

## **Глава 15. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА, ИНКОНГРУЭНТНО ПЛАВЯЩИХСЯ СОЕДИНЕНИЙ И ОКСИДНЫХ ЭВТЕКТИК МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО**

**Матросов В.Н.**

*Белорусский национальный технический университет,  
г. Минск, Беларусь, E-mail: info@solix-crystal.com*

### **Введение**

При выращивании кристаллов методом Чохральского кристалл формируется на границе раздела трёх фаз – жидкой, твердой и газообразной, которая называется фронтом кристаллизации (ФК). ФК является показателем тепловых условий, которые созданы в тигле и надтигельном пространстве. Важнейшей характеристикой ФК является его форма, которая задается кинетическими и тепловыми условиями, а также зависит от ориентации затравки и структуры кристалла. От формы ФК зависят коэффициенты распределения примесей в кристалле, его механические и оптические свойства.

Поэтому одной из важнейших задач при выращивании кристаллов методом Чохральского является поддержание заданной формы ФК на протяжении всего процесса получения кристалла.

Сложность задачи состоит в том, что ФК постоянно находится в разогретом до высоких температур расплаве, к тому же кристалл вращается, что практически исключает использование термодар и других контактных методов контроля формы ФК. Кроме того контактные методы вызывают отток тепла от ФК, изменяют температурные градиенты и изменяют геометрию ФК. На протяжении многих лет исследователи пытаются решить эту проблему, предлагая различные методы контроля ФК.

Метод стабилизации диаметра кристалла по заранее заданной программе изменения мощности нагревателя во времени. График изменений мощности строится по экспериментальным данным, полученным после проведения серии опытов. Недостатком метода является то, что в программе невозможно учесть влияние различных флуктуаций, возникновение которых неизбежно в процессе роста кристалла. Известна система управления диаметром кристалла путем регулирования температуры тигля по заданной программе с использованием спирального потенциометра. Эффективность данного метода зависит от совершенства кристаллизатора и от повторяемости всех условий роста от опыта к опыту, что весьма сложно осуществить.

Применяются также различные оптические методы регулирования диаметра кристалла, например, с помощью телевизионных систем. Все они имеют существенный недостаток - в процессе опыта, за счет испарений из расплава, ухудшается видимость границы раздела фаз, что влияет на точность проводимых измерений и на уровень сигналов управления. Чтобы этого избежать применяли гамма-лучи, электронные пучки и рентгеновское излучение, в данном случае возникает проблема защиты от излучения. Были опробованы и другие методы управления формой фронта кристаллизации, но эта проблема не решена до конца.

### **Экспериментальная часть и обсуждение результатов**

Для утепления тигля использовалась схема, предоставленная на рисунке 1.

Наиболее распространенной методикой управления диаметром растущего кристалла в настоящее время является система взвешивания кристалла или тигля с расплавом. Мы использовали второй вариант [1,2]. Для этого применялась система взвешивания с высокой чувствительностью измерения веса, которая составляла 10-15 мг. при полной весовой нагрузке. В качестве датчиков использовались: система взвешивания тигля и катушка отбора мощности. Датчиками обратной связи, для расчета геометрии кристалла и расчета уровней сигналов управления мощностью нагрева и скоростью вращения кристалла служили: сигнал, возникающий при расчёте второй производной веса по времени, сигналы с датчика вращения кристалла, датчика скорости линейного перемещения кристалла и радиуса кристалла.

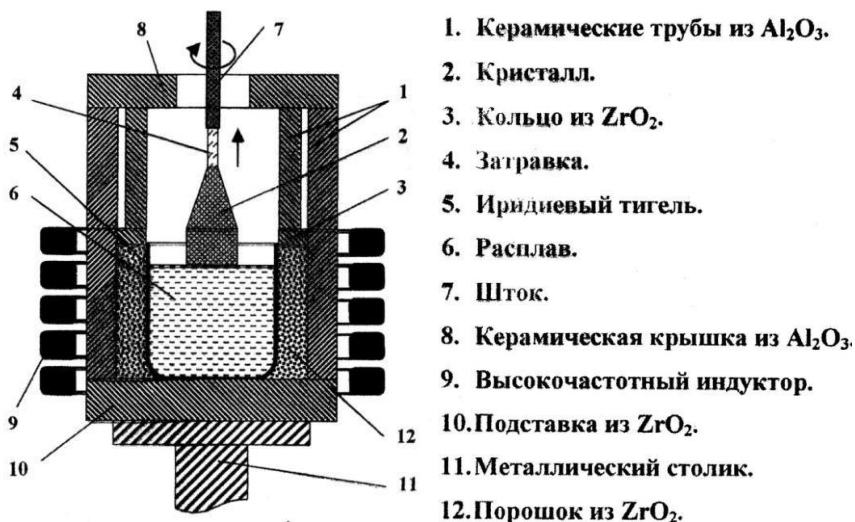


Рисунок 1 – Схема утепления тигля

Разработанная программа учитывала левитацию тигля и силу поверхностного натяжения расплава. Идея контроля формы ФК заключалась в том, что при плоском ФК вторая производная веса по времени постоянна, в этом случае сигнал в систему регулирования не поступает и кристалл растет с плоским ФК (рис.2а). Если ФК изменяет форму с плоской на выпуклую (рис.2б), то вторая производная веса по времени имеет прирост веса  $+\Delta P$ . При вогнутом ФК (рис.2в) прирост веса будет равен  $-\Delta P$ .

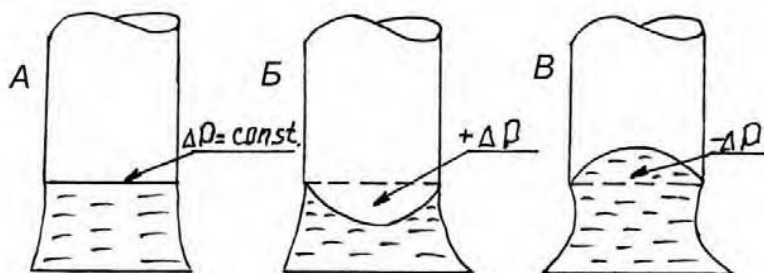


Рисунок 2 – Фронт кристаллизации: а – плоский; б – выпуклый; в – вогнутый

И в том и другом случае сигнал разбаланса поступает в систему автоматического управления процессом, которая имеет два контура реагирования: контур управления мощностью нагрева и контур управления скоростью вращения кристалла. Они отличаются постоянной времени, если у контура мощности она составляет несколько десятков минут, то у контура вращения кристалла она равна 2-3 минутам.

Исследования показали, что введение контура регулирования скоростью вращения кристалла позволило оперативно реагировать на нарушение тепловых условий в зоне ФК.

На ФК в первую очередь действуют явления, связанные с силой поверхностного натяжения на границе кристалл-расплав-среда выращивания. Вытягиваемый из расплава кристалл поднимает за собой столб жидкости, который удерживается над расплавом только за счет сил поверхностного натяжения. В зависимости от формы ФК будет изменяться высота столба и угол  $\alpha$  между касательной к образующей мениска и образующей кристалла (рис.3).

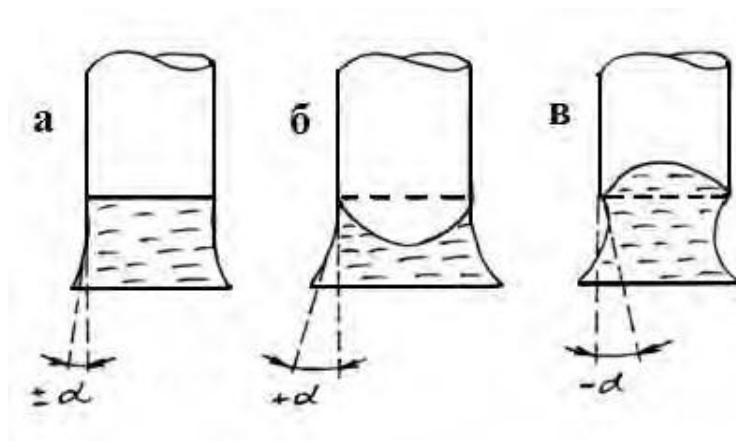


Рисунок 3 – Зависимость формы ФК от угла между образующей кристалла и касательной мениска. а – при плоском ФК угол  $\alpha$  незначителен и колеблется в пределах  $\pm 1-2^\circ$ ; б – при выпуклом ФК угол  $\alpha$  положителен и может достигать  $3-5^\circ$ ; в – при вогнутом ФК угол  $\alpha$  отрицателен и колеблется от  $3$  до  $5^\circ$

Угол  $\alpha$  оказался очень чувствительным параметром, характеризующим форму ФК. При плоском ФК (рис.3а) угол  $\alpha$  незначителен и колеблется в пределах  $\pm(1-2^\circ)$ . При выпуклом ФК (рис 3б) угол  $\alpha$  положителен и может достигать  $3-5^\circ$ . При вогнутом ФК (рис 3в) угол  $\alpha$  отрицателен и изменяется в пределах  $- (3-5^\circ)$ . При указанных отклонениях угла  $\alpha$  автоматическая система управления поддерживает заданную форму ФК и колебания угла  $\alpha$  в пределах  $3-5^\circ$  не сказывается на ухудшении качества кристалла.

