

Melting of Al_2O_3 powder using the skull melting method

Hyun-Min Choi, Young-Chool Kim and Jeong-Won Seok^{*,†}

Hanmi Gemological Institute & Laboratory, Seoul 03138, Korea

^{*}Advanced Materials & Energy Engineering, Dongshin University, Naju 58245, Korea

(Received January 7, 2019)

(Revised January 22, 2019)

(Accepted February 8, 2019)

Abstract The current study demonstrates an efficient procedure to create ingots from Al_2O_3 powder using the skull melting method to use these ingots as a starting material in conventional methods for growing synthetic single-crystal sapphire. Dimension of the cold crucible was 24 cm in inner diameter and 30 cm in inner height, 15 kg of Al_2O_3 powder was completely melted within 1 h at an oscillation frequency of 2.75 MHz, maintained in the molten state for 3 h, and finally air-cooled. The areal density and components of the cooled ingot by parts were analyzed through scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS). The areal density and Al_2O_3 content of the ingot were related to the temperature distribution inside the cold crucible during high-frequency induction heating, and the area with high temperature was high tends to be high in areal density and purity.

Key words Skull melting method, Al_2O_3 powder, Cold crucible, Synthetic single-crystal sapphire

Skull melting법에 의한 Al_2O_3 파우더 용융

최현민, 김영출, 석정원^{*,†}

(주)한미보석감정원, 서울, 03138

^{*}동신대학교 신소재에너지전공, 나주, 58245

(2019년 1월 7일 접수)

(2019년 1월 22일 심사완료)

(2019년 2월 8일 게재확정)

요약 사파이어 단결정을 성장시키는 기존 합성방법들의 원료충진율을 높이기 위한 방법으로 스킴용융법을 사용하여 Al_2O_3 파우더를 용융시켰다. 냉각도가니 크기는 내경 24 cm, 내부 높이 30 cm로서 2.75 MHz 발진주파수에서 15 kg의 Al_2O_3 파우더를 1시간 내에 모두 용융시켰으며, 3시간 동안 용액상태로 유지 후 자연냉각 시켰다. 냉각된 잉곳의 부분별 면밀도 및 성분은 SEM-EDS를 통해 분석하였다. 잉곳의 면밀도 및 Al_2O_3 함량은 고주파유도가열 시 냉각도가니 내부에 형성되는 온도 분포와 관련이 있으며, 온도가 높게 형성되었던 부분이 면밀도 및 순도가 높게 나타나는 경향을 보였다.

1. 서론

사파이어 단결정은 우수한 물리·광학적 및 화학적 안정성으로 인해 실리콘 증착용 웨이퍼, RF 디바이스, 광학 윈도우 재료, 활성 발광 매체 및 LED 용 기판과 같은 다양한 분야에서 널리 사용되어왔다[1, 2]. 사파이어 단결정 성장방법으로는 CZ(Czochralski), HEM(Heat Exchanger Method), Kyropolous, VHGF(Vertical-Horizontal Gradient Freezing methods) 등이 사용되고 있다[3-5]. 이 합성 방

법들은 Al_2O_3 의 높은 용점(2050°C)으로 인해 사용되는 도가니 재질은 텅스텐 또는 몰리브덴을 사용한다[6, 7]. 텅스텐 또는 몰리브덴은 고온 산화분위기에 약하므로 단결정 성장 시 도가니 보호를 위해 아르곤, 질소 및 헬륨 기체 등을 사용하는 환원분위기가 필요하다[8, 9]. 따라서, 단결정 성장 중에 원료를 추가 공급하는 것이 매우 힘들며, 이를 보완하기 위해 출발원료의 충진율을 높이는 방법이 필요하다. 출발원료의 충진율을 높이는 방법으로 Verneuil 법 및 기타 방법으로 성장시킨 사파이어 ingot를 사용하고 있다[10, 11]. Verneuil 법은 열원을 얻기 위해 수소와 산소를 사용하고, 버너 1대 당 boule이 1개가 생산된다. 그러므로, 현재 대 구경 사파이어를 성

[†]Corresponding author

E-mail: jwseok@dsu.ac.kr

Table 1
Used symbols and RF generator conditions

Symbol	Analytic	Value	unit
C _{tc}	Tank condenser capacity	500-3500	pF
r _{cr}	Inner diameter of the cold crucible	24	cm
h _{cr}	Inner height of the cold crucible	30	cm
n _{cf}	Number of cooling fingers	56	ea
d _{cf}	Diameter of cooling fingers	1.3	cm
n _{co}	Coil windings	3	turn
d _{ct}	Diameter of the coil tube	0.6	cm
d _{ci}	Inner diameter of the coil	30	cm
h _{co}	Height of the coil	15	cm
l _{co}	Length of the coil tube [l _{co} = n _{co} π(d _{ci} + d _{ct})]	269.5	cm
f	Working frequency	1.47-3.88	MHz

장시키기 위한 합성법의 출발원료로 사용하기 위해서는 시간적, 경제적 부담이 적지 않은 것은 사실이다. 따라서 본 연구에서는 현재 대 구경 사파이어를 성장시키기 위한 합성법들에 사용되는 출발원료의 충진율을 높이기 위해 skull melting 법을 사용하여 알루미나 파우더를 용융 시켰다. Skull melting 법은[12, 13] 비교적 짧은 시간에 원료의 용융이 가능하며, self 도가니 형성으로 인해 도가니로부터 오염을 방지할 수 있다. 또한 ingot의 재사용이 가능하기 때문에 산화물 용융에 있어 매우 효율적인 방법이라 할 수 있다.

