Производственная компания ООО «Электростекло»
Москва, 119571, ул. 26 Бакинских Комиссаров, д. 5
Тел: +7 (495) 234 59 51, 234-59-52, факс: +7 (910) 485 67 82
http://www.elektrosteklo.ru, sales@elektrosteklo.ru

Как выращивают кристаллы. Краткий обзор.

Данный обзор рассматривает исторически сложившиеся основные методы выращивания кристаллов и предлагается читателю для первого знакомства с этой тематикой. Основное внимание уделено методам выращивания кристаллов из расплава. В конце обзора приведен список ссылок на источники информации.

Методы выращивания кристаллов

В исследовательских лабораториях и промышленности выращивают кристаллы из паров, расплавов и растворов, из твердой фазы, синтезируют путем химических реакций, осуществляют электролитическую кристаллизацию, кристаллизацию из гелей и др. В настоящее время для получения совершенных кристаллов большого диаметра чаще всего применяют следующие методы выращивания:

- из газовой (паровой) фазы при градиенте давления,
- из расплавов при температурном градиенте,
- из растворов при градиенте концентрации на границе раздела кристалл-раствор.

Кристаллизация из паровой (газовой) фазы широко используется для выращивания как массивных кристаллов, так и эпитаксиальных пленок, тонких (поликристаллических или аморфных) покрытий, нитевидных и пластинчатых кристаллов. Конкретный метод выращивания выбирают в зависимости от материала. В методах выращивания, основанных на физической конденсации кристаллизуемого вещества, вещество поступает к растущему кристаллу в виде собственного пара, состоящего из молекул их ассоциаций — димеров, тримеров и т.д. В методе синтеза в паровой фазе кристаллизуемое соединение образуется в результате реакции между газообразными компонентами непосредственно в зоне кристаллизации, например, CVD-ZnSe селенид цинка и CVD-ZnS сульфид цинка. Аббревиатура CVD означает Chemical Vapour Deposition. CVD-ZnSe осаждается на графитовую подложку, исходные реагенты пары цинка и газ селеноводород H_2Se. А CVD-ZnS получают в результате химической реакции паров цинка и сероводорода.

Кристаллизация из расплава это наиболее распространенный способ выращивания монокристаллов. В настоящее время более половины технически важных кристаллов выращивают из расплава. Веществами, наиболее подходящими для выращивания из расплава, являются те, которые плавятся без разложения, не имеют полиморфных переходов и характеризуются низкой химической активностью [2]. Методами кристаллизации из расплава выращивают элементарные полупроводники и металлы, оксиды, галогениды, халькогениды, вольфраматы, ванадаты, ниобаты и другие вещества. В ряде случаев из расплава выращиваются монокристаллы, в состав которых входит пять и более компонентов. При кристаллизации из расплава важно учитывать процессы, влияющие на состав расплава (термическая диссоциация, испарение, взаимодействие расплава с окружающей средой), процессы на фронте кристаллизации, процессы теплопереноса в кристалле и расплаве, процессы массопереноса (перенос примесей, обусловленный конвекцией и диффузией в расплаве) [1].

Кристаллизацию из растворов применяют при выращивании веществ, разлагающихся при температурах ниже температуры плавления. Рост кристаллов осуществляется при температурах ниже температуры плавления, поэтому в выращенных такими методами кристаллах отсутствуют дефекты, характерные для кристаллов, выращенных из расплава. При выращивании кристаллов из растворов движущей силой процесса является пересыщение. Методом температурного перепада выращивают, например, кристаллы дигидрофосфата калия и дигидрофосфата аммония (KDP и ADP). Скорость роста кристаллов в таких условиях составляет около 1 мм/сут. Кристаллы весом 400 г растут в течение 1,5-2 месяцев [1].

Методы выращивания кристаллов из расплава

Метод Чохральского

Один из наиболее широко используемых промышленных методов получения полупроводниковых и других монокристаллов это метод Чохральского, который был разработан в 1918 году.

