

Investigation of Co- and Pr-doped yttria-stabilized cubic zirconia (YSZ) single crystal grown by skull melting method

So-I Moon and Jeong-Won Seok[†]

Department of Gem and Precious Metals, Dongshin University, Naju 520-714, Korea

(Received June 26, 2014)

(Revised July 15, 2014)

(Accepted July 21, 2014)

Abstract Co-(0.7 wt%) and Pr-(2.0, 3.5 or 5.0 wt%) doped cubic zirconia ($ZrO_2 : Y_2O_3 = 50 : 50$ wt%) single crystals grown by a skull melting method were heat-treated in N_2 at $1150^\circ C$ for 5 hrs. The brown colored as-grown single crystals were changed into either dark brownish green, greenish blue and light green color after the heat treatment. Before and after the heat treatment, the YSZ (yttria-stabilized zirconia) single crystals were cut for wafer form ($\phi 7.5$ mm \times t3 mm). The optical and structural properties were examined by UV-VIS spectrophotometer and X-ray diffraction. Absorption by Co^{2+} (≈ 589 nm: $\Gamma_8[{}^4A_2({}^4F)] \rightarrow \Gamma_8 + \Gamma_7[{}^4T_1({}^4F)]$, ≈ 610 nm: $\Gamma_8[{}^4A_2({}^4F)] \rightarrow \Gamma_8[{}^4T_1({}^4F)]$, ≈ 661 nm: $\Gamma_8[{}^4A_2({}^4F)] \rightarrow \Gamma_6[{}^4T_1({}^4F)]$) and Pr^{3+} (≈ 450 nm: ${}^3H_4 - {}^3P_2$, ≈ 473 nm: ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_1$, ≈ 484 nm: ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_0$), change of ionization energy and lattice parameter were confirmed.

Key words Skull melting method, YSZ, Co^{2+} , Pr^{3+} , Ionization energy, Lattice parameter

스컬용융법에 의해 성장시킨 Co와 Pr이 첨가된 이트리아안정화큐빅지르코니아 (YSZ) 단결정의 연구

문소이, 석정원[†]

동신대학교 보석귀금속학과, 나주, 520-714

(2014년 6월 26일 접수)

(2014년 7월 15일 심사완료)

(2014년 7월 21일 게재확정)

요약 Co(0.7 wt%)와 Pr(2.0, 3.5 및 5.0 wt%)이 첨가된 큐빅지르코니아($ZrO_2 : Y_2O_3 = 50 : 50$ wt%) 단결정을 스컬용융법으로 성장 후 N_2 분위기에서 $1150^\circ C$ 로 5시간 동안 열처리 하였다. 갈색의 단결정들은 각각 어두운 갈녹색, 녹청색 또는 밝은 녹색으로 변화되었다. 열처리 전·후의 YSZ 단결정들을 직경 7.5, 두께 3 mm의 웨이퍼로 연마 하여 UV-VIS 분광광도계 및 XRD(X-ray diffraction)로 광학적 또는 구조적 특성 분석을 행하였다. Co^{2+} (약 589 nm: $\Gamma_8[{}^4A_2({}^4F)] \rightarrow \Gamma_8 + \Gamma_7[{}^4T_1({}^4F)]$, 약 610 nm: $\Gamma_8[{}^4A_2({}^4F)] \rightarrow \Gamma_8[{}^4T_1({}^4F)]$, 약 661 nm: $\Gamma_8[{}^4A_2({}^4F)] \rightarrow \Gamma_6[{}^4T_1({}^4F)]$) 및 Pr^{3+} (약 450 nm: ${}^3H_4 - {}^3P_2$, 약 473 nm: ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_1$, 약 484 nm: ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_0$)에 의한 흡수, 이온화에너지 및 격자상수 변화를 확인하였다.