При колебаниях угла  $\alpha$ , равных  $10$  и более градусов в кристалле могут появиться концентрационные полосы примесей или высевы микропузырей.

Система автоматического регулирования позволяет распределить меру воздействия на отклонение параметра между мощностью и скоростью вращения кристалла. Например, на скорость вращения установлено  $30\%$  управления, а на мощность-  $70\%$ . Это означает, что при отклонении параметра, в первую очередь начнет работать малоинерционный контур регулирования, и если он не приведет систему в равновесие, то включится канал управления мощностью.

Разработанная система очень гибкая, с помощью множества коэффициентов она позволяет плавно изменять все параметры процесса прямо во время выращивания кристаллов и находить оптимальные условия для данного процесса кристаллизации. На монитор постоянно выводятся все параметры процесса в виде графиков. Это дает возможность контролировать ситуацию и при необходимости вмешиваться в нее.

В кристаллах александрита, выращенных с применением данной системы, практически отсутствовала примесная полосчатость, несмотря на высокий коэффициент распределения хрома, равный двум.

Большое влияние на форму ФК и угол  $\alpha$  оказывают колебания температуры охлаждающей воды, сетевого напряжения питания высокочастотных генераторов и несовершенство приводов вращения и вытягивания кристаллов. Если не предпринять мер по стабилизации названных параметров, то даже самая совершенная система автоматического регулирования ФК не позволит получать кристаллы высокого качества.

Замкнутая система водяного охлаждения установок состоит из насосной станции, сливных баков и градирен. Классическая схема работы этой системы заключается в том, что насосы, подающие воду на установки, работают в постоянном режиме, а подающие нагретую воду на градирни – в периодическом режиме. Например, за  $7$  минут они прогоняют воду через градирню и  $20$  минут не работают. Такой режим работы вызывает большие колебания температуры воды, охлаждающей установки  $\pm (4-6^\circ\text{C})$ . Так как шток, на котором крепится затравка, охлаждается водой, то такие колебания температуры воды приведут к периодическим колебаниям осевого температурного градиента и форма ФК будет изменяться от плоской к вогнутой и

выпуклой. Мгновенная скорость кристаллизации будет изменяться, что приведет к колебаниям коэффициента распределения примеси в кристалле и полосчатому её распределению. Такой кристалл нельзя использовать в лазерах в связи с небольшой его эффективностью.

Кроме того, существенные изменения температуры воды приводят к изменению мощности, выделяемой индуктором. Автоматическая система регулирования, для поддержания постоянной мощности на индукторе, изменяет напряжение, что приводит под действием левитации, к изменению вертикального положения тигля, это аналогично изменению скорости вытягивания кристалла, при этом изменяется форма ФК и угол  $\alpha$ . И, как правило, приводит к образованию поперечной концентрационной полосы или возникновению области микропузырей в кристалле.

Для решения проблемы стабилизации температуры охлаждающей воды мы применили частотное управление скоростью вращения двигателей насосов, исключив периодический режим работы насосов, качающих нагретую воду на градирни. Эти насосы стали работать постоянно, а система автоматики управляла скоростью вращения двигателей в зависимости от заданного режима. Тем самым были исключены резкие перепады температуры охлаждающей воды, её колебания находились в пределах  $\pm 0,5^\circ\text{C}$ , что никак не сказывалось на форме ФК и угле  $\alpha$ .

Наконец, несовершенство механических приводов вытягивания и вращения ростовых установок может приводить к описанным выше проблемам. Например, если шток вытягивания установки имеет не постоянную скорость, и она дискретно изменяется, то форма ФК и угол  $\alpha$  будут также изменяться, а в кристалле будут образовываться дефекты.

Описанная система управления формой ФК была использована для выращивания кристаллов высокого оптического качества, таких как: александрит ( $\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ ), форстерит ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}^{4+}$ ), титан-сапфир ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$ ), гексаалюминат бериллия ( $\text{BeAl}_6\text{O}_{10}:\text{Cr}^{3+},\text{Ti}^{3+}$ ). Эти кристаллы применяются в сверхмощных фемтосекундных лазерах, в том числе и в установках для получения термоядерного синтеза.

Первым кристаллом, открывшим это новое научное направление, был александрит. Остановимся на нём более подробно.

### **Выращивание кристаллов стехиометрического состава: на примере александрита**

Искусственный александрит пытались получить многие учёные, начиная с 18 века, так как он относится к драгоценным камням первого класса, и представляло интерес вырастить его синтетический аналог. В результате многочисленных экспериментов удалось получить лишь образцы небольшого размера (единицы миллиметров) очень плохого качества, которые не могли найти практического применения.[3-6]

Нами были впервые выращены кристаллы александрита методом Чохральского. Размеры их составляли: диаметр 10мм., длина 80мм., о чём было сообщено на семинаре отдела Минералогии Института геологии и геофизики Сибирского отделения академии наук СССР в июне 1974 года. На метод выращивания кристаллов александрита было получено авторское свидетельство на изобретение[7].

На выращенных кристаллах александрита была впервые получена перестраиваемая оптическая генерация на твёрдом теле при комнатной температуре [8-12], что способствовало открытию новых научных направлений в области выращивания кристаллов и квантовой электроники. Начался бурный рост этого направления, и вскоре были получены кристаллы с подобными свойствами, такие как:

форстерит ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}^{4+}$ )[13,14], титан-сапфир ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$ )[15,16], гексаалюминат бериллия ( $\text{BeAl}_6\text{O}_{10}:\text{Cr}^{3+},\text{Ti}^{3+}$ )[17], оксидная эвтектика ( $\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}/\text{Be}_2\text{Al}_6\text{O}_{10}:\text{Cr}^{3+}$ ) [18] и другие.

Автор работы принял самое активное участие в развитии этого нового научного направления.

### Структура и изоморфные замещения в решётке хризоберилла

Структура хризоберилла подробно изучена Брегом и Брауном, параметры решетки уточнены Свенсоном.

Пространственная группа  $R\bar{3}m$ . Сингония ромбическая. Параметры решетки:  $a_0 = 4,240 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 9,390 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 5,470 \text{ \AA}$ .

Основной мотив структуры (рис. 4), создаваемый атомами кислорода, представляет собой близкую к гексагональной плотнейшую упаковку. Половина несколько искаженных октаэдрических пустот занята атомами алюминия, одна восьмая также несколько искаженных тетраэдрических пустот – атомами бериллия. Имеются два сорта кристаллографически неэквивалентных атомов алюминия: половина их находится в центрах инверсии (AlII), остальные – в плоскостях симметрии (AlI). Структура близка к структуре шпинели.

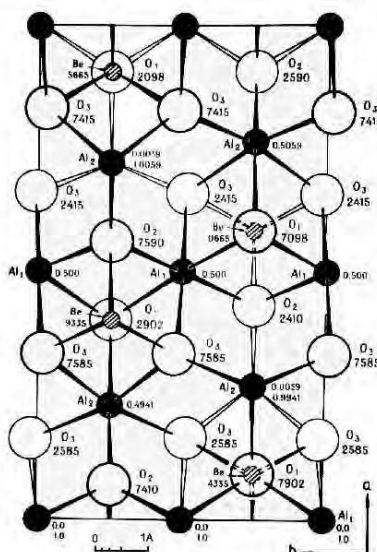


Рисунок 4 – Структура хризоберилла в проекции на (001) (по Фаррелу, Фангу и Ньюхему, 1963)

Для выявления структурного положения ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в структуре хризоберилла было проведено исследование выращенных кристаллов методом ЭПР. Запись спектров ЭПР проведена на частотах 9,3 ГГц (РЭ-1301) и 36 ГГц («Вариан», Е-109Е) при  $300^\circ$  и  $77^\circ\text{K}$ . Изучение угловой зависимости линий ЭПР проведено с помощью гониометра, позволявшего вращать кристалл в двух взаимноперпендикулярных направлениях.