2. 실험 방법

Skull melting 법을 이용하여 원료를 용융 시키기 위해서는 용융 시키고자 하는 원료의 비저항이 매우 중요하다. 따라서 문헌에 보고된 ZrO₂의 저온 및 고온에서의 비저항 데이터를 통해 Al₂O₃의 용점에서의 비저항을 추정하였으며, Al₂O₃ 파우더 용융을 위한 고주파유도가열기의 발전 주파수 조건 및 냉각도가니를 설계 제작하였다. 본 연구에서 사용된 고주파유도가열기는 Huth-Koen 발전방식으로서 최대 출력은 118 kW이며, Ø30 X H15 cm의 work coil(3 turn)을 사용하였을 때 tank condenser의 용량에 따라 1.47~3.88 MHz까지 발전 주파수를 조절할 수 있도록 하였다. tank condenser에 사용되는 condenser는 진공식으로 500, 1000, 2000 pF 용량을 단독 또는 병렬 연결함으로 용량을 500~3500 pF으로 조절이 가능할 수 있도록 하였다. 사용된 냉각 도가니는 내경 24 cm, 내부 높이 30 cm로서 본 실험에서는 15 kg의 Al₂O₃ 파우더를 용융시켰다. 사용된 Al₂O₃ 파우더는 순도 99%를 사용하였으며, 완전히 용융한 후 용액상태로 3시간 유지 후 도가니 내에서 자연냉각 시켰다. 냉각이 완료된 후 발전 주파수에 따른 잉곳의 양상을 비교하였으며, 용융 전 후의 순도 비교를 위해 SEM-EDS를 통해 분석하

였다. 본 실험에 사용된 도가니, work coil 및 주파수 범위는 Table 1과 같다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 비저항에 따른 발전주파수 및 냉각도가니 설정

알루미나의 온도변화에 따른 비저항(ρ)은 문헌에 보고된 zirconia의 비저항 변화 데이터를[14] 통해 Fig. 1과 같이 추정할 수 있다. 온도는 $1/T(^{\circ}\text{C})$, 비저항은 log 함수를 취해 온도가 증가함에 따라 직선적 감소를 보이는 변화 데이터를 얻을 수 있다. 이를 이용해 alumina의 용점 2050°C에서의 비저항이 $10^{-1} \Omega/\text{m}$ 임을 추정할 수 있다.

Skull melting 법에 의해 원료를 용융하고자 할 때 용융하고자 하는 원료의 용점에서의 비저항 값이 중요하다. 왜냐하면 Fig. 2에서와 같이 용융하고자 하는 원료의 비저항 값에 따라 발전 주파수 별 침투 깊이가 달라지기 때문이다. 발전주파수의 침투 깊이(δ_{mc})는 용융하고자 하

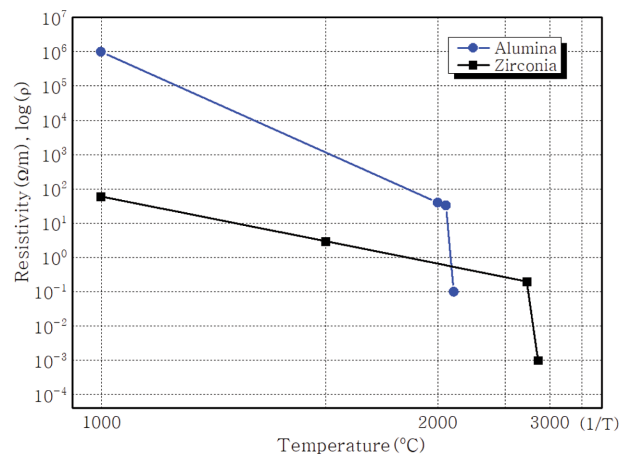


Fig. 1. Comparison of electrical resistivities of alumina and zirconia with temperature.

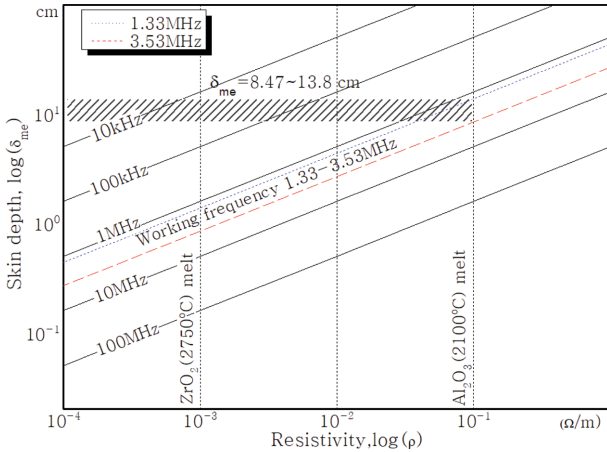


Fig. 2. Family of graphs for penetration depth with different frequencies as a function of resistivity.

