

## A study on the growth mechanism of rutile single crystal by skull melting method and conditions of RF generator

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

Department of Gemological Engineering, Dongshin University, Naju 520-714, Korea  
Ceramic Processing Research Center (CPRC), Seoul 133-791, Korea

(Received June 28, 2005)

(Accepted August 12, 2005)

**Abstract** Ingots of rutile single crystals were grown by the skull melting method, and their characteristics were compared in terms of melt-dwelling time for each melt. The method is based on direct inductive heating of an electrically conducted melt by an alternating RF field, and the heating is performed by absorption of RF energy.  $\text{TiO}_2$  is an insulator at room temperature but its electric conductivity increases elevated temperature. Therefore, titanium metal ring(outside diameter : 6 cm, inside diameter : 4 cm, thickness : 0.2 cm) was embedded into  $\text{TiO}_2$  powder (anatase phase, CERAC, 3N) for initial RF induction heating. Important factors of the skull melting method are electric resistivity of materials at their melting point, working frequency of RF generator and cold crucible size. In this study, electric resistivity of  $\text{TiO}_2$  ( $10^{-2} \sim 10^{-1} \Omega \cdot \text{m}$ ) at its melting point was estimated by comparing the electric resistivities of alumina and zirconia. Inner diameter and height of the cold crucible was 11 and 14 cm, respectively, which were determined by considering of the penetration depth (0.36~1.13 cm) and the frequency of RF generator.

**Key words** Skull melting, Ti metal ring, Rutile single crystal, Penetration depth, Cold crucible

## 스킬용융법에 의한 루틸 단결정 성장메커니즘과 RF generator 조건에 관한 연구

석정원<sup>†</sup>, 최종건

동신대학교 보석공학과, 나주, 520-714  
세라믹공정연구센터, 서울, 133-791

(2005년 6월 28일 접수)

(2005년 8월 12일 심사완료)

**요 약** 스킨용융법에 의해 루틸 단결정들을 성장시켰으며, 서로 다른 용액의 유지시간에 따른 ingot의 특성을 비교하였다. 스킨용융법은 교류전자기장(RF)에 의해 전기가 흐르는 용액의 직접유도가열에 근거 하며, 가열은 RF 에너지의 흡수로 실행된다.  $\text{TiO}_2$ 는 상온에서는 부도체이지만 온도가 올라갈수록 전기 전도성이 증가한다. 따라서, 초기 RF 유도가열을 위해 티타늄 금속 링(외경 : 6 cm, 내경 : 4 cm, 두께 : 0.2 cm)을  $\text{TiO}_2$  분말(아나타제상, CERAC, 3 N) 내부에 묻었다. 스킨용융법에 의한 산화물 용융에서 매우 중요한 것은 용접에서의 전기 저항 값, RF generator의 주파수 그리고 냉각도가니 크기이다. 본 연구에서는,  $\text{TiO}_2$ 의 용접에서의 전기저항( $10^{-2} \sim 10^{-1} \Omega \cdot \text{m}$ )은 알루미늄( $10^{-1} \Omega \cdot \text{m}$ )와 지르코니아( $10^{-3} \Omega \cdot \text{m}$ )의 전기저항 데이터를 바탕으로 추정하였다. 냉각도가니의 내부직경은 11 cm, 높이는 14 cm였으며, 이것은 침투깊이(0.36~1.13 cm)와 RF generator 주파수를 고려하여 결정하였다.

### 1. 서 론

높은 굴절율( $n_o = 2.616$   $n_e = 2.903$ ) 및 안정한 물리적, 화학적 성질로 인해 optical isolator 및 beam displacer 등과 같은 광학소자로서의 응용가치가 매우 큰 루틸

( $\text{TiO}_2$ ) 단결정 성장은 여러 가지 방법으로 시도되고 있다. 현재 루틸 단결정의 상업적 생산은 Verneuil법이 적용되고 있으나 흐름도가 양호한 분말 제작이 어렵고 단결정 성장 후 열충격에 의한 결정질 저하가 수반되어[1] 우수한 광학적 성질을 갖는 최소결함의 단결정 성장이 어려운 것으로 보고되고 있다. 이를 보완하기 위해 근래에 CZ(czochnalski)법[2], EFG(edge-defined film-fed growth)법[3], FZ(floating zone)법[4, 5], PD(pulling-down)[6]법 등이 소개되었으나, 루틸 단결정은 일정크기로 성

<sup>†</sup>Corresponding author  
Tel: +82-61-330-3242  
Fax: +82-61-330-3252  
E-mail: seok3242@msn.com

장 후 고액 계면에서의 낮은 열전도도에 의해 급격한 측면 과냉각이 발생되어 용액과의 계면 분리현상이 발생하며, 성장시킬 수 있는 단결정의 크기가 비교적 작게 한정되어 있는 것으로 알려져 있다[1]. 따라서 이들 방법에 의한 실험 분석용 단결정 생산은 적합하나 상업적인 대량생산에 적용시키기는 어려운 것으로 사료된다.