1. 서론

이트리아 안정화 큐빅지르코니아(Yttria-Stabilized Zirconia; YSZ)[1] 단결정은 안정화제(stabilizer)의 첨가량 또는 dopant의 종류 및 첨가량에 따라 나타나는 색상이 매우 다양하며 광학적 특성이 우수하여 주얼리산업 분야에서 다이아몬드 및 유색보석의 대용품으로[2, 3]

많이 사용되고 있다. 그 중에서 녹색은 에메랄드의 대용품으로 많이 선호되고 있으며, 녹색의 YSZ 단결정 성장을 위해서는 ZrO_2 와 Y_2O_3 의 비를 약 50 : 50 wt%로 하고 Co와 Ce를 추가적으로 첨가하게 되며[4] 청색에 가까운 녹색을 주로 나타내게 된다. 에메랄드는 Al^{3+} 자리에 Cr^{3+} 가 치환되어 녹색을 나타내며[5], 생산되는 지리적 조건에 따라 그 색상은 청녹색에서부터 황녹색까지 매우 다양한 녹색계열을 나타낸다. 그러므로 에메랄드 대용품으로 사용하기 위한 다양한 녹색 YSZ 단결정 개발에 대한 연구는 주얼리산업분야에는 필요하다 할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 기존 청녹색 계열의 YSZ

[†]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 (wt%)		
	(a)	(b)	(c)
ZrO ₂ : Y ₂ O ₃	50 : 50		
Co ₃ O ₄ (add)	0.7	0.7	0.7
Pr ₆ O ₁₁ (add)	2.0	3.5	5.0

단결정 성장시 dopant로 첨가하는 Co와 Ce 대신 Co와 Pr을 첨가하여 에메랄드 황녹색 계열을 나타내는 YSZ 단결정을 성장하고자 하였다.

2. 실험방법

출발원료는 Table 1에서와 같이 ZrO₂와 Y₂O₃ 비를 50 : 50 wt%로 하고, 추가로 Co₃O₄를 0.7 wt%로 모두 동일하게 첨가하였으며, Pr₆O₁₁는 각각 (a) 2.0, (b) 3.5, (c) 5.0 wt%로 서로 다르게 첨가하였다. 원료는 각각 3kg을 준비하여 스킴용융법으로 단결정을 성장시켰다. 성장시킨 단결정의 일부를 N₂ 분위기 1150°C에서 5시간 동안 열처리하였다. 열처리 전·후 단결정들을 직경 7.5 mm, 두께 3 mm의 웨이퍼로 양면 폴리싱하여 UV-VIS 측정을 통한 광학적 특성 분석을 행하였으며, 웨이퍼로 가공된 동일부분의 단결정들을 미분쇄한 후 XRD 측정을 통해 결정구조 분석을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Pr₆O₁₁ 첨가량에 따른 N₂ 분위기 열처리 전·후 색상 및 투명도 특성

Fig. 1은 ZrO₂(50 wt%), 안정화제(stabilizer)인 Y₂O₃(50 wt%), dopant인 Co₃O₄(0.7 wt%)를 모두 동일하게 하고, 추가적 dopant로 Pr₆O₁₁을 각각 (a) 2.0, (b) 3.5, (c) 5.0 wt% 첨가하여 단결정을 성장시킨 후 직경 7.5

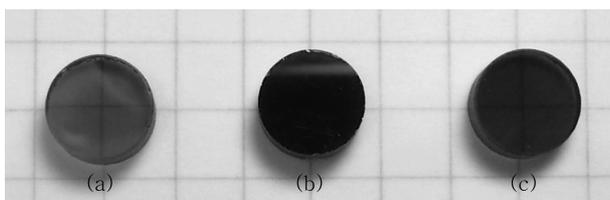


Fig. 1. Photograph of Co₃O₄ (0.7 wt%, identical) and Pr₆O₁₁ ((a)2.0, (b) 3.5 and (c) 5.0 wt%, respectively) doped YSZ single crystal wafers before treatment.

