

Color-change for ligand field of cobalt doped yttria stabilized cubic zirconia (YSZ) single crystal

Jeong-Won Seok[†] and Jong-Koen Choi

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

(Received January 9, 2007)

(Accepted January 29, 2007)

Abstract Cobalt (Co^{2+}) doped yttria stabilized cubic zirconia (YSZ, Y_2O_3 : 25~50 wt%) single crystals grown by a skull melting method were heat-treated in N_2 at 1000°C for 5 hrs. The reddish brown single crystals were changed into either violet or blue color, respectively. Before and after heat treatment, the Co-doped YSZ crystals cut for wafers ($\phi 6.5 \times t 2$ mm) and round brilliant ($\phi 10$ mm). The optical and structural properties were examined by UV-VIS spectrophotometer and XRD. These results are analyzed absorption by Co^{2+} (${}^4\text{A}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{P}$) and Co^{3+} , change of energy gap and lattice parameter.

Key words YSZ, Co^{2+} , Co^{3+} , energy gap, lattice parameter

Cobalt가 첨가된 이트리아 안정화 큐빅지르코니아(YSZ) 단결정의 리간드장에 따른 색상변화

석정원[†], 최종건

동신대학교 보석공학과, 나주, 520-714

(2007년 1월 9일 접수)

(2007년 1월 29일 심사완료)

요 약 스킴(skull)용융법에 의해 성장시킨 코발트(Co^{2+})가 도핑(doping)된 25~50 wt%의 서로 다른 Y_2O_3 함량을 가진 이트리아 안정화 큐빅지르코니아(YSZ) 단결정을 N_2 분위기 1000°C 에서 5시간 동안 열처리 하였다. 적갈색의 단결정들은 각각 보라색 또는 청색으로 변화되었으며, Co가 첨가(doping)된 처리 전·후의 YSZ들은 직경 6.5, 두께 2 mm의 웨이퍼 또는 직경 10 mm의 라운드브릴리언트 컷(round brilliant cut)으로 연하 하였으며, 광학적 또는 구조적 특성은 UV-VIS 분광광도계와 XRD(X-ray diffraction)로 측정하였으며, Co^{2+} (${}^4\text{A}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{P}$) 및 Co^{3+} 에 의한 흡수, 에너지 간격(energy gap) 및 격자 매개변수(lattice parameter)변화가 분석되었다.

1. 서 론

YCZ(yttria stabilized cubic zirconia)의 성장방법은 베르누이(verneuil)법[1], FZ(floating zone)법[2] 및 아크퓨전(arc fusion)법[3]으로 성장가능 하지만 스킴용융법에 비해 제품의 생산성이나 품질이 좋지 못하다. 따라서 현재 산업적 YCZ생산은 skull melting법을 응용하고 있으며 발색원소(dopant)의 종류, 첨가량 및 이트리아(Y_2O_3) 조성 변화를 통해 다양한 색상을 만들고 있다[4]. 스킴용융법에 의해 생산된 YCZ는 높은 굴절률 및 분산도로 인해 다이아몬드[5] 및 유색보석의 대용품으로 널리 사용

된다[6]. 발색원소로는 일반적으로 전이원소 또는 희토류 원소[7]가 사용되며, 고온에서의 입방구조(cubic structure)를 상온까지 유지시키기 위한 안정화제(stabilizer)로는 CaO , Sc_2O_3 , Y_2O_3 등[8, 9]이 사용되고 있다. 본 연구에서는 Co_3O_4 의 첨가량을 1.5 wt%로 동일하게 하고 Y_2O_3 를 25~50 wt%로 변화시켜 이에 따른 YCZ의 구조와 리간드(ligand)장에 따른 색상 변화를 해석하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 고주파발전시스템(RF generator system)의 조건

