

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

Jeong-Won Seok<sup>†</sup> and Jong-Koen Choi

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

(Received January 9, 2007)

(Accepted January 29, 2007)

**Abstract** Cobalt ( $\text{Co}^{2+}$ ) doped yttria stabilized cubic zirconia (YSZ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  : 25~50 wt%) single crystals grown by a skull melting method were heat-treated in  $\text{N}_2$  at  $1000^\circ\text{C}$  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  $\text{Co}^{2+}$  ( $^4\text{A}_2(^4\text{F}) \rightarrow ^4\text{P}$ ) and  $\text{Co}^{3+}$ , change of energy gap and lattice parameter.

**Key words** YSZ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ , energy gap, lattice parameter

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

석정원<sup>†</sup>, 최종건

동신대학교 보석공학과, 나주, 520-714

(2007년 1월 9일 접수)

(2007년 1월 29일 심사완료)

**요약** 스컬(skull)용융법에 의해 성장시킨 코발트( $\text{Co}^{2+}$ )가 도핑(doping)된 25~50 wt%의 서로 다른  $\text{Y}_2\text{O}_3$  함량을 가진 이트리아 안정화 큐빅지르코니아(YSZ) 단결정을  $\text{N}_2$  분위기  $1000^\circ\text{C}$ 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,  $\text{Co}^{2+}$  ( $^4\text{A}_2(^4\text{F}) \rightarrow ^4\text{P}$ ) 및  $\text{Co}^{3+}$ 에 의한 흡수, 에너지 간격(energy gap) 및 격자 매개변수(lattice parameter)변화가 분석되었다.

### 1. 서론

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 스컬용융법에 비해 제품의 생산성이나 품질이 좋지 못하다. 따라서 현재 산업적 YCZ생산은 skull melting법을 응용하고 있으며 발색원소(dopant)의 종류, 첨가량 및 이트리아( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) 조성 변화를 통해 다양한 색상을 만들고 있다[4]. 스컬용융법에 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  $\text{CaO}$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  등[8, 9]이 사용되고 있다. 본 연구에서는  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 의 첨가량을 1.5 wt%로 동일하게 하고  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 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

스컬용융법은 원료자체를 고주파 유도로 가열시키는 직접유도가열방법이므로 용융 시키고자 하는 원료의 비

<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: +82-61-330-3243

Fax: +82-61-330-3253

E-mail: jwseok@dsu.ac.kr

저항(specific resistivity,  $\Omega/\text{m}$ )이 매우 중요하다. 본 실험에서 용융시키하고자 하는  $\text{ZrO}_2$ 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  $\delta_{\text{mc}}$ 와 냉각도가니 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

$$\frac{\delta_{\text{m}}}{R} = \frac{2.42}{6} = 0.4 \quad (1)$$

가 될 수 있도록 반경 6 cm, 높이 14 cm의 냉각도가니를 제작하여 사용하였다. 냉각도가니는 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%)					
$\text{ZrO}_2$	75	70	65	60	55	50
$\text{Y}_2\text{O}_3$	25	30	35	40	45	50
$\text{Co}_3\text{O}_4$	1.5 (identity)					

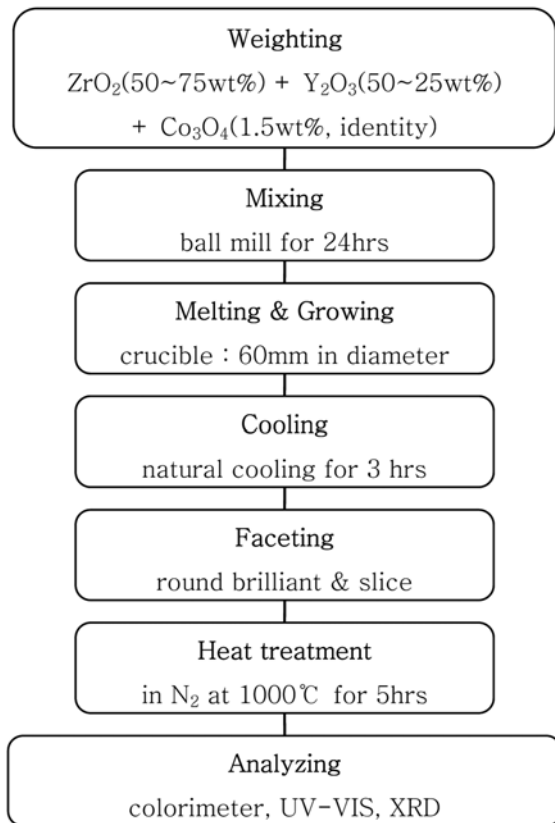


Fig. 1. Flow chart for the experimental procedure.