Исследование угловой зависимости линий ЭПР на частоте 9,3 ГГц позволило выделить в хромсодержащих кристаллах два центра, интенсивность которых коррелировала с содержанием хрома в образцах. Анализ симметричных свойств и  $g$ -факторов этих центров показывает, что они обусловлены ионами  $\text{Cr}^{3+}$ , занимающими различные структурные позиции – Al (II) и Al (I). Причем, более интенсивный центр хрома наблюдается в позиции  $\text{Al}^{3+}$  большего размера Al (II), ( $\text{Al-O}=1,938\text{ \AA}$ ), а менее интенсивный, соответственно, в позиции Al(I), ( $\text{Al-O}=1,890\text{ \AA}$ ). Количественная оценка относительных интенсивностей этих центров показывала, что из общего числа ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , вошедших в кристалл, 60-85% замещают  $\text{Al}^{3+}$  в позиции Al(II) и 15-40% в позиции Al(I). С увеличением общего содержания хрома в кристалле отношение  $\text{Cr}^{3+}(\text{I})/\text{Cr}^{3+}(\text{II})$  увеличивалось.[19]

### Распределение ионов $\text{Cr}^{3+}$

При выращивании монокристаллов хризоберилла, легированных ионами  $\text{Cr}^{3+}$ , наблюдалось слоистое распределение примесей. Оно обычно связано со многими причинами: с изменением мгновенной скорости роста вследствие либо флуктуаций температуры на фронте кристаллизации, либо нерегулярных изменений скорости

вытягивания из-за несовершенства механической системы, с наличием радиальной асимметрии теплового поля, в котором выращивается кристалл.

Величина флуктуации возрастает с увеличением температуры роста, с увеличением температурного градиента в расплаве и с увеличением температурного градиента над расплавом. Флуктуации температуры расплава вблизи межфазной границы вызывают флуктуации скорости роста, которая может быть в несколько раз ниже или выше скорости вытягивания. Изменения скорости приводят к изменениям коэффициента распределения  $\text{Cr}^{3+}$  и к слоистому его распределению в кристалле.

При выращивании кристалла в неоднородном тепловом поле происходит циклическое изменение температуры на растущей поверхности, что приводит к периодической модуляции скорости роста. Так как эффективный коэффициент распределения зависит от скорости роста, то и процесс внедрения примесей в кристалл подчиняется периодическому закону.

Для изучения полосчатого распределения примеси нами выращивались монокристаллы хризоберилла, активированные ионами  $\text{Cr}^{3+}$  с концентрацией от 0,015 до 0,5 вес.%. Кристаллы выращивались на затравки, ориентированные в направлениях /001/, /100/, /010/.

При выращивании кристаллов, активированных ионами  $\text{Cr}^{3+}$ , наблюдалась четко выраженная полосчатость, так как коэффициент распределения был больше единицы и изменялся от 2,2 до 3,5 в зависимости от направления выращивания. Из всех причин, вызывающих полосчатость, наибольший вклад вносили флуктуации температуры на фронте кристаллизации. При резком увеличении температуры появлялась примесная полоса, повторяющая форму фронта кристаллизации. Интенсивность полос зависела от направления выращивания и была максимальной при ориентации затравки по /010/, минимальной - по /001/.

Нами проводилась работа по получению монокристаллов хризоберилла, активированных  $\text{Cr}^{3+}$ , с возможно более равномерным распределением хрома по объему. Этому способствовало плавное регулирование температуры во время выращивания, уменьшение нерегулярной конвекции, ответственной за тепловые флуктуации. Конвекция уменьшалась за счет снижения разницы температур между дном тигля и поверхностью расплава, уменьшения температурных градиентов над расплавом и уменьшения теплоотдачи через водоохлаждаемый верхний шток. Помимо этого, объем выросшего кристалла составлял 1/3-1/4 часть объема тигля, это приводило к более равномерному распределению хрома по длине кристалла.

Распределение  $\text{Cr}^{3+}$  в синтезированных монокристаллах определялось спектрофотометрическим, атомно-абсорбционным методами и с помощью микрозонда «Камека» (табл. 1).

Хром по кристаллу распределяется неравномерно (табл. 1). Содержание его уменьшается от затравки; наиболее равномерное распределение получено при выращивании кристаллов в направлении /010/.

Таблица 1 – Распределение хрома по длине кристалла

Направл. выращ.	№ образца	Содерж. $\text{Cr}_2\text{O}_3$ в исходном расплаве % вес.	Содерж. $\text{Cr}_2\text{O}_3$ в кристалле, % вес.		
			Микрозонд «Камека»	Атомно-абсорбционный метод	Спектрофотометрический метод
[001]	1	0,05	0,114	0,120	0,114
	2	0,05	0,076	0,103	0,069
	3	0,05	0,078	0,067	0,071
	4	0,05	0,054	0,051	0,054
[010]	1	0,05	0,176	0,167	0,175
	2	0,05	0,146	0,149	0,145
	3	0,05	0,111	0,122	0,118
	4	0,05	0,109	0,114	0,109

Продолжение таблицы 1

[100]	1	0,015	0,032	0,034	0,031
	2	0,015	0,03	0,031	0,03
	3	0,015	0,026	0,024	0,027
	4	0,015	0,022	0,02	0,024

✂ Образцы 1, 2, 3, 4 взяты на расстоянии 1, 2, 4 и 5 см от затравки соответственно. Химический анализ образцов выполнен Б.А.Трухачевой.

- Анализы выполнены В.Н.Королуком.

### Дефектность структуры кристаллов хризоберилла

Реальные кристаллы отличаются от идеальных тем, что в них наблюдаются различные нарушения периодичности расположения атомов. Эти нарушения, называемые структурными несовершенствами или дефектами, оказывают более или менее значительное влияние на структурно-чувствительные свойства кристаллов. При наличии в кристалле большого числа различных дефектов, особенно если нельзя контролировать их природу и концентрации, невозможно получить необходимые свойства материала. Поэтому очень важно знать степень совершенства получаемых кристаллов и её зависимость от условий выращивания.

Из всех существующих в настоящее время методов оценки несовершенства кристалла нами был выбран наиболее простой – метод химического травления, который нашел широкое применение при исследовании монокристаллических материалов.

Для проведения исследований готовились образцы в виде пластин, вырезанных в различных кристаллографических направлениях - /100/, /010/, /001/ и отполированных по 14 классу. Специально для проведения экспериментов была сконструирована малогабаритная печь сопротивления, позволяющая производить нагрев травителей до температуры 1100°C. Температура нагревательного элемента печи и самого травителя контролировалась Pt/PtRh термодарами с помощью стандартного блока «BPT-2» и самописца «КСП-4».

Травление производилось в платиновых тиглях размерами 15x20 и 40x40 мм. Образцы погружались в травители при контролируемых температурах и на фиксируемое время. Для этой цели использовались платиновые корзинки, выполненные из проволоки и фольги.

После удаления остатков травителей (промывкой в подходящем растворителе), протравленные поверхности изучались под оптическим микроскопом и, при необходимости, фотографировались.

Химическая природа апробированных травителей изменялась от кислой до основной. Кислые травители были представлены растворами кислородных и безкислородных кислот, основные – расплавами солей, растворами и расплавами щелочей. Основные результаты травления представлены в таблице 2.

Анализ результатов травления хризоберилла даёт возможность выбрать эффективные травители для решения конкретных практических задач.

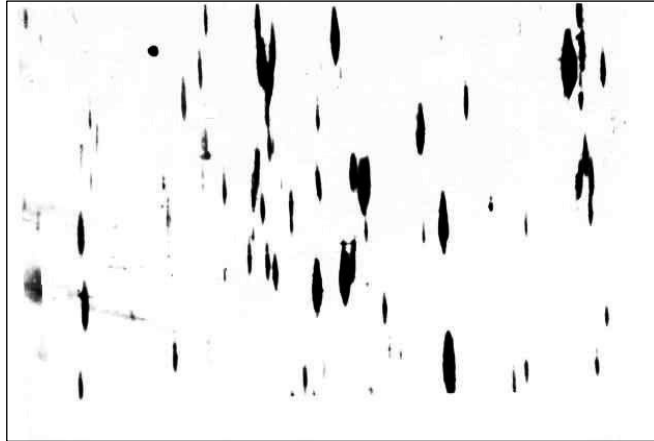
Так, наиболее перспективным селективным травителем, позволяющим выявлять выходящие на поверхность дефекты кристаллической структуры является раствор (или расплав) КОН. При относительно невысоких температурах и малом времени экспозиции он вытравливает четко идентифицируемые ямки, что упрощает задачу их подсчёта при оценке плотности дислокаций. Равномерное стравливание поверхностей бездислокационных участков, приближающееся к химической полировке, позволяет, в принципе, непосредственно использовать КОН для оценки дислокационной плотности без предварительной химической полировки образца.

