

УДК 548.5; 546.161; 541.12.012

ПОИСК РАСТВОР-РАСПЛАВНЫХ СРЕД ДЛЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ ФЛЮОРИТА

© 2020 г. В. А. Маслов¹, Е. В. Чернова¹, П. П. Федоров^{1,*}¹ Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

*E-mail: ppfedorov@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.08.2019 г.

После доработки 28.08.2019 г.

Принята к публикации 01.10.2019 г.

С целью подбора флюсов для кристаллизации эпитаксиальных слоев флюорита проведено исследование растворимости CaF_2 в различных хлоридных и хлорид-фторидных расплавах. Показано, что преимуществами состава $0.6\text{NaCl}-0.4\text{NaF}$ по сравнению с известным флюсом $\text{CaCl}_2-\text{CaF}_2$ является повышенная термическая устойчивость, вдвое меньший температурный градиент растворимости и возможность снизить температуру выращивания на 100°C . Кристаллизация флюорита на затравку в растворе-расплаве $\text{CaF}_2-(0.6\text{NaCl}-0.4\text{NaF})$ проведена как методом снижения температуры, так и в условиях градиента температуры.

DOI: 10.31857/S0023476120040153

ВВЕДЕНИЕ

Эпитаксиальные пленки флюорита, легированного редкоземельными элементами, представляют большой интерес для создания эффективных волноводных лазеров, работающих в широком оптическом диапазоне.

Попытки получения таких эпитаксиальных структур как газофазным, так и жидкофазным методами предпринимались неоднократно, но только французским исследователям удалось изготовить первый планарный волноводный лазер на основе $\text{CaF}_2 : \text{Yb}/\text{CaF}_2$, генерирующий 114 мВт на длине волны 1037 нм с эффективностью 12.9% [1]. Для получения эпитаксиальной пленки $\text{CaF}_2 : \text{Yb}$ толщиной 30 мкм методом жидкофазной эпитаксии использовали расплав $\text{CaCl}_2-\text{CaF}_2$. Охлаждение насыщенного раствора проводили в интервале $850-825^\circ\text{C}$, для осаждения использовали плоскость синтетического флюорита {111} [1, 2].

История исследований кристаллизации флюорита с использованием низкоплавких сред в качестве растворителей прослеживается с середины XIX века. Согласно обзору [3] успешные попытки синтеза флюорита из водных растворов, гелей и растворов-расплавов были осуществлены в XIX веке. О кристаллизации флюорита с использованием раствор-расплавного метода сообщается в [4, 5]. Большой цикл работ по кристаллизации флюорита из раствор-расплавных сред различного состава с учетом морфологии образующихся кристаллов проведен в [6–9].

Для проведения управляемой кристаллизации соединения с использованием раствор-расплавного метода важно построить точную диаграмму состояния растворитель–выращиваемое соединение, знать зависимость растворимости выращиваемого соединения в выбранном растворителе от температуры, термическую стабильность используемой системы, границы поля монофазной кристаллизации [10, 11]. Важно также определить зависимости скоростей роста граней кристалла от температуры, пересыщения, наличия примесей и других условий проведения эксперимента. Судя по имеющимся в литературе диаграммам состояния CaF_2 с легкоплавкими хлоридами – щелочными и щелочноземельными расплавами [12–14], некоторые из этих систем должны быть пригодны для кристаллизации флюорита методом раствор в расплаве. При таком анализе необходимо учитывать, что построение подобных систем плавкости происходит обычно с использованием метода дифференциально-термического анализа, дающего большую ошибку в области разбавленных растворов, и для построения кривых растворимости с целью расчета параметров процесса кристаллизации необходимо уточнение диаграмм плавкости с использованием, например, метода пробных затравок.

Целью данной работы было определение растворимости фторида кальция в хлоридных и фторидных расплавах и подбор флюсов для управляемого выращивания кристаллов флюорита.