По некоторым сведениям, польский химик Ян Чохральский открыл свой знаменитый метод в 1916 году, когда случайно уронил свою ручку в тигель с расплавленым оловом. Вытягивая ручку из тигля, он обнаружил, что вслед за металлическим пером тянется тонкая нить застывшего олова. Чохральский изложил суть своего открытия в статье «Новый метод измерения степени кристаллизации металлов», опубликованной в немецком журнале «Zeitschrift für Physikalische Chemie» (1918). В иностранной литературе для обозначения материалов, полученных методом Чохральского, а также для самого технологического процесса и оборудования, используемого для выращивания слитков этим методом, используется аббревиатура «CZ» (от англ. CZochralski Zone) [6]

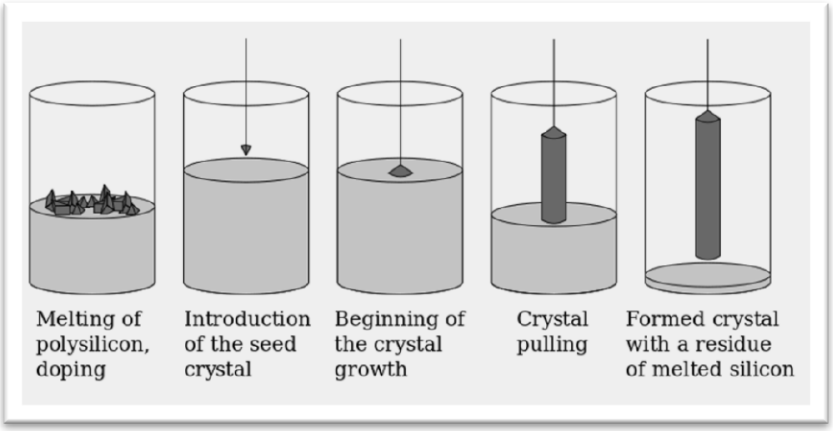


Рис.1. Схема выращивания кристаллов методом Чохральского, последовательность этапов.

По методу Чохральского исходный материал (шихту) загружают в тугоплавкий тигель и нагревают до расплавленного состояния. В настоящее время нагрев обычно осуществляют при помощи СВЧ излучения. Затем затравочный кристалл в виде тонкого стержня диаметром в несколько мм устанавливают в охлаждаемый кристаллодержатель и погружают в расплав. Столбик расплава, осуществляющий связь растущего кристалла с расплавом, поддерживается силой поверхностного натяжения и формирует мениск между поверхностью расплава и растущим кристаллом. При этом граница расплав-кристалл, т. е. фронт кристаллизации, оказывается расположенной над поверхностью расплава. От формы границы расплав-кристалл зависит качество кристалла, т.е. совокупность его оптических, механических и электрических свойств. В процессе вытягивания кристалл вращают с целью перемешивания расплава и выравнивания температуры на фронте кристаллизации [1]. Для снятия возникающих напряжений используют дополнительную печь, через которую проходит выращиваемый кристалл и отжигается.

Преимущество метода вытягивания из расплава по сравнению с другими методами заключается в том, что кристалл растет в свободном пространстве без контакта со стенками тигля, при этом достаточно легко можно менять диаметр растущего кристалла и визуально контролировать рост.

Методами вытягивания из расплава в настоящее время выращивают большинство монокристаллов полупроводниковых диэлектрических материалов (кремний Si, арсенид галлия GaAs, фосфид индия InP и арсенид индия InAs), синтетических лазерных кристаллов (алюмо-иттриевого граната, легированного Nd^{3+}, Er^{3+}, Ce^{3+}, Cr^{3+}) и драгоценных камней [1,5].

В общем случае выращивание монокристаллов полупроводников методом Чохральского можно проводить как в вакууме, так и в атмосфере инертного газа, находящегося под различным давлением.

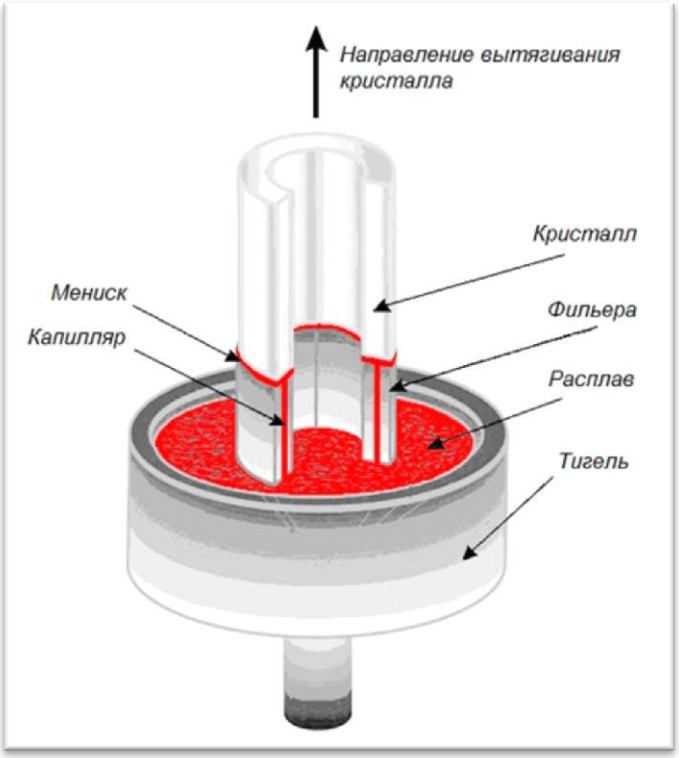
Наиболее существенным недостатком метода Чохральского является значительная химическая неоднородность выращиваемых кристаллов, выражающаяся в монотонном изменении состава последовательных слоев кристалла вдоль направления роста.