Следует также отметить, что травление хризоберилла КОН приводит к образованию на одной и той же поверхности (001) ямок двух принципиально различных типов – гексагонально-пирамидальных и чечевицеобразных террасчатых, которые, по-видимому, соответствуют различным типам нарушенной кристаллической структуры (рис.5)

Таблица 2 – Результаты травления

Класс	Травитель	Т°С	Время	Результаты травления (на полированных плоскостях и естественных гранях)
1	2	3	4	5
Кислые	HF (35%)	100	30 мин.	Следов травления не обнаружено -!!-
	HF (35%)	20	16 час.	
	HCl (50%)	100	1 час	
	HNO <sub>3</sub> (50%)	120	30 мин.	-!!-
	HNO <sub>3</sub> (конц.)	75	1 час	-!!-
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	350	1-1,5 часа	Следов травления не обнаружено Появляются отдельные низкосимметричные ямки избирательного травления. Травитель быстро насыщается продуктами растворения.
Основные	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	850	до 30 сек.	Следов травления не обнаружено
	-!!-	850	1-1,5 мин.	
	-!!-	950-1000	1 мин.- 1,5 час	Начинается селективное травление на дефектах. Ямки травления появляются на поверхностях всех кристаллографических направлений. Бездефектные участки протравливаются равномерно.
	Li <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	850-1000	1 час	
	Li <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> + A A= 10 вес.	800-850	30-40 мин.	
	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	850	30 мин.	Результат травления аналогичен. Травление происходит быстрее. Следов травления не обнаружено.
	A=15 вес. MoO <sub>3</sub>	850	1-5 мин.	Результат травления в целом аналогичен травлению в Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>
	A=1-10 вес.% NaPO <sub>3</sub>	1000	1-40 мин.	Все поверхности образца неселективно растравливались с образованием непрерывной мозаики фигур травления.
	NaPO <sub>3</sub>	900-1100	20 мин.	Все поверхности образцов неселективно травятся с образованием весьма мелкого, однородного рельефа. Эффект травления близок к химической полировке.
	NaPO <sub>3</sub>	350	20 мин.	
	NaOH (80% р-р)	450	1 мин.- 1 час	Химическая полировка образцов. Рельеф отсутствует.
	NaOH (р-в)	250	1 мин.- 30 мин.	Растворение идет с образованием "положительных" фигур травления - холмиков, форма которых достаточно разнообразна. Они образуют скопления, похожие на дендриты. Травление практически не происходило.
350				
	l -р)		Все поверхности подвергаются активному селективному травлению с образованием четко идентифицируемых ямок травления. Бездефектные участки протравливаются равномерно. Результат травления аналогичен травлению в KOH (р-р).	
	KOH (р-в)			





а)

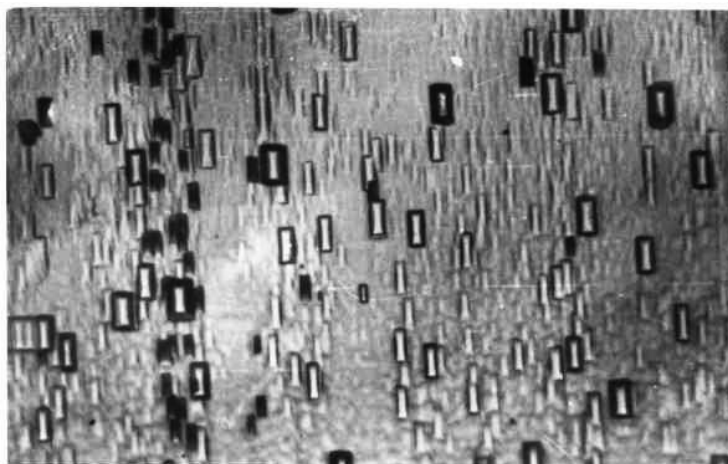


б)

Рисунок 5 – Ямки травления хризоберилла в растворе КОН  
а) грань (010);  $T=250^{\circ}\text{C}$ ; время – 50 мин. (x 350)  
б) граница блока, выявленная на грани (100) (x 200)



а)



б)

Рисунок 6 – Ямки травления хризоберилла в растворе КОН:  
 а) грань (001);  $T=250^{\circ}\text{C}$ ; время – 50 мин; (x 450),  
 б) грань (100);  $T=250^{\circ}\text{C}$ ; время – 50 мин; (x 300).

Наконец, использование в качестве травителя КОН даёт возможность заменить платиновые тигли на более дешёвые, например, никелевые.

Химическая полировка кристаллических образцов, т.е. послойное стравливание механически разрушенного слоя, обусловленного операциями вырезания и полировки, предшествует многим последующим технологическим операциям.

Для этой цели наиболее подходящим травителем оказался расплав  $\text{NaPO}_3$ , который можно использовать в качестве активного неселективного травителя. Он воздействовал на все кристаллические поверхности. Выступающие на поверхность структурные дефекты этим травителем не обнаруживались, а фигуры травления, ранее полученные на дефектах каким-либо селективным травителем, можно было легко уничтожить последующим травлением в расплаве  $\text{NaPO}_3$ . Специальные опыты на основании косвенных данных показали, что практически все поверхностные разрушения кристаллической структуры удаляются в течение 30-40 минутного травления образца в  $\text{NaPO}_3$  при  $900^{\circ}\text{C}$ .

К достоинствам этого неселективного травителя нужно отнести способность равномерного травления всех плоскостей, как необработанных, так и полированных. Во многих случаях это позволяет избежать трудоёмкой операции механической полировки.

Оценка плотности дислокаций кристаллов хризоберилла, выращенных в направлениях (100), (010), (001) даёт значения плотностей -  $n \cdot 10^3$  ( $\text{см}^{-2}$ ), что указывает на высокое качество кристаллов.

### **Закономерности формирования дислокационной структуры кристаллов хризоберилла, выращенных в направлениях [001], [010] и [100]**

Прямое наблюдение дислокаций в кристаллах хризоберилла осуществлялось методом рентгеновской дифракционной топографии (методом Ланга).

Рентгеновские дифракционные топограммы получены в  $\text{MoK}\alpha$ -излучении в спектрометре ДТС-I, установленном на аппарате УРС-2,0 с рентгеновской трубкой типа БСВ-II (размер проекции фокуса 0,40x0,40 мм). Экспозиции при фотографировании на фотопластинки типа МР (или МК) составляли от 1 до 2 час/мм в зависимости от интенсивности используемого рентгеновского отражения. Большинство обзорных снимков получено в отражениях типа 400, 040, 004. Для более подробного изучения дислокационной структуры использовались также отражения 062, 140, 111, 110 и др.

Многочисленные рентгенотопограммы полных продольных сечений показывают, что основной мотив дислокационной структуры кристаллов хризоберилла, выращиваемых в любых направлениях, задается достаточно мощными пучками дислокаций, исходящими от призатравочной части кристаллов и простирающимися по

всей их длине. Однако, как будет показано ниже, характер их распространения по объему кристаллов может быть существенно различным в зависимости от направления выращивания кристаллов.