스킬용융법은 원료자체를 고주파 유도로 가열시키는 직접유도가열방법이므로 용융 시키고자 하는 원료의 비

[†]Corresponding author

Tel: +82-61-330-3243

Fax: +82-61-330-3253

E-mail: jwseok@dzu.ac.kr

저항(specific resistivity, Ω/m)이 매우 중요하다. 본 실험에서 용융시키하고자 하는 ZrO_2 의 용점에서의 비저항은 $10^{-3} \Omega/\text{m}$ 이며[10], 출력주파수($f = 1/2\pi\sqrt{LC}$, Hz), 침투 깊이($\delta_{\text{mc}} = (2/\mu\omega\sigma)^{1/2}$, $\omega = 2\pi f$, cm) 및 δ_{mc} 와 냉각도가 나 반경(R, cm)의 적정비를 고려하여 조건을 설정하였다. 고주파발전기의 최대 효율을 위해서는 $\delta_{\text{mc}}/R = 0.2 \sim 1.2$ 의 조건을 만족해야만 한다[11]. 본 연구에서는 이 조건을 만족시키기 위해 4.32 MHz 출력주파수에서

$$\frac{\delta_m}{R} = \frac{2.42}{6} = 0.4 \quad (1)$$

가 될 수 있도록 반경 6 cm, 높이 14 cm의 냉각도가나를 제작하여 사용하였다. 냉각도가나는 구리(Cu)로 제작하였으며 내부로 냉각수가 흐를 수 있도록 하였고, 도가니로의 자장 손실을 최소화 하기 위해 반으로 나누어 제작하였다.

Table 1
Composition for the experimental

Composition	Ratio (wt%)					
ZrO_2	75	70	65	60	55	50
Y_2O_3	25	30	35	40	45	50
Co_3O_4	1.5 (identity)					

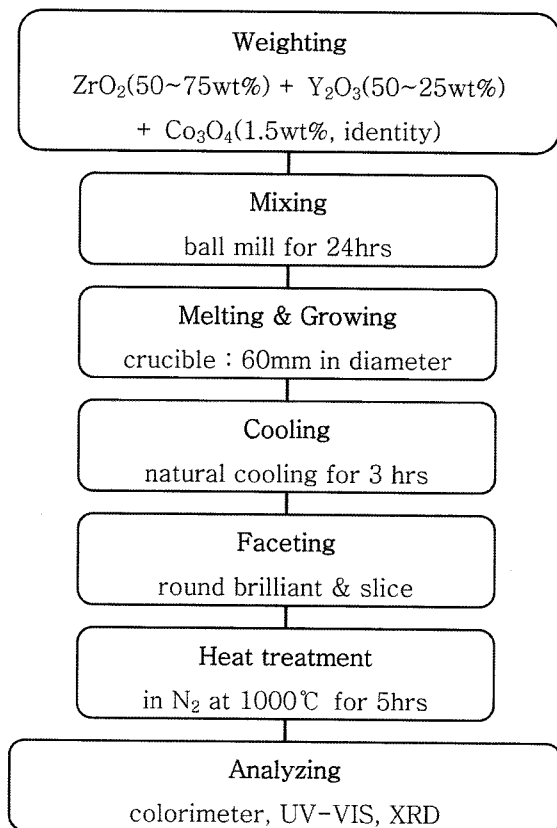


Fig. 1. Flow chart for the experimental procedure.

2. 단결정 성장, 열처리 및 분석

본 연구에서는 Co_3O_4 를 1.5 wt%로 모두 동일하게 발색원소로 사용하고 ZrO_2 와 Y_2O_3 의 비율에 따른 색상 및 격자매개변수 값의 변화를 고찰하였다. $\text{ZrO}_2(4\text{N}) : \text{Y}_2\text{O}_3(4\text{N}, \text{stabilizer})$ 의 비는 Table 1에서와 같이 50 : 50 ~ 75 : 25 wt%로 하였고 칭량한 원료들은 24시간 동안 건식혼합을 하였다. 단결정 성장은 3 mm/hr로 하였으며 결정성장 완료 후 3시간 동안 자연냉각 시켰다. Ingot가 완전히 냉각된 후 ingot에서 단결정을 분리하여 N_2 분위기 1000°C 에서 5시간 동안 열처리하였으며, 직경 10 mm의 라운드브릴리언트 형태와 직경 6.5 mm 두께 2 mm의 웨이퍼로 가공하였다. 연마된 샘플들은 UV-VIS 분광광도계를 통해 투광도 분석을 행하였으며, YSZ 단결정에서 Co^{2+} 에 의한 ${}^4\text{A}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{P})$ 로의 여기 과정을 분석하였다. 열처리 전·후의 단결정들은 알루미늄아 유발에 미분쇄하여 XRD를 측정함으로 격자매개변수 변화 값을 구할 수 있었다. 이 모든 과정을 Fig. 1에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Yttria 함량에 따른 색상변화