За время промышленного использования были разработаны различные модификации метода Чохральского. Так, для выращивания профилированных кристаллов используется модификация метода Чохральского, называемая методом Степанова. Модификация наиболее известна применительно к выращиванию кристаллов сапфира и кремния [6].

Метод Степанова

Метод Степанова, позволяющий выращивать монокристаллический оптический сапфир, был разработан в 1938 году в Физико-техническом Интституте им. А.Ф.Иоффе в С-Петербурге.

Способ Степанова и его модификации позволяют получать большую номенклатуру профилей кристаллов металлов, полупроводников и диэлектриков постоянного сечения и изделия более сложных форм, кристаллизуя их непосредственно из расплава. Способ основан на идее капиллярного формообразования. При росте кристалла расплав поступает из тигля по капиллярным каналам специальной фильеры (формообразователя) к ее рабочей поверхности, кромки которой задают контур тонкого слоя расплава (мениска), заключенного между формообразователем и межфазной границей. Поперечное сечение вытягиваемого кристалла определяется геометрией кромок формообразователя [8].



Вытягиванием через щель, находящуюся на поверхности расплава, получают профилированные кристаллы, например трубы, пластины и пр.

Рис. 2. Выращивание профилированных кристаллов сапфира способом Степанова

Способ Степанова, в отличие от методов Багдасарова и Киропулоса (см. далее), позволяет выращивать сапфировые изделия, обладающие изначально заданной формой, поэтому минимизируются затраты на финишную обработку. Метод Степанова используется для выращивания монокристаллических сапфировых изделий различной конфигурации, в том числе сапфировых лент, труб и стержней.

Метод Вернейля

Синтез драгоценных ювелирных и технических камней по способу Вернейля считается классическим и является первым промышленным методом выращивания кристаллов корунда и шпинели. Этим же методом выращивают синтетический рутил, титанат стронция, гранаты, ниобат лития и другие искусственные камни.

Полностью синтетический крупный корундовый рубин получен французским ученым Огюстом Вернейлем (Auguste L. V. Verneui), который разработал оригинальную технологию и оборудование, позволяющие за 2 - 3 ч выращивать кристаллы рубина массой 20 - 30 каратов. В 1892 г. Вернейль получил первые результаты по синтезу кристаллов корунда из чистой окиси алюминия. Полностью исследования были завершены ученым в 1902 г. Простота и надежность метода Вернейля привела к быстрой организации промышленного производства рубиновых кристаллов вначале во Франции, а позднее практически во всех высокоразвитых странах мира. Изобретение Вернейля не только дало возможность искусственно производить рубин для ювелирных и технологических целей в необходимых количествах и крупных размерах, но и открыло перспективы синтеза и выращивания кристаллов других драгоценных камней [9].

Метод Вернейля заключается в следующем: к горелке с направленным вниз соплом через внешнюю трубу подводится водород, а через внутреннюю – кислород. В ток кислорода подается измельченный порошок окиси алюминия зернистостью около 20 мкм, полученный прокаливанием алюмоаммиачных квасцов, который при этом нагревается до определенной температуры и затем попадает в водородно-кислородное пламя гремучего газа, где он расплавляется. Внизу под соплом располагается стержень из спеченного корунда, выполняющего роль кристаллоносителя. На него стекает расплавленная окись алюминия, образуя шарик расплава. Стержень кристаллоносителя постепенно опускается со скоростью 5 – 10 мм/ч, при этом обеспечивается постоянное нахождение расплавленной растущей части корунда в пламени. На рис. 3 приведена принципиальная схема установки для выращивания кристаллов методом Вернейля. Диаметр образовавшихся кристаллов ("булек") обычно достигает 20 мм, длина 50 – 80 мм, иногда их размер гораздо больше. Бульки представляют собой поликристаллы. Для получения монолитного монокристалла бульку оплавляют путем подачи кислорода. При этом на оплавленной поверхности бульки часть кристаллов остается неразрушенной и они при последующем охлаждении бульки начинают расти за счет оплавленных разрушенных кристаллов [10].

