각 $\Gamma_8[^4A_2(^4F)] \rightarrow \Gamma_8+\Gamma_7[^4T_1(^4F)]$, $\Gamma_8[^4A_2(^4F)] \rightarrow \Gamma_8[^4T_1(^4F)]$ 및 $(\Gamma_8[^4A_2(^4F)] \rightarrow \Gamma_6[^4T_1(^4F)]$로[9] 여기된 부분에 해당된다. Ce^{4+}에 의한 흡수패턴[10, 11]은 Fig. 3에서와 같이 처리 전 샘플들 모두에서 약 400~550 nm에 나타났으며, 환원처리 후에는 Fig. 4에서와 같이 ZrO_2 : Y_2O_3 = 80 : 20 wt%인 샘플을 제외하고 Ce^{3+}에 의한 전형적인 흡수패턴[12]을 보였다. 특히 $^2F_{5/2,\ 7/2}(4f) \rightarrow {}^2T_g(5d^1)$로의[13, 14] 여기에 의한 전형적인 흡수 패턴을 볼 수 있었으며, 550 nm이하 영역에서 Ce^{4+}에 의한 흡수패턴이 사라지고 투과도가 향상됨에 따라 Co^{2+}에 의한

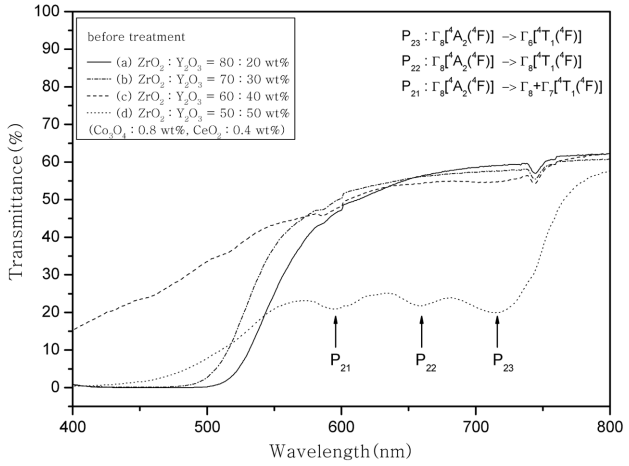

Fig. 3. Optical transmittance spectra of Co(0.8 wt%)/Ce(0.4 wt%)-doped YSZ single crystals before heat treatment.

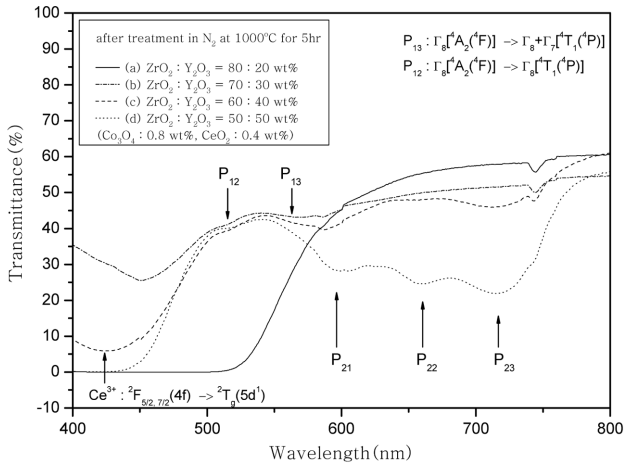

Fig. 4. Optical transmittance spectra of Co(0.8 wt%)/Ce(0.4 wt%)-doped YSZ single crystals heat treated in N_2 at 1000°C for 5 hrs.

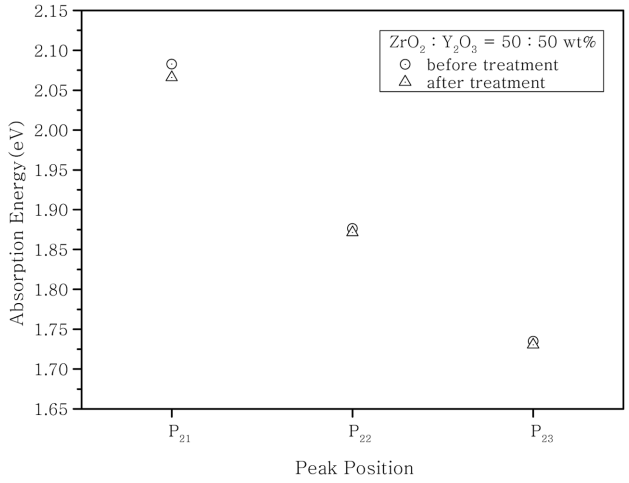

Fig. 5. Variation of electronic transition energy in the P_{21}, P_{22} and P_{23} band positions of YSZ single crystals before and after the heat treatment.