Fig. 2는 $\text{ZrO}_2 : \text{Y}_2\text{O}_3$ 를 (a) 75 : 25, (b) 70 : 30, (c)

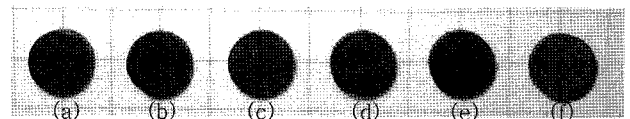


Fig. 2. Photograph of Cobalt doped (add. 1.5 wt%) YSZ wafers before treatment; Y_2O_3 : (a) 25, (b) 30, (c) 35, (d) 40, (e) 45 and (f) 50 wt%.

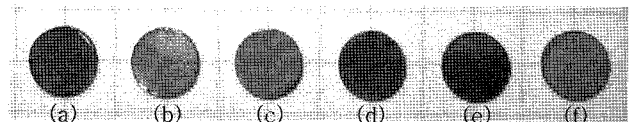


Fig. 3. Photograph of Cobalt doped (add. 1.5 wt%) YSZ wafers heat treated in nitrogen at 1000°C for 5 hrs; Y_2O_3 : (a) 25, (b) 30, (c) 35, (d) 40, (e) 45 and (f) 50 wt%.

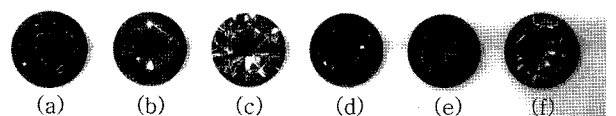


Fig. 4. Photograph of round brilliant cut of cobalt doped (add. 1.5 wt%) YSZ treatment at 1000°C for 5 hrs in N_2 gas; Y_2O_3 : (a) 25, (b) 30, (c) 35, (d) 40, (e) 45 and (f) 50 wt%.

65 : 35, (d) 60 : 40, (e) 55 : 45, (f) 50 : 50 wt%, Co_3O_4 는 모두 1.5 wt%의 조성으로 하여 성장시킨 후 직경 6.5, 두께 2 mm로 가공한 웨이퍼들이다. Fig. 3은 Fig. 2의 샘플들과 동일부분의 단결정들을 N_2 분위기에서 1000°C 로 5시간 동안 열처리한 후 가공한 것이며, Fig. 4는 열처리 후 직경 10 mm의 라운드브릴리언트 컷으로 연마한 것이다. 처리 전 색상은 Y_2O_3 함량이 많아질수록 적갈색에서 약한 황색을 띠는 적갈색으로 미약한 변화를 보였지만 열처리 후에는 보라색(Y_2O_3 : 25 wt%)에서 청색(Y_2O_3 : 50 wt%)으로의 확연한 변화를 보였다. 일반적으로 YSZ에서의 색상은 발색원소의 종류에 따라서 달리 나타나지만 본 연구에서는 Fig. 3 및 4에서와 같이 발색원소를 동일 조성으로 하고 안정화제인 이트리아 함량을 변화시킴에 따라 서로 다른 색상을 보였다. 이는 결정구조 변화에 따른 리간드(ligand)장의 에너지 간격 변화에 따른 것이라 사료되며, 그 분석을 위해 UV-VIS 분광광도계 및 XRD를 측정하여 구조적 해석을 하였다.

3.2. UV-VIS 분석

Fig. 5와 6은 Fig. 2와 3 샘플들을 UV-VIS 분광광도계로 투광도를 측정한 것으로서 열처리 후 각각의 흡수된 영역을 Table 2에 에너지 준위 변화와 함께 나타내었다. 열처리 전 샘플들에서 300~470 nm의 투광도는 Y_2O_3 함량이 증가할수록 전반적으로 감소하였다. 이들 패턴들은 스칼용융법에 의한 단결정 성장 특성상 성장되는 단결정의 정확한 분위기를 알 수 없으므로 발색 메커니즘을 정확히 분석하기는 힘들다 열처리 전후를 고찰해 볼 때 Co^{2+} ($R = 0.72 \text{ \AA}$)보다 이온반경이 작아 에너지준위가 높은 Co^{3+} ($R = 0.63 \text{ \AA}$)에 의한 흡수패턴이라 사료된다. 470, 563, 593, 658, 714 nm 영역들의 흡수패턴들은 열처리 후에도 비슷한 영역에서 흡수패턴이 보임으로 이는 Co^{2+} 에 의한 기저준위와 여기 준위 사이의 전이에 의한 피크(peak)라 사료된다.