В кристаллах по [001] наблюдаются два прямолинейных уплощенных пучка дислокаций, главным образом - винтовых, а также смешанного типа (рис. 7а). По мере разращивания кристаллов от затравки наблюдается ответвление многих отдельных дислокаций от пучков и распространение их от центральной части к периферии кристаллов. Эти дислокации отличаются прямолинейностью и большой протяженностью. Тенденции к выходу на поверхность кристаллов у них не наблюдается; повторяя своей конфигурацией контур кристалла, они беспрепятственно распространяются по его длине. Следствием этого ответвления, выявляемого не только в плоскости (100), но и в любых других плоскостях, параллельных направлению выращивания кристаллов (т.е. [001]), является то, что в нижних частях кристаллов в тонких пластинах наблюдается значительно меньше дислокаций и плотность их в пучках становится заметно ниже (см. рис. 7б). Следует также отметить, что эти лентообразные пучки, распространяющиеся в центральной части кристаллов, строго сохраняют заданную затравкой кристаллографическую ориентировку, а так же взаимопараллельность. Это обуславливает характерную картину распределения дислокаций в поперечных сечениях кристаллов (рис. 8). Отчетливо выделяются две параллельные узкие полосы - сечения дислокационных пучков. Их длина и расстояние между ними однозначно определяются размерами затравки в поперечном её сечении. Смещение этой своеобразной проекции затравки вызвано неточностью ее ориентировки относительно оси выращивания кристалла – [001] (см. рис. 7а); разориентация составляет 2-3°.

Картина селективного травления продольных и поперечных срезов кристаллов хорошо согласуется с полученными рентгенотопограммами – дислокационные пучки отчетливо маркируются скоплениями ямок травления повышенной плотности. В поперечном сечении плотность выявляемых дислокаций составляет  $10^2$ - $10^3$  см<sup>-2</sup>, а в области пучков дислокаций - до  $10^5$  см<sup>-2</sup>; в продольном сечении соответственно  $10$ - $10^2$  см<sup>-2</sup> и  $10^3$ - $10^4$  см<sup>-2</sup>.

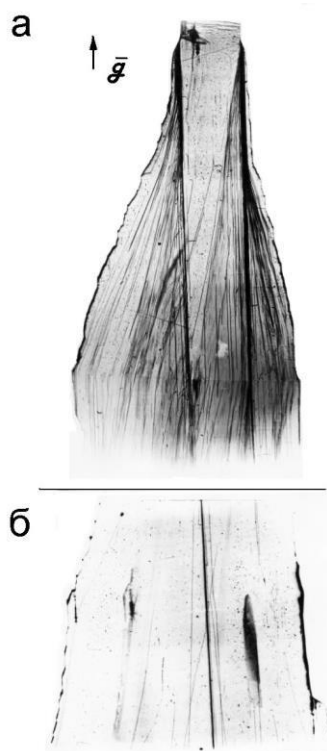


Рисунок 7 – Пучки дислокаций в кристалле по [001] (пластины (100), отражение 004, ув. x 5).

а) верхняя часть кристалла; б) нижняя часть кристалла.

В кристаллах по [010] оба пучка, образованные преимущественно дислокациями краевого типа, обнаруживают тенденцию к интенсивному разветвлению во все стороны уже на конусе разращивания (рис. 9). По мере дальнейшего роста кристалла они образуют более или менее однородное дислокационное поле, отдельные дислокации которого, так же, как и в кристаллах по [001], отличаются прямолинейностью и большой протяженностью. По той же причине в пластине нижней части кристалла (см. рис. 9б) выявляется меньше дислокаций, чем в верхней (рис. 9а).

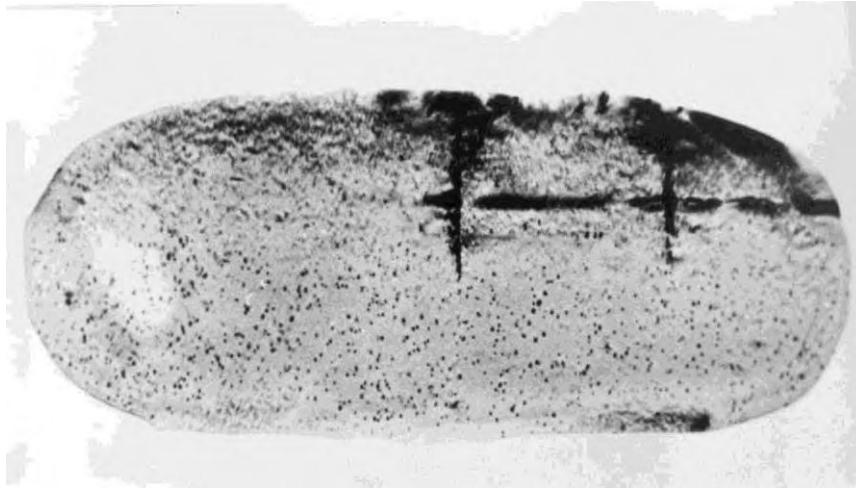


Рисунок 8 – Рентгенограмма поперечного сечения кристалла по [001] (пластина (001), отражение 004, ув. x 10)

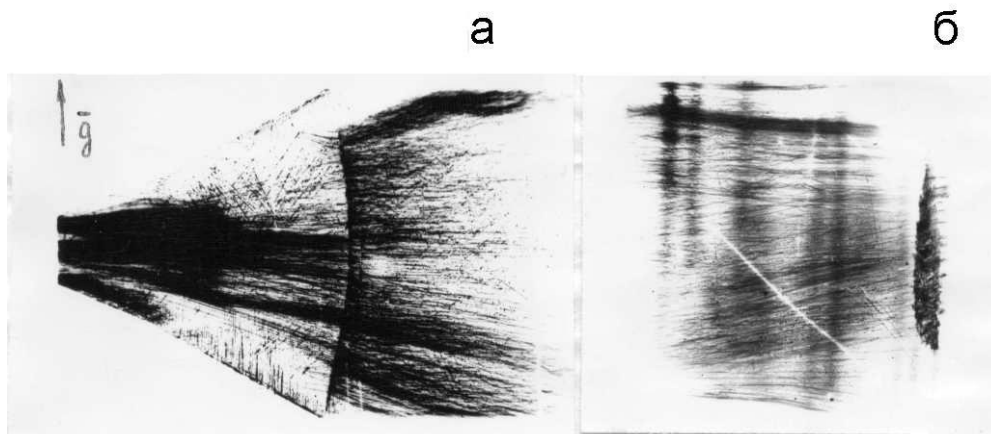


Рисунок 9 – Образование однородного поля дислокаций в кристалле по [010] (пластины (100), отражение 004, ув. x 4)  
а) верхняя часть кристалла; б) нижняя часть кристалла

В верхней части кристалла отчетливо просматривается тонкая цепочка мелких пузырей, декорирующая соответствующее положение фронта кристаллизации, а так же облако крупных пузырей в нижней части кристалла. Захват этих пузырей, обусловленный срывом стабильного роста, сопровождался интенсивной генерацией новых дислокаций (рис. 9). Именно это обстоятельство, а также пучок наследованных из затравки дислокаций, явились причиной повышенной дислокационной плотности этого кристалла, составляющей в продольных сечениях  $10^2$ - $10^3$  см<sup>-2</sup> (в области дислокационных пучков верхней части конуса разращивания –  $10^3$ - $10^4$  см<sup>-2</sup>), в поперечных сечениях  $\sim 10^3$  см<sup>-2</sup>, местами (в областях скопления дислокаций)  $10^4$ - $10^5$  см<sup>-2</sup>.

В кристаллах по [100] наблюдаются уже не два, а четыре дислокационных пучка, распространяющихся из призатравочной части. Эти пучки обнаруживают явное тяготение к приповерхностным областям выращиваемых кристаллов и уже на конусе разращивания практически освобождают основной их объем от дислокаций (рис. 10).

По мере выращивания кристалла пучки заметно утончаются и редуют вследствие ответвления отдельных дислокаций, которые стремятся к равномерному распределению в приповерхностной зоне формирующегося кристалла. Однако, как бы близко ни подходили к поверхности кристалла дислокационные пучки, они не покидают его пределов. Причина такой устойчивости этих дислокаций в кристаллах хризоберилла, наблюдающейся также в кристаллах по [010] и [001], обусловлена, по-видимому, двумя обстоятельствами. Во-первых, вследствие интенсивного охлаждения растущих кристаллов с поверхности, равновесная концентрация и подвижность вакансий, обуславливающих перемещение дислокаций и, следовательно, изменение направления их распространения в кристалле в приповерхностных областях кристаллов заметно снижаются. Во-вторых, зона повышенных термоупругих напряжений в тех же областях, проявляющаяся часто на фотографиях рентгенограмм в виде тёмной узкой полосы, оконтуривающей изображение кристалла, служит, возможно, своеобразным потенциальным барьером, препятствующим подходу прорастающих через весь кристалл дислокаций к его поверхности.

Детальные исследования дефектности структуры выращиваемых кристаллов позволили выявить механизм их образования и учесть при разработке технологии выращивания кристаллов, что способствовало получению высококачественных кристаллов, плотность дислокаций которых находилась на уровне  $10^2$ - $10^3$  см<sup>-2</sup>.