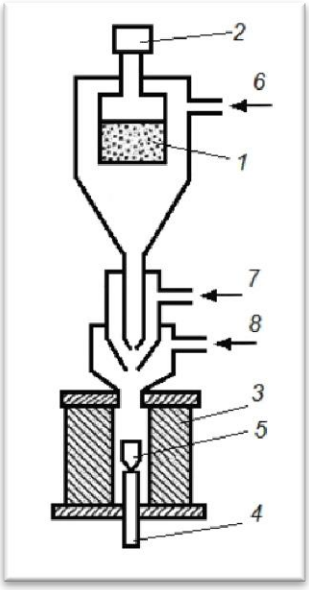


Рис. 3. Схема аппарата Вернейля: 1 – шихта; 2 – дозатор; 3 – кристаллизационная камера; 4 – кристаллодержатель; 5 – кристалл; 6,8 – подача кислорода; 7 – подача водорода.

Для получения различных синтетических кристаллов к порошку окиси алюминия добавляют следующие вещества:

- оксид хрома – для рубина
- оксиды железа и титана – для синего сапфира
- оксид никеля – для желтого сапфира
- никель, хром и железо – для оранжевого сапфира
- марганец – для розового сапфира
- медь – для голубовато-зеленого сапфира
- кобальт – для темно-синего сапфира
- оксиды ванадия и хрома – для получения эффекта смены цвета, имитирующего александрит (розовато-лиловый/светло-синий вместо красный/зеленый).

Синтетическая шпинель впервые была получена методом Вернейля в 1926 г. из смеси оксидов алюминия и магния (MgO и Al2O3). [11].

Метод вертикально направленной кристаллизации

Метод вертикально направленной кристаллизации (ВНК) создан в 1924 И. В. Обреимовым и Л. В. Шубниковым. Выращивание монокристаллов осуществлялось в вертикальном неподвижном трубчатом контейнере цилиндрической формы, охлаждаемом снизу струей сжатого воздуха [1].

В 1925 году американский исследователь **П. Бриджмен** внес существенные конструктивные изменения в описанный выше метод ВНК. Вместо струи сжатого воздуха использовалась иная система охлаждения цилиндрического контейнера с расплавом. В вертикальном варианте метода Бриджмена контейнер подвижен: по мере роста кристалла контейнер опускается вниз и постепенно выходит наружу из нагретой печи, охлаждаясь окружающим воздухом (без принудительного обдува). Помимо устранения операции обдува контейнера новый метод выгодно отличается от своего предшественника также возможностью управлять скоростью кристаллизации, которая приблизительно соответствует скорости опускания контейнера с расплавом, тогда как в предыдущем методе управление скоростью кристаллизации весьма затруднено [1].

Д. Стокбаргер в 1937 предложил новые конструктивные изменения в процесс ВНК. В методе Стокбаргера единый спиралеобразный нагреватель электросопротивления разделен на две отдельные секции, питаемые автономно и позволяющие обеспечивать заданный температурный профиль в печи. Между этими секциями помещается специальная кольцеобразная диафрагма, предназначенная для обеспечения резкого перепада температур в зоне кристаллизации. В начальный период процесса ВНК контейнер располагается в верхней (горячей) камере и после расплавления шихты он постепенно опускается с заданной скоростью через диафрагму в нижнюю (теплую) камеру. В некоторых более поздних модификациях метода ВНК в подвижном трубчатом контейнере в процессе выращивания кристалла используется знакопеременное вращение контейнера вокруг вертикальной оси, что способствует перемешиванию расплава и улучшению гидродинамических условий процесса [1].

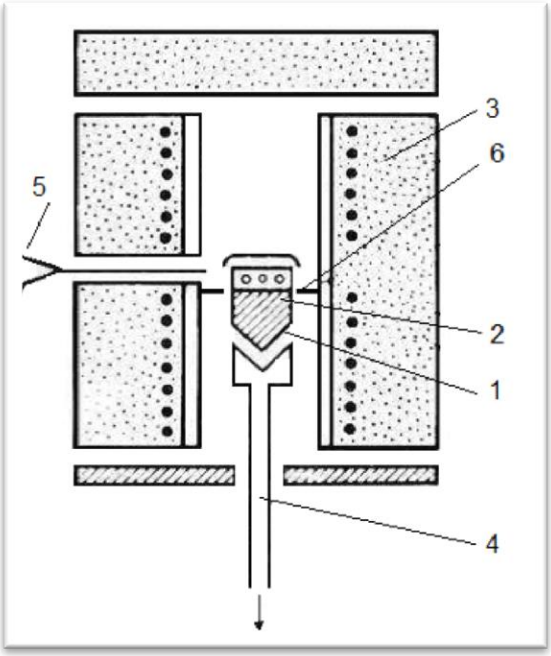


Рис. 4. Схема установки для выращивания монокристаллов по методу Стокбаргера-Бриджмена (Bridgman Stockbarger method):
1 - тигель с расплавом, 2 - кристалл, 3 - печь, 4 - холодильник, 5 - термопара, 6 – диафрагма - тепловой экран.

