

05,06

Начальные стадии роста пленок цирконата-титаната бария и станната-титаната бария на монокристаллических подложках сапфира и карбида кремния

© А.В. Тумаркин¹, М.В. Злыгостов¹, 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 9 апреля 2018 г.)

Впервые исследованы начальные стадии роста сегнетоэлектрических пленок цирконата-титаната бария и станната-титаната бария на подложках монокристаллического сапфира и карбида кремния. Выбор подложек обусловлен возможностью применения данных структур в сверхвысокочастотных устройствах. Показано, что рост островковых пленок $BaZr_xTi_{1-x}O_3$ происходит посредством механизма массопереноса частиц через газовую фазу во всем исследуемом температурном диапазоне. При конденсации $BaSn_xTi_{1-x}O_3$ пленок в температурной области $\sim 800^\circ\text{C}$ происходит смена механизма массопереноса с поверхностной диффузии на диффузию через газовую фазу, кроме того наблюдается существенная разница в компонентном составе пленок на сапфире и карбиде кремния. Отмечено, что при росте оксидных пленок на поверхности подложки карбида кремния образуется промежуточный слой SiO_2 , толщина которого зависит от температуры осаждения.

А.В. Тумаркин, М.В. Злыгостов и А.А. Одинец выражают благодарность за финансовую поддержку РФФИ в рамках научных проектов 16-07-00617, 16-29-0514, 18-37-00348 и Минобрнауки России (государственное задание № 3.3990.2017/4.6).

DOI: 10.21883/FTT.2018.10.46537.095

1. Введение

В настоящее время существует устойчивый интерес к сегнетоэлектрическим материалам, обусловленный возможностью создания на их основе электрически управляемых сверхвысокочастотных (СВЧ) устройств [1–4]. Сегодня на базе сегнетоэлектрических (СЭ) тонких пленок реализованы лабораторные макеты управляемых фильтров, конденсаторов с высокой добротностью и фазовращателей для частотного диапазона вплоть до 60 GHz [5–8]. Наиболее исследованными материалами для СВЧ применений являются твердые растворы титаната бария-стронция $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ (BST) [9].

Твердые растворы цирконата-титаната бария $BaZr_xTi_{1-x}O_3$ (BZT) и станната-титаната бария $BaSn_xTi_{1-x}O_3$ (BTS) в значительной степени являются аналогами твердых растворов BST. Интерес к этим соединениям определяется высокими значениями диэлектрической проницаемости при комнатной температуре и высокой диэлектрической нелинейностью в сочетании с низкими диэлектрическими потерями, что перспективно для СВЧ применений [10]. По сравнению с твердыми растворами BST, соединения BZT и BTS характеризуются меньшей диэлектрической релаксацией, меньшими значениями токов утечки, а также большей устойчивостью к воздействию смещающих полей [11]. Предполагается, что близость ионных радиусов ато-

мов Zr и Sn к Ti позволяет формировать более плотную (и потому более качественную) кристаллическую решетку с меньшей концентрацией точечных дефектов. В этой связи в последнее время усилился интерес к технологии получения тонких слоев этих материалов, исследованию их структуры и диэлектрических свойств с целью получения материалов с улучшенными параметрами для СВЧ электроники [12–13].

Источником важной информации, необходимой для понимания физики формирования сплошных пленок, является исследование начальных стадий их роста. Хорошо известно, что свойства тонких пленок (размеры кристаллитов, стехиометрия состава пленки и наличие включений вторичных фаз) в существенной мере зависят от тех условий, при которых осуществляются зарождение пленки на подложке [14–17].

Очевидно, что на начальном этапе роста пленки в зависимости от структуры и состава подложки время жизни адатомов на ее поверхности может меняться в широких пределах, что в свою очередь может приводить к смене механизмов их массопереноса [14]. Так, при низких температурах подложки, как правило, преобладает механизм поверхностной диффузии адатомов, а при высоких — механизм диффузии в газовой фазе [16].