는 원료의 비저항 및 냉각도가니의 크기에 따라 적절하게 설정해야 하며 아래 식(1)에 의해 계산될 수 있다.

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

여기서 ρ_{me} 는 원료의 용점에서의 피가열체 전기 저항 (specific electric resistance, Ω/m), μ 는 자기 투자율 (magnetic permeability, $1.256E^{-6} Vs/Am$), f 는 주파수 (Hz)이다. 본 연구에서 사용한 고주파유도가열기의 발진 주파수는 아래 식(2)에 의해 설계하였다.

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

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

여기서, f 는 주파수(Hz), L 은 코일값(mH), C 는 tank condenser 용량(pF), a 는 코일 반지름(inch), N 은 코일 턴(turn)수, l 은 코일 높이(inch)다.

본 실험에 사용된 고주파 발진기는 Huth-Koen 발진방식이며, 500 pF, 1000 pF, 2000 pF의 진공식 condenser을

단일 또는 병렬연결 함으로 tank condenser 용량을 500~3500 pF까지 변경 가능할 수 있도록 설계 제작하였다. Table 2는 $\varnothing 30 \times H15$ cm의 work coil을 사용하였을 때 tank condenser 용량에 따른 이론적 주파수와 본 실험에서 발진된 실제 주파수 값을 나타내었다. 실제 발진된 주파수는 이론적 주파수보다 낮으며, 그 이유는 tank condenser 및 blocking condenser와 work coil까지의 회로구성 및 냉각도가니로 많은 양의 파워를 인가 시키기 위한 코일의 단면적 증가로 발생하는 인덕턴스(inductance)가 계산식에서 고려되어 있지 않기 때문이다. 따라서 본 실험에서 사용한 고주파유도가열기의 L 값은 500 pF 용량의 tank condenser를 사용했을 때 실제 발진된 주파수를 고려하여 다음 식(4)에 의해 다시 계산될 수 있다.

$$L = \frac{a^2 N^2}{9a + 10l} + \frac{a^2 N^2}{9a + 10l} \times 20\% \quad (4)$$

실제 발진된 주파수(1.47~3.88 MHz) 및 계산된 주파수 침투 깊이(8.08~13.14 cm)를 고려하여 가열 효율이 최대가 될 수 있도록 냉각도가니를 설계하였다. 냉각도가니 반경(R)은 가열효율을 고려할 때 주파수 침투 깊이(δ_{me})의 0.8~5.0배($\delta_{me}/R = 0.2\sim 1.2$)가 되어야 한다[15]. 또한 냉각도가니는 work coil($\varnothing 30$ cm, H 15 cm, 3 turn) 내부에 위치함으로 work coil과 접촉이 되지 않는 범위에서 최대한 많은 양의 원료를 충전 할 수 있도록 직경을 크게 제작을 해야 한다. 많은 원료를 용융 시키기 위해 큰 사이즈의 도가니를 사용하면 좋지만 본 연구에 사용된 generator의 출력은 118 kW로서 내부 직경 24 cm 크기의 도가니가 거의 한계라고 할 수 있다. tank condenser을 500~3500 pF으로 변경하였을 때 가열 효율은 0.61~0.99로서 적정 가열효율 범위($\delta_{me}/R = 0.2\sim 1.2$)에 있다고 할 수 있다. Fig. 3(a)는 본 연구에서 자체 설계 및 제작한 냉각도가니 및 work coil로서 2.75 MHz 발진 주파수에서 Al_2O_3 파우더를 용융 중에 있는 사진이며, (b)는 원료를 완전 용융 후 자연 냉각시켜 도가니로부터 분리시킨 잉곳이다.

Table 2

Experimental and calculated values of frequency and penetration depth (δ_{me}) by various tank condenser capacity (500~3500 pF) and coil ($30 \times H15$ cm, 3 turn)

Tank capacity (pF)	Frequency (MHz)		Penetration depth (δ_{me} , cm)	Inner radius of the cold-crucible (R, cm)	δ_{me}/R
	Calculated	Measured			
500	4.26	3.88	8.08		0.61
1000	3.01	2.75	9.61		0.72
1500	2.46	2.24	10.63		0.80
2000	2.13	1.94	11.42	13.3	0.86
2500	1.90	1.74	12.08		0.91
3000	1.74	1.59	12.64		0.95
3500	1.61	1.47	13.14		0.99

