

13,12

Влияние температуры подложки на начальные стадии роста пленок титаната бария—стронция на сапфире

© А.В. Тумаркин¹, И.Т. Серенков², В.И. Сахаров², В.В. Афросимов², А.А. Одинец¹

¹ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: avtumarkin@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 6 июля 2015 г.)

Экспериментально исследованы начальные стадии роста сегнетоэлектрических пленок титаната бария—стронция BaSrTiO_3 на монокристаллических подложках сапфира в зависимости от температуры осаждения. Показано, что на начальном этапе конденсации пленки BaSrTiO_3 на сапфире температура подложки определяет механизмы массопереноса осаждаемых атомов и процессы зародышеобразования.

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке РФФИ, в рамках научного проекта № 13-02-12096 офи_м и Минобрнауки РФ.

1. Введение

В последнее время активно развиваются исследования физических процессов, происходящих на начальных этапах осаждения кристаллических тонких пленок, т. е. на той стадии, когда пленка представляет собой совокупность островков одного вещества, расположенных на поверхности другого. Интерес к проблеме поддерживается главным образом тем обстоятельством, что исследования островковой стадии роста пленки являются источником важной информации о характере взаимодействий между атомами, мигрирующими по поверхности кристалла. Эта информация необходима для понимания физики формирования сплошных пленок из газовой фазы, когда островковая пленка является этапом на пути к конечной цели. Многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что свойства сплошных пленок (размеры кристаллитов, стехиометрия состава пленки, наличие включений вторичных фаз) и границ раздела между слоями в существенной мере зависят от тех условий, при которых происходило зарождение островков новой фазы на подложке и их последующая эволюция [1–5].

Как показано теоретически [6,7], образование беспримесных высоко ориентированных пленочных структур возможно при осаждении паров с предельно низким пересыщением. При низких пересыщениях только отдельные места подложки могут действовать как центры зарождения, тогда как при высоких пересыщениях вероятность зарождения очень высока, и островки образуются случайным образом на всей поверхности подложки, а не только на активных центрах. Как известно [8], при низких пересыщениях свободная энергия образования ориентированных островков ниже, чем свободная энергия образования неориентированных трехмерных (куполообразных) зародышей, что приводит к росту ориентированных островков и растворению разориентированных.

Механизмы зарождения и формирования слоев в случае осаждения из газовой фазы в основном определя-

ются такими технологическими параметрами, как давление рабочего газа, парциальное давление химически активных газов, температура конденсации и скорость наращивания слоя. В свою очередь, температура и скорость осаждения определяют степень пересыщенности паров, а снижение рабочего давления увеличивает энергию атомов в момент их осаждения. В отличие от термического испарения при ионном распылении зарождение конденсата происходит при сколь угодно малых пересыщениях осаждаемых паров [8], что позволяет реализовать предельно малые скорости конденсации, тем самым стимулируя диффузионные процессы на поверхности подложки, что, в свою очередь, может приводить к образованию ориентированных пленок.

Как следует из теоретических и экспериментальных исследований, с повышением температуры осаждения (при прочих равных условиях) на подложке реализуются условия, при которых ориентированный рост становится более выгодным с энергетической точки зрения [5]. При низких температурах подложки уменьшается подвижность атомов, что приводит к росту пересыщения (если внешний поток атомов остается неизменным), и увеличению вероятности зарождения трехмерных островков [9]. Напротив, с ростом температуры может происходить уменьшение пересыщения (например, за счет реиспарения атомов с поверхности подложки), что увеличивает вероятность зарождения когерентных с решеткой подложки двумерных островков. Ориентированные относительно подложки и друг друга двумерные зародыши, сливаясь в сплошную пленку, образуют меньшее количество дефектов на границе зерен, чем трехмерные разориентированные островки.

Одним из существенных факторов, влияющих на структуру и состав пленок, является различие в симметрии и параметрах решеток пленки и подложки, приводящее к возникновению механических напряжений и дефектов на границе раздела.