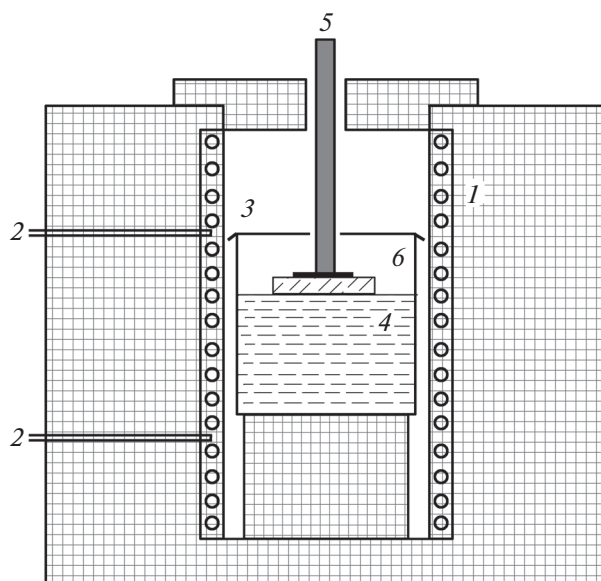


Рис. 1. Схема двухзонной печи для проведения эпитаксии CaF_2 : 1 – нагреватели из фехраля, 2 – термопары марки ТПР, 3 – стакан платиновый, 4 – раствор-расплав, 5 – держатель затравки, 6 – затравка флюорита.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для проведения экспериментов по исследованию растворимости, спонтанной кристаллизации и роста на затравки использовали однозонную и двухзонную электрические печи с нагревателями из фехраля, намотанного в виде спирали на алуновую трубу с внутренним диаметром 50 мм (рис. 1).

Регулировку температуры осуществляли с точностью до 1°C с использованием регуляторов температуры “Термодат-14ES”. В качестве датчиков температуры применяли платино-родиевые термопары (ТПР). В качестве тиглей использовали платиновые стаканы диаметром 40 мм, которые заполняли раствором-расплавом на высоту 10 мм при исследовании растворимости и на 20–30 мм – при исследовании кристаллизации флюорита. Для измерения температуры в объеме расплава ТПР продевали в двухканальную алуновую соломку диаметром 2.5 мм, которую вставляли в тонкостенную платиновую пробирку диаметром 3 мм, служащую чехлом для термопары.

Для исследования растворимости флюорита в растворах-расплавах использовали природный флюорит предположительно из Уральского региона, используемый в качестве флюса на металлургическом предприятии в г. Электросталь. В качестве пробных затравок и подложек для кристаллизации использовали природный и синтетический флюорит, а также оптическую керамику CaF_2 : Ег. Синтетический флюорит распили-



Рис. 2. Гильотина для раскалывания кристаллов.

вали на пластинки размером 4–10 мм толщиной около 2 мм на штрипсовой пиле или раскалывали на пластинки, параллельные плоскости спайности {111}, посредством специально изготовленного приспособления (рис. 2). Устройство для раскалывания флюорита по плоскости спайности (гильотина) изготовлено на основе лабораторного пресса, шток которого с закрепленным на нем лезвием подается в пределах 30–40 мм вращением рукоятки. Площадка, на которую устанавливается кристалл флюорита, развернута на угол около 68° по отношению к вертикали (угол между плоскостями спайности кубического кристалла флюорита составляет именно такую величину). Для проверки ориентации кристалла на стенке пресса закреплена лазерная указка, отражение луча лазера от плоскости спайности флюорита совмещается с точкой его выхода.

В качестве исходных реактивов использовали NaCl и KCl марки “х. ч.”, NaF марки “ч. д. а”, LiCl марки “ч.”, CaCl_2 – “ос. ч.” 99.99 (фирмы “ЛАНХИТ”) или “ч.” фирмы “Sigma-Aldrich”. Все реактивы предварительно просушивали для удаления адсорбционной влаги.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре BrukerD8 Advanced (излучение CuK_α). Рентгенограммы интерпретировали с использованием базы данных JCPDS.