Серьезным недостатком этой группы методов выращивания является непосредственный контакт кристалла со стенками контейнера: при практически неизбежном различии коэффициентов термического расширения материалов кристалла и контейнера в кристалле могут возникать значительные внутренние напряжения. Методом ВНК в трубчатом контейнере сложно выращивать кристаллы большого диаметра (более 150-200 мм).

С. Киропулос предложил в 1926 г. способ выращивания крупных щелочногалоидных монокристаллов, используемых в оптических приборах. В методе Киропулоса (Kyropoulos method)

монокристаллическая затравка, закрепленная в водоохлаждаемом кристаллодержателе, приводится в контакт с расплавом, находящимся в тигле. На этой затравке происходит постепенное нарастание кристалла в форме полусферы. При этом кристалл как бы врастает в расплав. Когда разрастающийся кристалл приближается к стенке тигля, кристаллодержатель с кристаллом поднимается на несколько милиметров и затем продолжается дальнейший рост до очередного разрастания до стенок тигля, последующего подъема и т. д. После каждого такого подъема на боковой поверхности кристалла остаются кольцеобразные метки — следы перехода от одного уровня к другому. Таким образом, при выращивании методом Киропулоса диаметр выращиваемого кристалла ограничивается лишь размерами тигля и практически может достигать 300 см и более. Известны также модификации метода Киропулоса, в которых вместо периодического подъема кристаллодержателя с растущим кристаллом осуществляется непрерывный его подъем с постоянной скоростью. В целях снижения напряжений выращенные кристаллы подвергаются специальному послеростовому отжигу [1].

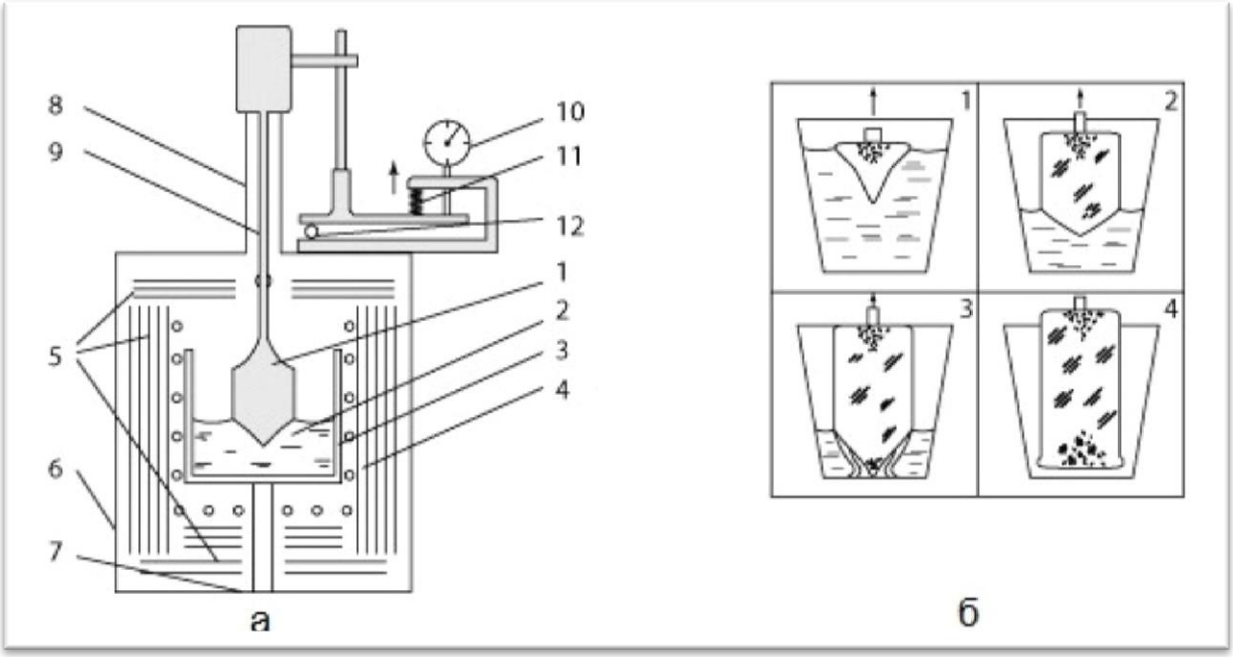
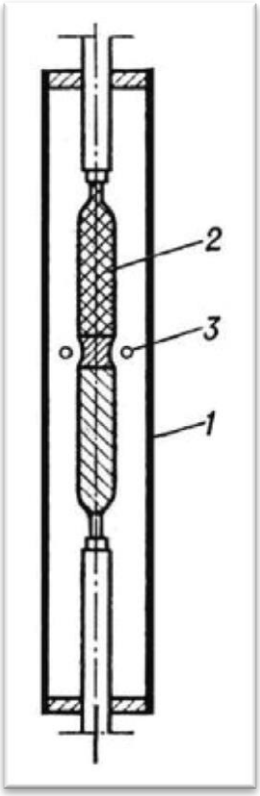