Так как величины упругой деформации сопрягаемых кристаллических решеток ограничены, в конденсирующемся слое могут возникать дислокации несоответствия, которые компенсируют напряжения, возникающие в двух кристаллических решетках из-за различия их периодов. Плотность дислокаций зависит от степени несоответствия периодов решеток срастающихся фаз: чем выше различие периодов решеток, тем больше плотность дислокаций несоответствия. В этой связи особый интерес для исследований представляют кристаллические пленки твердых растворов, структурные свойства которых меняются в широких пределах в зависимости от компонентного состава. Например, в [10] показано, что при осаждении оксидных твердых растворов методом ионно-плазменного распыления появляется возможность согласования кристаллических решеток растущей пленки и подложки за счет варьирования компонентного состава твердого раствора путем изменения температуры подложки в процессе осаждения.

С термодинамической точки зрения островковая пленка является системой, которая удалена от состояния равновесия одновременно по многим параметрам. Одним из основных признаков неравновесности в данной системе является наличие весьма развитой свободной и межфазной поверхностей, с которыми связана избыточная энергия. Естественно, что при повышенных температурах, когда появляется надлежащий диффузионный механизм, в островковых пленках происходят процессы, ведущие к релаксации избыточной энергии. Эти процессы должны сопровождаться диффузионным переносом массы, который обеспечивает формирование промежуточных структур островковых пленок, являющихся этапом на пути к равновесию [11].

В случае осаждения покрытий из газовой фазы зарождение островков и дальнейший рост пленки, как правило, может происходить посредством двух механизмов массопереноса [5]. А именно массоперенос происходит посредством диффузии в газовой фазе, причем в одном случае скорость роста островков лимитируется граничной кинетикой, т.е. химическая реакция на границе островка контролирует его рост; другим возможным случаем массопереноса через газовую фазу является механизм испарения — конденсации, когда из менее устойчивых островков происходит испарение атомов (молекул) с последующей их конденсацией на островках, более устойчивых. Вторым механизмом массопереноса является механизм поверхностной диффузии компонентов, т.е. диффузии атома по поверхности подложки до присоединения к островку.

Очевидно, что в зависимости от температуры, структуры и состава подложки, время жизни адатома на поверхности подложки может меняться в широких пределах. Если один и тот же ансамбль островков находится на поверхности одной и той же подложки, но при разных температурах, то возникает возможность смены механизмов массопереноса, что связано с сильной зависимостью размеров островка от температуры

подложки. При низких температурах, как правило, будет преобладать механизм поверхностной диффузии, а при высоких — механизм диффузии в паровой фазе. Кукушкиным и Слезовым [5] было показано, что в зависимости от механизма массопереноса один и тот же источник вещества, поступающего на поверхность подложки, может приводить к совершенно различным распределениям зародышей по размерам.

Так, в случае, если на подложке реализуется механизм поверхностной диффузии, постоянный во времени источник атомов приведет к тому, что распределение зародышей будет стремиться к δ -функции, т.е. островки будут иметь примерно одинаковые размеры, при этом их плотность остается постоянной во времени. Такие источники в [5] названы сильными. При этом (при сильных источниках) пленки должны быть мелкоблочными, размер и фазовый состав блоков у них будет практически одинаков.

С другой стороны, при реализации в системе механизма диффузии через газовую фазу, тот же самый постоянный источник вещества становится для данной системы слабым, т.е. островки будут успевать поглощать все вещество с подложки таким образом, что пересыщение будет падать. При этом зародыши будут преимущественно расти в высоту [12], а плотность частиц будет убывать во времени [13].

Таким образом, если необходимо получить большие размеры кристаллитов или задать одну, наиболее энергетически выгодную ориентацию частиц, то необходимо использовать слабые источники вещества.

Сегодня широкое распространение получили исследования нелинейных диэлектриков (НД) — многокомпонентных оксидов с кристаллической структурой перовскита, обладающих диэлектрической нелинейностью, т.е. нелинейной зависимостью величины диэлектрической проницаемости от приложенного электрического поля [14]. Диэлектрическая нелинейность оксидных твердых растворов таких, например, как титанаты бария и стронция является основой для разработки ряда новых устройств сверхвысокочастотной электроники [15,16]. Важным свойством таких оксидов является способность образовывать многокомпонентные твердые растворы, электрофизические свойства которых изменяются в широких пределах [17].