열처리 후 샘플을 측정한 Fig. 6에서는 UV 영역의 흡수 및 VIS 영역에 472(P_{12}), 514~534(P_{10}), 572~607(P_{22}), 654~661(P_{11}), 702~717 nm(P_{21})의 흡수패턴을 볼 수 있다. 300~470 nm 영역의 투광도는 처리전과 비교할 때

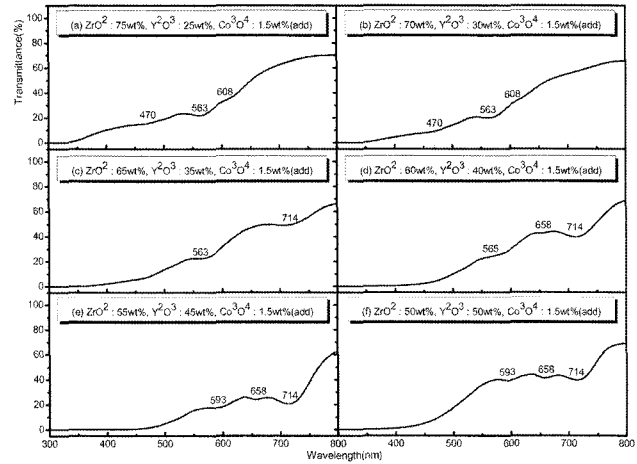


Fig. 5. Optical transmittance spectra of Co doped YSZ single crystals before treatment.

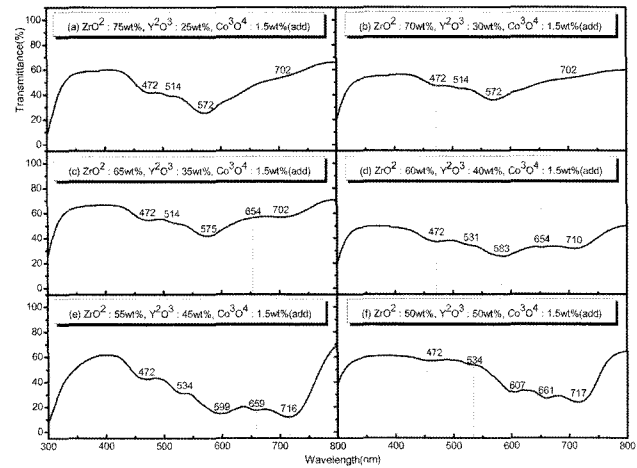


Fig. 6. Optical transmittance spectra of Co doped YSZ single crystals heat treated in nitrogen at 1000°C for 5 hrs.

전체적으로 확연히 증가함을 보였으며, 472 nm(P_{12}) 영역의 흡수패턴을 제외한 각각의 흡수패턴들은 25~50 wt%까지 Y_2O_3 함량이 증가함에 따라 에너지간격이 작아짐을 알 수 있으며 이를 Fig. 7에 나타내었다. 이는 Zr^{4+} (8배위일 때 $R = 0.84 \text{ \AA}$) 이온보다 큰 이온반경을 가지는 Y^{3+} (8배위일 때 $R = 1.02 \text{ \AA}$) 이온이 증가함에 따라 a_{eff} 이 커지기 때문이라 사료된다.

Table 2
Peak positions of the absorption bands observed in the YSZ : Co^{2+} single crystal

Heat treatment atmosphere	Band	Peak positions (nm)	Energy gap (eV)	Assignment
Reducing	P_{10}	514~534	2.32~2.41	$^4A_2(^4F) \rightarrow ^4E(^4T_1(^4P))$
	P_{11}	654~661	1.88~1.90	$\Gamma_8[^4A_2(^4F)] \rightarrow \Gamma_8 + \Gamma_7[^4T_1(^4P)]$
	P_{12}	472	2.63	$\Gamma_8[^4A_2(^4F)] \rightarrow \Gamma_8[^4T_1(^4P)]$
	P_{13}	UV area	*	$\Gamma_8[^4A_2(^4F)] \rightarrow \Gamma_6[^4T_1(^4P)]$
	P_{21}	702~717	1.73~1.77	$\Gamma_8[^4A_2(^4F)] \rightarrow \Gamma_8[^4T_1(^4P)]$
	P_{22}	572~607	2.04~2.17	$\Gamma_8[^4A_2(^4F)] \rightarrow \Gamma_7[^4T_1(^4P)]$