Рис. 5. Метод Киропулоса, а - схема установки для выращивания кристаллов, 1 - растущий кристалл (затравка закреплена в водоохлаждаемом кристаллодержателе), 2 - расплав, 3 - тигель, 4 -нагреватель, 5 - экраны, 7 - суппорт (подставка), 8 - сильфон, 9 - стержень, 10 - индикатор веса кристалла, 11 - пружина, 12 - шарнир; б - стадии роста [7].

Зонная плавка

Зонная плавка, зонная перекристаллизация, кристаллофизический метод рафинирования материалов, который состоит в перемещении узкой расплавленной зоны вдоль длинного твёрдого стержня из рафинируемого материала. Зонной плавке можно подвергать почти все технически важные металлы, полупроводники, диэлектрики, неорганические и органические соединения - свыше 120 веществ.



По способу осуществления различают бестигельные и контейнерные установки, а также по расположению плавящегося материала - на горизонтальные и вертикальные.

Бестигельная зонная плавка (рис. 6) осуществляется в вертикальной трубе 1, в которой устанавливается подлежащий очистке стержень 2. Нагреватель 3 располагается вокруг стержня снаружи или внутри трубы.

Для осуществления контейнерной зонной плавки на твердой загрузке, помещенной в контейнер, создаётся небольшой расплавленный участок, называемый зоной, который перемещается вдоль загрузки. При этом на одной поверхности раздела твёрдой и жидкой фаз (фронт кристаллизации) происходит кристаллизация материала, а на другой (фронт плавления) - подпитка зоны исходным материалом [12].

Рис. 6. Схема бестигельной зонной плавки

Например, монокристаллы кремния Si подвергают зонной плавке и в результате получают высокоомный кремний FZ (Float Zone), очищенный от примесей.

Метод горизонтально направленной кристаллизации

Метод горизонтально направленной кристаллизации (ГНК) (метод Багдасарова) был разработан в Институте кристаллографии им. А. В. Шубникова АН СССР [13].

Из доклада д ф-м н Х. С. Багдасарова в Президиуме Академии наук СССР в 1983 г.
«Метод горизонтально направленной кристаллизации позволил нам в Институте кристаллографии впервые решить проблему синтеза крупных бездислокационных кристаллов лейкосапфира, потребность в которых испытывают микроэлектроника, СВЧ-техника, оптика сверхвысокого разрешения, квантовая электроника и т. д. Следует отметить высокую радиационную стойкость лейкосапфира, делающую его перспективным материалом для изготовления силовых элементов реакторов, ускорителей и других устройств.
Область применения монокристаллов лейкосапфира постоянно расширяется. Они могут использоваться, например, в биологии и медицине, так как такие кристаллы химически стойки, а трущаяся пара из лейкосапфира характеризуется самым низким коэффициентом трения. Именно эти качества ставят лейкосапфир в ряд материалов, которые смогут использоваться, например, для протезирования (корни зубов, детали глаза, искусственные суставы, костная ткань и др.), изготовления хирургических скальпелей, покровных стекол и т. д. [14]

Метод ГНК получил широкое распространение при получении тугоплавких монокристаллических материалов. К достоинствам этого способа также можно отнести его относительную техническую и технологическую простоту, он позволил сравнительно дешево получать крупные монокристаллы лейкосапфира высокого качества.

Лейкосапфир – монокристалл оксида алюминия (Al_2O_3), прозрачная бесцветная разновидность сапфира. Сапфир – один из самых твердых минералов, оптически прозрачен, обладает высокой температурой плавления, исключительно стоек к разрушениям, в том числе в агрессивных средах.