Согласно теории [14], в технологических режимах, обычно реализуемых в методе ионно-плазменного распыления, то есть когда транспорт вещества на под-

Характеристики исследуемых пленок

| BZT | | | | | | | | |
|-------|---------------------|----------------|--------------------------------|------------|--------------------|-------------------------------|--------------|-----------------------|
| № | $T, ^\circ\text{C}$ | P, Pa | Substr. | Zr/Zr + Ti | h_{cov}^* | $h_{\text{cov}}, \text{nm}$ | $C, \%^{**}$ | Amount ^{***} |
| 2264a | 880 | 10 | Al ₂ O ₃ | 0.44 | 27 | 3.71 | 25 | 7.5 |
| 2264s | 880 | 10 | SiC | 0.44 | 25 | 3.55 | 28 | 7 |
| 2265a | 800 | 10 | Al ₂ O ₃ | 0.44 | 28 | 3.89 | 22 | 6 |
| 2265s | 800 | 10 | SiC | 0.42 | 28 | 3.81 | 27 | 7.5 |
| 2266a | 700 | 10 | Al ₂ O ₃ | 0.48 | 25 | 3.53 | 30 | 7.5 |
| 2266s | 700 | 10 | SiC | 0.45 | 26 | 3.64 | 30 | 8 |
| BTS | | | | | | | | |
| № | $T, ^\circ\text{C}$ | P, Pa | Substr. | Sn/Sn + Ti | h_{cov} | $h_{\text{cov}}^*, \text{nm}$ | $C, \%^{**}$ | Amount ^{***} |
| 2269a | 880 | 10 | Al ₂ O ₃ | 0.33 | 34.9 | 4.36 | 32 | 11 |
| 2269s | 880 | 10 | SiC | 0.2 | 30.8 | 3.85 | 32 | 10 |
| 2270a | 800 | 10 | Al ₂ O ₃ | 0.41 | 31.9 | 4.00 | 36 | 11 |
| 2270s | 800 | 10 | SiC | 0.29 | 20.1 | 2.06 | 36 | 7 |
| 2271a | 700 | 10 | Al ₂ O ₃ | 0.48 | 22.6 | 2.83 | 52 | 12 |
| 2271s | 700 | 10 | SiC | 0.46 | 15.1 | 1.89 | 52 | 8 |

Примечание. * h_{cov} (h on covered segments) — толщина пленки на покрытых участках подложки в единицах 10^{15} объединенных атомов на cm^2 , где объединенный атом — это молекула вида $\text{Ba}_a\text{Zr}_b\text{Ti}_c\text{O}_d/\text{Ba}_a\text{Sn}_b\text{Ti}_c\text{O}_d$, где $(a + b + c + d) = 1$;

** C (coverage rate) — степень покрытия пленкой подложки;

*** Amount — оценка полного количества осажденного вещества $\text{BaZrTiO}/\text{BaSnTiO}$ в тех же единицах, что и h_{cov} . Все приведенные в таблице величины получены в результате моделирования РИСЭ-спектров, где они являются варьируемыми параметрами итерационной процедуры. Подробно о технике моделирования см. [23], здесь же отметим, что высота пиков Ba, Zr, Sn и Ti относительно уровня сигнала подложки определяется степенью покрытия, энергетическая ширина пиков — средней толщиной на покрытых участках, а отношение амплитуд — элементным составом. Отметим, что расчет компонентного состава пленок производился в предположении, что окислы всех входящих в пленки металлов соответствуют форме Me_2O_3 .

ложку осуществляется через газовую фазу в условиях постоянной температуры и скорости формирования покрытия, управление структурой растущих пленок основано на возможности выбора температуры осаждения и интенсивности потока вещества, приходящего на подложку.

Ранее авторами были проведены детальные исследования начальных стадий роста сегнетоэлектрических пленок BST на подложках сапфира [18–20] и карбида кремния [21]. В современной научной литературе не найдено упоминаний об исследовании начальных стадий роста сегнетоэлектрических пленок BZT и BTS. В связи с этим, целью данной работы является выявление механизмов зарождения слоев цирконата-титаната бария и станната-титаната бария на подложках сапфира и карбида кремния для создания материалов с оптимальными характеристиками для СВЧ электроники.