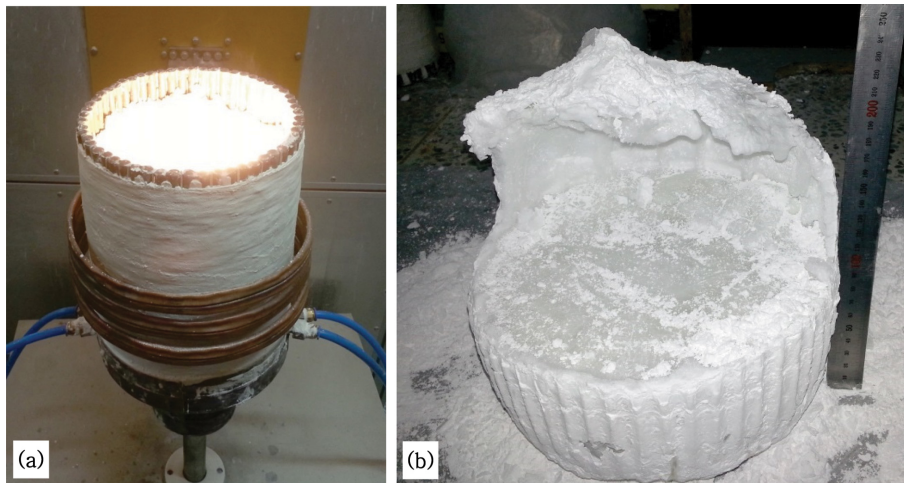


Fig. 3. Photographs of (a) melting Al₂O₃ powder at an oscillation frequency of 2.75 MHz and (b) an ingot that was air-cooled inside the cold crucible and separated from the crucible.

3.2. 발진 주파수에 따른 잉곳의 양상

Al₂O₃ 파우더는 상온에서 비저항이 매우 높아 유도가 열이 되지 않는다. 따라서 초기 가열을 위해 전도체인 graphite를 링(ring) 모양(외경 13, 내경 9, 두께 0.3 cm)으로 가공하여 원료 중앙에 함께 충전시켰다. 원료와 graphite 링이 충전된 도가니를 work coil 중앙에 위치시키고, work coil에 파워를 인가하면 유도가열에 의해 graphite가 가열되며, 가열된 graphite는 주위의 Al₂O₃ 분말을 가열시키게 된다. Al₂O₃ 분말은 온도가 점차적으로 상승되어 용점(2050°C) 근처가 되면 비저항이 10⁻¹ Ω/m 까지 떨어지게 되며, 다량의 전기장을 받아 들여 짧은 시간에 도가니 내부에 충전된 원료는 용융된다. 발진되는 주파수는 식(2)에서와 같이 tank condenser의 용량과 반비례 관계이며, 본 실험에서는 Table 2의 조건 중 tank condenser의 용량을 500, 1000, 3500 pF로 변경하여 각각 3.88, 2.75, 1.47 MHz의 발진주파수를 얻을 수 있었다. Work coil과 도가니 내부에 충전시킨 graphite 링까지 거리는 약 8.50 cm로서 3.88 MHz($\delta_{mc} = 8.08$ cm)의 발진주파수로는 graphite 링을 충분히 가열시키지 못해 알루미늄 파우더가 자체적으로 유도가열이 이루어지는 온도까지 상승시킴에는 한계가 있다. 따라서 Fig. 4(a)에서와 같이 graphite는 부분적으로 산화되었고 원료는 graphite 주위만 일부 용융된 것을 볼 수 있다. Fig. 4(b)는 2.75 MHz($\delta_{mc} = 9.61$ cm)의 발진주파수로 용융한 것으로서 잉곳 내부 상태가 균일하며, 양호한 용융이 이루어졌음을 알 수 있다. Fig. 4(c)는 1.47 MHz($\delta_{mc} = 13.14$ cm) 발진주파수로 용융한 것으로서 잉곳 내부와 외부가 다른 양상을 보이고 있다. 특히 잉곳 측면의 상단 부분에는 graphite가 완전하게 휘발되지 않고 남아있는 것을 볼 수 있다. Fig. 4(b)와 (c)의 잉곳이 서로 다른 양

상을 보이는 이유는 Fig. 5에서 나타낸 주파수 침투깊이에 따른 냉각도가니 내부에서의 온도변화를 통해 설명할 수 있다. 주파수 침투깊이가 깊어지게 되면 얇은 침투깊이 일 때 보다 고온부분이 도가니 내부 쪽으로 이동되고, 냉각수가 흐르고 있는 도가니 내벽과 가까운 부분일수록 온도는 점점 더 낮아지게 되어 용액의 급속한 과냉각이 이뤄지게 된다. 즉 2.75 MHz($\delta_{mc} = 9.61$ cm) 일 때보다 1.47 MHz($\delta_{mc} = 13.14$ cm) 일 때가 도가니 내벽 부분에 비교적 낮은 온도 영역이 더 넓어지게 되어 과냉각 되는 영역이 많아지게 된다. 참고적으로 내부의 화살표 방향은 전기장에 의한 용액의 대류 방향을 나타낸 것이다. 따라서 Fig. 4(c)에서와 같이 1.47 MHz 발진주파수 일 때 잉곳의 중앙부분과 바깥부분이 서로 다른 용융 상태를 보이며 잉곳의 측면 상단 부분은 용액의 급속한 과냉각으로 인해 완전히 휘발하지 못하고 남아 있는 graphite가 존재하게 된 것이라 판단된다. Fig. 4(b)는 적절한 침투깊이를 가진 발진주파수로 용융한 잉곳으로서 1.47 MHz 출력 주파수 일 때보다 고온 영역이 도가니 내벽 부분에 더 많이 형성된다. 따라서, 냉각수가 흐르고 있는 finger에 의한 용액의 급속한 과냉각 영역이 줄어들게 되어 도가니 내부는 고온 용액 상태를 유지할 수 있게 되는 것이다. Fig. 4(b)의 용융 실험에서는 파워를 인가 후 20분 뒤 커플링(coupling)이 이루어 졌으며, 용융에 따른 부피 감소로 인해 추가적으로 원료를 충전 하여 총 15 kg을 용융 시켰다. 15 kg을 모두 용융 시키는데 걸리는 시간은 1시간 정도 소요되었으며, 원료가 완전히 용융된 후 용액상태에서 3시간 유지 후 자연 냉각 시켰다. 냉각시킨 잉곳은 Fig. 6에서와 같이 SEM-EDS를 통한 부분별 성분분석을 위해 Fig. 4(b)에 표시된 중앙 및 측면의 상부, 중앙, 하부 부분에서 샘플을 확보하였다.