Обладает высокой радиационной стойкостью и высоким удельным сопротивлением. Лейкосапфир синтезируется в промышленных масштабах по всему миру. В настоящее время одно из применений синтетического лейкосапфира – это изготовление подложек для светодиодов LED (Light Emitting Diode) и интегральных кремниевых микросхем SOS (Silicon on Sapphire).

В методе горизонтально направленной кристаллизации удачно сочетаются элементы направленной кристаллизации и зонной плавки. Если при обычном выращивании из расплава расплавляется вся шихта, то при ГНК между затравочным кристаллом и поликристаллическим агрегатом (шихтой) создается локальная расплавленная зона. Кристалл растет при медленном перемещении этой зоны вдоль контейнера с шихтой, имеющего форму лодочки.

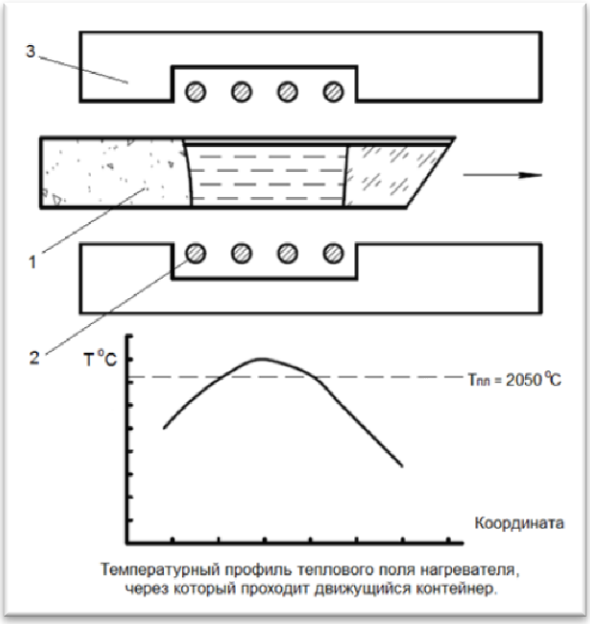


Рис. 7. Схема синтеза сапфира методом горизонтальной направленной кристаллизации (ГНК) расплава. 1 - движушийся контейнер с шихтой; 2 – вольфрамовый нагреватель; 3 – тепловой блок.

Описание. Порошок Al2O3 (шихту) загружают в молибденовый контейнер – лодочку, который перемещается через нагреватель в горизонтальном направлении. Температура плавления сапфира (Al2O3) 2050 градуса Цельсия, температура плавления молибдена (Mo) 2623 градусов Цельсия. Для инициации начала кристаллизации в конце лодочки укрепляется затравочный кристалл заданной структуры и кристаллографической ориентации. При движении лодочки после расплавления порошка начинается медленное охлаждение зоны расплава от затравки по направлению к другому концу лодочки. В этом направлении температура медленно переходит через точку кристаллизации, и кристалл растет от затравки к противоположному концу лодочки. Чем медленнее рост кристалла, тем выше его качество. За время прохода контейнера через нагреватель не должны меняться параметры теплового поля. В процессе роста кристалла примеси оттесняются в расплав. Если температура изменяется скачком, то рост кристалла ускоряется тоже скачком, и примеси из диффузного слоя включаются в кристалл, образуя дефекты (полосы, трещины, пузырьки) [4].

Преимущества метода ГНК по сравнению с методом Киропулоса:

- особая технология удаления пузырей из зоны кристаллизации
- технически простой и безопасный для персонала метод (отсутствие электромагнитного поля)
- низкий уровень внутренних напряжений и малая плотность дислокаций выращенного монокристалла сапфира благодаря более равномерному тепловому полю и длительному отжигу в процессе роста.

Для данного метода выращивания характерно эффективное удаление примесей (в отличие от методов Чохральского и Киропулоса), чему способствует не только весьма высокая температура расплава, но и хорошо развитая поверхность расплава при небольшой величине отношения глубины

лодочки к ее ширине. Особенностью метода ГНК является также возможность проведения многократной предростовой перекристаллизации материала, что способствует глубокой очистке кристаллизуемого вещества и позволяет значительно снизить требования к чистоте исходных шихтовых материалов. Наличие открытой поверхности расплава позволяет вводить в него активирующую примесь на любом этапе выращивания кристалла.

Так же как и другие контейнерные методы выращивания монокристаллов, метод горизонтально направленной кристаллизации (ГНК) обеспечивает получение монокристаллов с малым разбросом размеров поперечного сечения [3].