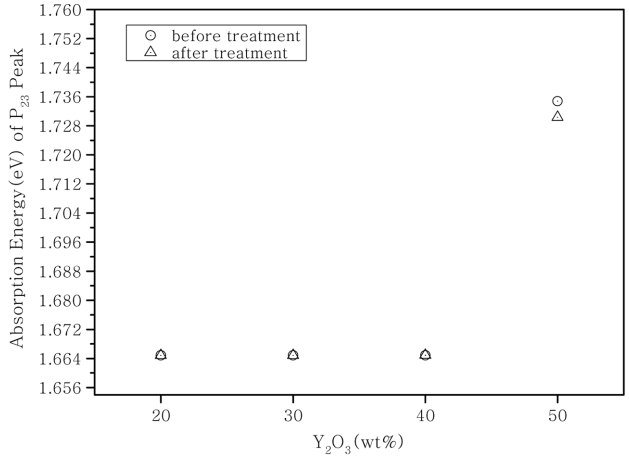

Fig. 6. Variation of electronic transition energy in the P_{23} band positions of YSZ single crystals before and after the heat treatment.

P_{12} 및 P_{13}에 해당되는 흡수패턴이 미약하나마 측정되었다.

본 실험에서 성장시킨 Co와 Ce를 첨가한 YSZ 단결정에서는 P_{11}이 자외선영역에 해당되어 Fig. 3과 4의 영역에서 벗어나며, P_{12}와 P_{13}은 가시광선 영역에 해당되나 처리 전·후 모든 샘플들에서 흡수패턴이 미약하거나 측정되지 않아 정확한 흡수대 위치를 판단하기가 어려웠다. 하지만 P_{21}, P_{22} 및 P_{23}은 $ZrO_2 : Y_2O_3 = 50 : 50$인 샘플에서 비교적 정확한 흡수대 위치를 판단할 수 있었으며, 이에 따른 전자전이에너지 값(eV)을 계산하여 Fig. 5에 나타내었다. 데이터에서 보여지는 것과 같이 ZrO_2와 Y_2O_3의 비가 50 : 50인 처리 전·후 샘플에서 전자전이에너지(electronic transition energy, eV)는 P_{21}이 각각 2.0826과 2.0698 eV, P_{22}는 각각 1.8765과 1.8714 eV, P_{23}은 각각 1.7348과 1.7304 eV였다. 즉, 처리 후 샘플들의 전자전이에너지 값은 처리 전에 비해 감소 됨을 보였으며, 이에 따른 흡수 패턴들은 전체적으로 우측으로 이동된 결과를 보였다.

모든 샘플에서 분석이 가능한 P_{23}에 대한 전자전이에너지 값은 Fig. 6에 나타내었다. 데이터에서 보여지는 것과 같이 전자전이에너지 값은 Y_2O_3 함량 20~40 wt%까지 모든 샘플에서 변화를 보이지 않았으며, 또한 처리 전·후도 변화를 보이지 않았다. 하지만 Y_2O_3 함량 50 wt%인 처리 전·후 샘플들에서는 다른 샘플에 비해 전자전이에너지 값이 급속히 증가함을 보였으며, 처리 전·후를 비교할 때 처리 전에는 1.7348 eV에서 1.7304 eV로 감소함을 보였다.

Fig. 5와 6을 통해 본 연구에서 성장시킨 YSZ 단결정의 흡수패턴을 고찰해 볼 때 Y_2O_3 함량이 많아질수록 전자전이에너지가 증가하여 전체적인 흡수패턴은 좌측으로 이동하며, 각각의 샘플들을 환원 열처리 후에는 전자전이에너지가 감소하여 전체적인 흡수패턴은 우측으로 이동

함을 알 수 있었다. 이는 Co^{3+}(0.63 Å) → Co^{2+}(0.72 Å) 및 Ce^{4+}(0.94 Å) → Ce^{3+}(1.07 Å)로 환원되면서 이온 반경이 증가하므로 이온화에너지(ionization energy)가 감소되었기 때문이라 판단된다.