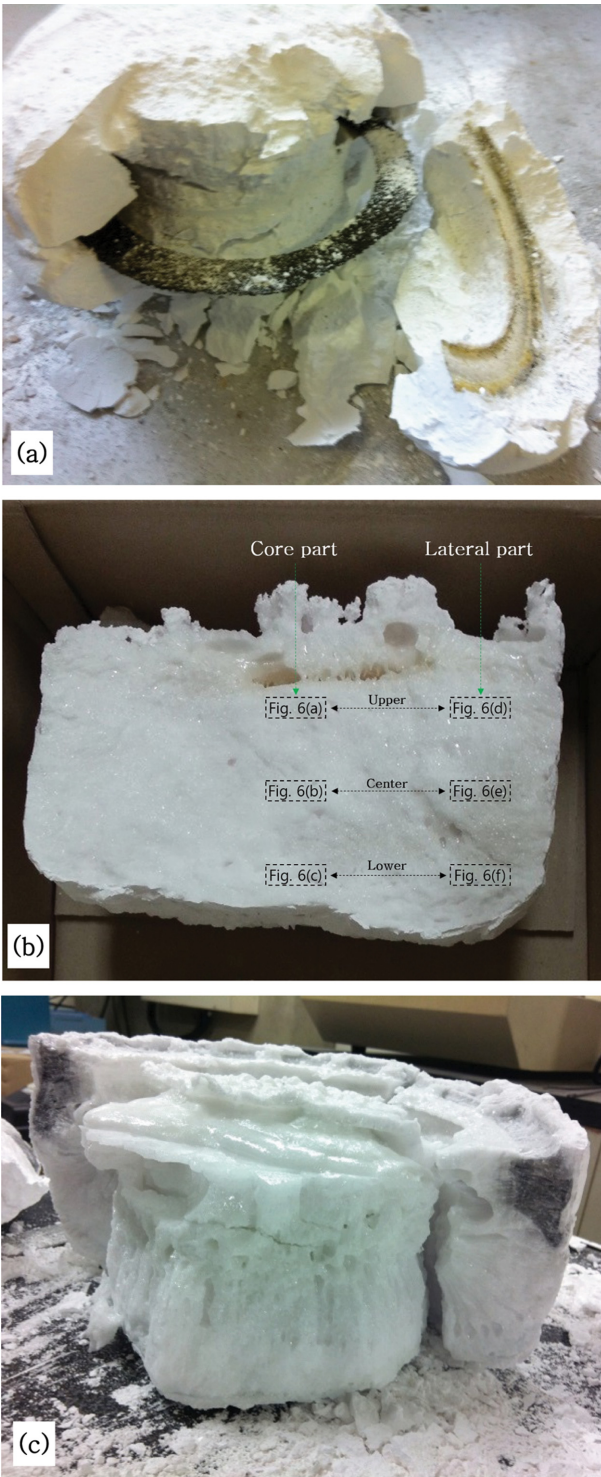


Fig. 4. Patterns of ingot according to output frequency (a) 3.88 MHz, (b) 2.75 MHz, (c) 1.47 MHz.

3.3. SEM-EDS 분석

Fig. 4(b) 잉곳의 Al_2O_3 함량 및 미세구조확인을 위해 SEM-EDS를 통해 분석하였다. 분석을 위한 샘플은 가운데 부분과 측면 부분(잉곳의 측면 표면으로부터 약 2

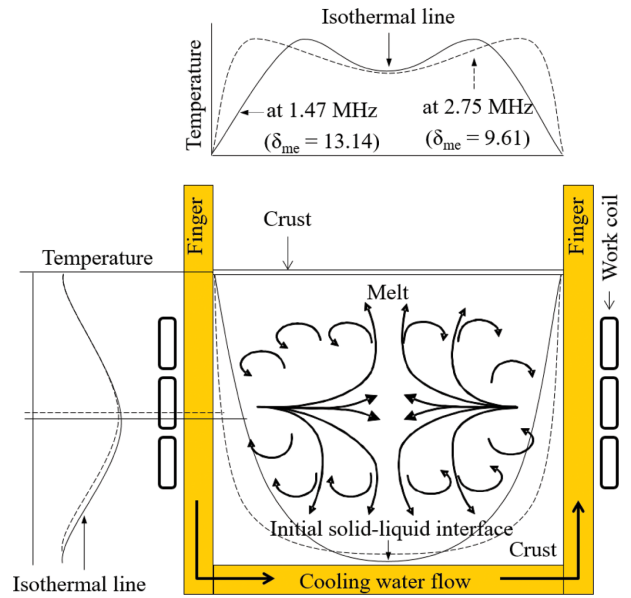


Fig. 5. Change of initial solid-liquid interface and isothermal line with frequency ($f = 1.47$ and 2.75 MHz).