2. Эксперимент

В работе для синтеза пленок использовались два вида монокристаллических подложек: сапфир Al_2O_3 (r -срезы) и карбид кремния политапа $6H$ (SiC - $6H$) (c -срезы). Пленки осаждались методом ионно-плазменного распыления керамических мишеней состава $\text{BaSn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ и $\text{BaZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ в течение 60 с. Перед процессом осаждения проводилось предраспыление мишени в сто-

роне от подложкодержателя в течение 30 min с целью очистки поверхности. В процессе осаждения использовались следующие параметры газового разряда: напряжение разряда $U = 1 \text{ kV}$, ток разряда $I = 140 \text{ mA}$, давление рабочего газа $P = 10 \text{ Pa}$. Температура подложек T_s контролировалась при помощи термопары, расположенной под подложкодержателем, и изменялась в диапазоне $700\text{--}880^\circ\text{C}$. Расстояние мишень-подложка составляло 2.5 см. В качестве рабочего газа использовался чистый кислород. После осаждения образцы охлаждались в кислороде при атмосферном давлении со скоростью $2\text{--}3^\circ\text{C}/\text{min}$. Выбор состава распыляемых мишеней с высоким содержанием атомов циркония и олова ($x = 0.5$) был связан с необходимостью получения тонких пленок с низкими значениями диэлектрических потерь на СВЧ.

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 [22].

В данной работе для исследования пленок применялись пучки ионов H^+ , He^+ и N^+ , для регистрации которых использовались электростатический анализатор. Угол рассеяния составлял 120° . Для каждого образца были получены энергетические спектры рассеянных ионов в режиме псевдослучайной (с отклонением от низкоиндексной оси монокристалла подложки на $\sim 6-8^\circ$) ориентации пучка ионов $Yr(E)$. На основании зависимости $Yr(E)$ путем сопоставления экспериментально измеренных и расчетных спектров определялись состав пленок, их толщина, а также степень покрытия подложки пленкой.

3. Результаты и обсуждение

Островковые пленки титаната-цирконата бария и титаната-стannата бария на подложках сапфира и карбида кремния детально исследованы методом РИСЭ, который обеспечивает разрешение по массе в зависимости от глубины, что позволяет наблюдать поведение отдельных элементов в процессе зародышеобразования независимо друг от друга. Степень покрытия подложки пленкой и, следовательно, тип роста могут быть определены однозначно непосредственно из спектра обратного рассеяния. Кроме того, метод является неразрушающим, не требует специальной подготовки образца и позволяет прямо оценить абсолютную толщину тонкой пленки.

Данные по технологическим параметрам осаждения пленок, а также по относительному содержанию компонентов, высоте островков h_{cov} , степени покрытия пленкой подложки C , полному количеству вещества на подложке A , полученные в результате анализа спектров РИСЭ, приведены в таблице.

Проанализируем различия в начальных стадиях роста СЭ пленок на сапфире и карбиде кремния. Особенностью осаждения СЭ оксидов на карбид кремния является то, что в кислородной среде происходит окисление подложки SiC, результатом чего является образование на ее поверхности диоксида кремния SiO_2 (окисление кристаллов SiC в кислородной атмосфере исследовано, например, в обзоре [23]). На рис. 1 приведены спектры обратно рассеянных ионов H^+ от островковых пленок BTS, осажденных на карбид кремния при различных T_s (для BZT пленок ситуация аналогична). Из графика следует, что пик кислорода сильно увеличен по отношению к расчетному для пленки BTS, причем его интенсивность зависит от температуры подложки. Исходя из расчета, толщина слоя дополнительного окисла изменяется от 7 nm при $T_s = 700^\circ C$ до 13 nm при $T_s = 880^\circ C$. Таким образом, при обсуждении особенностей роста СЭ пленок на карбиде кремния следует принять во внимание наличие на его поверхности слоя SiO_2 и влияние данного слоя на дальнейший рост сегнетоэлектрических пленок.

Энергетические спектры обратно рассеянных ионов He^+ от островковых пленок BZT, осажденных при различных температурах на подложки сапфира и карбида

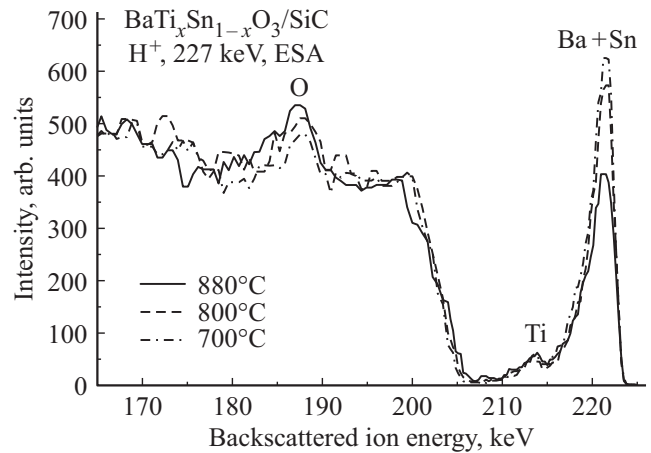


Рис. 1. Спектры обратно рассеянных ионов H^+ от островковых пленок BTS на подложках карбида кремния.