Поверхность подложек после кристаллизации исследовали на оптическом микроскопе и сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JEOL5910 (ИОНХ). Габитус спонтанных кристаллов флюорита и других фаз изучали с помощью микроскопа МБС-2 “Биолар”.

Таблица 1. Растворимость CaF_2 в расплавах

Опыт	Расплав	T , °C	Время насыщения, ч	Растворимость, мас. %	Летучесть, %	Габитус спонтанных кристаллов CaF_2
ФП1-8-5д	KCl	905	3	—	—	—
ФП1-8-4ж	KCl	855	4	0.7	1	—
ФП1-8-2е	KCl	870	4	1	—	—
ФП1-8-5в	NaCl	905	3	8	1	—
ФП1-8-4с	NaCl	855	4	4.8	1	октаэдр, куб
ФП1-8-2г	NaCl	870	7	6	—	—
ФП1-8-5и	LiCl	815	3	40	2	куб
ФП1-8-4д	LiCl	855	4	41.7	2	куб
ФП1-8-2д	LiCl	750	3	36	1	—
ФП1-8-5г	CaCl_2	905	3	40	7	октаэдр, куб
ФП1-8-5б	CaCl_2	805	3	33	5	—
ФП1-7-4	CaCl_2	850	5	38	5	—
ФП1-8-4в	$0.5\text{NaCl}-0.5\text{LiCl}$	855	4	31	2	октаэдр, скелетные формы
ФП1-8-1в	$0.5\text{NaCl}-0.5\text{LiCl}$	820	5	28	1	—
ФП1-8-3в	$0.5\text{NaCl}-0.5\text{LiCl}$	730	5	22	1	октаэдр
ФП1-8-4б	$0.3\text{NaCl}-0.7\text{CaCl}_2$	855	4	22	5	—
ФП1-8-1б	$0.3\text{NaCl}-0.7\text{CaCl}_2$	820	5	19	4	—
ФП1-8-3б	$0.3\text{NaCl}-0.7\text{CaCl}_2$	730	7	13.8	4	куб, скелетные формы
ФП1-8-4а	$0.6\text{NaCl}-0.4\text{NaF}$	855	4	13.6	1.5	октаэдр
ФП1-8-1а	$0.6\text{NaCl}-0.4\text{NaF}$	820	5	13.8	1	—
ФП1-8-3а	$0.6\text{NaCl}-0.4\text{NaF}$	730	7	6.8	1	—

При проведении экспериментов по кристаллизации подложек флюорита в различных растворах-расплавах затравкодержатель с подложкой, ориентированной параллельно поверхности расплава, выдерживали над расплавом не менее 30 мин. Касание подложки с расплавом фиксировали посредством электрического контактора.

РАСТВОРИМОСТЬ ФЛЮОРИТА В РАСТВОРАХ-РАСПЛАВАХ

Результаты исследования растворимости образцов природного флюорита в хлоридных и хлорид-фторидных расплавах в интервале температур 730–905°C приведены в табл. 1 и на рис. 3.

Самая низкая растворимость флюорита среди исследуемых растворов-расплавов зафиксирована в расплаве KCl. Наклон кривой растворимости составил 0.015 мас. %/град. Потеря веса не зафиксирована. Никаких побочных фаз не обнаружено, а значит, управляемая кристаллизация флюорита возможна при температурах выше 900°C. С учетом небольшой вязкости расплавов и наклона кривой растворимости предпочтительна кристаллизация в условиях градиента температуры.