본 연구에서는 루틸 단결정 성장을 위해 skull melting 법을 이용 하였다. 이 방법은 냉각 도가니(cold crucible) 내벽의 crust에 의한 자체 도가니(self crucible) 생성에 의한 고순도 단결정 성장이 가능하고 많은 량의 단결정을 성장시킬 수 있는 장점이 있다. Skull melting법이 산화를 단결정 성장에 있어 산업적으로 실용화된 예는 큐빅지르코니아(cubic zirconia)[7]로써 이는 많은 연구가 진행되어 실험용 및 산업용 생산을 위한 RF generator 및 도가니에 대한 데이터는 체계적으로 확립되어 있다. 큐빅지르코니아를 skull melting법으로 성장시킬 수 있는 이유는 용점(2750°C)에서 낮은 전기저항( $1.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot m$ )[8] 특성을 나타내기 때문인데 이는 유도가열에 의해 자장을 받아들여 와전류(eddy current) 손실이 발생하기 때문이다. 와전류 손실이 발생하게 되면 원료의 가열 및 도가니 내부에서 안정한 용액상태를 유지할 수 있게 된다. 용융시키고자 하는 산화물의 고온에서의 비저항(specific resistance)은 고주파 유도가열에 있어 매우 중요하다. 그 이유는 비저항에 따라 RF generator의 주파수와 냉각도가니의 크기가 설정되어야 하기 때문이다. 만약 비저항에 따른 적절한 주파수와 냉각도가니의

크기 설정이 맞지 않을 경우 원료를 용융시킬 수 없거나 용융되어도 용액을 안정하게 유지하지 못하고 냉각되므로 단결정을 성장시킬 수 없게 된다. 대부분 산화물의 경우 용점에서의 비저항 데이터가 보고되어 있지 않으며, 루틸 또한 마찬가지이다.

따라서 본 연구에서는 루틸의 비교적 저온에서의 비저항 데이터를 바탕으로 용점에서의 비저항을 추정하여 skull melting법을 이용해 단결정을 성장시키기 위한 generator의 주파수 선정 및 냉각도가니 크기에 대한 데이터 확립을 목적으로 하였다.

## 2. 실험 방법

Fig. 1은 본 실험에서 사용한 skull melting system의 모식도 및 사진으로서 RF generator system, cold-crucible system, cooling system의 3부분으로 구성되어 있다. RF generator는 1.6~3 MHz까지 조절이 가능하나 루틸의 용점에서 비저항 추정치에 따른 주파수 침투깊이를 고려하여 본 실험에서는 2 MHz로 출력하였다. 냉각 도가니는 주파수 침투 깊이에 따른 최대 효율을 위해  $\delta/R$ (침투깊이/도가니 반지름의 비율)이 0.2~1.2가 되는 조건을 만족시키기 위해 도가니를 설계 제작하였으며, 냉각수가 내부로 흐를 수 있도록 동관을 사용해 finger 모양으로 제작하였다. Cooling system의 열교환기(heat exchanger)는 5°C 편차를 두어 설계제작 하였다. 단결정 성장실험