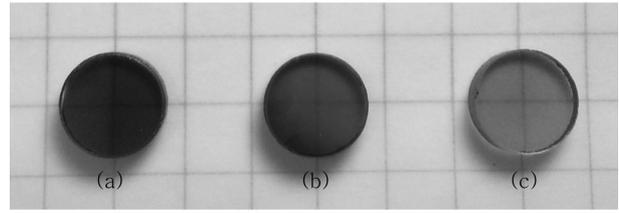


Fig. 2. Photograph of Co₃O₄ (0.7 wt%, identical) and Pr₆O₁₁ ((a) 2.0, (b) 3.5 and (c) 5.0 wt%, respectively) doped YSZ single crystal wafers after heat treatment in N₂ at 1150°C for 5 hrs.

mm, 두께 3 mm로 가공한 웨이퍼들이며, Fig. 2는 각각 동일 부위의 단결정들을 환원분위기(N₂)에서 1150°C로 5시간 동안 열처리한 후 가공한 웨이퍼들이다. 열처리 전 웨이퍼 들의 색상은 열을 갈색에서 짙은 갈색이며, 투명도는 투명에서 반투명의 양상을 보였다. 처리 후는 Pr₆O₁₁을 2.0 wt% 첨가한 샘플(a)을 제외하고 확연한 색상 변화를 보였으며, 에메랄드와 가장 유사한 녹색은 5.0 wt%를 첨가하여 환원열처리 한 샘플에서 보였다. (a)의 경우는 적갈색에서 갈색으로 변화되었으며, (b)는 암갈색에서 녹색으로 변화, 반투명에서 투명으로 변화 되었으며, (c)는 갈색에서 녹색으로의 변화를 보였다. 이는 환원처리에 따른 Co 와 Pr의 원자가 변화에 따른 가시광선 영역의 흡수 패턴 및 흡수를 변화에 기인된 결과라 판단하여 UV-VIS 분광광도계를 통해 흡수패턴과 이온화에너지를 측정하였으며, XRD 측정을 통한 격자상수(lattice parameter) 변화 등의 구조적 해석을 하였다.

3.2. UV-VIS 분석

Fig. 3과 4는 Fig. 1과 2의 샘플들을 UV-VIS 분광광도계를 통해 투과율을 측정한 결과이다. 여기서 P₂₁, P₂₂ 및

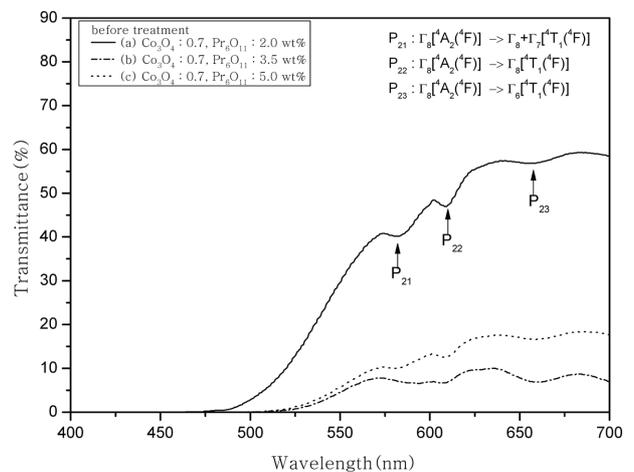


Fig. 3. Optical transmittance spectra of Co₃O₄ (0.7 wt%, identical) and Pr₆O₁₁ ((a) 2.0, (b) 3.5 and (c) 5.0 wt%, respectively) doped YSZ single crystal wafers before heat treatment.

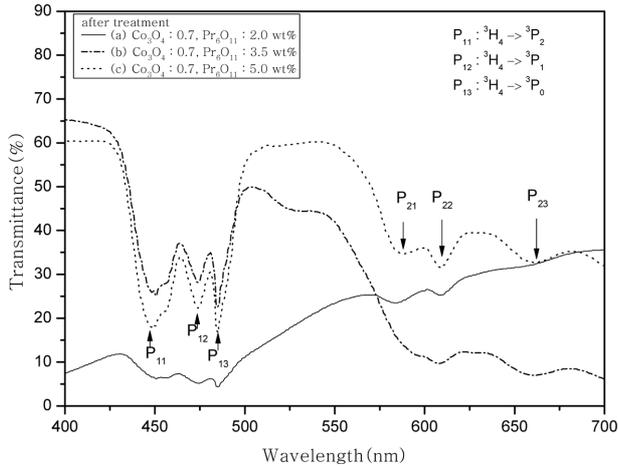


Fig. 4. Optical transmittance spectra of Co_3O_4 (0.7 wt%, identical) and Pr_6O_{11} ((a) 2.0, (b) 3.5 and (c) 5.0 wt%, respectively) doped YSZ single crystal wafers after heat treatment in N_2 at 1150°C for 5 hrs.