Растворимость флюорита в расплаве NaCl заметно выше, чем в хлориде калия, и составляет единицы массовых процентов. Наклон графика

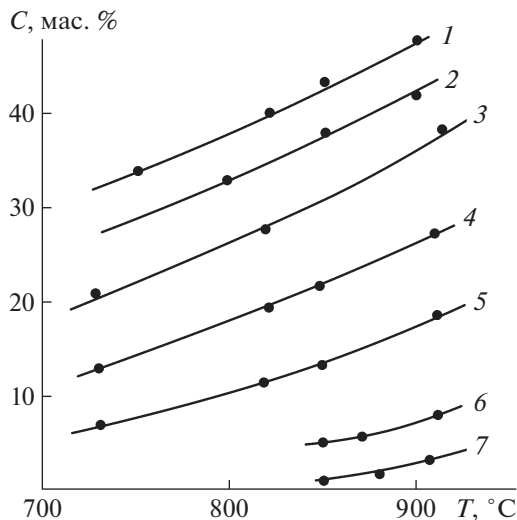


Рис. 3. Температурные зависимости растворимости флюорита в расплавах солей: 1 – LiCl; 2 – CaCl_2 ; 3 – $0.5\text{NaCl}-0.5\text{LiCl}$; 4 – $0.3\text{NaCl}-0.7\text{CaCl}_2$; 5 – $0.6\text{NaCl}-0.4\text{NaF}$; 6 – NaCl; 7 – KCl.

растворимости составляет 0.05 мас. %/град. Благодаря отсутствию побочных фаз и незначительной летучести кристаллизация флюорита в растворе-расплаве NaCl возможна как методом охлаждения, так и методом градиента температур.

В расплаве хлорида лития флюорит растворяется значительно активнее, чем в хлоридах K и Na, величина растворимости достигает почти 42% при 855°C. Учитывая легкоплавкость хлорида лития, процесс кристаллизации нужно проводить при температурах ниже 700°C. Градиент растворимости при 700–855°C составляет значительную величину — 0.1 мас. %/град. Управляемый рост на затравку проводить сложно, поскольку даже небольшие неизбежные флуктуации температуры в объеме раствора-расплава приводят к образованию массы спонтанных зародышей флюорита. Побочных фаз в исследуемом температурном интервале не обнаружено.

В растворе-расплаве CaF_2 — CaCl_2 монофазная кристаллизация флюорита возможна в относительно небольшом интервале температур. Нижний предел температуры ограничивается образованием уже при 800°C двойного соединения CaFCl [9]. Высокая температура не рекомендуется из-за значительной летучести компонентов раствора-расплава. В работах [1, 2] по эпитаксии CaF_2 из расплавов на основе CaCl_2 исследователи использовали метод охлаждения в интервале температур 850–830°C. Учитывая летучесть раствора-расплава, большую, чем у других исследуемых хлоридов, предполагаем, что лучшие условия для эпитаксиального наращивания CaF_2 может дать использование градиентного метода при меньших температурах, чем описано в [1, 2]. Для этого надо переходить к другим растворителям.

В принципе, растворы-расплавы простых щелочных и щелочноземельных хлоридов K, Na, Li, Ca пригодны для управляемой кристаллизации флюорита на затравку, однако в зависимости от растворителя необходимо выбрать соответствующий метод кристаллизации и конструкцию установки. Некоторые особенности кристаллизации проявляются, когда перекристаллизуемый флюорит легируется редкоземельными или другими элементами.

Использование расплавов двойных хлоридов или хлорид-фторидов в качестве растворов-расплавов при кристаллизации фторида кальция вместо расплавов простых хлоридов обещает дать ряд преимуществ, в первую очередь связанных со значительным понижением температуры кристаллизации. Это существенно, учитывая подверженность кристаллов флюорита пиролизу. По-видимому, достаточно привлекательными для выбора подходящего раствора-расплава являются низкотемпературные составы в системах NaCl—LiCl, NaCl—NaF и NaCl— CaCl_2 .

Растворимость CaF_2 в расплаве NaCl—LiCl достаточно высокая — 38 мас. % при 900°C, градиент растворимости — 0.1 мас. %/град. Термическая стабильность раствора-расплава очень хорошая даже при 900°C. Пригодны для кристаллизации как метод понижения температуры, так и градиентный метод.

Низкотемпературный раствор-расплав на основе 0.3NaCl—0.7 CaCl_2 растворяет CaF_2 несколько слабее, чем чистый CaCl_2 , но при его использовании увеличивается термическая стабильность. Исследовали растворы-расплавы в широком интервале температур. Градиент растворимости составляет 0.7 мас. %/град, поэтому могут быть использованы методы охлаждения и градиента температуры.