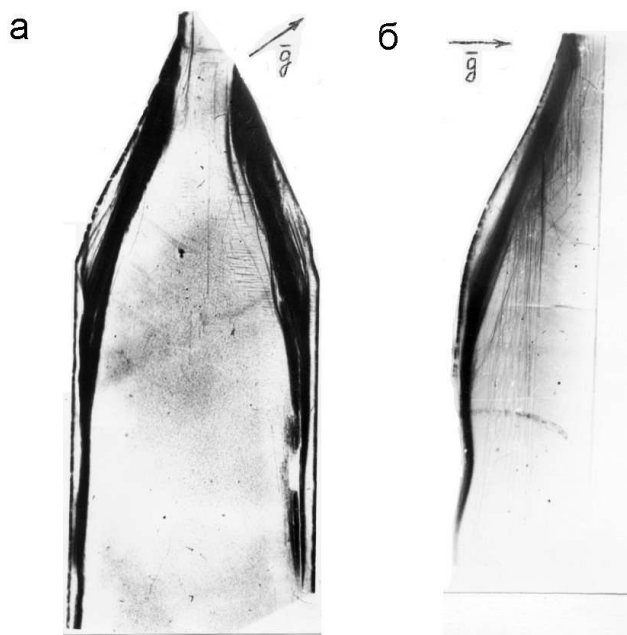


Рисунок 10 – Пучки дислокаций в кристалле по [100] (отражение а – 140, б - 004, ув. x 4); а) пластина (001); б) пластина (010) - 1/2 продольного сечения (пластины вырезаны из одного и того же кристалла во взаимно перпендикулярных направлениях)

Для получения качественных кристаллов необходимо их выращивать в направлении [100].

В результате проведённых исследований была разработана технология получения кристаллов александрита, титан-сапфира, форстерита, гексаалюмината бериллия высокого оптического качества, суммарные потери которых достигали –  $0,001\text{см}^{-1}$  на длине 130мм. Средний размер кристаллов составлял: диаметр – 30мм, длина – 150мм.

#### **Выращивание из расплава инконгруэнтно плавящихся соединений и исследование их свойств**

Есть большая группа инконгруэнтно плавящихся соединений, представляющая интерес для лазерной техники, но так как они разлагаются при плавлении, их невозможно вырастить прогрессивными расплавными методами.

Соединение  $\text{BeAl}_6\text{O}_{10}$  (ГАБ), активированное ионами  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ , является перспективным материалом для создания сверхмощных перестраиваемых лазеров, излучающих в ближнем ИК диапазоне, в том числе и в фемтосекундном режиме, но оно плавится инконгруэнтно [25].

Диаграмма состояния системы  $\text{BeO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  исследовалась многими авторами [20-24] и в последнем варианте системы, представленной в [24], показано конгруэнтное плавление  $\text{BeAl}_6\text{O}_{10}$  при температуре  $1910^\circ\text{C}$ .

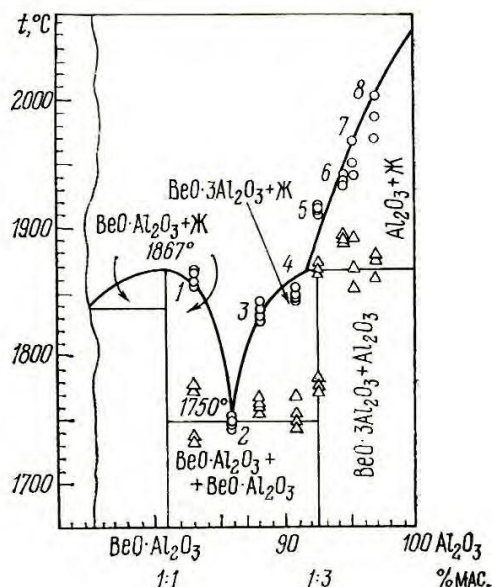


Рисунок 11 – Диаграмма состояния системы  $\text{BeO}-\text{Al}_2\text{O}_3$

Однако, все наши эксперименты по получению кристаллов  $\text{BeAl}_6\text{O}_{10}$  из расплава стехиометрического состава не увенчались успехом – при плавлении соединение разлагалось на  $\text{BeO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , поэтому было принято решение исследовать диаграмму состояния в области от хризоберилла ( $\text{BeAl}_2\text{O}_4$ ) до корунда ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). В результате изучения диаграммы оказалось, что соединение  $\text{BeAl}_6\text{O}_{10}$  плавится инконгруэнтно при температуре  $1865^\circ\text{C}$  (рис.11).

Вначале был взят стехиометрический состав соединения ГАБ и выращен кристалл. В результате получен кристалл рубина диаметром 15 мм длиной 50 мм. Далее к стехиометрическому составу ГАБ добавили избыток  $\text{BeO}$ , равный 1 мас.%, т.е. мы находились еще на краю поля  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В результате вначале рос кристалл рубина, который в дальнейшем перешел в кристалл ГАБ. Чтобы перейти в поле кристаллизации ГАБ, к стехиометрическому составу добавили избыток  $\text{BeO}$  в количестве 1,3 мас.%. Был получен кристалл ГАБ  $\varnothing$  15 мм длиной 100 мм высокого оптического качества. Также был выращен кристалл ГАБ с избытком  $\text{BeO}$ : 1,4 мас.%, 1,6 мас.% и наконец, был получен кристалл эвтектического состава  $\text{BeAl}_2\text{O}_4/\text{BeAl}_6\text{O}_{10}$ , поперечные срезы которого изучены в поляризованном свете под микроскопом. Выяснилось, что кристалл состоит из продольных пластин чередующегося состава. Для выращивания кристаллов ГАБ, активированных  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ , выбрали состав с избытком  $\text{BeO}$ , равном 1,3 мас.%.

Кристаллы ГАБ выращивались методом Чохральского из иридиевых тиглей  $\varnothing$  60x60 мм. Скорость вытягивания составляла 1 мм/ч, скорость вращения варьировалась от 40 до 60 об/мин. В результате были получены кристаллы высокого оптического качества с низкими оптическими потерями, которые составляли для ГАБ, активированных  $\text{Cr}^{3+}$ , от  $0,004 \text{ см}^{-1}$  (для  $\lambda=820 \text{ нм}$ ) до  $0,003 \text{ см}^{-1}$  (для  $\lambda=900 \text{ нм}$ ).

Кристаллы относятся к орторомбической сингонии, двухосны. Показатели преломления ( $\lambda=0,7 \text{ мкм}$ )  $N_a=1,737$ ;  $N_b=1,740$ ;  $N_c=1,735$ . Физические характеристики кристаллов  $\text{BeAl}_6\text{O}_{10}$  представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Физические характеристики кристаллов  $\text{BeAl}_6\text{O}_{10}$ 

Характеристики	$\text{BeAl}_6\text{O}_{10}$
Плотность, $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	3,74
Теплопроводность, Вт/м К	12,5
Коэффициент линейного расширения $\alpha$ , $10^{-6} \text{ K}^{-1}$	6,78
Удельная теплоемкость $c_p$ , Дж/г К	0,8
Модуль объемной упругости $K$ , $10^{11} \text{ Н/м}^2$	2,54
Модуль сдвига $G$ , $10^{11} \text{ Н/м}^2$	1,52
Модуль Юнга $E$ , $10^{11} \text{ Н/м}^2$	3,81
Коэффициент Пуассона $\mu$	0,244
Температура Дебая $T_D$ , К	1030
Средняя скорость звука $V_m$ , $10^3 \text{ м/с}$	7,1
Показатель преломления $n$ , на длине волны $\lambda=800 \text{ нм}$	1,7338 (a)
	1,7382 (b)
	1,7318 (c)
Нелинейный показатель преломления $n_2$ , $10^{-13} \text{ ед. СГСЭ}$	1,49 (a)
	1,50 (b)
Область пропускания, нм	250-5000

Поляризационные зависимости спектров поглощения ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в кристалле  $\text{BeAl}_6\text{O}_{10}$ , представленные на рисунке 12, являются характерными для трехвалентных ионов хрома в октаэдрической позиции.