P_{23} 은 $\text{Co}^{2+}(3d^7)g[6]$ 각각 $\Gamma_8[{}^4\text{A}_2({}^4\text{F})] \rightarrow \Gamma_8 + \Gamma_7[{}^4\text{T}_1({}^4\text{F})]$, $\Gamma_8[{}^4\text{A}_2({}^4\text{F})] \rightarrow \Gamma_8[{}^4\text{T}_1({}^4\text{F})]$ 및 $(\Gamma_8[{}^4\text{A}_2({}^4\text{F})] \rightarrow \Gamma_6[{}^4\text{T}_1({}^4\text{F})])$ 로 [7, 8] 여기(excited) 된 부분에 해당되며, 이들 흡수패턴들은 각각 Pr^{3+} 에 의한 ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{P}_0$, ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^1\text{D}_2$ 및 ${}^3\text{F}_2 \rightarrow {}^3\text{P}_0$ 로의 [9, 10] 여기에 의한 흡수 영역과도 일부 중복된다. P_{11} , P_{12} 및 P_{13} 은 각각 $\text{Pr}^{3+}(4f)$ 가 ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_2$, ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_1$ 및 ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_0$ 로 [11, 12] 여기 된 부분에 해당되며, Fig. 4에서와 같이 환원 열처리 후 샘플들에서만 측정되었다. 이는 스컬용융법의 단결정 성장환경에서 기인한 것이라 할 수 있다. 스컬용융법에서 단결정은 대기중에서 성장이 되며, 이 때 dopant로 첨가된 Pr은 YSZ 내에서 Pr^{4+} 로 존재함을 예측할 수 있다.

Fig. 5는 열처리 전·후 샘플들(Fig. 1과 2)의 P_{21} , P_{22} 및 P_{23} 흡수대에 따른 전자전이에너지 값(eV)의 변화를

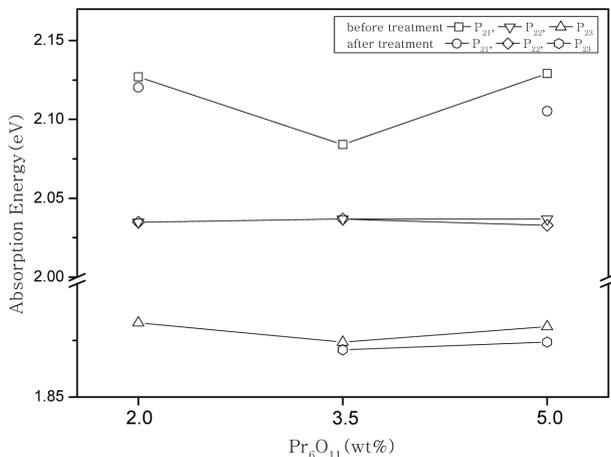


Fig. 5. Variation of electronic transition energy in the P_{21} , P_{22} and P_{23} band positions of YSZ single crystals before and after the heat treatment.

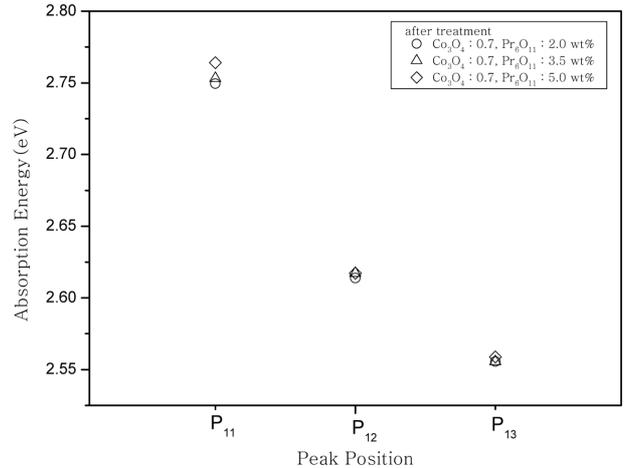


Fig. 6. Variation of electronic transition energy in the P_{11} , P_{12} and P_{13} band positions of YSZ single crystals after the heat treatment.