Растворимость флюорита в расплаве 0.6NaCl—0.4NaF составляет около 10% при 730°C, градиент растворимости 0.05 мас. %/град. Летучесть компонентов в растворе-расплаве незначительна даже в экспериментах длительностью около суток и составляет менее 3 мас. %. Спонтанных побочных кристаллов не обнаружено. Габитус спонтанно образовавшихся кристаллов преимущественно октаэдрический при закалке и резком охлаждении.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ФЛЮОРИТА НА ЗАТРАВКУ

После исследования растворимости CaF_2 в нескольких растворах-расплавах на основе хлоридов были выбраны два состава для дальнейшего использования в качестве флюсов для кристаллизации эпитаксиальных пленок флюорита.

Один из них — CaCl_2 — с высокой растворимостью в нем флюорита ранее использовали для эпитаксии CaF_2 :Yb [1, 2], поэтому было важно сопоставить полученные в настоящей работе результаты с достигнутыми ранее.

Раствор-расплав CaCl_2 — CaF_2 может быть использован для кристаллизации флюорита в достаточно узком интервале температур, ориентировочно 800–900°C. При меньшей температуре начинается кристаллизация CaFCl . Повышение температуры до 850–900°C увеличивает испарение расплава, что неизбежно скажется на качестве наращиваемого слоя флюорита. Авторы [1, 2] использовали охлаждение состава CaCl_2 — CaF_2 от 850 до 820°C. В настоящей работе проверена возможность кристаллизации флюорита на затравку в более широком интервале температур, а также градиентным методом.

Второй состав, который был исследован в качестве среды для кристаллизации флюоритов, — CaF_2 —(0.6NaCl—0.4NaF). Данных об использовании этого состава для кристаллизации флюорита найти не удалось.

Таблица 2. Кристаллизация флюорита на затравку в системе $\text{CaF}_2\text{--CaCl}_2$

Опыт	Затравка	$T, ^\circ\text{C}$	Активатор, %	Скорость охлаждения, град/мин	Прирост массы, г	Габитус спонтанных кристаллов CaF_2
ФП7-1	прир.	860–820	Er, 3	1	0.1	куб
ФП7-2	прир.	900–870	—	2	0.1	куб
ФП7-3	синтет.	835–825	Nd, 1	1	следы роста	октаэдр, куб
ФП7-4	прир.	850, $\Delta T = 2$ град/см	Nd, 1	—	следы роста	
ФП7-5	прир.	835–825	Nd, 1	0.5	следы роста	

Предполагаемые преимущества хлорид-фторидного флюса состоят в следующем:

- возможность проводить кристаллизацию флюорита в более широком интервале температур и, самое главное — снизить нижний предел температуры почти на 100°C ;

- термическая устойчивость хлорид-фторидного флюса значительно выше, чем у ранее использовавшегося CaCl_2 , что должно значительно увеличить качество наращиваемых слоев;

- градиент растворимости флюорита в хлорид-фторидном флюсе почти в 2 раза ниже, чем в CaCl_2 , что несомненно должно сказаться на качестве эпитаксиального слоя флюорита.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ В РАСТВОР-РАСПЛАВЕ $\text{CaF}_2\text{--CaCl}_2$

Кристаллизацию флюорита проводили в условиях снижения температуры как из чистого раствора-расплава $0.5\text{CaF}_2\text{--}0.5\text{CaCl}_2$, так и из легированного Nd и Er. Температура насыщения варьировалась в интервале $835\text{--}900^\circ\text{C}$. Объем раствора-расплава составлял 3–4 мл. Насыщение и стабилизация температуры достигались в течение 2–3 ч. Судя по кинетике растворения флюорита, насыщение раствора-расплава достигается за 1.5 ч при температуре около 850°C без перемешивания.