Как показывают результаты исследований, свойства тонких пленок существенно отличаются от свойств их объемных аналогов [16]. Для пленок НД это проявляется в существенном уменьшении величины диэлектрической проницаемости, что, как правило, объясняется дефектностью структуры пленки и влиянием переходного слоя на границе раздела „пленка–подложка“ [18]. Наличие дефектного слоя на границе раздела может приводить к ухудшению электрических, оптических и других характеристик тонкопленочной структуры в целом.

Одним из способов минимизации дефектов кристаллической решетки осаждаемого слоя является управление структурой растущей пленки на стадии зародышеобразования.

Характеристики исследованных пленок $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$

№ обр.	$T, ^\circ C$	t, s	$C, \%$	X_{med}^*	X_{med}, nm	$X_{med}^*C^{**}$
2189	600	40	52	11.9	1.46	6.2
2190	600	60	54	12.8	1.57	6.9
2191	600	80	74	11.9	1.46	8.8
2192	800	20	24	11.5	1.41	2.8
2193	800	40	52	9.5	1.16	4.9
2195	880	20	9	40.0	4.92	3.6
2196	880	40	14	40.3	4.96	5.6

Примечание. * В единицах nL [10^{15} atoms/cm²], где n [atoms/cm³] — концентрация „объединенных“ атомов $(Ba_xSr_{1-x})_{0.2}Ti_{0.2}O_{0.6}$, т.е. сумма индексов приведена к 1, L [cm] — глубина. Для состава $Ba_{0.4}Sr_{0.6}TiO_3$ при плотности 5.5 g/cm³ для получения глубины (толщины) в nm следует приведенные в таблице числа умножить на 0.123. Например, монослой высотой в одну средневзвешенную элементарную ячейку (с одним атомом Ba или Sr) с ребром ~ 0.4 nm соответствует $3.2 \cdot 10^{15}$ „объединенных“ атомов на квадратный сантиметр.

** Полное количество вещества определяется как произведение толщины на покрытых участках (в единицах nL) и степени покрытия.

Цель данной работы — исследование начальных стадий формирования тонких пленок твердого раствора титаната бария–стронция $BaSrTiO_3$ (BSTO) на монокристаллической подложке Al_2O_3 в зависимости от температуры осаждения для создания научных основ управляемого синтеза пленок НД с заданными свойствами.

2. Эксперимент

В данной работе исследовались начальные стадии роста пленок титаната бария–стронция, осажденных на монокристаллические подложки из сапфира Al_2O_3 (r -срез). Пленки BSTO были синтезированы ионно-плазменным распылением керамической мишени состава $Ba_{0.4}Sr_{0.6}TiO_3$. Выбор состава распыляемой мишени и температурного диапазона осаждения пленок сделан на основе результатов предыдущих исследований, позволивших определить область технологических параметров для получения пленок BSTO с электрофизическими характеристиками, достаточными для СВЧ-применений [19]. Температура подложек T_S контролировалась при помощи термопары, расположенной под подложкодержателем, и менялась в диапазоне 600 – $880^\circ C$. В качестве рабочего газа использовался чистый кислород. Перед процессом осаждения проводилось предраспыление мишени в стороне от подложкодержателя в течение 30 min с целью очистки поверхности. Параметры газового разряда были следующие: напряжение разряда $U = 1$ kV, ток разряда $I = 140$ mA, давление рабочего газа $P = 10$ Pa. Время осаждения пленок t составляло от 20 до 80 секунд, что соответствует островковой стадии формирования покрытия, предшествующей образованию сплошной пленки [12]. После осаждения образцы охлаждались в кислороде при атмосферном давлении со скоростью порядка 2 – $3^\circ C/min$.

Поверхность полученных образцов исследовалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Структура островковых пленок исследовалась методом рассеяния ионов средних энергий (РИСЭ), являющимся модификацией широко применяемого метода Резерфордского обратного рассеяния ионов (РОР) и отличающимся от

последнего диапазоном энергий ионов зондирующего пучка (единицы — десятки MeV в РОР и десятки — сотни keV в РИСЭ). Снижение энергии ионного пучка позволяет, за счет применения электростатических анализаторов энергий обратно рассеянных ионов, получить высокое, до 0.5 nm, разрешение по глубине, что особенно важно при исследовании начальных стадий роста пленок. В данной работе применялись пучки ионов He^+ с энергией 116 keV. Угол рассеяния составлял 120° .