계산하여 나타낸 데이터이다. Pr_6O_{11} 이 2.0 wt% 첨가된 샘플에서 열처리 전·후 P_{21} 은 각각 2.12693과 2.12038 eV였으며, P_{22} 는 2.03479 eV로 동일하였고, P_{23} 은 처리 전에는 1.88278 eV이며, 열처리 후에는 정확한 peak position 측정이 불가능하였다. Pr_6O_{11} 이 3.5 wt% 첨가된 샘플에서 P_{21} 은 열처리 전에만 측정 가능하였으며 2.08403 eV, P_{22} 는 2.03679 eV로 동일하였고, P_{23} 은 처리 전·후 각각 1.87424와 1.87085 eV였다. Pr_6O_{11} 이 5.0 wt% 첨가된 샘플에서 P_{21} 은 각각 2.12912와 2.10526 eV, P_{22} 는 2.03679와 2.03279 eV, P_{23} 은 1.88107과 1.87424 eV였다. 즉 흡수패턴들을 통해 계산된 대부분의 전자전이에너지 값은 환원 처리 후 감소되었으며, 이는 Co^{3+} 가 Co^{2+} 로 환원되면서 400~550 nm 영역의 투과도가 증가[13]하여 결과적으로 peak point가 우측으로 이동하였다 판단된다.

Fig. 6은 열처리 후 샘플들(Fig. 2)의 P_{11} , P_{12} 및 P_{13} 흡수대에 따른 전자전이에너지 값의 변화를 계산하여 나타낸 데이터이다. Pr_6O_{11} 을 2.0, 3.5, 5.0 wt%로 첨가함에 따라 P_{11} 은 각각 2.74945, 2.75311 및 2.76416 eV, P_{12} 는 각각 2.61383, 2.61714 및 2.61714 eV, P_{13} 은 2.55565, 2.55565 및 2.55881 eV로의 변화를 보였다. 이들 패턴들은 전형적인 Pr^{3+} 에 의한 흡수패턴[14]들이므로 Pr_6O_{11} 첨가량이 증가할수록 전자전이에너지 값은 증가되는 양상을 보였다.

3.3. XRD 분석

Fig. 7은 Fig. 1과 2의 샘플들과 동일 단결정 부분들을 미분쇄하여 측정된 XRD 데이터로서 전형적인 이트륨 안정화 지르코니아(YSZ)의 특성을 보였다. Fig. 8은 각각의 샘플들에서 측정된 d_{hkl} 값을 바탕으로 $d_{hkl} = a / \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ 식에 의해 a값을 계산하였으며, a값을 다시

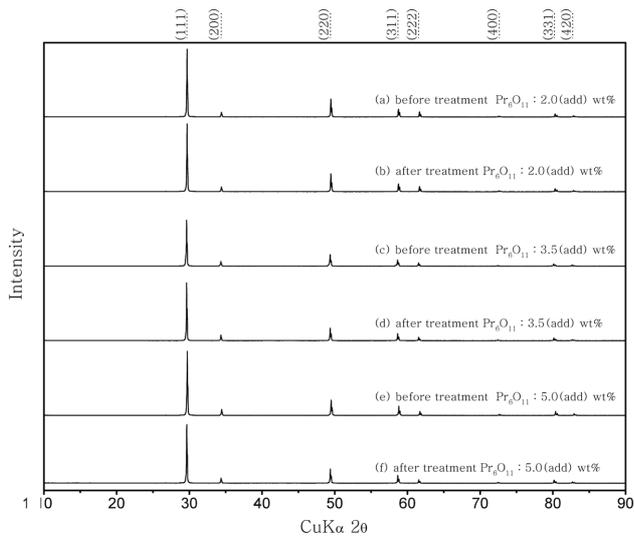


Fig. 7. XRD patterns of Co_3O_4 (0.7 wt%, identical) and Pr_6O_{11} ((a) 2.0, (b) 3.5 and (c) 5.0 wt%, respectively) doped YSZ single crystals before and heat treated in N_2 at 1150°C for 5 hrs.