ГНК метод позволяет выращивать сапфир любой кристаллографической ориентации в виде пластин рекордных размеров, недостижимых при использовании других ростовых методов.

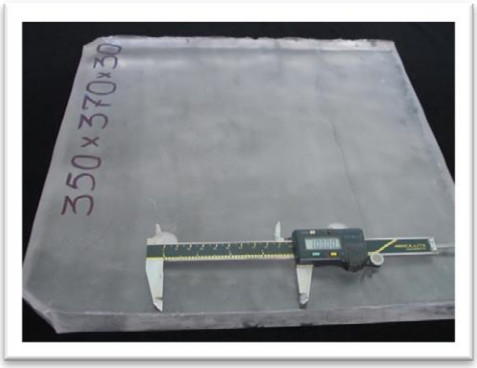


Рис. 8. Сапфировая пластина 350x370x30 мм, выращенная методом ГНК

ГНК технология успешно используется для выращивания лазерных кристаллов Ti:сапфира.

Особое внимание Института кристаллографии РАН было уделено разработке технологий выращивания и обработки кристаллов лейкосапфира. В зависимости от современных потребностей рынка созданы 3 типа установок «Сапфир» для выращивания монокристаллов лейкосапфира.

Сапфир-175

Сапфир-210

Сапфир-ОКМ

В технологиях выращивания лейкосапфира использован разработанный в Институте метод ГНК, позволяющий получать монокристаллы больших размеров с заданной кристаллографической ориентацией. Применение новых конструкторских решений, современных комплектующих и теплоизоляционных материалов, использование автоматизированной системы управления технологическим процессом обеспечивают повышение воспроизводимости ростовых процессов и качества кристаллов, снижение удельного энергопотребления на 25% [13].

Ссылки на источники.

1) МЕГАЭНЦИКЛОПЕДИЯ КИРИЛЛА И МЕФОДИЯ http://megabook.ru/article/%D0%9C%D0%B5%D1%82%D0%BE%D0%B4%D1%8B+%D0%B2%D1%8B%D1%80%D0%B0%D1%89%D0%B8%D0%B2%D0%B0%D0%BD%D0%B8%D1%8F+%D0%BA%D1%80%D0%B8%D1%81%D1%82%D0%B0%D0%BB%D0%BB%D0%BE%D0%B2
2) Энциклопедический словарь http://dic.academic.ru/dic.nsf/es/82502/%D0%9C%D0%95%D0%A2%D0%9E%D0%94%D0%AB
3) Большая Энциклопедия Нефти Газа http://www.ngpedia.ru/id146152p1.html
4) http://nanoworld.org.ru/data/01/data/texts.rus/9961112.htm
5) ООО НПФ "Экситон" http://www.npf-exiton.ru/product.html
6) Википедия http://ru.wikipedia.org/wiki/%CC%E5%F2%EE%E4_%D7%EE%F5%F0%E0%EB%FC%F1%EA%EE%E3%EE
7) Omega-Crystals http://omega-crystals.com/ru/technology/Tehnologiya_Kiropulos-1.html
8) ФГУП ЭЗАН http://www.ezan.ac.ru/products/crystalgrowth/nashitechnologii/stepanovtech/
9) Википедия http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A1%D0%B8%D0%BD%D1%82%D0%B5%D1%82%D0%B8%D1%87%D0%B5%D1%81%D0%BA%D0%B8%D0%B9_%D1%80%D1%83%D0%B1%D0%B8%D0%BD
10) http://sm.znaimo.com.ua/docs/63/index-306473-1.html http://www.chemicalnow.ru/chemies-3465-1.html
11) Казанский (Приволжский) Федеральный Университет. Институт геологии и нефтегазовых технологий. А.Г. Николаев, О.Н. Лопатин МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ ЮВЕЛИРНЫХ КАМНЕЙ http://old.kpfu.ru/f3/bin_files/317.pdf
12) Большая Советская Энциклопедиия http://bse.sci-lib.com/article048378.html
13) Институт кристаллографии имени А.В.Шубникова РАН https://www.crys.ras.ru/
14) В Президиуме Академии наук СССР. Журнал №6, 1983-го года. С.66, д.ф.-м.н. Х. С. БАГДАСАРОВ. ВЫРАЩИВАНИЕ ТУГОПЛАВКИХ МОНОКРИСТАЛЛОВ ДЛЯ ЛАЗЕРОВ И ДЛЯ ДРУГИХ ПРИМЕНЕНИЙ ras.ru›FStorage/download.aspx?id=1a92c8d8-606e…