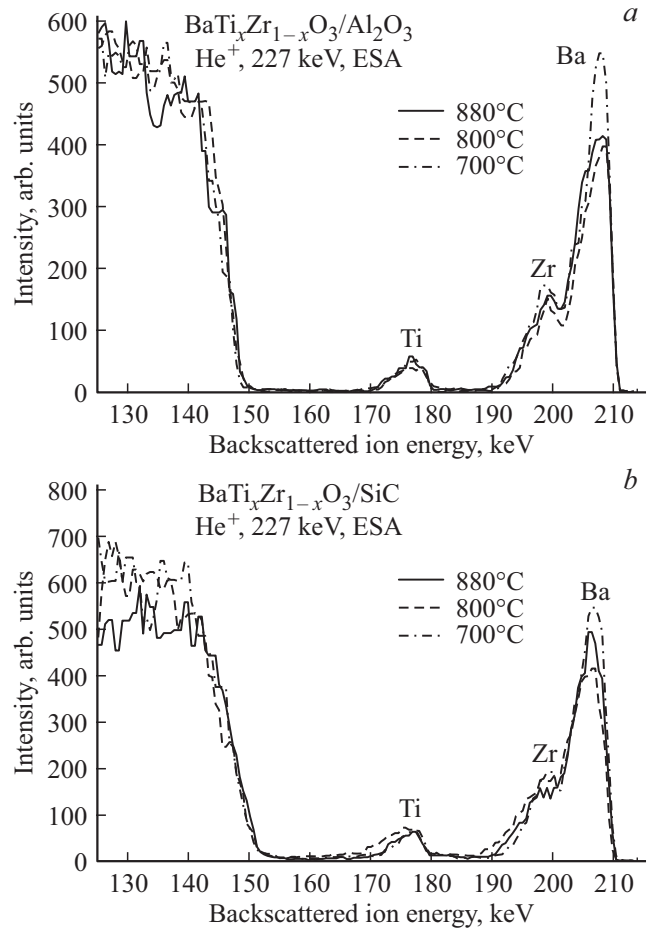


Рис. 2. Спектры обратно рассеянных ионов He^+ от островковых пленок BZT на подложках сапфира (a) и карбида кремния (b).

кремния, приведены на рис. 2. Треугольная форма пиков с затянутым низкоэнергетическим фронтом в спектре обратно рассеянных ионов свидетельствует о пирамидальной форме островков BZT на поверхности подложек во всем исследуемом температурном диапазоне.

Анализ толщин островковых пленок BZT (высот островков) и площади подложки, занимаемой островками, в зависимости от температуры осаждения, свидетельствует о том, что изменение температуры в диапазоне 700–880°C не приводит к изменению толщин пленок на покрытых участках поверхности подложки (рис. 3, *a*) и степени покрытия пленкой подложки (рис. 3, *b*). Исходя из сравнительно большой высоты островков и малой занимаемой ими площади, можно сделать вывод о преобладании во всем исследуемом температурном диапазоне механизма массопереноса через газовую фазу, определяющего пирамидальный тип роста пленок BZT как на сапфире, так и на карбиде кремния [16]. На рис. 4 и 5 представлены спектры обратно рассеянных ионов азота N⁺ от пленок BTS, осажденных при T_s = 700 и 880°C на сапфир и карбид кремния соответственно. Использование в данном случае ионов азота объясняется необходимостью разделения сигналов бария и олова, имеющих близкие массы. В спектрах обратно рассеянных ионов гелия и водорода близость масс Ba и Sn приводит к возникновению суммарного пика „Ba + Sn“. Сопоставление спектров N⁺ свидетельствует о том, что при повышении температуры подложки характер роста пленки BTS на обеих подложках радикально меняется.