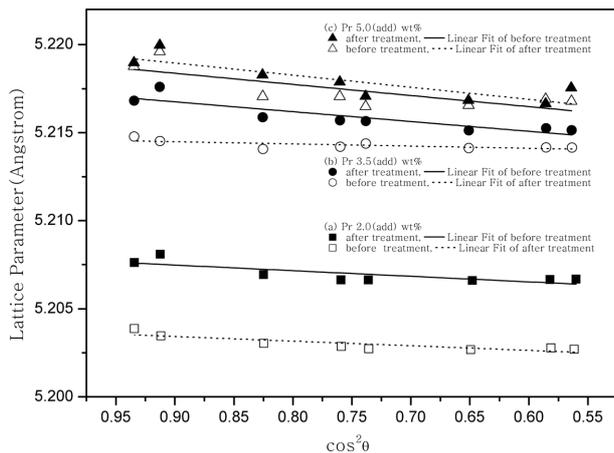


Fig. 8. Extrapolation of measured lattice parameters against $\cos^2\theta$ of Co_3O_4 (0.7 wt%, identical) and Pr_6O_{11} ((a) 2.0, (b) 3.5 and (c) 5.0 wt%, respectively) doped YSZ single crystals before and heat treated in N_2 at 1150°C for 5 hrs.

$\cos^2\theta$ 에 도시 후 외삽함으로써 얻을 수 있었다. 여기서 a값은 Pr_6O_{11} 의 첨가량이 많을수록 또는 환원 열처리 후 증가함을 보였다. 이는 이온반경이 Zr^{4+} ($R = 0.84 \text{ \AA}$)에 비해 Pr^{3+} ($R = 1.16 \text{ \AA}$) 또는 Pr^{4+} ($R = 1.00 \text{ \AA}$)가 크기 때문이며, $\text{Pr}^{4+} \rightarrow \text{Pr}^{3+}$ 또는 Co^{3+} ($R = 0.65 \text{ \AA}$) $\rightarrow \text{Co}^{2+}$ ($R = 0.82 \text{ \AA}$)로 환원되면서 dopant의 이온반경이 증가한 때문이라 판단된다.

4. 결 론

ZrO_2 와 Y_2O_3 비를 50 : 50 wt%로 하고 추가적 dopant로 Co_3O_4 와 Pr_6O_{11} 을 첨가하여 YSZ 단결정을 스킨용융

법으로 성장시켰다. Co_3O_4 는 0.7 wt%로 일정하게 첨가하였으며, Pr_6O_{11} 은 각각 (a) 2.0, (b) 3.5 및 (c) 5.0 wt%로 변화시켰다. 성장시킨 단결정들의 일부는 N_2 분위기 1150°C 에서 5시간 동안 열처리하였으며, 처리 전·후 색상, 투과도 및 격자상수(lattice parameter) 값 비교분석을 위해 UV-VIS 및 XRD측정을 행하였다. 환원 열처리 전·후 색상은 (a)의 경우 적갈색 \rightarrow 갈녹색, (b)는 암갈색 \rightarrow 녹청색, (c)는 갈색 \rightarrow 녹색으로의 변화를 보였다. 이들의 발색 메커니즘 규명을 위해 UV-VIS 분광광도계로 투과도를 측정하였으며, Co^{2+} 의 $\Gamma_8[{}^4\text{A}_2(\text{F})] \rightarrow \Gamma_8 + \Gamma_7[{}^4\text{T}_1(\text{F})]$, $\Gamma_8[{}^4\text{A}_2(\text{F})] \rightarrow \Gamma_8[{}^4\text{T}_1(\text{F})]$ 및 $\Gamma_8[{}^4\text{A}_2(\text{F})] \rightarrow \Gamma_6[{}^4\text{T}_1(\text{F})]$ 로 여기에 의한 흡수패턴과 Pr^{3+} 의 ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_2$, ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_1$ 및 ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_0$ 로 여기에 의한 흡수패턴이 측정되었다. Pr^{3+} 에 의한 흡수패턴은 환원열처리 된 샘플들에서만 측정이 되었으며, 이는 스킨용융법으로 단결정 성장시 dopant로 첨가된 Pr이 YSZ 내에서 Pr^{4+} 로 존재함을 알 수 있는 결과이다. Co에 의한 peak point는 $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ 로 환원되면서 전반적으로 우측으로 이동하는 변화를 보였으며, Pr에 의한 peak point는 $\text{Pr}^{4+} \rightarrow \text{Pr}^{3+}$ 로 환원되면서 전반적으로 좌측으로 이동하는 변화를 보였다. XRD 측정을 통해 계산된 a값은 Pr_6O_{11} 의 첨가량이 많아 질수록 또는 환원 열처리 후 증가함을 보였다. 이는 dopant로 첨가된 Co 및 Pr이 각각 $3+ \rightarrow 2+$ 로 $4+ \rightarrow 3+$ 로 환원됨에 따른 이온반경의 증가에 기인한 결과라 판단된다.

