

Single crystal growth and characterization of changeable colored cubic zirconia

Byeong-Seok Park[†] and Jong-Keon Choi

Department of Gemological Engineering, Dongshin University, Naju 520-714, Korea

(Received March 30, 2007)

(Accepted May 26, 2007)

Abstract Cubic Zirconia single crystals having changeable color with light source were grown by skull melting method. Strong absorption of yellow color region light by Co and Nd and the absorption in violet color region by Fe led the color change from blue-green to red-purple with the light source from fluorescent lamp to incandescent lamp. Color of crystals varied not only by the dopants but yttria contents and the conditions for heat treatment.

Key words Cubic zirconia, Skull melting, Fe, Co, Nd, Changeable color

변색효과 cubic zirconia의 단결정 성장과 특성평가

박병석[†], 최종건

동신대학교 보석공학과, 나주, 520-714

(2007년 3월 30일 접수)

(2007년 5월 26일 심사완료)

요약 광원에 따라 색상이 변화하는 cubic zirconia 단결정을 skull melting 법으로 성장하였다. Co와 Nd에 의해서 황색 영역의 강한 흡수가 일어나며, Fe에 의해 보라색 영역의 흡수가 일어남에 따라 광원이 형광등에서 백열등으로 변화할 때 청-녹색에서 적-자색으로 변화가 발생한다. 첨가물에 의해서 뿐만 아니라 yttria 함량과 열처리 조건 변화에 의해서도 결정의 색이 변화하였다.

1. 서론

순수한 지르코니아(ZrO_2)는 대표적인 절연체로서 고융점($2750^\circ C$)이고 화학적으로도 매우 안정하며 열전도도가 낮고, 강도 인성이 높아 내열, 코팅, 기계 구조용 부품 등의 고온재료로 사용되고 있다. 또한 각종 고인성의 기계부품, 광섬유 연결부품인 페룰(ferrule), 초전도 이용 주변장치 등 구조 세라믹에 사용되고 있으며 또한 산·염기에도 강한 내식성을 가지고 있어 촉매제, 촉매지지체, 담체제로 사용되고 있다[1, 2]. 지르코니아는 고체연료전지(solid oxide fuel cell, SOFC)의 이온전해질 재료로도 사용되고 있다. 지르코니아 고체 전해질의 경우 이온전도도가 높고 반응기체(연료와 산소)의 혼합을 막기 위하여 밀도가 높으면서 강도와 인성이 높은 박판이나

원통형이 이용되고 있다[3]. 또한 압전재료용 PZT[4], electro-optic 재료인 PLZT[5], 마이크로파 유전체 재료인 ZST[6] 등 각종 전자재료의 구성원료로 사용되고 있는 파인세라믹스 소재 중의 하나이다.

Cubic zirconia는 1937년 von Stackelberg 등에 의해 처음 발견된 광물로[7] 높은 굴절률과 다이아몬드와 유사한 분산계수, 고투광성[8-10], 고경도의 특성을 지니고 있다. 또한 Cubic zirconia는 3d 전이원소, 4f 희토류원소를 첨가하여 무색에서부터 다양한 색상을 얻을 수 있으므로 다이아몬드에서 여러 천연 유색 보석의 모조보석으로 사용이 되고 있다. 일부 천연의 보석의 색과 유사하지만 색상이 일치하지 않아 천연의 색과 보다 가깝게 표현하고자 단일 dopant에서 여러 가지 dopant를 사용하여 연구가 진행이 되고 있다.

본 연구에서는 광원에 따라 색상이 변화하는 매우 희귀한 보석인 chrysoberyl의 변종명인 alexandrite의 특성을 나타내는 cubic zirconia 단결정을 skull melting 법으로 성장하고자 하였다. 청색과정이 풍부한 일광이나

[†]Corresponding author
Tel: +82-61-330-3242
Fax: +82-61-330-2909
E-mail: seok7002@msn.com

형광등하에서는 청, 녹색으로 보이고 적색과장이 풍부한 백열등 아래에서는 적색 계열의 색을 보이는 cubic zirconia 단결정을 성장시키기 위한 발색제를 개발하였다. 적정의 조성을 선택하여 광원에 따라 녹색, 청색 계열의 색상에서 적색 계열의 색상으로 변화하는 변색효과 cubic zirconia 단결정을 개발하였으며, 단결정을 연마하여 육안으로 색을 확인하고 Digital Camera, UV-VIS 분석, XRD 분석을 통하여 특성 평가를 행하였다.