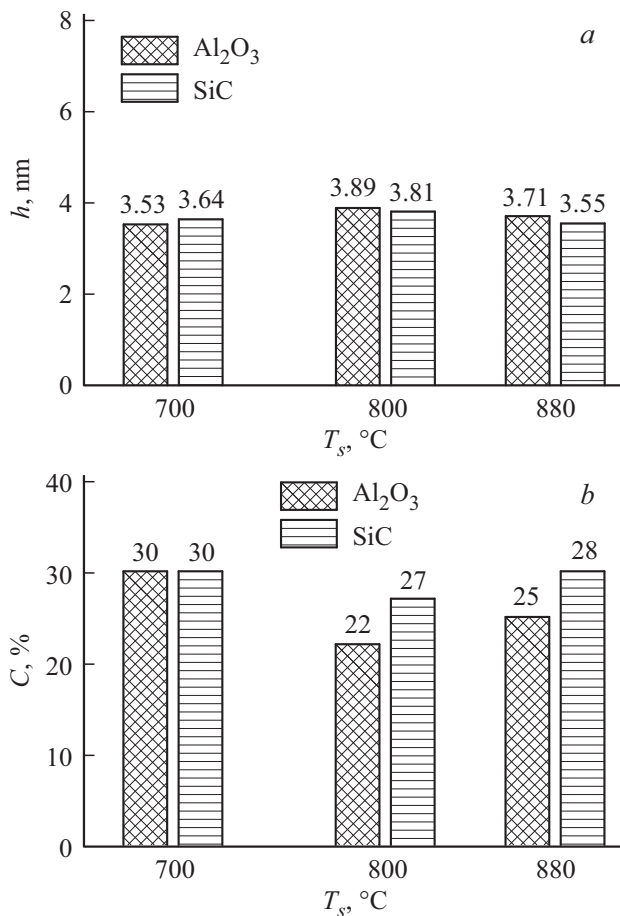


Рис. 3. Зависимость высоты островков (*a*) и степени покрытия подложки (*b*) от температуры осаждения для BZT-пленок.

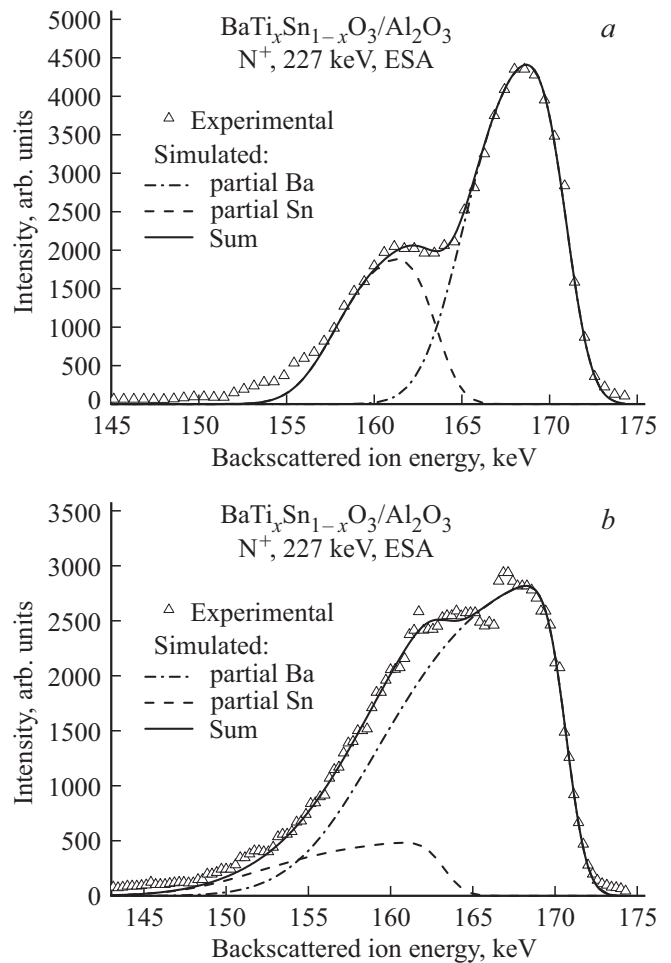


Рис. 4. Спектры обратно рассеянных ионов N⁺ от островковых пленок BTS на подложках карбида при 700°C (*a*) и при 880°C (*b*).