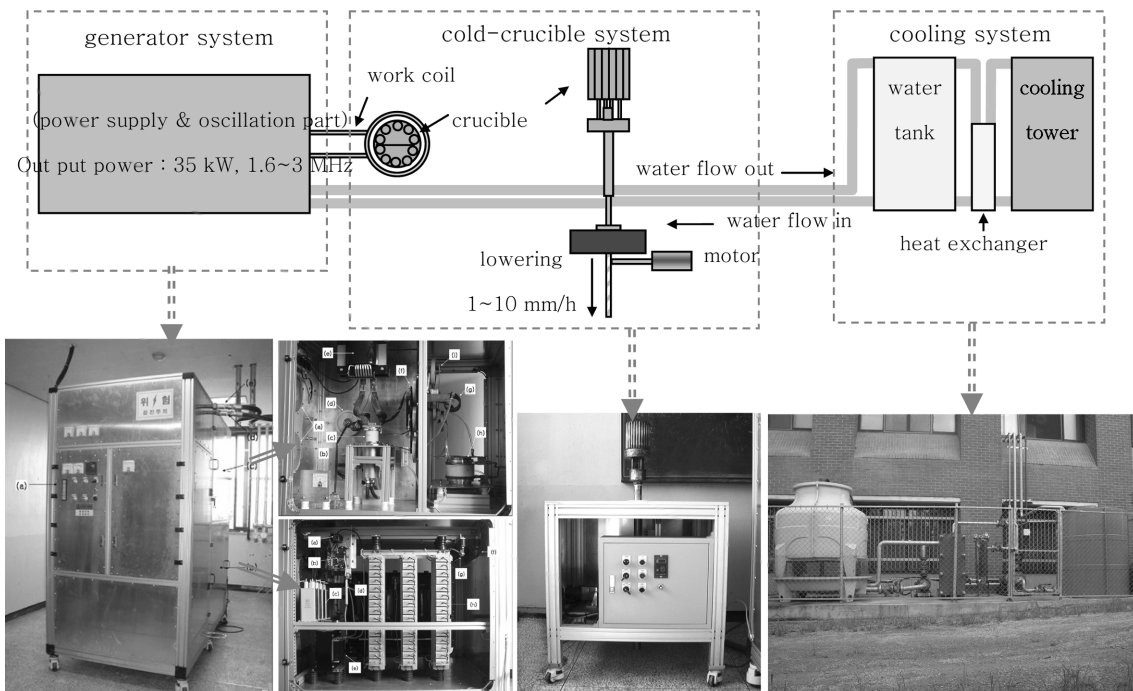


Fig. 1. Schematic diagram and pictures of the skull melting system used in this study.

에 있어서 사용한 원료는 아나타제(anatase)상  $TiO_2$  분말(CERAC, 3N)을 특별한 공정 없이 출발원료로 사용하였으며 3 kg을 준비하였다. 원료는 냉각 도가니 하부로부터 1/3 높이까지 충전 후 초기 발열을 위해 Ti 금속 링을 가운데 위치시키고 다시 원료를 2/3까지 충전 하였다. 원료가 완전히 용융된 후 추가적으로 원료 충진을 하였으며, 충전 시 사용한 원료는 분말과 예비실험에서 얻어진 ingot를 사용하였다. 도가니 하강은 초기 양질의 핵생성을 위해 2~9시간 동안 용액 상태로 유지시킨 후 도가니를 0.3 cm/h로 하강시켰으며, 유지시간에 따른 성장 패턴을 비교관찰 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 주파수 선정

Fig. 2는 알루미나(alumina)와 지르코니아(zirconia)의 온도변화에 따른 비저항 데이터를 티타니아(titania)와 비교한 것이다. 티타니아의 저온에서의 비저항 데이터는 보고된 바 있지만 고온에서의 비저항 데이터는 보고되어 있지 않다. 따라서 본 실험에서는 티타니아의 비교적 저온에서의 비저항 데이터를 바탕으로 고온에서의 비저항을 추정하였다. 티타니아의 저온에서의 비저항 데이터는 알루미나 및 지르코니아의 비저항 그래프와 대략 평행하며, 지르코니아와 비교할 때 티타니아의 비저항은 용점 근처에서  $10^{-1} \sim 10^{-2} \Omega \cdot m$ 로 추정하였다. 용액상태에 있는 지르코니아의 비저항 추정치가 대략  $10^{-3} \Omega \cdot m$  정도 이므로 티타니아의 비저항은 지르코니아의 약 10~100배 정도일 것이라 추정된다.

아래 식[9]은 침투깊이와 피가열체의 전기전도도와 주파수의 관계를 나타낸 것이다.

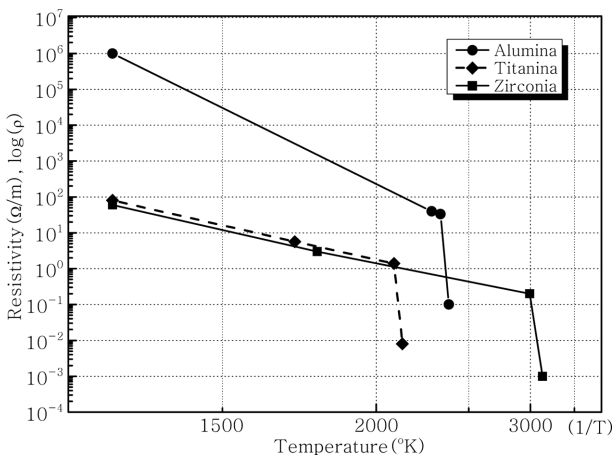


Fig. 2. Comparison of electrical resistivities of alumina, zirconia and titania with temperature.