## 2.2. 단결정 성장, 열처리 및 분석

본 연구에서는  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 를 1.5 wt%로 모두 동일하게 발색원소로 사용하고  $\text{ZrO}_2$ 와  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 의 비율에 따른 색상 및 격자매개변수 값의 변화를 고찰하였다.  $\text{ZrO}_2(4\text{N}) : \text{Y}_2\text{O}_3(4\text{N, stabilizer})$ 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  $\text{N}_2$  분위기  $1000^\circ\text{C}$ 에서 5시간 동안 열처리하였으며, 직경 10 mm의 라운드브릴리언트 형태와 직경 6.5 mm 두께 2 mm의 웨이퍼로 가공하였다. 얻어진 샘플들은 UV-VIS 분광광도계를 통해 투광도 분석을 행하였으며, YSZ 단결정에서  $\text{Co}^{2+}$ 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 알루미늄나 유발에 미분쇄하여 XRD를 측정함으로써 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)

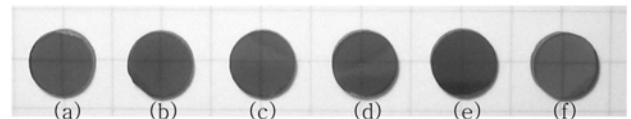


Fig. 2. Photograph of Cobalt doped (add. 1.5 wt%) YSZ wafers before treatment;  $\text{Y}_2\text{O}_3$ : (a) 25, (b) 30, (c) 35, (d) 40, (e) 45 and (f) 50 wt%.

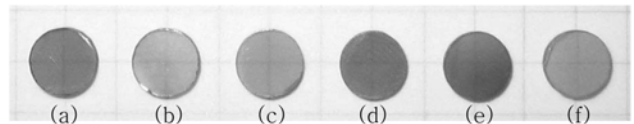


Fig. 3. Photograph of Cobalt doped (add. 1.5 wt%) YSZ wafers heat treated in nitrogen at  $1000^\circ\text{C}$  for 5 hrs;  $\text{Y}_2\text{O}_3$ : (a) 25, (b) 30, (c) 35, (d) 40, (e) 45 and (f) 50 wt%.

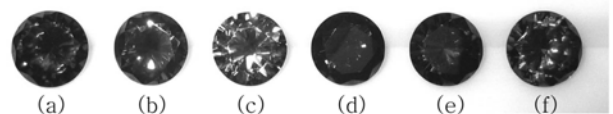


Fig. 4. Photograph of round brilliant cut of cobalt doped (add. 1.5 wt%) YSZ treatment at  $1000^\circ\text{C}$  for 5 hrs in  $\text{N}_2$  gas;  $\text{Y}_2\text{O}_3$ : (a) 25, (b) 30, (c) 35, (d) 40, (e) 45 and (f) 50 wt%.



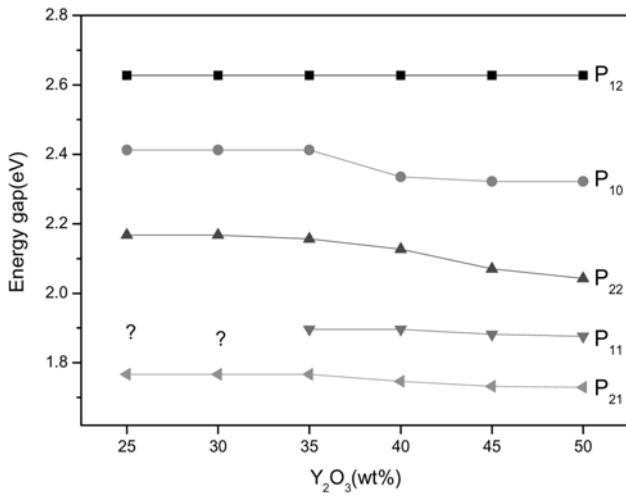


Fig. 7. Variation of electron volt of heat treated sample with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content.