При T_s = 700°C пики элементов пленки имеют приблизительно треугольную форму, как и в случае BZT пленок, что свидетельствует о пирамидальной форме островков. При переходе к T_s = 880°C наблюдается изменение формы пиков, говорящее о росте островков в высоту при минимальной степени покрытия подложки, то есть островки представляют собой уже не пирамиды, а образования, близкие к цилиндрам (призмам).

На рис. 6 показаны сравнительные зависимости средней высоты островков BTS и площади покрытия от температуры осаждения для двух типов подложек. При увеличении температуры подложки наблюдается одновременный рост высоты островков и уменьшение степени покрытия пленкой подложки. Так, для температуры 880°C *h* составляет 4.36 nm (степень покрытия 32%), в то время как для температуры 700°C этот параметр равен 2.83 nm (степень покрытия 52%). В области низких температур площадь островков растет быстрее, чем их высота, что свидетельствует о поверхностной диффузии адатомов и латеральном росте островков. При температуре ~ 800°C происходит смена механизма

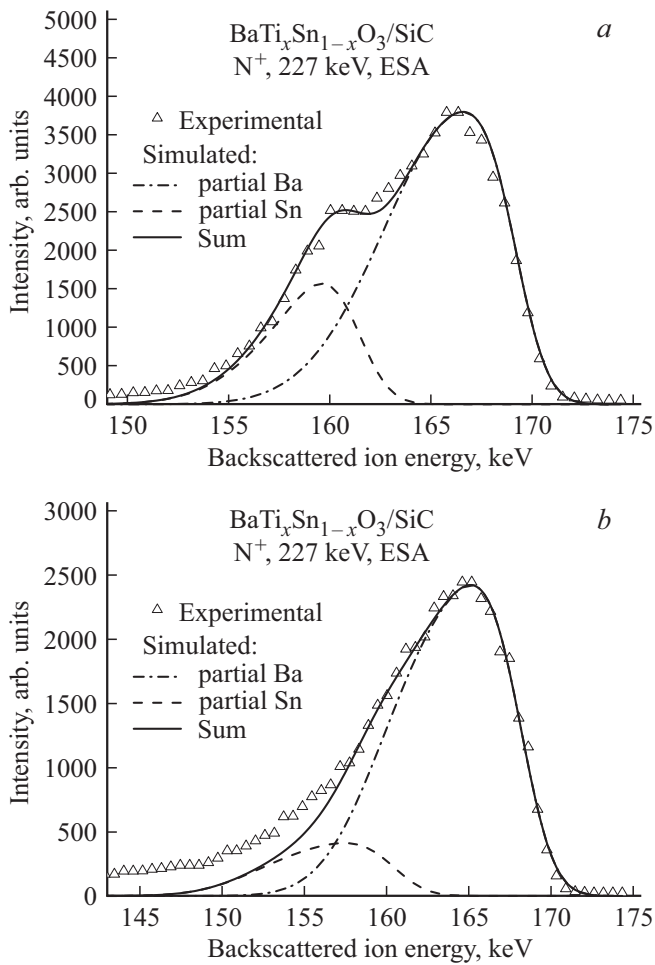


Рис. 5. Спектры обратно рассеянных ионов N⁺ от островковых пленок BTS на подложках карбида при 700°C (a) и 880°C (b).

массопереноса с поверхностной диффузии на диффузию через газовую фазу, когда диффундирующие в приповерхностном газовом слое атомы присоединяются преимущественно к верхней поверхности островков. В этом случае наблюдается тенденция роста островка в высоту, для которой характерна минимальная степень покрытия пленкой подложки. Кроме того, смена механизмов массопереноса при увеличении температуры подложки ведет к ослаблению источника осаждаемых атомов и, как следствие, к уменьшению пересыщения, что в дальнейшем может приводить к ориентированному росту пленки [20,24].

Для пленок BZT как на сапфире, так и на SiC, соотношение компонентов Zr/(Zr + Ti) составляет величину ~ 0.45 (см. таблицу), что свидетельствует о слабом недостатке Zr по сравнению с составом распыляемой мишени во всем исследованном диапазоне температур осаждения. Данное нарушение стехиометрии объясняется разницей в массах Zr и Ti и, следовательно, различными условиями транспорта данных элементов от мишени к подложке в среде рабочего газа [25].