References

- [1] T. Ishii and T. Ishikawa, "Mechanisms of conductivity ceiling in YSZ", Solid State Ionics 177 (2006) 1573.
- [2] X. Jiayue, L. Xiuyun, J. Xin, H. Qingbo, F. Yongzheng, Z. Daobiao and H. Xuemei, "Industrial growth of yttria-stabilized cubic zirconia crystals by skull melting process", J. Ra. Ear. 27(6) (2009) 971.
- [3] J.F. Wenckus, "Mass production of refractory oxide crystals: cubic zirconia", J. Cryst. Growth 128(1-4) (1993) 13.
- [4] J.W. Seok, "The ionization energy and lattice parameters of Co- and Ce-doped cubic zirconia (YSZ) single crystal", J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol. 20(4) (2010) 160.
- [5] P.L. Lee, E. Huangb, J.S. Lee and S.C. Yu, "Effects of Cr^{3+} impurity concentration on the crystallography of synthetic emerald crystals", J. Cryst. Growth 324 (2011) 263.
- [6] 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. Kor. Phys. Soc. 37(1) (2000) 81.
- [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. Kor. Phys. Soc. 40(5) (2002) 953.
- [8] Ch. VenkataReddy, Ch. RamaKrishna, T. Raghaven-

- draRao, D.V. Sathish, P. S. Rao and R.V.S.S.N. Ravikumar, "Synthesis and optical properties of Co^{2+} and Ni^{2+} ions doped $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ nanopowders", *J. Lumin.* 132 (2012) 2328.
- [9] K.H. Lee, K.W. Chae, C.I. Cheon and J.S. Kim, "Effect of crystal structural environment of Pr^{3+} on photoluminescence characteristics of double tungstates", *J. Kor. Ceram. Soc.* 48(2) (2011) 185.
- [10] M.R.N. Soares, C. Nico, J. Rodrigues, M. Peres, M.J. Soares, A.J.S. Fernandes, F.M. Costa and T. Monteiro, "Red and infrared luminescence from tetragonal YSZ : Pr^{3+} single crystal fibres grown by LFZ", *J. Opt. Mater.* 34 (2011) 28.
- [11] F. Ramos-Brito, C. Alejo-Armenta, M. Garca-Hiplito, E. Camarillo, J. Hernandez A, H. Murrieta S and C. Falcony, "Photoluminescent emission of Pr^{3+} ions in different zirconia crystalline forms", *J. Opt. Mater.* 30 (2008) 1845.
- [12] J.E. Muoz-Santiuste, B. Savoini and R. Gonzalez, " Pr^{3+} Centers in YSZ single crystals", *J. Allo. and Comp.* 323-324 (2001) 770.
- [13] J.W. Seok and J.K. Choi, "Color-change for ligand field of cobalt doped yttria stabilized cubic zirconia (YSZ) single crystal", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 17(1) (2007) 37.
- [14] Q. Zhanga, H. Suna, X. Wang, Y. Zhang and X. Liaa, "Strong photoluminescence and piezoelectricity properties in Pr-doped $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ ($\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}$) TiO_3 ceramics: Influence of concentration and microstructure", *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 1442.