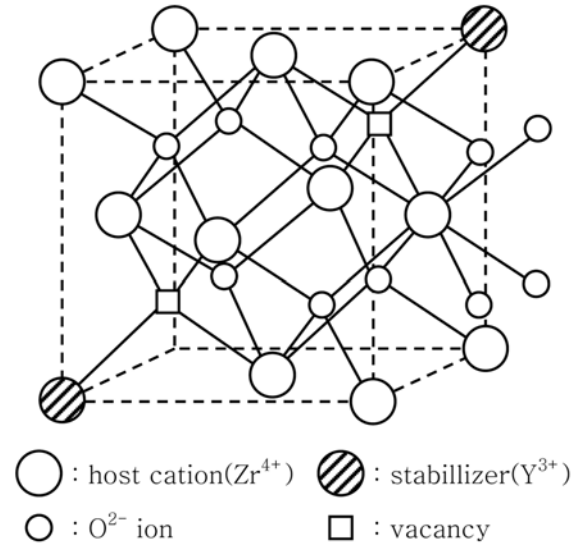


Fig. 9. Crystal structure of fluorite structure containing association complex.

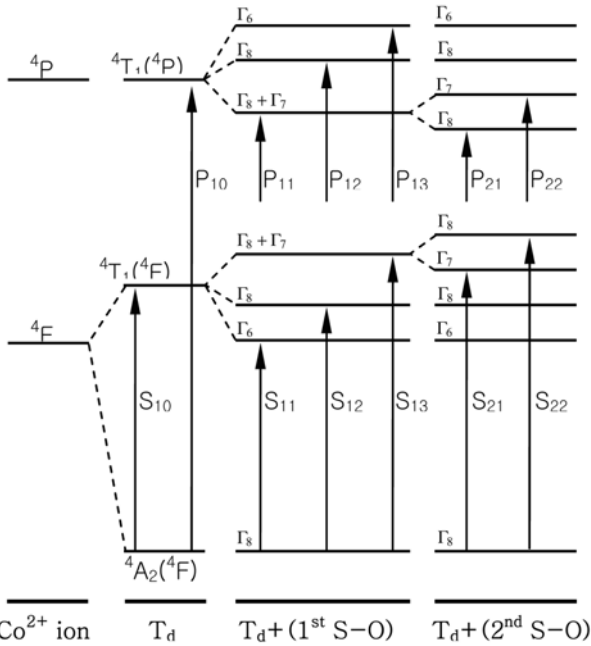


Fig. 8. Energy level splits and electron transitions of the Co<sup>2+</sup> ion in the YSZ : Co<sup>2+</sup> single crystal.

YSZ : Co<sup>2+</sup> 단결정에서 Co<sup>2+</sup>(3d<sup>7</sup>)가 T<sub>d</sub> 결정장과 스핀 오비탈(S-P)의 상호작용[12]에 의해 기저준위(ground state)인 <sup>4</sup>A<sub>2</sub>(<sup>4</sup>F)에서 여기준위(excited states)인 <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>F) 및 <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>P)로 여기 및 split되는[13] 과정을 Fig. 8에 나타내었다. <sup>4</sup>A<sub>2</sub>(<sup>4</sup>F) → <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>F)로의 여기는 energy gap이 작아 적외선(IR) 영역에 해당되며 <sup>4</sup>A<sub>2</sub>(<sup>4</sup>F) → <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>P)로의 여기에 의한 흡수패턴은 UV 및 VIS 영역에 해당된다. 즉 YSZ : Co<sup>2+</sup>의 색상은 <sup>4</sup>A<sub>2</sub>(<sup>4</sup>F)에서 <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>P)로 여기 되는 과정을 통해 일어나며 <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>P)에는 Γ<sub>6</sub> > Γ<sub>8</sub>(P<sub>12</sub>) > <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>P) > Γ<sub>7</sub> > Γ<sub>8</sub> + Γ<sub>7</sub> > Γ<sub>8</sub>(P<sub>21</sub>) 순으로 에너지준위가 존재하게 된다.