В экспериментах по кристаллизации в зону нагрева вместе с затравочным кристаллом вводили пробные затравки. Затравочную пластинку располагали параллельно поверхности расплава и вводили в зону роста на поверхности расплава медленно до контакта с поверхностью, который контролировали с помощью электрического щупа. Сразу после введения затравки включали режим охлаждения со скоростью 1–2 град/мин на величину 10–40 градусов (табл. 2).

Эксперимент по выращиванию флюорита на затравку в условиях градиента температуры проведен успешно. Температура в зоне кристаллизации составляла 850°C , градиент температуры 2 град/см. Высота расплава — 2 см, на дне тигля —

шихта из природного флюорита фракцией 3–4 мм. Кристаллизацию проводили в течение 15 ч. Кристалл рос послойно, спонтанных кристаллов флюорита не обнаружено ни на затравке, ни на затравкодержателе.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ НА ЗАТРАВКУ В СИСТЕМЕ $\text{CaF}_2\text{--}(0.6\text{NaCl--}0.4\text{NaF})$

Кристаллизацию флюорита в растворе-расплаве $\text{CaF}_2\text{--}(0.6\text{NaCl--}0.4\text{NaF})$ проводили как методом снижения температуры, так и в условиях градиента температуры (табл. 3).

При кристаллизации методом охлаждения исследования проводили в интервале температур $850\text{--}750^\circ\text{C}$. Объем раствора-расплава в стакане диаметром 40 мм составлял около 10 мл (высота расплава ~10 мм). Затравочный кристалл и в некоторых случаях пробные затравки устанавливали над расплавом до начала нагрева печи. После насыщения раствора-расплава, которое контролировали пробными затравками, держатель с затравкой, расположенной горизонтально, опускали до появления контакта с расплавом (контакт контролировали электрическим щупом). Обычно для насыщения раствора-расплава требовалось 2 ч. Затем включали охлаждение до необходимой температуры со скоростью 1–5 град/мин. После завершения кристаллизации держатель с затравкой приподнимали над поверхностью расплава. Кристалл охлаждали вместе с печью. В качестве затравок использовали пластинки, вырезанные или сколотые по плоскости спайности из оптической керамики, или пластинки, вырезанные из природных кристаллов флюорита, а также бусины из природного флюорита.

Результаты экспериментов по кристаллизации подложек флюорита в широком интервале температур от 750 до 850°C показали, что во всех случаях наблюдается монофазная кристаллизация CaF_2 . Посторонних фаз не обнаружено. Согласно данным микроскопии рост на синтетических затравках в случае использования сколов по спайности {111} происходит послойно. К сожалению, практически во всех экспериментах независимо

Таблица 3. Кристаллизация на затравку в системе $\text{CaF}_2-(0.6\text{NaCl}-0.4\text{NaF})$

Опыт	Затравка	$T, ^\circ\text{C}$	Активатор, %	Скорость охлаждения, град/мин	Прирост массы, г	Габитус спонтанных кристаллов CaF_2
ФП9-1	синтет.	850–830	Nd, 1	2	следы роста	сферы
ФП9-2	прир.	830–825	Nd, 2	1	следы роста	октаэдр
ФП9-3	синтет.	824–821	Nd, 2	1	следы роста	
ФП9-3а	синтет.	838–835	Nd, 2	1	0.001	
ФП9-3б	синтет.	837–829	Nd, 2	1	0.003	сферы
ФП9-4а	синтет.	836–790	Nd, 1	1.5	0.002	сферы
ФП9-4б	керам.	830–750	Nd, 1	5	0.003	
Опыт	Затравка	$T, ^\circ\text{C}$; Время кристаллизации, ч	Активатор, %	Перепад температур ΔT , град/см	Прирост массы, г	Габитус спонтанных кристаллов CaF_2
ФП9-4в	синтет.	780, 15	Nd, 1	3	0.02	
ФП9-5а	синтет.	788, 0.25	Nd, 0.5	3	следы роста	
ФП9-5б	синтет.	788, 2	Nd, 0.5	3	0.001	
ФП9-5в	синтет.	690, 15	Nd, 0.5	3	0.02	

от температуры и интервала охлаждения подложки из синтетического флюорита растрескивались по спайности. В результате первых поисковых экспериментов по установлению условий кристаллизации флюорита задача сохранения целостности используемых синтетических подложек в процессе наращивания эпитаксиальных пленок не решена. Для сравнения были использованы подложки из оптической керамики и срезы образцов природного флюорита. Подложки из керамики и природного флюорита в процессе экспериментов по наращиванию эпитаксиальных слоев не растрескивались, но происходила перекристаллизация зерен керамики.