2. 실험 방법

스킬 멜팅(skull melting) 법으로 dopant Fe_2O_3 와 Co_3O_4 그리고 Nd_2O_3 를 소량 첨가하여 단결정성장을 시도하였다. 스킨 멜팅 시스템(skull melting system)의 고주파발전 방식은 Huth-Koen 발전 방식으로 118 kW와 주파수 1.89~7.82 MHz까지 출력이 가능하다. 진공관은 THOMSON사의 RS3040CJ 기종으로 수냉 방식이며 tank condenser는 COMET사의 제품으로 용량은 500~3000 pF로 가변가능하며 coil turn 수의 조절에 따라 다양한 주파수 사용이 가능하다. 냉각도가니의 하강장치는 work coil의 중앙에 냉각도가니를 위치하고 원료를 용융한 후 서서히 하강하여 단결정을 성장시킬 수 있는 장치로 하강 속도 조절이 0.2~19.3 mm/hr로 가능하다. Table 1은 본 실험에 사용한 단결정 성장 조건으로 tank condenser의 용량 1000 pF, work coil의 크기는 $\phi 18$ cm, coil 간격은 6 cm, coil turn 수는 2 turn을 사용하여 4.2 MHz 주파수를 사용하였으며, 성장 속도는 3~5 mm/h이었다. 냉각도가니의 크기는 내경 $\phi 12$ cm 높이 14 cm를 사용하였으며 사용 원료의 양은 3 Kg이었다. Fig. 1은 실험에 사용한 skull 도가니의 사진이다.

성장된 단결정을 질소 분위기하에서 열처리 한 후에 round brilliant cut 형태로 연마하여 형광등과 백열등 각각의 광원에서 육안으로 검사하고, Digital Camera를 사

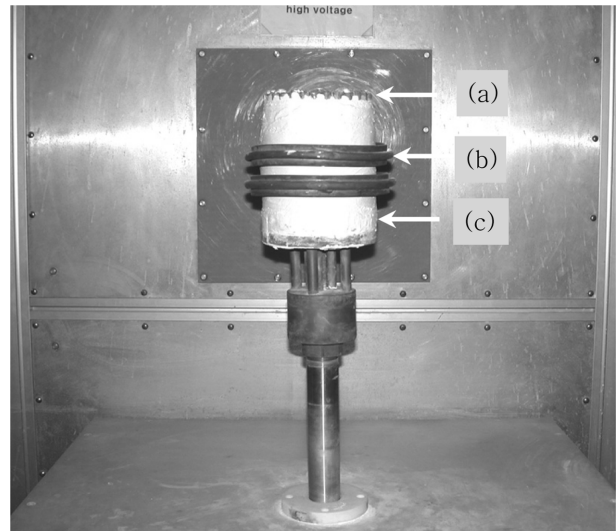


Fig. 1. Photograph of cold crucible & work coil. (a) cold crucible, (b) work coil, (c) plaster bandage.

용하여 색상의 변화를 확인하였다. 또한 UV-VIS 분석을 위하여 yttria 함량이 다른 각각의 단결정을 diamond saw를 사용하여 절단하고, 다이아몬드(diamond) 연마 판에서 연마하였다. 그리고 주석(Sn) 광판에서 50000 mesh diamond powder를 혼합하여 만든 연마제를 도포하고 polishing하여 두께 2.5 mm의 시편을 제작하였다. HITACHI(JP) U-3010 스펙트로포토미터(spectrophotometer)를 측정하여 시편의 투과도를 얻었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Alexandrite effect cubic zirconia의 색상분석