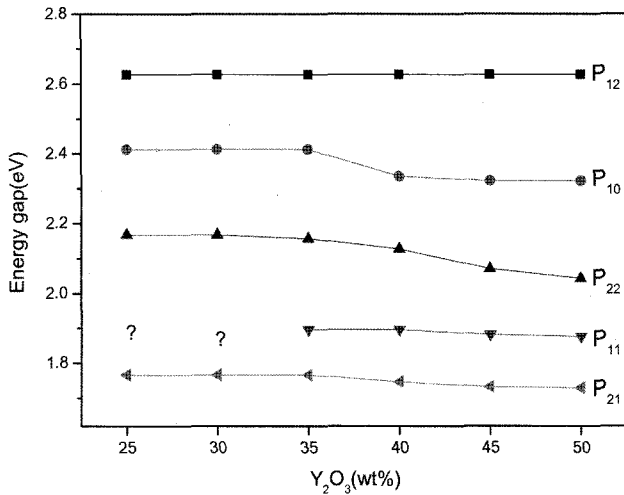


Fig. 7. Variation of electron volt of heat treated sample with Y₂O₃ content.

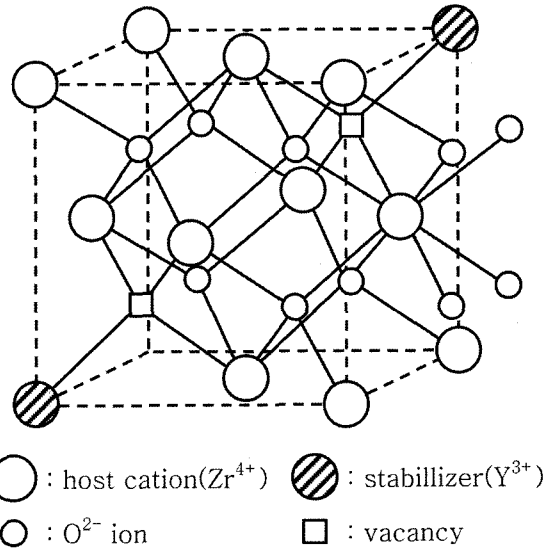


Fig. 9. Crystal structure of fluorite structure containing association complex.

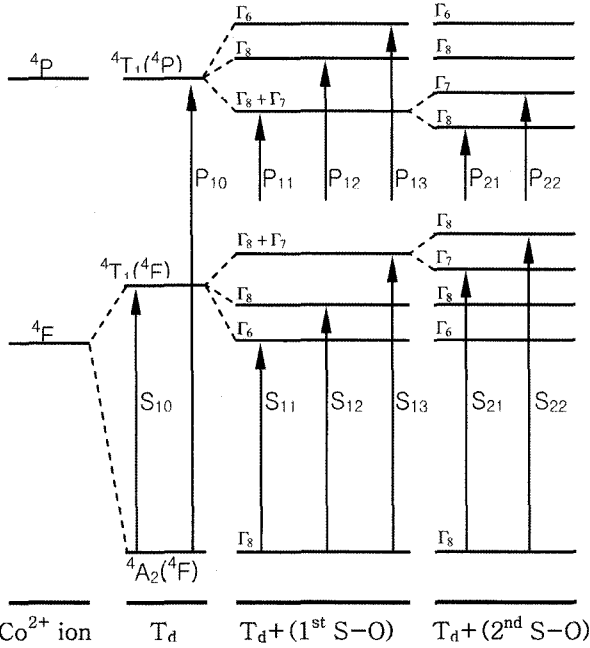


Fig. 8. Energy level splits and electron transitions of the Co²⁺ ion in the YSZ : Co²⁺ single crystal.