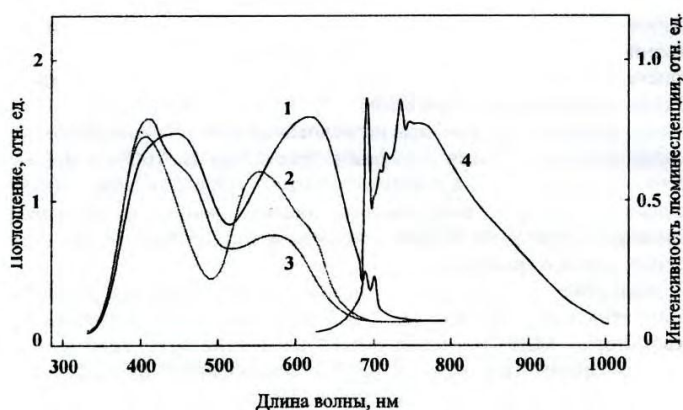


Рисунок 12 – Спектры поглощения (1,2,3) и люминесценции (4) ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в кристалле  $\text{BeAl}_6\text{O}_{10}$  при 300 К: 1 – для поляризации  $E||a$ , 2 –  $E||b$ , 3 –  $E||c$ , 4 – для поляризации  $E||a$  при возбуждении излучением с  $\lambda=514,5 \text{ нм}$

Время жизни люминесценции ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в кристалле гексаалюмината бериллия составляет 18 мкс при 77 К и уменьшается до 13,5 мкс при 300 К на длине волны излучения 807 нм. Температурная зависимость времени жизни возбужденного состояния иона  $\text{Ti}^{3+}$  в кристалле  $\text{BeAl}_6\text{O}_{10}$  характеризуется экспоненциальным законом распада с временем жизни 3,2 мкс при 77 К и 1,2 мкс при 300 К. Энергия термической активации верхнего уровня, определенная по этой зависимости, составляет  $900 \text{ см}^{-1}$ .

Наличие широкой полосы в спектрах люминесценции трехвалентных ионов титана в гексаалюминате связывается с янтеллеровским расщеплением основного состояния. Особенно четко двугорбая структура проявляется в кристалле гексаалюмината бериллия (рис.13), при этом ширина полосы люминесценции в  $\text{Ti}:\text{BeAl}_6\text{O}_{10}$  превосходит ширину полосы известного лазерного материала  $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$ .



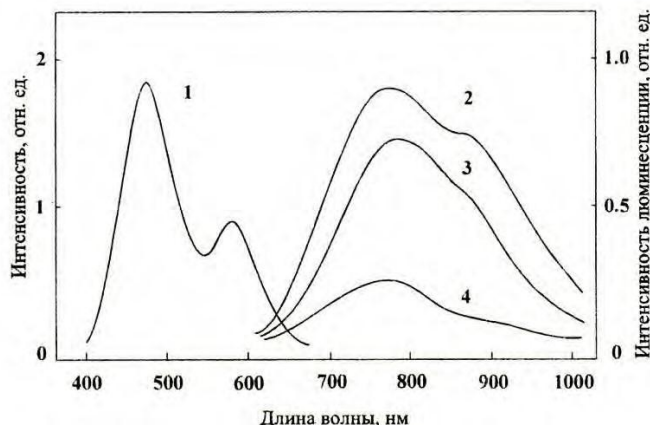


Рисунок 13 – Спектры возбуждения (1) и люминесценция (2, 3, 4) ионов  $Ti^{3+}$  в кристалле  $BeAl_6O_{10}$  при 300 K:2 – для поляризации  $E||a$ , 3 –  $E||c$ , 4 –  $E||b$

Полученные экспериментальные результаты показывают, что гексаалюминат бериллия, активированный трехвалентными ионами хрома и титана, обладает необходимыми лазерными характеристиками для создания на его основе широкополосных твердотельных лазеров, работающих на электронно-колебательных переходах примесных d-ионов.

Впервые реализована генерация на электронно-колебательном переходе  ${}^4T_2-{}^4A_2$  ионов  $Cr^{3+}$  в гексаалюминате бериллия при импульсной ламповой накачке и достигнута перестройка излучения в диапазоне 780-920 нм.

Впервые получена непрерывная генерация и перестройка излучения  $Cr:BeAl_6O_{10}$ -лазера в диапазоне 802-881 нм при накачке излучением аргонового лазера (рис.14). Приведены исследования зависимости выходной мощности лазера от мощности накачки при различном пропуске выходного зеркала.

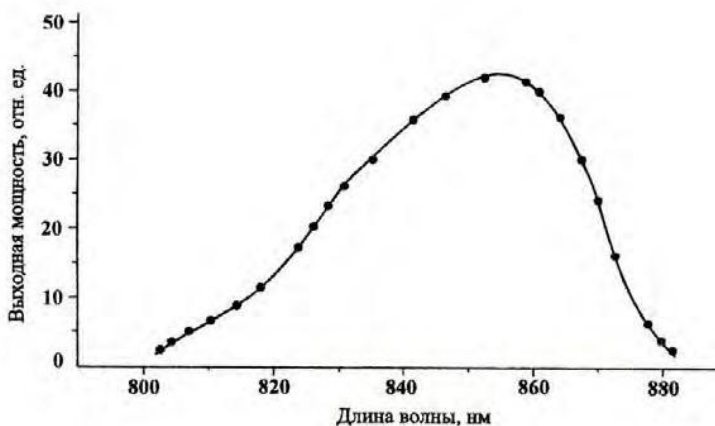


Рисунок 14 – Диапазон перестройки непрерывной генерации  $Cr:BeAl_6O_{10}$  лазера

Реализация непрерывной перестраиваемой генерации указывает на возможность достижения режима активной и пассивной синхронизации мод и генерации фемтосекундных импульсов.

В результате проведенных исследований получены методом Чохральского инконгруэнтно плавящиеся кристаллы  $BeAl_6O_{10}:Cr^{3+}(Ti^{3+})$  высокого оптического качества, что вселяет надежду на возможность получения целого класса инконгруэнтно плавящихся соединений из собственного расплава с высокими скоростями кристаллизации.

Проведенные исследования показали принципиальную возможность выращивания инконгруэнтно плавящихся соединений из расплава методом Чохральского, тем самым открылся путь для получения многих интересных



соединений, которые ранее не могли быть выращены из расплава ввиду их разложения при температуре плавления.

### Выращивание оксидных эвтектик методом Чохральского

Интерес к эвтектикам возник в начале XX века. [23] Было замечено, что эвтектические сплавы обладают уникальными свойствами, они хорошо работают на износ и на изгиб и в настоящее время нашли широкое применение в машиностроении. Полупроводники эвтектического состава также внедрены в промышленность.[24] Что касается лазерных оксидных эвтектик, то их начали изучать в начале XXI века. [25] Эти эвтектики обладают рядом преимуществ по сравнению с классическими оксидными кристаллами. Температура плавления у них значительно ниже, чем у образующих их оксидов. Это облегчает условия их выращивания и снижает требования к ростовому оборудованию. Изоморфная емкость эвтектики выше, чем у соответствующих оксидов, это дает возможность активировать ее различными ионами для реализации, например, сенсibilизационных процессов в лазере, которые повышают его КПД. Эвтектические кристаллы существенно упростят конструкцию гибридных лазеров, которые состоят из двух разных кристаллов, соединенных друг с другом посредством оптического контакта. Главный недостаток такого лазера состоит в том, что на стыке двух кристаллов существуют оптические потери, уменьшающие КПД лазера и искажающие фронт проходящей волны. Эти недостатки отсутствуют в лазере, созданном на эвтектическом кристалле, так как там нет этой границы.