cm 안쪽에 각각 상부(잉곳의 바닥으로부터 약 9 cm 상부), 중앙(잉곳의 바닥으로부터 약 5 cm 상부), 하부(잉곳의 바닥으로부터 약 1 cm 상부) 에서 확보를 하였다. 확보한 6개 샘플들은 Fig. 6에서와 같이 샘플 마다 각각 6곳을 측정하여 Al_2O_3 함량의 평균값을 산출하였으며, 가운데 부분의 상부, 중앙, 하부는 각각 평균 97.13, 99.08, 99.04 %, 측면 부분의 상부, 중앙, 하부는 각각 평균 98.77, 99.9, 99.45 %로 분석되었으며, 이들 6개 샘플들 순도의 평균은 99.06 %를 나타내었다. 불순물로는 CaO , Fe_2O_3 , Na_2O , SiO_2 등이 미량 검출되었으며, 이들 성분들은 용융하기 전 출발원료에 원래부터 포함되어 있었던 것들이다. 즉 출발원료인 Al_2O_3 순도가 99 % 임을 감안하면 원료의 순도 변화는 거의 없다고 할 수 있다. 그러나 잉곳 전체가 균일한 순도를 나타내지 못하고 잉곳 상부 부분이 출발원료의 순도에 비해 낮게 나타났다. 하지만 그 외에는 출발원료보다 높은 순도를 보였으며, 가운데 부분 보다는 측면이, 상·하부 보다는 중앙이 높은 순도를 나타내었는데, 이는 Fig. 5에서 나타낸 도가니 내부 온도분포와 동일한 패턴으로서 온도가 높게 형성된 부분이 결과적으로 순도가 높게 나타나는 결과를 보였다. 즉, 가운데보다는 측면(도가니 내벽보다 조금 안쪽)이 온도가 높고 순도도 높으며, 상·하부 보다는 중앙이 온도가 높고 순도도 높음을 보였다. 잉곳에 형성된 기공의 크기 및 면밀의 밀도 또한 온도분포에 따라서 다른 양상을 보였다. Fig. 6의 SEM 이미지에서 다량의 기공들이 형성된 것을 볼 수 있으며, 이 기공들은 자연 냉각 과정에서 외부로 빠져나가지 못하고 형성된 것들이다. 기공들은 온도가 높았던 영역에서는 크기가