Проведена серия экспериментов по кристаллизации флюорита в растворе-расплаве $\text{CaF}_2-(0.6\text{NaCl}-0.4\text{NaF})$ методом перепада температуры. При использовании этого метода объем расплава был увеличен в 2.5–3 раза по сравнению с методом охлаждения. На дно контейнера помещали шихту флюорита фракцией 3–4 мм. Градиент температуры составлял около 3 град/см в приповерхностной зоне. Температура в зоне кристаллизации подложки составляла 788°C в одной серии опытов и 690°C – в другой.

В экспериментах, отличающихся почти на 100°C по температуре, наблюдалась воспроизводимая кристаллизация флюорита как в коротких опытах длительностью в четверть часа, так и в длительных – до 15 ч. Наблюдалась линейная зависимость прироста массы подложек. Согласно

данным оптической микроскопии рост подложек на синтетическом флюорите, сколотом по плоскости спайности, так же, как и в случае использования метода охлаждения, идет послойно.

Таким образом, проведенные эксперименты показали возможность выращивания эпитаксиальных слоев флюорита из раствора-расплава $0.6\text{NaCl}-0.4\text{NaF}$ при температуре ниже 800°C .

Авторы выражают благодарность Е.А. Гарибину за предоставление образца керамики $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$, В.В. Воронову – за проведение рентгенофазового анализа, А.Е. Баранчикову – за проведение исследований методом растровой электронной микроскопии и В.Н. Кузину – за помощь в изготовлении гильотины.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 2018-18-29-12050-МК).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Loiko P., Soulard R., Kifile E. et al. // Optics Express. 2019. V. 27(9). P. 12647.
2. Peña A., Camy P., Benayad A. et al. // Opt. Mater. 2011. V. 33. P. 1616.
3. Юшкин Н.П., Волкова Н.В., Маркова Г.А. Оптический флюорит. М.: Наука, 1983. 156 с.
4. Desai C.C., John V. // J. Cryst. Growth. 1978. V. 44(5). P. 625.
5. Leckebusch R., Recker K. // J. Cryst. Growth. 1972. V. 13/14. P. 276.

6. *Glikin A.E.* // J. Cryst. Growth. 1981. V. 52. P. 98.
7. *Кирьянова Е.В.* Дис. “Зависимость ограничения синтетического флюорита от условий кристаллизации” ... к.г.-м.н. Ленинград, 1986, 156 с.
8. *Гликин А.Э.* Полиминерально-метасоматический кристаллогенез. СПб.: Нева, 2004. 231 с.
9. *Кирьянова Е.В.* Дис. “Температурно-концентрационные вариации формы кристаллов и свойств растворов” ... д.г.-м.н. СПб., 2009. 198 с.
10. *Elwell D., Scheel H.J.* Crystal growth from high temperature solutions. London; New York; San Francisco: Acad. Press., 1975. 350 p.
11. *Тимофеева В.А.* Рост кристаллов из растворов-расплавов. М.: Наука, 1978. 282 с.
12. *Десятник В.Н., Курбатов Н.Н., Стрелов В.А., Щавелев В.В.* // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1979. № 4. С. 65.
13. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей / Под ред. Воскресенской Н.К. М.; Л.: АН СССР, Т. 1. 1961. 460 с.
14. *Бухалова Г.А., Баргман А.Г.* // Журн. прикл. химии. 1955. Т. 28. С. 1266.