$$\delta_{mc} = \sqrt{\rho_{mc} / \pi \mu f} \quad (1)$$

여기서,  $\delta_{mc}$ 는 피가열체가 용액일 때 침투깊이(penetration depth),  $\rho_{mc}$ 는 피가열체의 용액일 때 비저항(specific electric resistance),  $\mu$ 는 자기투자율(magnetic permeability),  $f$ 는 주파수(MHz)이다. 침투깊이는 비저항과 주파수의 루트 값에 반비례하기 때문에 티타니아와 같이 비저항이 높은 재료의 경우는 소정의 침투깊이를 얻기 위해 높은 주파수를 사용해야 한다. 현실적으로 공업용 generator의 경우 기술상 어려움 때문에 주파수가 10 MHz 정도로 한정되며, 본 실험에서는 2 MHz의 주파수를 사용하였다. 출력 주파수는 아래의 식에 의해 설계하였다.

$$f = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \quad (2)$$

여기서,  $f$ 는 주파수(Hz),  $L$ 은 코일값( $\mu H$ ),  $C$ 는 탱크콘덴서 용량(pF)이다.

$$L = \frac{a^2 N^2}{9a + 10l} \quad (3)$$

여기서,  $a$ 는 코일반지름(inch),  $N$ 은 코일의 감긴 수,  $l$ 은 코일 높이이다.

Fig. 3은 서로 다른 주파수 영역에서의 비저항에 따른 침투깊이와의 관계를 나타낸 것으로 식(1)에 의해 계산된 데이터들이다. 본 실험에서 사용한 주파수는 2 MHz 이므로 티타니아의 용점에 해당하는 비저항 추정 데이터  $10^{-2} \sim 10^{-1} \Omega \cdot m$ 에서의 고주파 침투깊이는 약 0.36~1.13 cm 정도가 된다.

#### 3.2. 도가니의 설계 및 제작

Skull melting법에 의한 용융은 기본적으로 고주파 유

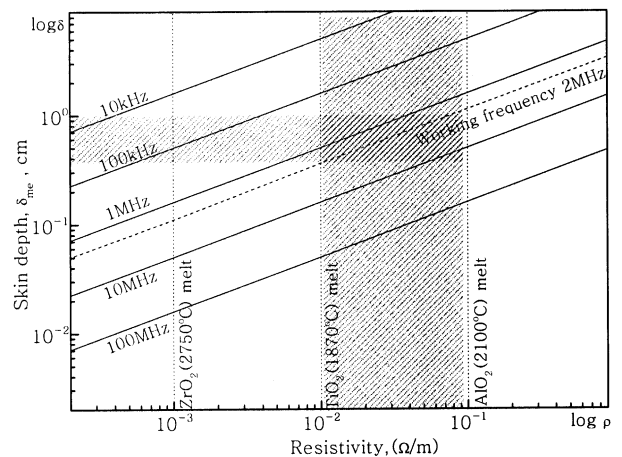


Fig. 3. The family of curves for different electromagnetic field with penetration depth as a function of  $f/R$ .

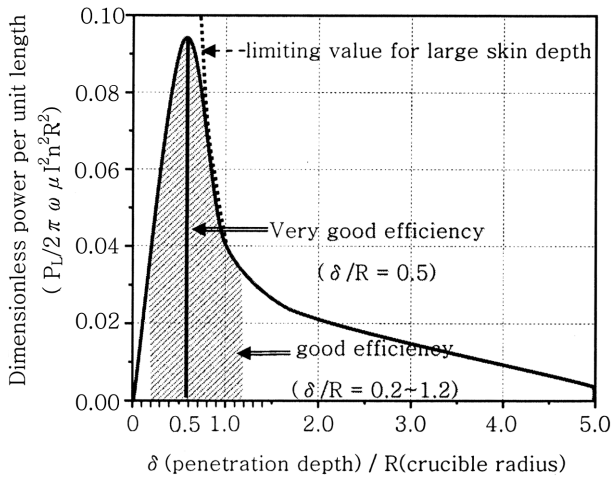


Fig. 4. Dimensionless power per unit length versus dimensionless skin depth.

도가열을 행하는 것이므로 피가열체의 전기전도도에 따라서 도가니의 크기와 발진 주파수를 적정하게 맞추어 주어야만 소정의 가열효율을 얻을 수 있다. Fig. 4[10]를 참조할 때 가열효율이 비교적 양호하기 위해서는  $\delta/R$ 가 0.2~1.2 정도이어야 한다는 것을 알 수 있다. 여기서  $\delta$ 는 침투깊이,  $R$ 은 피가열체(crucible)의 반지름을 뜻한다. 따라서 가열효율을 고려할 때 적정한 도가니 반경은 침투깊이의 0.8~5배 정도이다. Fig. 3에서 고주파 침투깊이가 약 0.36~1.13 cm가 되므로 적정한 도가니 반경은 계산에 의하면 0.23~5.65 cm가 된다. 도가니 반경이 4.00 cm 이하일 경우는 ingot에서 얻을 수 있는 단결정의 크기가 너무 작기 때문에 실험용으로 부적당하다. 반면 도가니 반경이 5.65 cm 이상일 때는 낮은 가열 효율에 의하여 큰 전력이 필요하게 된다. 따라서, 실험의 효율성과 generator의 용량을 고려하여 도가니 내부 반경은 5.5 cm로 설계 제작하였다. 만약 주어진 주파수에 대한 적정한 도가니 반경 범위를 충족하지 못하면 용융상태가 유지되지 않아 서서히 냉각 된다. 루틸의 경우는 단결정 성장 시 고액계면의 낮은 열전도로 인해 용액은 냉각도가니 바닥부분으로부터 일정 높이까지 급격한 과냉각이 발생