YSZ : Co²⁺ 단결정에서 Co²⁺(3d⁷)가 T_d 결정장과 스핀 오비탈(S-P)의 상호작용[12]에 의해 기저준위(ground state)인 ⁴A₂(⁴F)에서 여기준위(excited states)인 ⁴T₁(⁴F) 및 ⁴T₁(⁴P)로 여기 및 split되는[13] 과정을 Fig. 8에 나타내었다. ⁴A₂(⁴F) → ⁴T₁(⁴F)로의 여기는 energy gap이 작아 적외선(IR) 영역에 해당되며 ⁴A₂(⁴F) → ⁴T₁(⁴P)로의 여기에 의한 흡수패턴은 UV 및 VIS 영역에 해당된다. 즉 YSZ : Co²⁺의 색상은 ⁴A₂(⁴F)에서 ⁴T₁(⁴P)로 여기 되는 과정을 통해 일어나며 ⁴T₁(⁴P)에는 Γ₆ > Γ₈(P₁₂) > ⁴T₁(⁴P) > Γ₇ > Γ₈ + Γ₇ > Γ₈(P₂₁) 순으로 에너지준위가 존재하게 된다.

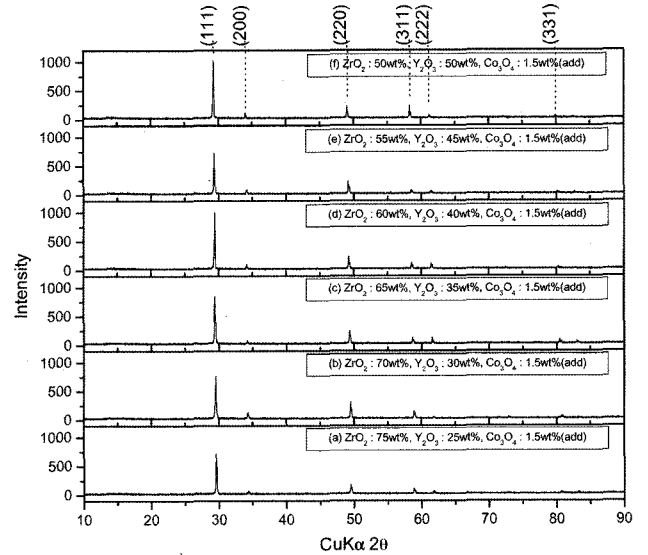


Fig. 10. XRD spectra of Co doped YSZ single crystals before treatment.

이상과 같은 결과를 정리 및 고찰해 볼 때 300~470 nm까지의 흡수패턴은 Co³⁺에 의한 것이며, 300 nm 이하 및 470~800 nm까지의 각각의 흡수패턴들은 Co²⁺에 의한 흡수패턴으로 격자매개변수 값의 증가에 따른 리간드 장의 에너지 간격 변화와 관련된 결과라 판단된다. 이는 YSZ의 결정구조를 고찰해 봄으로써 알 수 있는데 이트륨(yttrium)은 Fig. 9에서와 같이 YSZ에서 Zr⁴⁺(R = 0.84 Å) 자리에 Y³⁺(R = 1.02 Å)로 존재하게 되며[14] 전기적으로 안정한 상태를 유지하기 위해 O_v(oxygen vacancy)를 유발하게 된다. 코발트 또한 Zr⁴⁺ 자리에 Co²⁺ 상태로 존재하게 되며 Co²⁺ 이온 반경은 Co³⁺ 이온 반경보가 크다. 따라서 격자매개변수 값은 Y³⁺ 이온이 많이 있을

수록, 또는 $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ 가 될수록 더 커지게 되며, 이 변화는 YSZ 내에서 리간드장의 에너지 간격 변화를 가져와 YSZ의 색상변화를 야기시킨 것이라 판단된다.

3.3. XRD 분석

Fig. 10과 11은 Fig. 2와 3의 샘플들과 동일부분의 단결정들을 알루미늄 유발에서 미분쇄하여 XRD를 측정함으로써 전형적인 YCZ의 회절패턴들을 보이고 있으며, Y_2O_3 함량이 증가할수록 θ 값이 감소함을 알 수 있다. θ 의 변화는 격자매개변수 값의 변화를 의미하며, 이는 Fig. 12 및 13에서와 같이 각각의 회절 피크에 대한 계산치 a_0 값을 $\cos^2\theta$ 에 대하여 도시한 후 외삽함으로써 얻을 수 있었다. 또한 전체적인 변화 값은 Fig. 14에 나타