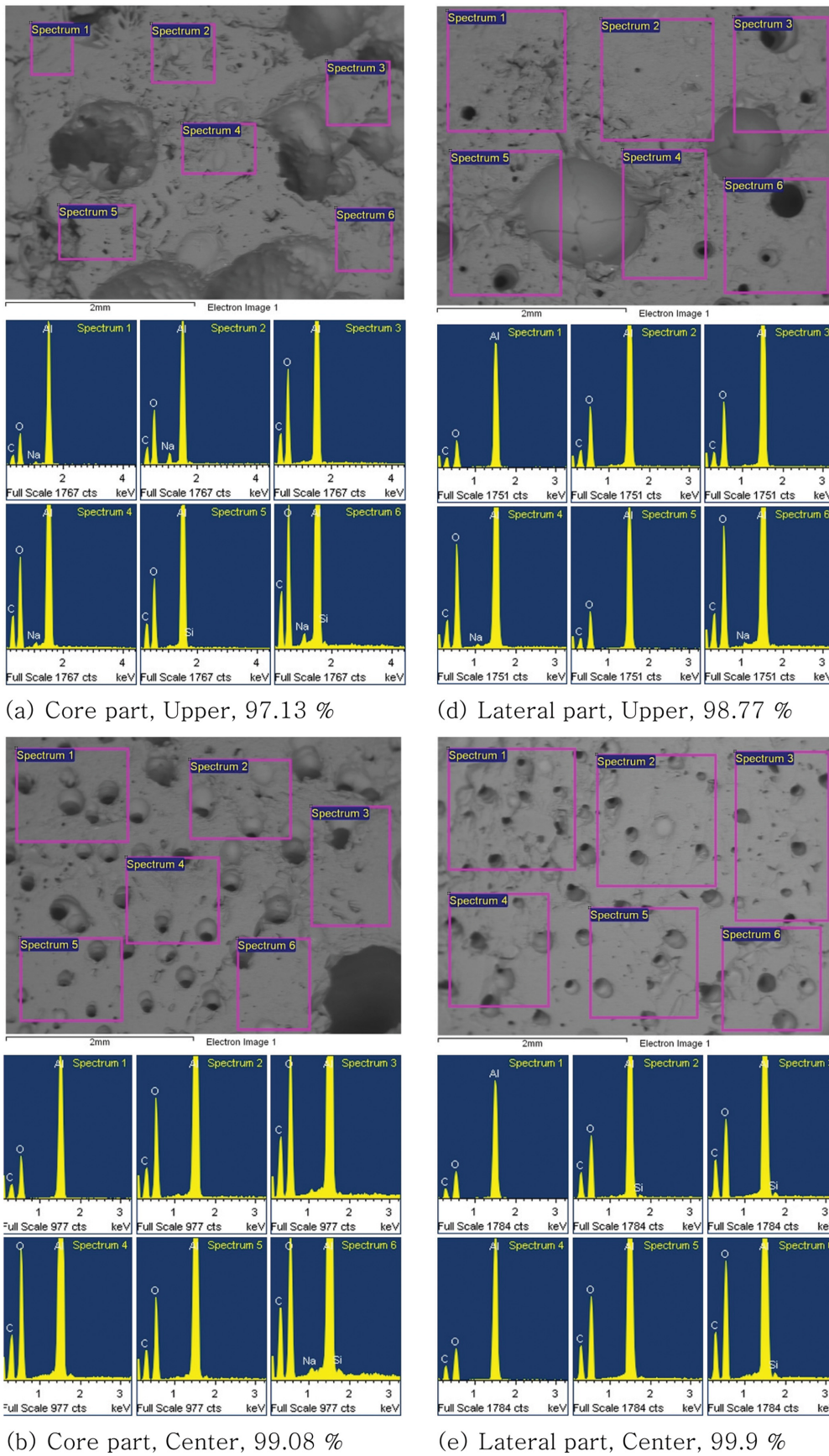


Fig. 6. SEM images ($\times 50$) of parts and Al_2O_3 purity for ingot melted at the frequency of 2.75 MHz. Percentages are the Al_2O_3 contents. The size of the bars in the image is 2 mm.

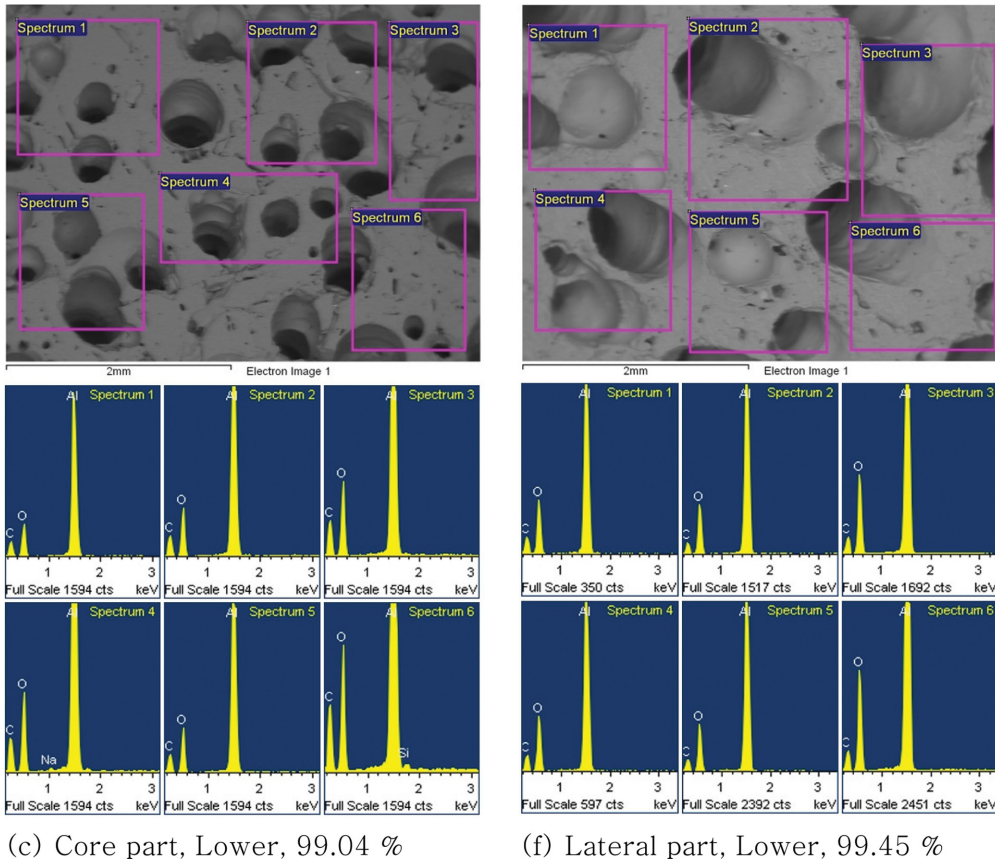


Fig. 6. Continued.

비교적 작게 형성되었으며, 온도가 낮았던 영역에서는 크기가 비교적 크게 형성된 것을 볼 수 있다. 즉 온도가 높을수록 비교적 면의 밀도가 높은 경향을 보였다.