3.3. XRD 분석

Fig. 1과 2의 샘플들과 동일부분의 단결정들을 미분쇄하여 측정한 XRD 데이터를 Fig. 7과 8에 각각 나타내었으며, 이는 전형적 YSZ 단결정의 회절패턴임을 알 수 있다. 측정된 면간거리(interplanar spacing) d_{hkl}를 바탕으로 격자상수(lattice parameter) a_o값을 계산하였으며, 계산 된 a_o 값을 $\cos^2\theta$에 대하여 도시한 후 외삽함으로써 Fig. 9와 같은 데이터를 얻을 수 있었다. Fig. 9에서

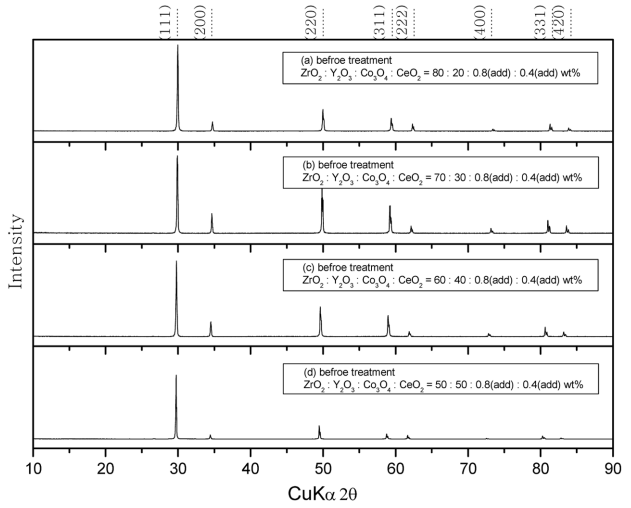

Fig. 7. XRD patterns of Co(0.8 wt%)/Ce(0.4 wt%)-doped YSZ single crystals before treatment.

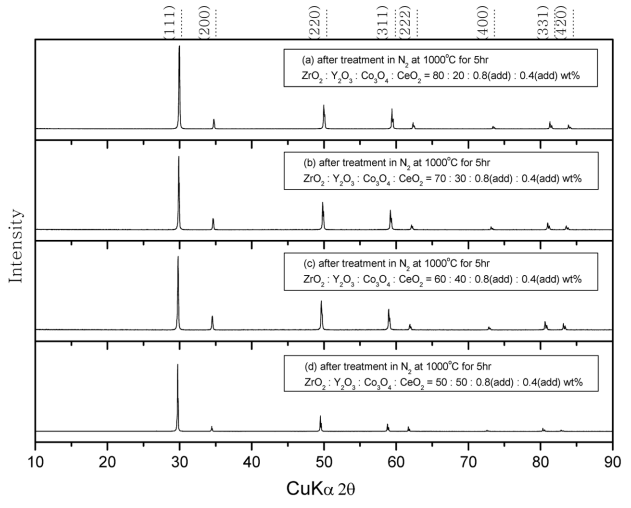

Fig. 8. XRD patterns of Co(0.8 wt%)/Ce(0.4 wt%)-doped YSZ single crystals heat treated in N_2 at 1000°C for 5 hrs.

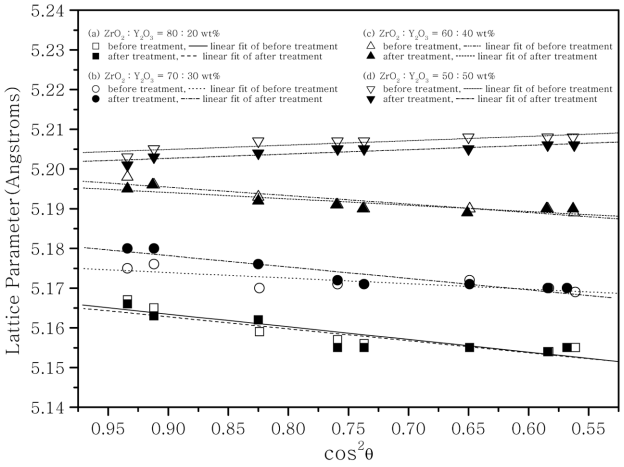

Fig. 9. Extrapolation of measured lattice parameters against $\cos^2\theta$ of Co(0.8 wt%)/Ce(0.4 wt%)-doped YSZ single crystals before and after treatment. $ZrO_2 : Y_2O_3$ = (a) 80 : 20, (b) 70 : 30, (c) 60 : 40, (d) 50 : 50.

보여지는 것과 같이 Y_2O_3 함량에 따라 격자상수가 확연한 증가하였으나 환원열처리에 따른 격자상수의 변화는 거의 미미하였다. 즉 격자상수는 환원열처리에 의한 Co 및 Ce의 원자가 변화 보다는 Y_2O_3의 첨가량에 의존함을 보였다. 이는 Zr^{4+}(R = 0.84 Å)에 비해 이온반경이 큰 Y^{3+}(R = 1.02 Å)의 증가 때문에 기인된 결과라 판단된다.