3.1.1. Yttria 함량 변화에 의한 색상분석

Round brilliant cut 형태로 연마한 시료를 각각 형광등과 백열등 아래에서 육안으로 검사하여 색상의 변화를 관찰한 결과 단결정의 색상은 다음과 같이 yttria 함량의 변화에 따라 색상이 변화하였다. yttria 함량이 10 mol% 일 때 색상은 형광등 아래에서 보라색 락 갈색과 갈색이며 백열등 아래에서 자색 락 적색과 적색으로 변화하였다. yttria 함량이 17 mol%일 때 색상은 형광등 아래에서 갈색과 황-녹색이며 백열등 아래에서 보라색 락 적자색으로 변화하였다. yttria 함량이 25 mol%일 때 색상이 형광등 아래에서 청색과 녹색이며 백열등 아래에서 적자색과 보라색 락 적자색으로 변화하였다.

Fig. 2는 yttria 함량이 10 mol%일 때의 샘플(sample)을 디지털카메라(digital camera)로 찍은 사진으로 형광등 아래에서 보라색 락 갈색과 갈색이며 백열등 아래에서 자색 락 적색과 적색으로 변화하였다. Fig. 3은 yttria

Table 1
Growth conditions for colored cubic zirconia obtained by skull melting method

Description	Condition
Frequency	4.2 MHz
Penetration depth	about 0.8 cm
Number of coil turn	2
Diameter of coil	$\phi 18$ cm
High of coil	6 cm
Atmosphere	Air
Growth speed	3~4 mm/hr
Cooling rate	Power cooling
Seed orientation	None seed
Crucible size	Inside $\phi 12$ cm, H14 cm



(a) fluorescent light (10mm in diameter)



(b) incandescent light (10mm in diameter)

Fig. 2. Photographs of faceted alexandrite effect cubic zirconia obtained by adding Y_2O_3 10 mol%. #1: heat treated at 1100°C for 3 hrs in N_2 gas, #2: 1200°C, #3: 1300°C.



(a) fluorescent light (8.5, 10, 8.8mm in diameter)



(b) incandescent light (8.5, 10, 8.8mm in diameter)

Fig. 4. Photographs of faceted alexandrite effect cubic zirconia obtained by adding Y_2O_3 25 mol%. #1: heat treated at 1100°C for 3 hrs in N_2 gas, #2: 1200°C, #3: 1300°C.



(a) fluorescent light (10mm in diameter)



(b) incandescent light (10mm in diameter)

Fig. 3. Photographs of faceted alexandrite effect cubic zirconia obtained by adding Y_2O_3 17 mol%. #1: heat treated at 1100°C for 3 hrs in N_2 gas, #2: 1200°C, #3: 1300°C.

함량이 17 mol%일 때의 샘플을 디지털카메라로 찍은 사진으로 형광등 아래에서 갈색과 황-녹색이며 백열등 아래에서 보라색 편 자색과 적자색으로 변화하였다. Fig. 4는 yttria 함량이 25 mol%일 때의 샘플을 디지털카메라로 찍은 사진으로 형광등 아래에서 청색과 녹색이며 백

열등 아래에서 청색 편 자색과 보라색 편 자갈색으로 변화하였다. 디지털카메라를 사용하여 관찰한 결과와 육안 검사가 대부분 비슷하게 나타났으나 yttria 함량이 25 mol%일 때의 색상은 약간 다르게 측정이 되었다. 이는 광원에 따라 색상이 변화하는 정도가 미세한 차이에 의해 좌우되면서 육안으로 감지하는 것과 디지털카메라가 측정하는 것이 약간 다를 수 있다.

3.1.2. 열처리 온도에 따른 색상분석

열처리 온도에 따른 색상변화를 육안으로 관찰한 결과는 다음과 같다. yttria 함량이 10 mol%일 때 질소분위기하에서 1100°C에 열처리한 것의 형광등 아래에서 색상은 보라색 편 갈색이며 1200°C와 1300°C로 온도가 올라가면서 보라색이 열리는 갈색으로 보이며, 백열등 아래에서 1100°C 열처리한 sample의 색상은 자색 편 적색이며 1200°C와 1300°C로 온도가 올라가면서 자주색이 열리는 적색으로 변화하였다. yttria 함량이 17 mol%일 때 질소분위기하에서 1100°C에 열처리한 것의 형광등 아래에서 색상은 청색 편 갈색이며 1200°C와 1300°C로 온도가 올라가면서 청색이 열리며 황녹색으로 변화하며, 백열등 아래에서 1100°C 열처리한 sample의 색상은 보라색 편 자적색이며 1200°C와 1300°C로 온도가 올라가면서 보라색이 열리는 자적색으로 변화하였다. yttria 함량이 25 mol%일 때 질소분위기하에서 1100°C에 열처리한 것의 형광등 아래에서 색상은 보라색 편 청색이며 1200°C와 1300°C로 온도가 올라가면서