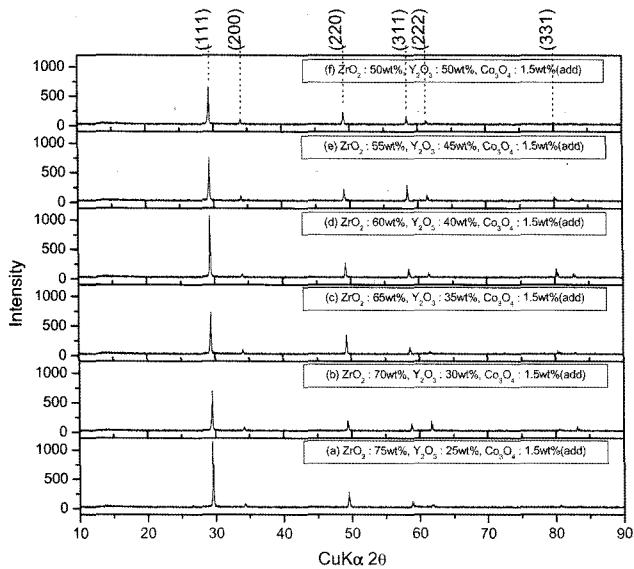


Fig. 11. XRD spectra of Co doped YSZ single crystals heat treated in nitrogen at 1000°C for 5 hrs.

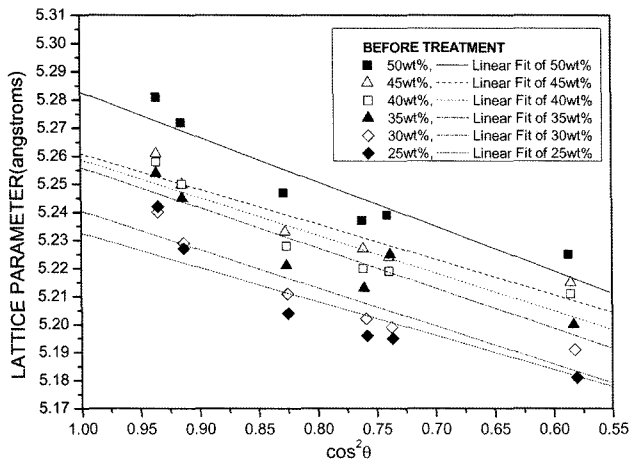


Fig. 12. Extrapolation of measured lattice parameters against $\cos^2\theta$ of Co doped YSZs before treatment.

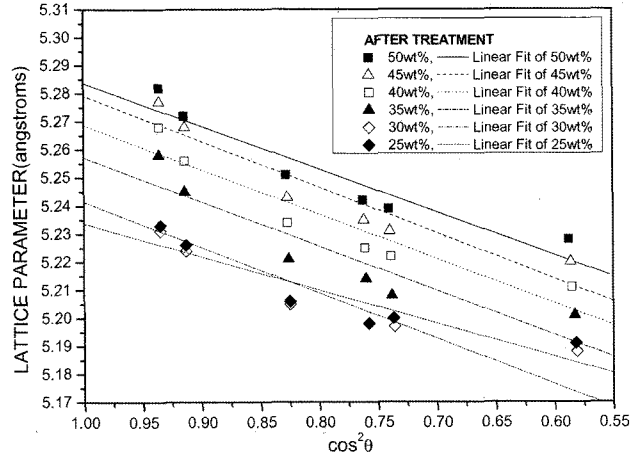


Fig. 13. Extrapolation of measured lattice parameters against $\cos^2\theta$ of Co doped YSZs heat treated in nitrogen at 1000°C for 5 hrs.

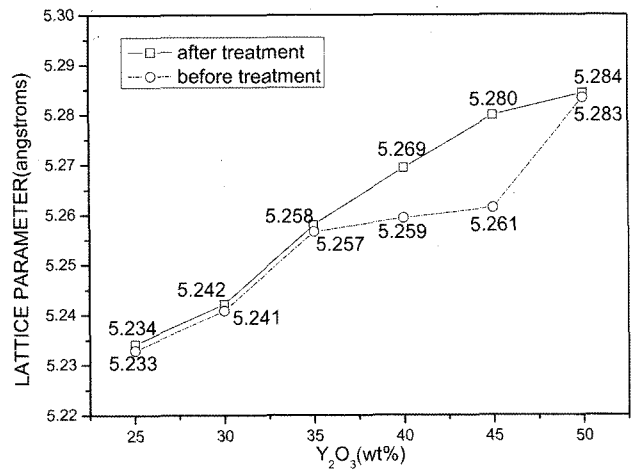


Fig. 14. Variation of lattice parameter of YSZ after and before treatment.