Экспериментальные исследования начальных стадий роста пленок BTS показали, что при увеличении температуры осаждения с 700 до 880°C отношение Sn/(Sn + Ti) существенно снижается как на сапфире, так и на карбиде кремния, то есть пленка оказывается обедненной Sn (стехиометрический коэффициент x в твердом растворе BaSn_xTi_{1-x}O₃ уменьшился с 0.48 до 0.33 для подложки сапфира и с 0.46 до 0.2 для подложки карбида кремния, тогда как в распыляемой мишени $x = 0.5$). Необходимо отметить, что слабый недостаток олова при низких температурах осаждения объясняется аналогично недостатку Zr, тогда как существенное снижение содержания олова при $T_s < 800^\circ\text{C}$ может объясняться его реиспарением с поверхности в виде простого оксида SnO, обладающего повышенной летучестью. Термодинамический анализ равновесного давления паров оксидных соединений олова, циркония и титана над эквимольными системами BaTiO₃-BaZrO₃ и BaTiO₃-BaSnO₃ [26], позволяет заключить, что летучесть оксидов олова на несколько порядков выше, чем летучесть оксидов циркония и титана. Экспериментальные данные по испарению оксидов качественно подтверждают результаты термодинамического моделирования [27]. Данные свойства оксидов по кинетическим

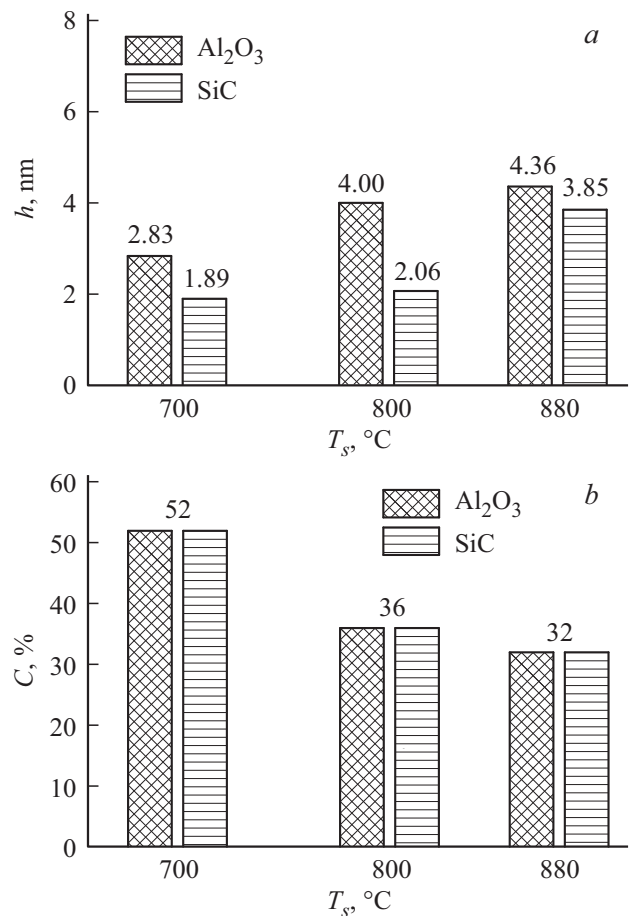


Рис. 6. Зависимость высоты островков (a) и степени покрытия подложки (b) от температуры осаждения для BTS-пленок.

причинам оказываются несущественными при низкой температуре подложки, но при повышении температуры до 800°C и выше начинают играть заметную роль в формировании пленок, изменяя соотношение осаждаемых компонентов (обедняя композицию оловом). Можно предположить, что разница в содержании Sn на сапфире и SiC определяется наличием диоксида кремния на поверхности карбида, когда присутствующий в слое SiO₂ кислород может участвовать в образовании оксида олова. В любом случае для изучения влияния слоя SiO₂ на поверхности SiC на дальнейший рост СЭ пленок, как и для ответа на вопросы о сплошности слоя диоксида кремния и его кристаллической структуре, необходимо проведение отдельных исследований.

4. Заключение

Температура осаждения во многом определяет механизмы зарождения и формирования пленок цирконата-титаната бария и станната-титаната бария на монокристаллических подложках. Изменение температуры подложки позволяет в известных пределах влиять на механизмы массопереноса адатомов по подложке и на процессы зародышеобразования.