청색이 열어지며 녹색으로 변화하며, 백열등 아래에서 1100°C 열처리한 sample의 색상은 자적색이며 1200°C와 1300°C로 온도가 올라가면서 자색이 열어지는 갈색 락 자색으로 변화하였다.

Fig. 2, 3, 4의 #2는 질소분위기하에서 1100°C에 열처리한 sample을 digital camera로 찍은 사진이며 #3은 1200°C, #4는 1300°C의 sample 사진이다. Fig. 2, 3은 육안의 색상과 유사하였으나 Fig. 4의 경우 #2는 형광등 아래에서 청색이며 #3은 청색이 열어지고 약한 녹색이 나타나며 #4는 옅은 녹색으로 변화한다. 백열등 아래에서 #2는 청색 락 자색이며 #3은 옅은 청색 락 자갈색이며 #4는 옅은 자색 락 갈색으로 변화하였다.

3.2. UV-VIS 분광분석

Fig. 5는 질소 분위기에서 1100°C에 열처리 한 투과도 피크(peak)이다. yttria 함량에 따른 투과도 변화를 나타낸 것으로 yttria 함량이 증가 할수록 400 nm에서 450 nm 영역의 투과도가 급격히 증가 하였다. 이는 yttria 함량 증가에 따른 결정장의 변화에 따른 Fe^{2+} 에 의한 흡수 피크가 약해지는 것으로 사료된다. 또한 600 nm에서 700 nm 영역의 투과도에도 변화가 발생하였는데 Co^{2+} 에 의한 것으로 yttria 함량 증가에 따른 전형적인 흡수 피크의 변화를 보여주고 있다. cubic zirconia에서 Co를 단일 발색원으로 doping 하였을 때 yttria 함량이 12 mol%일 때 560 nm를 중심으로 강한 흡수 피크가 형성되며 양쪽으로 넓은 밴드를 가지는데 500 nm와 610 nm의 흡수 peak가 형성되어 보라색을 나타내며, yttria 33 mol% 함유되면 600 nm에서 720 nm 영역으로 흡수 peak가 이동하여[11] 청색을 나타낸다.

Fig. 6은 질소 분위기에서 1200°C에 열처리 한 투과도

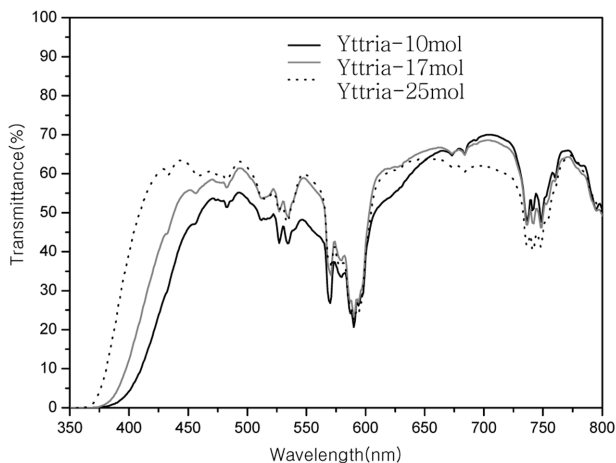


Fig. 5. Transmittance spectra of alexandrite-like cubic zirconia by heat treatment at 1100°C for 3 hrs in N_2 gas.