내었으며, Y_2O_3 함량이 증가할 수록 격자매개변수 값도 증가함을 알 수 있다. 열처리 전후의 격자매개변수 값을 비교해 볼 때 열처리 후가 증가되었음을 알 수 있으며, 이는 Fig. 9를 통해 고찰한 것과 같이 코발트 이온이 $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ 로 환원됨에 따른 이온반경의 증가에 기인된 것이라 사료된다.

4. 결 론

Co_3O_4 1.5 wt%를 발색원소로 사용하고 ZrO_2 에 대한 Y_2O_3 의 비를 25~50 wt%로 하여 YSZ를 스퀴용융법으로 성장을 시켰다. 성장시킨 YSZ는 적갈색 및 황갈색을 나타내었으나 N_2 분위기 1000°C 에서 5시간 동안 열처리 후에는 보라색 및 청색을 나타내었다. 이들 색상 변화의 원인은 UV-VIS 분광광도계 및 XRD 측정을 통해 얻을

수 있었다. 300~470 nm 영역의 흡수패턴은 Co^{3+} 에 의한 것이며, 470~800 nm 영역에서 각각의 흡수패턴들은 Y^{3+} 의 증가로 인해 격자매개변수 값이 커지기 때문이다. 격자매개변수 값의 변화는 Co^{2+} ion이 ${}^4\text{A}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{P}$ 로 여기 될 때 각각의 에너지 간격의 변화를 가져와 색상변화 야기시킨 것이다. 에너지간격의 변화는 Y^{3+} 이온(ion)의 함량이 많아질수록 작아짐을 보였다.

참 고 문 헌

- [1] C.H.L. Goodman, "Crystal growth", Vol. 1 (plenum press, New York, London, 1980) pp. 109-184.
- [2] S. Ho. Kim, J.K. Choi, D.S. Chung and K.K. Orr, "Colored cubic zirconia (CCZ) single crystal growth by skull method", J. Korean Ceramic Society 25(5) (1988) 443.
- [3] D.S. Chung and K.K. Orr, "Cubic ZrO_2 single crystal growth by skull method: effect of melt homogenization in crystallization", J. Korean Ceramic Society, 27(5) (1990) 598.
- [4] H. Römer, K.-D. Luther and W. Assmus, "Coloured Zirconia", Cryst. Res. Technol. 29(6) (1994) 787-794.
- [5] S.H. Kim, J.K. Choi, K.K. Orr, Y.H. Cho, Y.J. Kim, B.I. Orh and W.H. Kang, "Single crystals growth of cubic zirconia by skull method", J. Korean Ceramic Society 25(2) (1988) 161-167.
- [6] K. Nassau, "Gems made by man", Chilton Book Co., Randor, PA. (1980), 2322-45.
- [7] N. Shibata, J. Katamura, A. Kuwabara, Y. Ikuhara and T. Sakuma, "The instability and resulting of cubic zirconia", Material Science and Engineering A 312 (2001) 90-98.
- [8] M.A. Taylor, Chr. Argirusis, M. Kilo, G. borchardt, K.-D. Luther and W. Assmus, "Correlation between ionic radius and cation diffusion in stabilized zirconia", Solid State Ionics 173 (2004) 51-56.
- [9] R.I. Merino, V.M. Orera, O. Povill, W. Assmus and E.E. Lomonova, "Optical and electron paramagnetic resonance characterization of Dy^{3+} in YSZ single crystals", J. Phys. Chem Solids 58(10) (1997) 1579-1585.
- [10] C. Gross, W. Assmus, A. Muiznieks, G. Raming, A. Mühlbauer and C. Stenzel, "Power consumption of skull melting, Part I : Analytical aspects and experiments", Cryst. Res. Technol. 34(3) (1999) 322.
- [11] R.F. Sekerka, R.A. Hartzell and B.J. Farr, "Instability phenomena during the RF heating and melting of ceramics", J. Crystal Growth 50 (1980) 787.
- [12] 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) 80.
- [13] D.R. Kim, M.S. Jin and W.T. Kim, "Anomalous temperature dependence of the optical energy gaps and the optical absorption for undoped and Co^{2+} -doped Cd_4GeS_6 single crystal", J. Korean Physical Society 47(2) (2005) 334.
- [14] M. Weller, B. Damson and A. Lakki, "Mechanical loss of cubic zirconia", J. Alloys and Componds 310 (2000) 51.