Для каждого образца были получены энергетические спектры рассеянных ионов в режиме произвольной ориентации пучка ионов $Y_r(E)$. На основании зависимости $Y_r(E)$ путем сопоставления экспериментально измеренных и расчетных спектров определялись состав пленок, их толщина, а также разброс в толщине и степень покрытия подложки пленкой. В качестве примера на рис. 1 показано сравнение экспериментального и модельного спектров образца 2190. Здесь сплошная огибающая кривая — результат компьютерного моделирования, точки — экспериментальные значения [20].

Параметры образцов, полученные в результате моделирования, представлены в таблице. В ней указаны температура T и время t осаждения образцов, средняя толщина пленки X_{med} (высота островков), степень

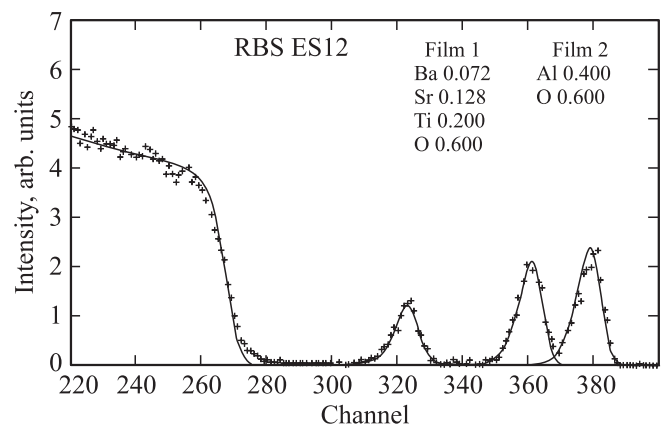


Рис. 1. Экспериментальный и модельный спектры обратно рассеянных ионов от BSTO пленки (образец 2190).

покрытия подложки пленкой C и полное количество вещества на подложке X_{med}^*C .

3. Результаты и обсуждение

Используемый в данной работе r -срез [1102] пластины Al_2O_3 обладает гексагональной кристаллической решеткой и выводит на поверхность пластины ромб со стороной ~ 0.512 nm, которую можно сопоставить с постоянной решетки ~ 0.367 nm, при повороте базовой плоскости на 45° [21]. С другой стороны, параметр решетки для твердого раствора состава $Ba_{0.4}Sr_{0.6}TiO_3$ — 0.3946 nm. При таких значениях параметров решеток разница между ними составляет 7.5%. Согласно [22] на поверхности сапфира на начальной стадии осаждения BSTO пленок образуется напряженный слой, наследующий структуру подложки, и на начальном этапе пленка находится под действием сильных сжимающих напряжений (≈ -1 GPa), что приводит к перераспределению ионов в пленке. Более крупные по размеру ионы (Ba^{2+} и Sr^{2+}), смещаются к поверхности пленки, а ионы меньшего размера (O^{2-}) — в сторону подложки. На поверхности пленки возникнет положительный электрический заряд, вызванный этим процессом.

Так, для образцов, где время осаждения BSTO-слоя составляло $t = 20$ s, визуально островки новой фазы не наблюдаются, но плотность поверхностного положительного заряда, фиксируемого методом АСМ, составляет порядка 10^{12} e/cm². В отличие от образцов с временем осаждения 20 s на поверхности образцов с большим временем осаждения зафиксирована существенно меньшая величина поверхностного заряда (менее 10^{10} e/cm²) [22].

Кроме этого, под действием сжимающих напряжений происходит перераспределение атомов, поступающих из внешнего источника на подложку, поскольку время жизни адатома на поверхности зависит не только от энергии адсорбции на подложке [5], но и является функцией деформации слоя пленки. Время жизни адатома τ_a в общем случае составляет при 800°C в отсутствие деформации $\tau_a \approx 10^{-8}$ s, а при наличии деформации — $\tau_a \approx 10^{-11}$ s. Это приводит к тому, что после образования нескольких монослоев скорость роста пленки должна резко замедлиться. И только после того как произойдет релаксация упругой энергии (например, при возникновении дислокаций несоответствия) [22], напряженный слой трансформируется в зародыши новой фазы, наблюдаемые методом АСМ. После этого формирование пленки продолжается, но уже в обычном режиме роста.