Table 1  
Used symbols and parameter values

Symbol	Analytic	Value	Unit
$r_{cr}$	inner diameter of the crucible	11	cm
$h_{cr}$	height of the crucible (inside)	14	cm
$h_{cf}$	number of cooling fingers	28	ea
$d_{cf}$	diameter of cooling fingers	1.3	cm
$n_{co}$	coil windings	2	tum
$d_{ct}$	diameter of the coil tube	0.95	cm
$d_{ci}$	inner diameter of the coil	16	cm
$h_{co}$	height of the coil	6	cm
$f$	Working frequency	2	MHz

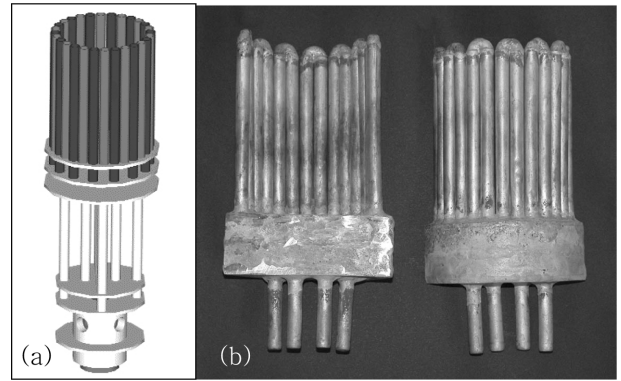


Fig. 5. Design (a) and photograph (b) of the cold-crucible.

되어 용액상태를 유지하지 못하고 작은 직경의 단결정들이 다량으로 성장하게 된다. 따라서, skull melting법으로 루틸단결정 성장 시 도가니 크기 설정은 매우 중요한 부분에 해당 된다. Table 1은 가열효율과 도가니 및 generator에서의 자체 손실등을 고려하여 설계 및 제작 실험한 도가니 및 유도코일의 조건들이다.

Fig. 5는 본 실험에서 사용한 도가니의 디자인(a)과 동(Cu)관 및 동판을 이용해 실제 제작한 사진(b)으로서 전력 손실을 최소화 하기 위해 두 부분으로 나뉘어지게 제작 하였다. 단결정 성장 실험 시 두 부분 및 finger부분의 절연을 위해 운모판을 사용하였으며, 고른 자장의 분포를 위해 finger 사이를 1 mm로 일정한 간격을 유지시켰다. 또한 석고를 사용하여 도가니 외벽과 working coil을 절연하였다.

### 3.3. Rutile 단결정 성장

Skull melting은 원료가 RF 에너지를 흡수해야만 가열되어 용융된다. 하지만 대부분의 산화물은 상온에서는 비저항이 높아 가해진 RF 에너지를 흡수하지 못하여 가열되지 않으며, 온도가 올라갈수록 전기저항성이 떨어져 전도체가 되어 용융된다. 따라서  $TiO_2$  분말(anatase phase) 자체만으로는 용융이 불가능하며 초기 가열을 위해 전기 전도체인 Ti 금속을 링(ring) 형태(외경-6 cm, 내경-4 cm, 두께-0.2 cm)로 가공하여 사용하였다. 초기 유도가열에 의해 Ti 금속링의 온도가 상승하게 되고 점차적으로 RF 에너지 흡수가 증가하게 되어 주위의 원료들이 가열되며, 용점 부분이 되면 비저항이 급속히 감소하게 되어 원료가 용융된다. 최초의 용융은 Ti 금속 링 주위의 원료들이 부분적으로 용융되지만 용액적이 점점 커질수록 아래 식[11]과 같이 표현할 수 있다.