4. 결 론

스컬용융법으로 YSZ를 성장시켰다. Dopant는 Co_3O_4와 CeO_2를 각각 0.8 및 0.4 wt% 첨가시켰으며, ZrO_2 : Y_2O_3의 비는 (a) 80 : 20, (b) 70 : 30, (c) 60 : 40 및 (d) 50 : 50 wt%로 변화시켰다. 성장시킨 단결정들은 N_2 분위기 1000°C에서 5시간 동안 열처리하여 처리 전・후의 색상을 비교하였으며, 각각 (a) 오렌지색 → 적색 (b) 옅은 오렌지색 → 옅은 녹황색 (c) 옅은 갈색 → 황녹색 (d) 암갈색 → 녹색으로 변화되었다. 이들 색상 변화의 원인을 UV-VIS 분광광도계 측정으로 규명하였다. ZrO_2와 Y_2O_3 함량변화 및 처리 전후의 색상 변화는 Y_2O_3 함량이 많아질수록 전자전이에너지가 증가하여 전체적인 흡수패턴은 좌측으로 이동하며, 각각의 샘플들을 환원 열처리 후에는 전자전이에너지가 감소하여 전체적인 흡수패턴은 우측으로 이동함을 알 수 있었다. 이는 Co^{3+}(0.63 Å) → Co^{2+}(0.72 Å) 및 Ce^{4+}(0.94 Å) → Ce^{3+}(1.07 Å)로 환원되면서 이온 반경이 증가하므로 이온화에너지(ionization energy)가 감소되었기 때문이라 판단된다. 또한 Y_2O_3 함량이 많아질수록 격자상수 a_o 값은 증가함을 확인하였다.

참 고 문 헌

[1] T. Ishiia and T. Ishikawa, “Mechanisms of conductivity ceiling in YSZ”, Solid State Ionics 177 (2006) 1573.

[2] 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 (2005) 2175.

[3] J.F. Wenckus, “Mass production of refractory oxide crystals: cubic zirconia”, J. Crystal Growth 128 (1993) 13.

[4] 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 (2009) 971.

[5] 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.

[6] D.H. Kim, C.W. Song, T.W. Kim, H.H. Jin, H.C. Park and S.Y. Yoon, “Characterization of the biodegradable behavior for biphasic calcium phosphates using X-ray diffraction and lattice parameter”, J. Korean Crystal Growth and Crystal Technology 21 (2011) 172.

[7] W.T. Kim, S.K. Oh, H.J. Song, K.D. Park, T.Y. Park and H.L. Park, “Optical properties of α-$ZnGa_2Se_4 : Co^{2+}$ single crystals”, J. Korean Physical Society 37 (2000) 81.

[8] J.W. Seok, “The ionization energy and lattice parameters of Co- and Ce-doped cubic zirconia (YSZ) single crystal”, J. Korean Crystal Growth and Crystal Technology 20 (2010) 159.

[9] Y.S. Kim and C.D. Kim, “Optical absorption of Co^{2+} ions with S_4 symmetry in $CdGa_2S_4 : Co^{2+}$”, J. Korean Physical Society 40 (2002) 953.

[10] S. Nedjai, A. Barguigua, N. Djahmi, L. Jamali, K. Zerouali, M. Dekhil and M. Timinouni, “Synthesis and photocatalytic activity of TiO_2/V_2O_5 composite catalyst doped with rare earth ions”, J. Rare Earths 25 (2007) 176.

[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] W. Chen, P. Mingying, Y. Luyun, H. Xiao, D. Ning, C. Danping, Z. Congshan and Q. Jianrong, “Upconversion luminescence of Ce^{3+} doped BK7 glass by femtosecond laser irradiation”, J. Rare Earths 24 (2006) 756.

[13] Y. Zorenko, V. Gorbenko, V. Savchyn, T. Voznyak, V.V. Gorbenko, M. Nikl, J.A. Mares, O. Sidletskiy, B. Grynyov, A. Fedorov, K. Fabisiak and K. Paprocki, “Scintillation and luminescent properties of undoped and Ce^{3+} doped Y_2SiO_5 and Lu_2SiO_5 single crystalline films grown by LPE method”, Optical Materials 42 (2007) 651.

[14] Y. Zorenko, T. Voznyak, V. Vistovsky, T. Zorenko, S. Nediko and M. Batentscjuk, “Energy transfer to Ce^{3+} ions in $Tb_3Al_5O_{12} : Ce$ single crystalline films”, Radiaton Measurements 42 (2007) 649.