Рассмотрим влияние температуры подложки на динамику этих процессов.

Методом РИСЭ было исследовано 7 образцов, из них 3, выращенные при температуре 600°C , 2 — при температуре 800°C и 2 — при температуре 880°C . На рисунках 2, 3 и 4 показаны спектры обратного рассеяния ионов He^+ с начальной энергией 116 keV раздельно по сериям, соответствующим указанным температурам. Отметим, что в процессе измерения „мешающим“ фактором была электростатическая зарядка

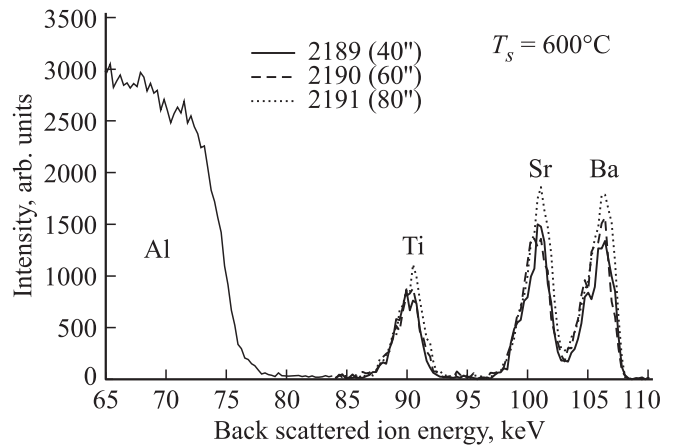


Рис. 2. Сравнение РИСЭ-спектров образцов, выращенных при температуре подложки 600°C .

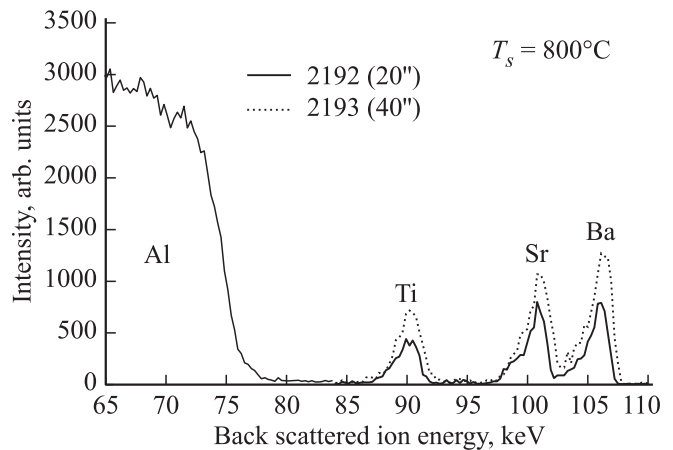


Рис. 3. Сравнение РИСЭ-спектров образцов, выращенных при температуре подложки 800°C .

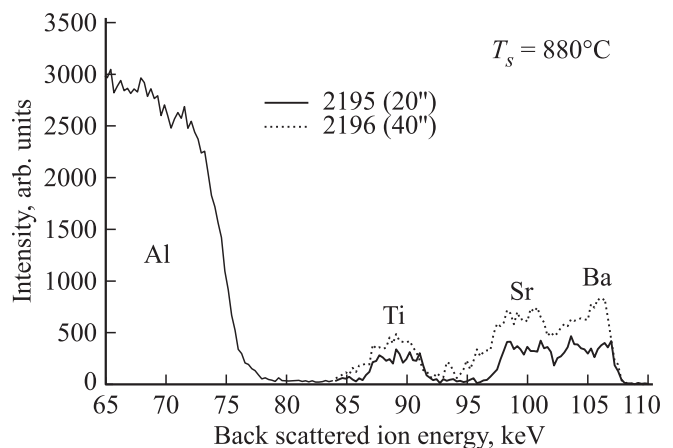


Рис. 4. Сравнение РИСЭ-спектров образцов, выращенных при температуре подложки 880°C .