$$vP > K(T_m - T_o)\pi D^2 \quad (4)$$

여기서,  $v$ 는 초기 용액방울의 부피,  $P$ 는 용액의 단위

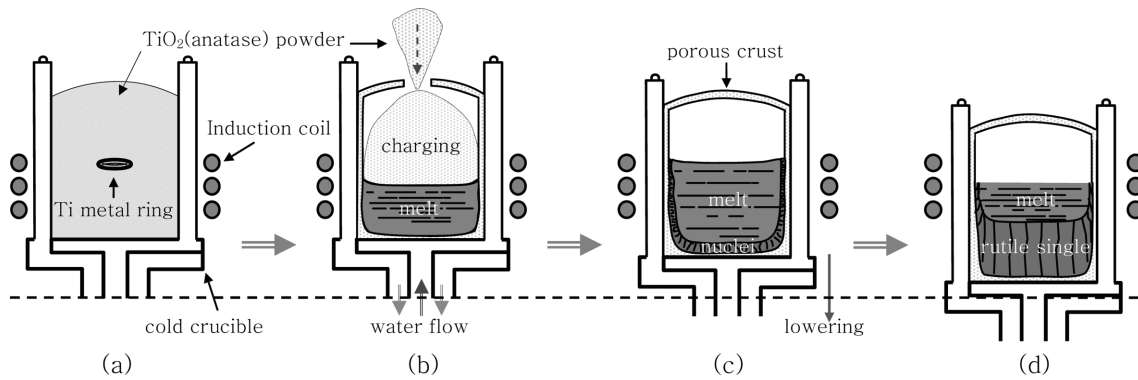


Fig. 6. Schematic diagram of the skull melting process for growth of rutile single crystals.

부피당 흡수된 전력,  $K$ 는 용액으로부터 냉각수(cooling water)까지의 열전달 계수,  $T_m$ 은 용액의 온도,  $T_0$ 는 용융 온도,  $D$ 는 용액방울의 직경이다. 용액방울의 부피는 급격히 증가 하는데 이러한 현상은 ingot에 매우 나쁜 영향을 초래 하게 된다. 도가니 중앙부분에서 용융된 용액이 하부로 이동하면서 냉각수에 의해 냉각되고 있는 도가니 바닥부분에 닿으면 열전도에 의해 용액은 급속히 과냉각되어 작은 크기의 단결정들이 성장하게 된다. 특히 루틸 단결정은 급속히 냉각되는 성질이 있어 그 양상은 더욱 심하다. 따라서, 전력인가는 용액이 매우 느린속도로 도가니 바닥부분으로 범위가 넓어질 수 있도록 제어되어야 한다. 즉, 식(5)에서의  $T_m$ 과  $T$ 의 평행상태인점을 많이 벗어날수록 작은 크기의 단결정 성장이 더 많이 이뤄진다고 할 수 있다. 만약 작은 단결정들이 바닥부분으로부터 상부로 성장되면 다시 용액상태로 만들기 위해서는 분말상태에서 인가된 전력보다 더 많은 전력이 필요하게 되거나, 성장시간을 제외한 용액상태에서의 시간을 오랫동안 유지해야 한다.

원료가 완전히 용융되면 Fig. 6(b)에서와 같이 부피가 감소하므로 추가적인 원료 충전이 필요하게 된다. 원료 충전이 끝난 후 일정시간 용액 상태로 유지하게 되면 도가니 바닥부분에 생성되는 crust의 두께는 아래 식[11]에 의해서 예측할 수 있다.

$$\lambda/\sigma\alpha = (T_m - T)(T - T_w) \quad (5)$$

여기서  $\lambda$  : 열전도 계수,  $\sigma$  : crust의 두께,  $\alpha$  : 열방출 계수,  $T_m$  : 용액의 온도,  $T_w$  : 냉각수의 온도,  $T$  : 용융온도이다.  $T_m - T = \Delta T$ (용액의 부과가열)는 용융 가열을 위한 특성을 나타낸 것으로써 도가니 바닥부분과 finger 가까이 있는 crust는  $\lambda$ ,  $T_w$  등이 영향을 미쳐 RF에 의한 부과가열보다 finger 내부로 흐르는 냉각수에 의한 열전도가 우선하게 된다. 즉, 도가니 내벽과 가까운 부분의 원료들은  $\Delta T \rightarrow 0$ 으로 진행하게 되어 crust 두께( $\sigma$ )는  $\infty$ 로 진행하게 된다. 하지만 이것은 도가니 내부

로 무한히 진행되는 것이 아니라 내부로 갈수록 RF에 의한 부과가열이 우선하게 되어  $T_m$ 과  $T$ 는 평행상태를 유지하게 되며, 그 이상 내부로 갈수록  $T_m > T$ 가 되어 용액상태를 유지할 수 있게 된다. 평행상태가 되는 두께는 working coil과 멀어질수록 커지므로 도가니 내벽 측면보다는 바닥부분에 더 두꺼운 crust가 형성되며, 핵 또한 측면보다는 크게 형성된다. Fig. 6(c)와 (d)는 도가니를 coil로부터 하강시킬 때 바닥의 핵에서부터 단결정이 성장하는 모양을 나타낸 것이다.