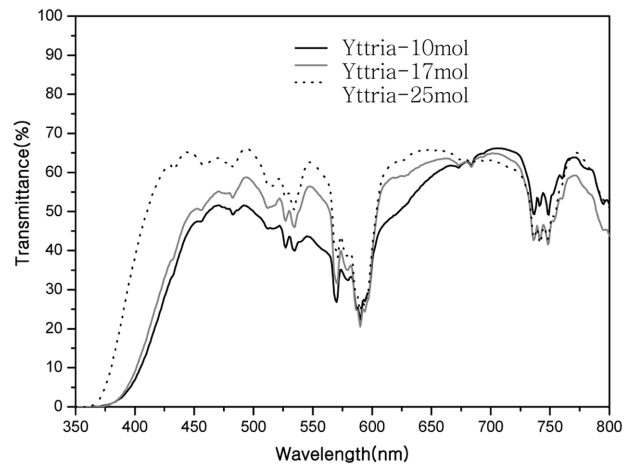


Fig. 6. Transmittance spectra of alexandrite-like cubic zirconia by heat treatment at 1200°C for 3 hrs in N_2 gas.

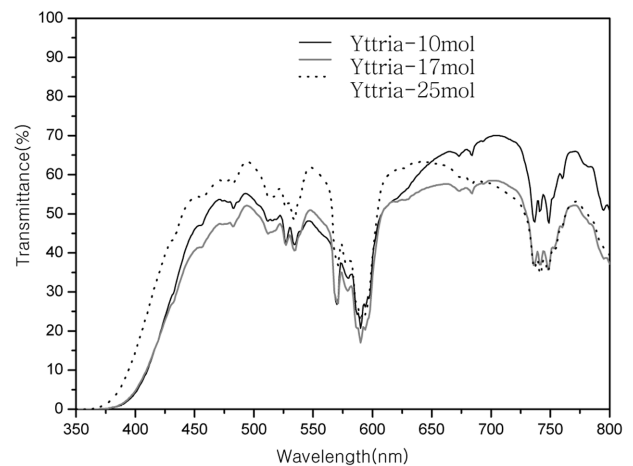


Fig. 7. Transmittance spectra of alexandrite-like cubic zirconia by heat treatment at 1300°C for 3 hrs in N_2 gas.

피크이다. yttria 함량에 따른 투과도 변화를 나타낸 것으로 yttria 함량이 증가 할수록 400 nm에서 450 nm 영역의 투과도가 증가 하였는데 온도가 증가함에 따라 yttria 함량이 17 mol%와 25 mol%일 때는 400 nm에서 450 nm 영역의 투과도가 감소하였다. 하지만 10 mol%일 때는 변화가 거의 없다.

Fig. 7은 질소 분위기에서 1300°C에 열처리 한 투과도 피크이다. yttria 함량에 따른 투과도 변화를 나타낸 것으로 yttria 함량이 17 mol%에서 25 mol%으로 증가 할 때는 400 nm에서 450 nm 영역의 투과도가 증가 하였지만 10 mol%에서 17 mol% 온도가 증가하였을 때는 감소하였다. yttria 함량이 17 mol%와 25 mol%일 때는 Fig. 5, 6, 7 모두 400 nm에서 450 nm 영역의 투과도가 감소하였다. 하지만 10 mol%일 때는 모두 변화가 거의 없다.