диэлектрических сапфировых подложек под воздействием ионов зондирующего пучка, причем величина наведенного потенциала доходила до 10–12 kV. Наличие таких потенциалов приводит к сдвигу передних (высокоэнергетичных) фронтов в сторону больших энергий и к возрастанию амплитуды сигналов. Другая проблема состояла в получении „истинного“ значения сигнала алюминия подложки при псевдослучайной ориентации, что связано со спецификой рассеяния ионного пучка r -срезом сапфира. Поэтому все спектры были подвергнуты предварительной математической обработке, в результате которой: а) все спектры были приведены к нулевому потенциалу заряда поверхности подложки; б) сигналы алюминия подложек в каждом из образцов были заменены общим, усредненным по всем образцам и ориентациям сигналом, что позволило максимально достоверно получить необходимый опорный уровень сигнала алюминия в псевдослучайной ориентации.

Согласно приведенным данным, во-первых, отсутствует пропорциональная зависимость количества осажденного вещества (эта величина примерно пропорциональна сумме отсчетов под пиками Ba, Sr и Ti) от времени экспозиции. Указанное отсутствие пропорциональной зависимости наиболее ярко выражено для температуры осаждения $T_S = 600^\circ\text{C}$. По-видимому, при температуре 600°C из-за преобладания поверхностной диффузии [12] и сравнительно большого времени жизни адатомов на поверхности, замедление скорости роста пленки, вызванное упругой деформацией, и последующая релаксация упругой энергии происходят при большей толщине по сравнению с более высокими температурами. С повышением температуры осаждения уменьшается τ_a и трансформация напряженного слоя в зародыши новой фазы происходит при меньших толщинах и соответственно временах осаждения.

Во-вторых, при повышении температуры подложки характер роста пленки радикально меняется. При $T_S = 600^\circ\text{C}$ и $T_S = 800^\circ\text{C}$ пики элементов пленки имеют приблизительно треугольную форму с сильно затянутым задним (низкоэнергетичным) фронтом, что свидетельствует о пирамидальной форме островков. При переходе к $T = 880^\circ\text{C}$ наблюдается рост островков вверх при минимальной степени покрытия подложки, причем все растущие „столбы“ имеют близкие высоты и практически не имеют разброса толщин, т.е. они представляют собой уже не пирамиды, а образования, близкие к цилиндрам (призмам). Это можно объяснить сменой механизма массопереноса с поверхностной диффузии на диффузию через газовую фазу, когда диффундирующие в приповерхностном газовом слое атомы присоединяются преимущественно к верхней поверхности островков [12]. Кроме того, смена механизмов массопереноса при увеличении температуры подложки ведет к ослаблению источника осаждаемых атомов и, таким образом, к уменьшению пересыщения, что приводит к ориентированному росту островков.

Согласно данным анализа методом РИСЭ, исследуемые островковые пленки обеднены барием в среднем на 10% по сравнению с распыляемой мишенью.

Пониженное содержание бария при исследуемых температурах осаждения объясняется его реиспарением с поверхности, что связано с повышенной летучестью комплексов Ba–O.

Термодинамический анализ равновесного давления паров соединений титана, бария и стронция над эквимольной системой BaTiO₃–SrTiO₃ [23] позволяет заключить, что летучесть оксидов бария на много порядков выше, чем летучесть оксидов стронция и титана. Экспериментальные данные по испарению оксидов качественно подтверждают результаты термодинамического моделирования (парциальное давление паров и скорость испарения оксида бария существенно больше этих характеристик для оксидов стронция и титана) [24].

4. Выводы

Температура подложки определяет механизмы зарождения и формирования пленок BaSrTiO₃ на сапфире. Изменение температуры подложки позволяет управлять факторами, определяющими степень пересыщенности паров, такими как механизмы массопереноса, скорость осаждения и энергия атомов в момент их конденсации. При низких температурах осаждения наблюдается доминирование механизма массопереноса за счет диффузии атомов по поверхности подложки, вследствие чего формируются зародыши малой высоты, покрывающие большую часть подложки.

Повышение температуры на начальном этапе конденсации приводит к образованию „столбчатой“ островковой структуры с малым процентом покрытия подложки и большей толщиной, что свидетельствует о газофазном механизме массопереноса. За счет разной летучести оксидов бария, стронция и титана может наблюдаться неоднородность состава пленки в планарном срезе.