### 3.4. Ingot에 대한 고찰

Fig. 7은 용액상태를 9시간 동안 유지 후 전원을 끄고 자연 냉각시킨 ingot를 반으로 쪼개진 모양이다. ingot는 크게 3부분으로써 그 영역을 회전선으로 구분하였다. ingot의 하단부분은 crust, 중앙부분은 nuclei, 상부는 polycrystal이다. polycrystal 부분은 공동을 포함하고 있었으며 전원 인가를 종료 후 핵의 성장방향과 동일한 방향으로 고화되어 있는 것을 관찰할 수 있었다. seed의 성장방향

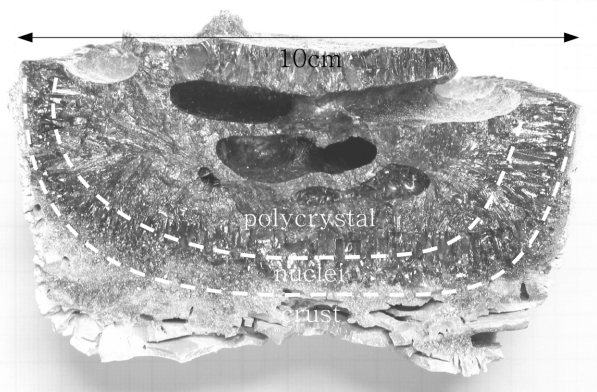


Fig. 7. Photograph of cross section of the ingot grown by uncontrolled cooling after keeping the melted condition for 9 hrs.

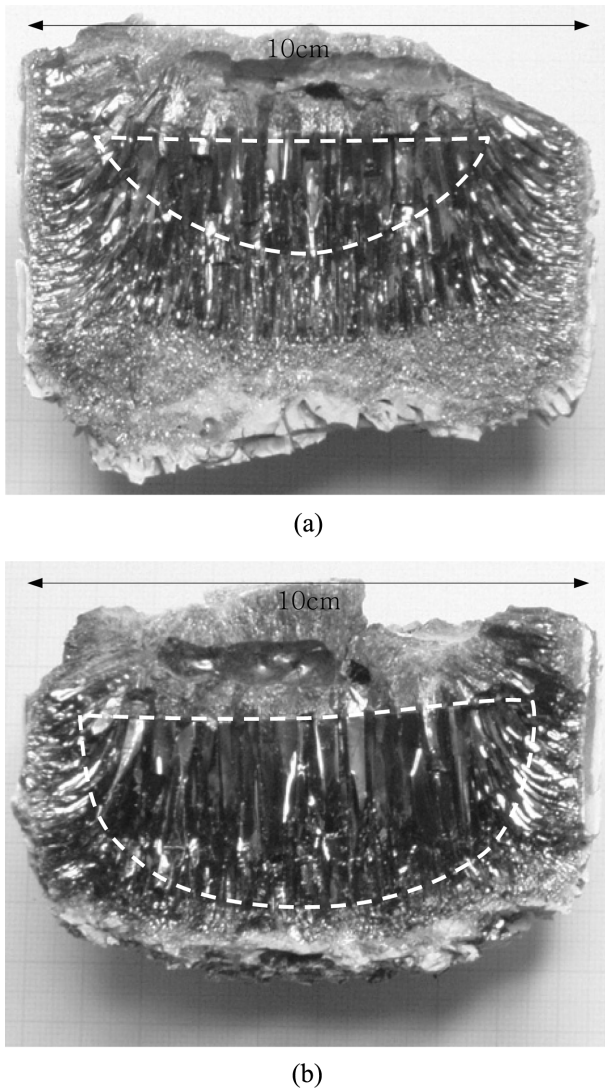


Fig. 8. Photographs of cross section of the ingots grown by controlled cooling after keeping the melted condition for 2 (a) and 9 hrs (b).