yttria 함량이 10 mol%일 때 열처리 분위기와 온도에

다른 투과 스펙트럼(spectrum)의 변화는 적으며 430 nm에서 560 nm 영역의 투과 peak가 620 nm에서 720 nm 영역의 투과 peak에 비해 낮게 형성이 되었다. 17 mol% 일 때는 열처리 분위기와 온도에 따른 투과 스펙트럼의 변화는 430 nm에서 560 nm 영역의 투과 peak가 620 nm에서 720 nm 영역의 투과 피크에 비해 약간 낮게 형성되어 있으며, 열처리 온도 상승에 따라 400 nm에서 450 nm 영역의 투과도가 감소하였으며 620 nm에서 720 nm 영역 또한 감소하였다. 25 mol%일 때 열처리 분위기와 온도에 따른 투과 스펙트럼의 변화는 380 nm에서 560 nm 영역의 투과 피크와 620 nm에서 720 nm 영역의 투과 피크가 균형에 가깝게 형성이 되었다. 열처리 온도 상승에 따라 380 nm에서 450 nm 영역의 투과도가 감소하였으며 620 nm에서 720 nm 영역 또한 감소하였다. 따라서 yttria 함량에 따라 투과 스펙트럼의 변화를 초래하는 것임을 알 수 있었다. yttria 함량에 따라 투과 스펙트럼의 변화하는 것은 모체결정 내의 Y^{3+} 이온과 Zr^{4+} 이온의 비율에 따른 산소 vacancy의 비율이 결정이 되며, 그에 따른 ligand field energy의 변화를 초래하며 Y^{3+} 이온이 Zr^{4+} 이온보다 크기 때문에 격자상수가 증가하여 결정장의 변화를 준다. 따라서 발색원인 전이금속 Fe와 Co의 흡수 스펙트럼이 일정 패턴으로 변화를 주고 있음을 알 수 있다. 그러나 희토류금속인 Nd의 흡수 스펙트럼의 변화는 매우 적음을 알 수 있다.

4. 결 론

Fe, Co, Nd를 doping하여 alexandrite effect의 cubic zirconia를 합성하였다. 질소 분위기 하에서 1100°C에서 열처리 한 경우 Y_2O_3 함량이 10 mol%에서 25 mol%까지 증가 할 때 350 nm에서 450 nm 영역의 투과 스펙트럼이 증가하였으며, 650 nm에서 730 nm 영역의 투과 스펙트럼이 감소하였다. 그에 따른 색상의 변화는 Y_2O_3 함량이 10 mol%일 때 색상은 형광등 아래에서 갈색 락 보라색이며 백열등 아래에서 자색 락 적색으로 변화하였다. Y_2O_3 함량이 17 mol%일 때 색상은 형광등 아래에

서 갈색이며 백열등 아래에서 보라색 락 자색으로 변화하였다. Y_2O_3 함량이 25 mol%일 때 색상이 형광등 아래에서 청색이며 백열등 아래에서 분홍색 락 자색으로 변화하였다. 따라서 Y_2O_3 함량이 증가 할 때 형광등 아래에서는 청색이 증가하며, 백열등 아래에서는 적색이 얼어진다.

참 고 문 헌

- [1] G.K. Chuah, "An investigation into the preparation of high surface area zirconia", *Catalysis Today* 49 (1999) 267.
- [2] G.K. Chuah, S. Jaenicke, S.A. Cheng and K.S. Chan, "The influence of preparation conditions on the surface area of zirconia", *Applied Catalysis A* 145 (1996) 267.
- [3] N.Q. Minh, "Ceramic fuel cells", *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 563.
- [4] J.D. Kim, S. Hana, S Kawagoe, K. Sasaki and T. Hata, "Preparation of perovskite, $Pb(Zr, Ti)O_3$ thin-films on $YSZ(111)/Si(111)$ substrates by post-deposition annealing", *Thin Solid Films* 385 (2001) 293.
- [5] M. Laurent, U. Schreiner, P.A. Langhahr, A.E. Glazounov and M.H. Hoffmann, "Microstructural and electrical characterization of La-doped PZT ceramic prepared by a precursor route", *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 1495.
- [6] H.L. Lee, J.T. Kim and G.G. Hong, "Properties of the powders of the system $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$ prepared by precipitation method", *Kor. Ceram. Soc.* 25(2) (1988) 117.
- [7] K. Nassau, "Cubic zirconia an update", *Gems and Gemology* (1981) 9.
- [8] R. Stevens, "An introduction to zirconia", *Magnesium Elektron Ltd, United Kingdom* (1983).
- [9] D.A. Wright, J.S. Thorp, A. Aypar and H.P. Buckley, "Optical absorption in current-blackened yttria-stabilized zirconia", *J. Mat. Sci.* 89 (1973) 876.
- [10] D.L. Wood and K. Nassau, "Refractive index of cubic zirconia stabilized with yttria", *Appl. Optics* 21(16) (1982) 2978.
- [11] H. Pmer, K.-D. Luther and W. Assmus, "Coloured zirconia", *Cryst. Res. Technol.* 29 (1994).