4. 결 론

본 연구에서는 대구경 사파이어 단결정을 성장시키고 있는 기존 합성방법(CZ, HEM, Kyropoulos, VHGF 등)에서 출발원료의 충전율을 높이기 위한 방법으로 Skull melting법을 사용하여 Al_2O_3 파우더를 용융 시켰다. 용융을 위해서는 우선적으로 Al_2O_3 의 용점에서의 비저항값을 $10^{-1} \Omega/\text{m}$ 로 추정하였으며, 15 kg 정도의 원료를 용융시키기 위해 냉각도가니 크기를 내경 24 cm, 내부 높이가 30 cm로 설계 제작하였다. 또한 냉각도가니로 최대 파워를 인가시키기 위해 $\text{O}30 \times \text{H}15 \text{ cm}$ 크기로 3 turn의 work coil을 설계 제작하였으며, 최대 가열 효율을 얻기 위해 tank condenser의 용량을 500, 1000, 3500 pF로 변경하여 각각 3.88, 2.75, 1.47 MHz의 발진주파수를 얻을 수 있었다. 3.88 MHz 발진 주파수에서는 초기 발열을 위해 추가 시킨 graphite가 일부만 산화 되었고 원료는 극소량 용융되었으며, 1.47 MHz 발진 주파수에서는

잉곳의 형태를 분석해 볼 때 균일한 용융이 이루어지지 않았으며, 완전히 산화되지 않고 남아있는 graphite를 볼 수 있었다. 2.75 MHz 발진 주파수에서는 잉곳의 용융상태가 비교적 균일 하였으며, SEM-EDS 분석결과 순도의 변화는 거의 없었다. 따라서, 본 실험에서 사용된 skull melting 장치의 냉각도가니 및 work coil의 조건에서 Al_2O_3 파우더를 용융시키기 위한 최적의 발진주파수는 2.75 MHz이라 할 수 있다. 2.75 MHz 발진 주파수에서 용융실험 한 잉곳의 Al_2O_3 함량은 냉각도가니 내부의 온도 분포와 관계가 있으며, 온도가 높은 측면이 가운데보다 순도가 높으며, 온도가 높은 중앙이 상·하부보다 순도가 높음을 알 수 있었다. 또한 온도가 높은 부분이 비교적 면의 밀도가 높게 나타났다.

References

- [1] M. Wu, L. Liu and W. Ma, "Control of melt-crystal interface shape during sapphire crystal growth by heat exchanger method", *J. Cryst. Growth* 474 (2017) 32.
- [2] M.J. Hur, X.F. Han, H.G. Choi and K.W. Yi, "Crystal front shape control by use of an additional heater in a Czochralski sapphire single crystal growth system", *J. Cryst. Growth* 474 (2017) 24.

- [3] G. Alombert-Goget, G. Sen, C. Pezzani, N. Barthalay, T. Duffar and K. Lebbou, "Large Ti-doped sapphire single crystals grown by the kyropoulos technique for petawatt power laser application", *Opt. Mater.* 61 (2016) 21.
- [4] M.J. Hur, X.F. Han, D.S. Song, T.H. Kim, N.J. Lee, Y.J. Jeong and K.W. Yia, "The influence of crucible and crystal rotation on the sapphire single crystal growth interface shape in a resistance heated Czochralski system", *J. Cryst. Growth* 385 (2014) 22.
- [5] M.S. Akselrod and F.J. Bruni, "Modern trends in crystal growth and new applications of sapphire", *J. Cryst. Growth* 360 (2012) 136.
- [6] W. Ma, W. Zhao, M. Wu, G. Ding and L. Liu, "Temperature and thermal stress evolutions in sapphire crystal during the cooling process by heat exchanger method", *J. Cryst. Growth* 474 (2017) 38.
- [7] V.M. Krymov, Y.G. Nosov, S.I. Bakholdin, V.N. Maslov, I.L. Shulpina and V.I. Nikolaev, "Blocks and residual stresses in shaped sapphire single crystals", *J. Cryst. Growth* 457 (2017) 315.
- [8] W. Ma and L. Liu, "Investigation of heat transfer and thermal stress during sapphire crystal growth process by heat exchanger method: Evaluation of radiation models", *J. Cryst. Growth* 468 (2017) 910.
- [9] M. Wu, W. Zhao, L. Liu, Y. Yang, W. Ma and Y. Wang, "Effects of crucible cover on heat transfer during sapphire crystal growth by heat exchanger method", *J. Cryst. Growth* 404 (2014) 131.
- [10] R. Mogilevsky, S. Nedilko, L. Sharafutdinova, S. Burlay, V. Sherbatskii, V. Boyko and S. Mittl, "Sapphire: Relation between luminescence of starting materials and luminescence of single crystals", *Opt. Mater.* 31 (2009) 1880.
- [11] C.P. Khattak, R. Shetty, C.R. Schwerdtfeger and S. Ullal, "World's largest sapphire for many applications", *J. Cryst. Growth* 452 (2016) 45.
- [12] S. Berendts and M. Lerch, "Growth of yttria-doped zirconium oxide nitride single crystals by means of reactive skull melting", *J. Cryst. Growth* 336 (2011) 106.
- [13] 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. Rare Earths* 27 (2009) 971.
- [14] C. Gross, W. Assmus, A. Muiznieks, G. Raming, A. Muhlbauer and C. Stenzel, "Power Consumption of Skull Melting, Part I : Analytical Aspects and Experiments", *Cryst. Res. Technol.* 34 (1999) 322.
- [15] R.F. Sekerka, R.A. Hartzell and B.J. Farr, "Instability phenomena during the RF heating and melting of ceramics", *J. Cryst. Growth* 50 (1980) 787.