Наличие столбчатой структуры на начальной стадии роста сегнетоэлектрических слоев позволяет предположить, что при дальнейшем росте пленки может сформироваться преимущественно ориентированная фаза. Осаждение из паровой фазы, при повышенной температуре подложки, позволяет получить слабые источники вещества и реализовать предельно малые скорости конденсации. Таким образом, стимулируются процессы ориентированной кристаллизации на поверхности подложки, что может приводить к образованию преимущественно ориентированных пленок.

Список литературы

- [1] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. УФН **168**, 1083 (1998).
- [2] Vladimir G. Dubrovskii. Nucleation Theory and Growth of Nanostructures. Springer, Heidelberg, N.Y., Dordrecht, London. (2004). 601 p.
- [3] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. Prog. Surf. Sci. **51**, 1 (1996).
- [4] В.И. Трофимов, В.А. Осадченко. Рост и морфология тонких пленок. Энергоатомиздат, М. (1993). 325 с.

- [5] С.А. Кукушкин, В.В. Слезов. Дисперсные системы на поверхности твердых тел. Механизмы образования тонких пленок (эволюционный подход). Наука, СПб. (1996). 304 с.
- [6] А.В. Коропов, П.Н. Остапчук, В.В. Слезов. ФТТ **33**, 10, 2835 (1991).
- [7] А.В. Коропов, В.В. Сагалович. Поверхность **2**, 17 (1990).
- [8] Технология тонких пленок. Справочник / Под ред. Л. Майселла, Р. Гленга. Сов. радио, М. (1977). Т. 2. 663 с.
- [9] S.A. Kukushkin. Thin Solid Films **207**, 302 (1992).
- [10] А.В. Тумаркин, В.И. Альмяшев, С.В. Разумов, М.М. Гайдук, А.Г. Гагарин, А.Г. Алтытников, А.Б. Козырев. ФТТ **57**, 3, 540 (2015).
- [11] Я.Е. Гегузин, Ю.С. Вагановский. УФН **125**, 3, 489 (1971).
- [12] А.В. Тумаркин, И.Т. Серенков, В.И. Сахаров. ФТТ **52**, 2397 (2010).
- [13] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. J. Appl. Phys. **86**, 3, 1370 (1999).
- [14] К.М. Рабе, Ч.Г. Ана, Ж.М. Трискона. Физика сегнетоэлектриков. Современный взгляд. БИНОМ. Лаборатория знаний, М. (2011). 440 с.
- [15] О.Г. Вендик. ФТТ **51**, 1441 (2009).
- [16] A.K. Tagantsev, V.O. Sherman, K.F. Astafiev, J. Venkatesh, N. Setter. J. Electroceram. **11**, 5 (2003).
- [17] А.В. Тумаркин, Е.Р. Тепина, Е.А. Ненашева, Н.Ф. Картенко, А.Б. Козырев. ЖТФ **82**, 53 (2012).
- [18] J.F. Scott. Science **315**, 954 (2007).
- [19] S.V. Razumov, A.V. Tumarkin, M.M. Gaidukov, A.G. Gagarin, A.B. Kozyrev, O.G. Vendik, A.V. Ivanov, O.U. Buslov, V.N. Keys, L.C. Sengupta, X. Zhang. Appl. Phys. Lett. **81**, 1675 (2002).
- [20] V.V. Afrosimov, R.N. P'In, S.F. Karmanenko, A.A. Melkov, V.I. Sakharov, I.T. Serenkov. Thin Solid Films **492**, 146 (2005).
- [21] М.П. Шаскольская. Акустические кристаллы. Наука, М. (1982). 630 с.
- [22] А.В. Тумаркин, С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, А.С. Анкудинов, А.А. Одинец. ФТТ **57**, 4, 796 (2015).
- [23] G.V. Belov, V.S. Iorish, V.S. Yungman. CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem. **23**, 173 (1990).
- [24] Е.К. Казенас, Ю.В. Цветков. Термодинамика испарения оксидов. Изд-во ЛКИ, М. (2008). 480 с.