또한 중심부를 향하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 8은 원료가 완전히 용융된 후 용액상태에서 2시간(a) 또는 9시간(b) 동안 유지시킨 후 0.3 cm/h로 5 cm까지 도가니를 하강하여 성장시킨 ingot들이다. 흰 점선 내부의 영역은 비교적 큰 크기의 루틸 단결정들이 성장한 영역이다. (a)는 비교적 큰 루틸 단결정들이 약 30% 미만이었으며, (b)에서는 비교적 큰 단결정 영역이 약 60% 정도로 성장시간을 제외한 용액 유지시간이 길어질수록 도가니 바닥부분에서부터 큰 사이즈의 단결정들이 성장하며, 따라서 단결정의 영역이 넓어 진다는 것을 알 수 있다. 이는 단결정 성장시간을 제외한 용액상태에서의 유지시간을 길게 함으로써 seed의 크기가 커져 상대적으로 비교적 큰 크기의 단결정들이 성장한 것이라 사료된다. 하지만 용액상태에서의 유지시간을 9시간 보

다 더 많은 시간을 유지하면 더 무한히 큰 크기의 단결정이 성장하는 것만은 아니다. 단결정 크기는 도가니 크기, 주파수, 고주파 침투 깊이 및 용액에 인가되는 전류, 전압의 정도에 따라 달라지며, 이것은 향후 지속적인 실험에 의해 정립되어야 할 과제이다.

#### 4. 결 론

고온에서  $\text{TiO}_2$ (anatase phase) 분말의 비저항은 알루미늄과 지르코니아의 비교 데이터를 통해  $10^{-2} \sim 10^{-1} \Omega \cdot \text{m}$ 로 추정하였다. 이 데이터를 바탕으로 고주파의 침투 깊이가 0.36~1.13 cm가 됨을 유추하였으며, 이를 통해 최적의 냉각도가니 반경은 RF generator의 출력 주파수가 2 MHz일 때 0.23~5.65 cm로 계산되었다. 본 실험에서는 RF generator의 출력 조건을 고려하여 최대 효율을 얻을 수 있도록 냉각도가니 반경을 5.5 cm, 높이를 14 cm로 자체 설계 제작하였다. 단결정 성장실험에서는 하강 시간을 제외한 용액상태의 유지시간을 2시간 또는 9시간을 유지하여 ingot의 변화를 관찰하였으며, 용액상태의 유지시간이 길수록 비교적 큰 크기의 단결정 영역이 많아짐을 확인하였다. 본 실험에서 사용한 냉각 도가니는 산업용 대량생산에 적용시키기에는 작은 크기지만 큰 도가니 사용에 따른 산업용 루틸 단결정의 대량생산 방법으로서의 충분한 가능성을 보였다. 또한 단결정 이외의 ingot들은 다음 실험에 추가적 충전 원료로 사용 가능하므로 수율면에서 기존의 방법에 비해 매우 경제적인 방법이라 사료된다.

#### 감사의 글

본 연구 논문은 과학기술부 · 한국과학재단 지정 세라믹공정연구센터의 연구비 지원에 의해 수행되었음.

#### 참 고 문 헌

- [1] J.K. Park, K.B. Shim, K.H. Auh and I. Tanaka, "Growth of  $\text{TiO}_2$  (rutile) single crystal by FZ method under high oxygen pressure", J. the Korean Crystal Growth and Crystal Technology 11(3) (2001) 85.
- [2] H. Machida and T. Fukuda, "Difficulties encountered during the Czochralski growth of  $\text{TiO}_2$  single crystals", J. of Crystal Growth 112 (1991) 835.
- [3] H. Machida, K. Hoshikawa and T. Fukuda, "Unstable forming of rutile crystal grown by EFG method", Pro. the 12th KACG tech. meeting and the 4th Korea-Japan EMGS (1997) 159.
- [4] M. Higuchi, K. Hatta, J. Takahashi, K. Kodaira, H.

- Kaneda and J. Saito, "Floating-zone growth of rutile single crystal inclined at 48° to the c-axis", *J. Crystal Growth* 208 (2000) 501.
- [ 5 ] J.K. Park, K.H. Kim, I. Tanaka and K.B. Shim, "Characteristics of rutile single crystals grown under two different oxygen partial pressures", *J. Crystal Growth* 268 (2004) 103.
- [ 6 ] M. Higuchi, T. Togi and K. Kodaira, "Growth of rutile single crystals by the pulling-down method", *J. Crystal Growth* 230 (1999) 450.
- [ 7 ] J.W. Seok and J.K. Choi, "A study on the growth of rutile single crystal by skull melting method", *J. the Korean Crystal Growth and Crystal Technology* 14(6) (2004) 262.
- [ 8 ] C. Gross, W. Assmus, A. Muiznieks, A. Mühlbauer, C. Stenzel and O. Schulz, "Possible use of Skull melting under microgravity", *J. Crystal Growth* 198/199 (1999) 190.
- [ 9 ] 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 (1999) 324.
- [10] 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.
- [11] V.I. Aleksandrov, V.V. Osiko, A.M. Prokhorov and V.M. Tatarintsev, "Synthesis and crystal growth of refractory materials by RF melting in a cold container", *Current Topics in Materials Science* 1 (1978) 431.

K C I