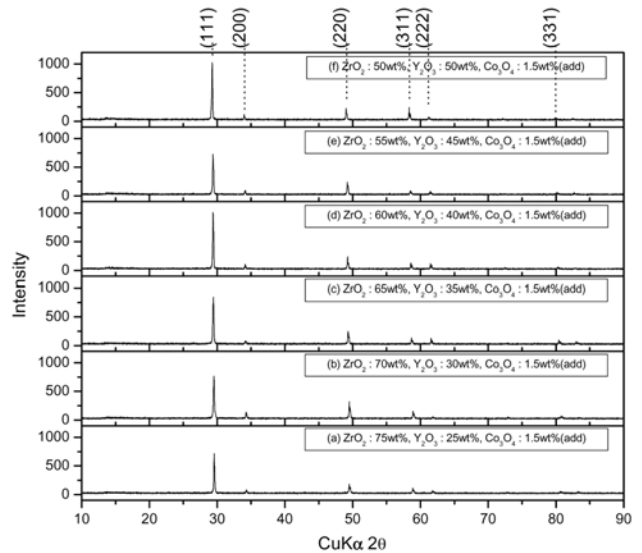


Fig. 10. XRD spectra of Co doped YSZ single crystals before treatment.

이상과 같은 결과를 정리 및 고찰해 볼 때 300~470 nm까지의 흡수패턴은 Co<sup>3+</sup>에 의한 것이며, 300 nm 이하 및 470~800 nm까지의 각각의 흡수패턴들은 Co<sup>2+</sup>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 Zr<sup>4+</sup>(R = 0.84 Å) 자리에 Y<sup>3+</sup>(R = 1.02 Å)로 존재하게 되며[14] 전기적으로 안정한 상태를 유지하기 위해 O<sub>v</sub>(oxygen vacancy)를 유발하게 된다. 코발트 또한 Zr<sup>4+</sup> 자리에 Co<sup>2+</sup> 상태로 존재하게 되며 Co<sup>2+</sup> 이온 반경은 Co<sup>3+</sup> 이온 반경보다 크다. 따라서 격자매개변수 값은 Y<sup>3+</sup> 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 알루미늄아 유발에서 미분쇄하여 XRD를 측정함으로써 전형적인 YCZ의 회절패턴들을 보이고 있으며,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  함량이 증가할수록  $\theta$ 값이 감소함을 알 수 있다.  $\theta$ 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

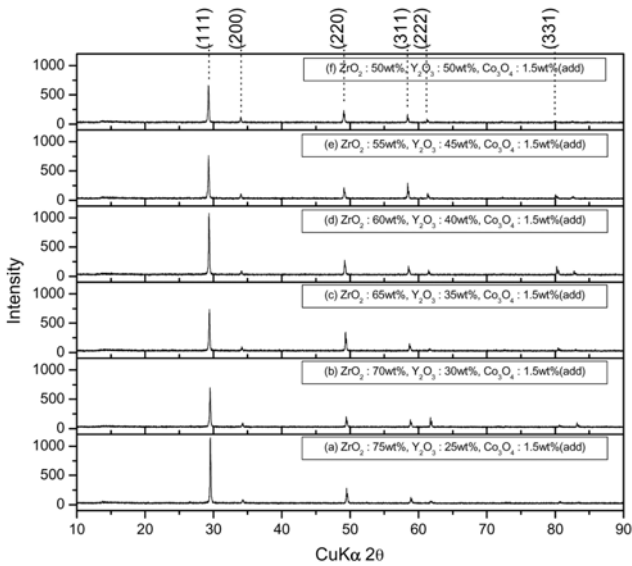


Fig. 11. XRD spectra of Co doped YSZ single crystals heat treated in nitrogen at 1000°C for 5 hrs.