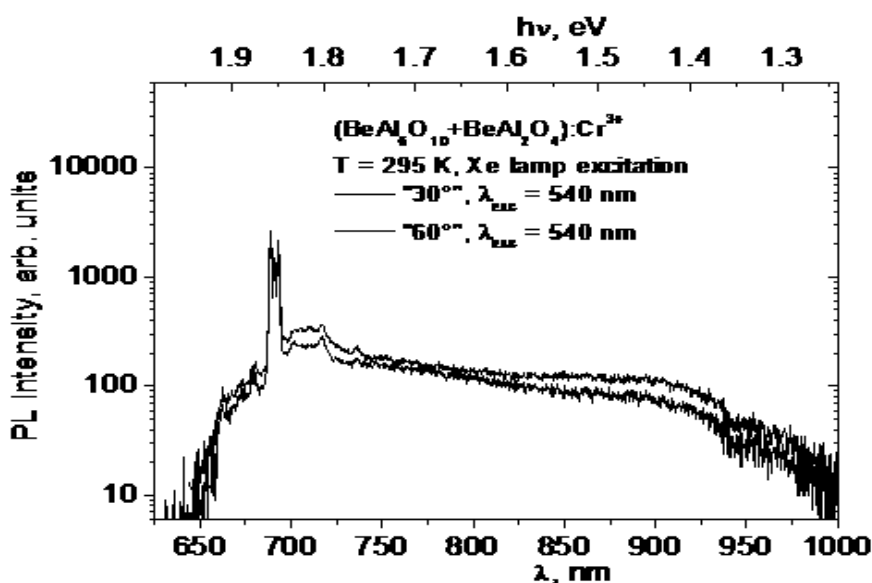


Рисунок 15 – Спектры люминесценции эвтектики  $\text{BeAl}_2\text{O}_4/\text{BeAl}_6\text{O}_{10}:\text{Cr}^{3+}$

Мы вырастили кристаллы эвтектики, состоящей из двух оксидов  $\text{BeAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{BeAl}_6\text{O}_{10}$  (рис.11), и активировали их ионами  $\text{Cr}^{3+}$ . [26] Эвтектика представляла собой чередующиеся пластины этих соединений, которые были вытянуты вдоль направления выращивания. Толщина пластин составляла 2-3 мкм, толщина границ между пластинами была равной 0,6-0,8 мкм. Толщины пластин и границ между ними можно изменять, изменяя параметры технологического процесса: осевые и радиальные температурные градиенты, геометрию фронта кристаллизации, скорости вращения и вытягивания кристалла.

С использованием эвтектических кристаллов можно рассмотреть создание двух типов лазеров. Если пластины в эвтектике имеют одну толщину, то можно построить лазер по типу брэгговского зеркала, если толщина пластин эвтектики разная, то можно использовать продольную накачку и трипель-призму для смешения излучения пластин эвтектики.

Кристаллы эвтектики были прозрачными, но содержали микропузыри. На полученных кристаллах проведены исследования спектроскопических свойств, которые показали перспективность их использования в фемтосекундных сверхмощных лазерах. Спектры люминесценции и поглощения представлены на рисунках 15,16..

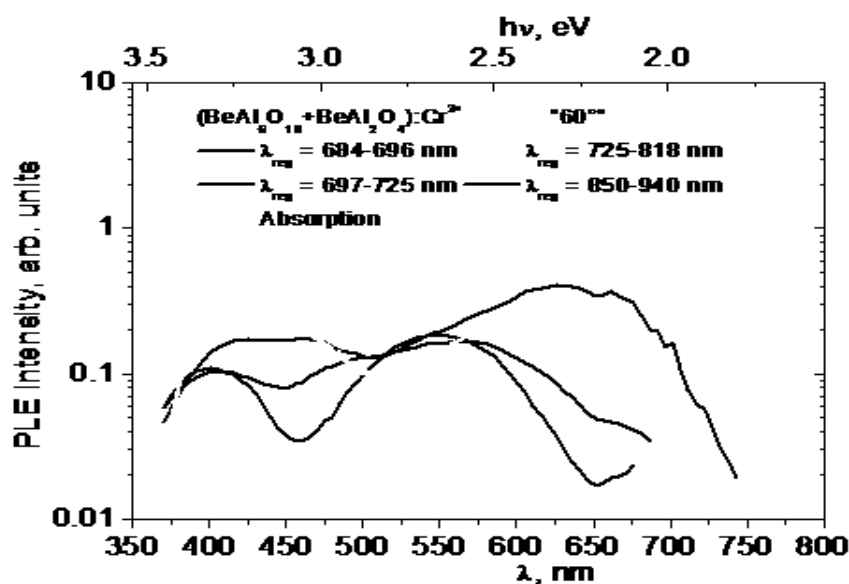


Рисунок 16 – Спектры поглощения эвтектики  $\text{BeAl}_2\text{O}_4/\text{BeAl}_6\text{O}_{10}:\text{Cr}^{3+}$

Авторы благодарны сотрудникам Института физики НАН Республики Беларусь Е.В. Луценко и Н.В. Ржеутскому за запись спектров эвтектики

### Заключение

1. Разработана система автоматического управления формой фронта кристаллизации на протяжении всего процесса выращивания, что позволило получать кристаллы высокого оптического качества, суммарные потери которых составляли от  $0,001$  до  $0,003\text{см}^{-1}$ .

2. На примере кристаллов гексаалюмината бериллия показана возможность выращивания инконгруэнтно плавящихся соединений из расплава методом Чохральского.

3. Выращены кристаллы эвтектического состава и изучены их спектроскопические характеристики, показана принципиальная возможность выращивания оксидных эвтектик методом Чохральского.

### Список литературы:

1. Matrosov V.N., Matrosova T.A., Pestriakov E.V. International Conference "Crystal Materials-2010", Kharkov, 2010. P.190
2. Матросов В.Н., Матросова Т.А., Пестряков Е.В. Международный симпозиум «Перспективные материалы и технологии», Витебск, 2015, с.29-30
3. Lacroix A. Bull. Soc. Franc. Mineral, 1887,10. P.157-161.
4. Hautefenille P. Perrey. A. Sur l'action mineralistique des sulfures alcalins, reproduction de la cymophane. – Compt. Rend., 1888, 106, p.487-489.
5. Palache C., Berman H., Frondel C. System of mineralogy. New York, 1994, p. 834
6. Пат. №111084 (СССР) Способ синтеза хризоберилла/ Рукл Д., Бауэр Я. – Выдан 15.06.1964. МКИ
7. А.С. №607362 (СССР), 29.03.1976. Матросов В.Н., Букин Г.В., Годовиков А.А.
8. Букин Г.В., Волков С.Ю., Матросов В.Н. и др. "Квантовая электроника" 1978, т.5, №5, с.1168-1169.
9. Севастьянов Б.К., Ремигайло Ю.Л., Орехова В.П., Матросов В.Н. и др. ДАН СССР, 1981, т.256, №, с. 373-376.

10. Walling J.C., Peterson O.G., Jenssen H.P., Morris R.C., O'Dell. "IEEE J. Quantum Electronics", 1980, vol.16, №12, pp 1302-1315.
11. Лисицын В.Н., Матросов В.Н., Орехова В.П. и др. "Квантовая электроника", 1982, т.9, №3, с. 607-609.
12. Burin G.V., Sevastyanov B.K., Matrosov V.N. et al. "J. Cryst Growth", 1981, vol.52, №2, pp. 537-541.
13. Petricevic V., Gayen S.K., Altano R.R., Optics Letters, 1989, v.14, pp.62.
14. Skripco G.A., Matrosov V.N., Dvornicov S.S. and others. Opt. and Spectr., 1990, v.68,1, p.228.
15. Moulton P.F. "Optics News", 1982, vol.9, №6, p.9.
16. Дворников С.С., Золотарёва Л.Е., Кондратьев Н.В., Матросов В.Н. и др., Тезисы V Международной конференции по перестраиваемым по частоте лазерам, Иркутск, 1989, с.47.
17. Пестряков Е.В., Матросов В.Н., Матросова Т.А. Тезисы докладов конференции "Лазеры. Измерения. Информация". Санкт-Петербург, 2012, с.5-7.
18. Пестряков Е.В., Матросов В.Н., Матросова Т.А. Тезисы докладов конференции "Лазеры. Измерения. Информация". Санкт-Петербург, 2013, с. 10-16.
19. Солнцев В.П., Букин Г.В., Матросов В.Н., Тезисы докладов X Уральского совещания по спектроскопии, Свердловск, 1980, с.47.
20. Будников П.П., Аветиков В.Г., Дудавский Е.И. и др. // ДАН СССР. 1949. Т. 1, № 2. С. 68-71
21. Галахов Ф.Я. // Изв. АН СССР. ОХН. 1957. № 9. С. 1032-1036.
22. В.Н. Матросов, А.И.Алипиев, Т.А. Матросова, Доклады АН БССР, 1986, том XXX, №10, с.933-934.
23. А.А.Бочвар. Исследование механизма и кинетики кристаллизации сплавов эвтектического типа. ОНТИ.М.; Л.1935.
24. W.K. Liebmann, E.A.Miller; J.A.P. 34 (1963) 2653.
25. R.Balda, S.Garcia-Revilla, J.Fernandez et al. J.of Luminescence 129, (2009), 1422-1427.
26. Матросов В.Н., Матросова Т.А., Пестряков Е.В. Международный симпозиум «Перспективные материалы и технологии», Витебск, 2015. -с.27-29.