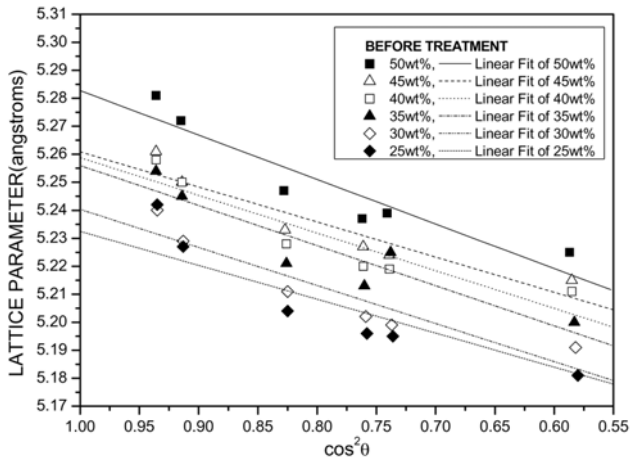


Fig. 12. Extrapolation of measured lattice parameters against  $\cos^2\theta$  of Co doped YSZs before treatment.

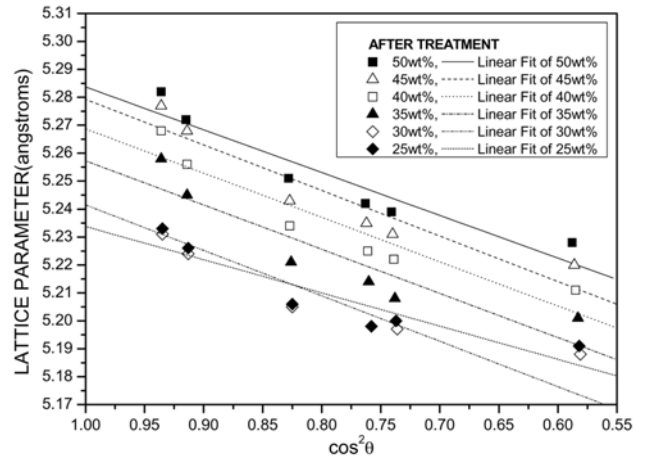


Fig. 13. Extrapolation of measured lattice parameters against  $\cos^2\theta$  of Co doped YSZs heat treated in nitrogen at 1000°C for 5 hrs.

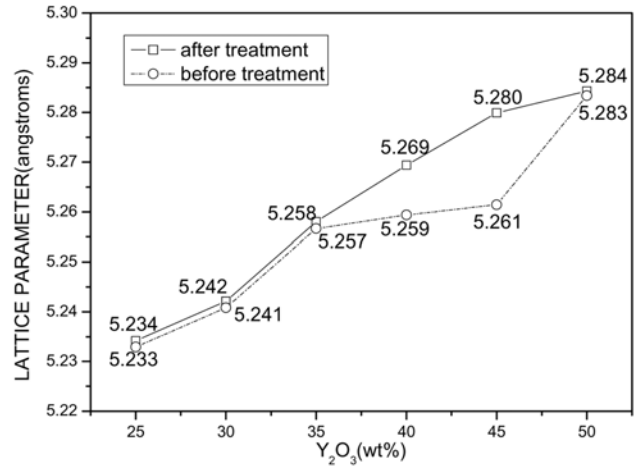


Fig. 14. Variation of lattice parameter of YSZ after and before treatment.

내었으며,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  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

$\text{Co}_3\text{O}_4$  1.5 wt%를 발색원소로 사용하고  $\text{ZrO}_2$ 에 대한  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 의 비를 25~50 wt%로 하여 YSZ를 스퀴용용법으로 성장을 시켰다. 성장시킨 YSZ는 적갈색 및 황갈색을 나타내었으나  $\text{N}_2$  분위기 1000°C에서 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  $\text{Co}^{3+}$ 에 의한 것이며, 470~800 nm 영역에서 각각의 흡수패턴들은  $\text{Y}^{3+}$ 의 증가로 인해 격자매개변수 값이 커지기 때문이다. 격자매개변수 값의 변화는  $\text{Co}^{2+}$  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  $\text{Y}^{3+}$  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, "Coloured 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  $\text{ZrO}_2$  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  $\text{Dy}^{3+}$  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  $\text{Co}^{2+}$ -doped  $\text{Cd}_4\text{GeS}_6$  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.