Согласно экспериментальным данным, наблюдается существенная разница в процессах формирования пленок ВЗТ и ВТС на рассмотренных подложках. Для пленок цирконата-титаната бария исследуемый диапазон температур осаждения можно рассматривать как диапазон, в котором преобладает массоперенос адатомов через газовую фазу, причем разница в форме и составе островков на сапфире и SiC минимальна. На начальном этапе конденсации пленок ВТС при низких температурах осаждения латеральный рост островков свидетельствует о поверхностной диффузии адатомов. Повышение температуры приводит к образованию островковой структуры с малым процентом покрытия подложки и большей высотой островков, что свидетельствует о смене механизма массопереноса. Кроме того, для пленок ВТС наблюдается разница в высоте островков и компонентном составе при конденсации на сапфире и карбиде кремния, что, по-видимому, можно связать с присутствием диоксида кремния на поверхности карбида.

Список литературы

- [1] A. Ahmed, I.A. Goldthorpe, A.K. Khandani. *Appl. Phys. Rev.* **2**, 011302 (2015).
- [2] C.J.G. Meyers, Ch.R. Freeze, S. Stemmer, R.A. York. *Appl. Phys. Lett.* **109**, 112902 (2016).
- [3] P.S. Krishnaprasad, A. Antony, F. Rojas, M.K. Jayaraj. *J. Appl. Phys.* **117**, 124102 (2015).
- [4] C. Luo, J. Ji, F. Ling, D. Li, J. Yao. *J. Alloys Comp.* **687**, 458 (2016).
- [5] А.В. Тумаркин, Е.Р. Тепина, Е.А. Ненашева, Н.Ф. Картенко, А.Б. Козырев. *ЖТФ* **82**, 53 (2012).
- [6] О.Ю. Буслов, В.Н. Кейс, А.Б. Козырев, И.В. Котельников, П.В. Кулик. *ЖТФ* **75**, 89 (2005).
- [7] А.Б. Козырев, А.В. Иванов, О.И. Солдатенков, С.В. Разумов, А.В. Тумаркин, С.Ю. Айгунова. *ПЖТФ* **27**, 16 (2001).
- [8] А.Б. Козырев, М.М. Гайдуков, А.Г. Гагарин, А.В. Тумаркин, С.В. Разумов. *ПЖТФ* **28**, 51 (2002).
- [9] A.V. Tumarkin, A.G. Gagarin, A.G. Altynnikov, M.M. Gaidukov, A.A. Odinets, S.V. Razumov, A.B. Kozyrev. *Thin Solid Films* **593**, 189 (2015).
- [10] A. Tumarkin, V. Stozharov, A. Altynnikov, A. Gagarin, S. Razumov, E. Kaptelov, S. Senkevich, I. Pronin, A. Kozyrev. *Integr. Ferroelectrics* **173**, 140 (2016).
- [11] S. Hoffmann, R.M. Waser. *Integr. Ferroelectrics* **17**, 141 (1997).
- [12] D.Y. Wang, P. Yun, Y. Wang, H.L.W. Chan, C.L. Choy. *Thin Solid Films* **517**, 2092 (2009).
- [13] N. Waldhoff, D. Fasquelle, K. Blary. *Appl. Phys. Lett.* **105**, 132907 (2014).
- [14] С.А. Кукушкин, В.В. Слезов. Дисперсные системы на поверхности твердых тел. Механизмы образования тонких пленок (эволюционный подход). Наука, СПб. (1996). 304 с.
- [15] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. *J. Appl. Phys.* **86**, 1370 (1999).
- [16] S.A. Kukushkin. *Thin Solid Films* **207**, 302 (1992).
- [17] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. *Prog. Surf. Sci.* **51**, 1 (1996).
- [18] А.В. Тумаркин, И.Т. Серенков, В.И. Сахаров. *ФТТ* **52**, 2397 (2010).
- [19] А.В. Тумаркин, С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, А.В. Анкудинов, А.А. Одинец. *ФТТ* **57**, 796 (2015).
- [20] А.В. Тумаркин, И.Т. Серенков, В.И. Сахаров, В.В. Афросимов, А.А. Одинец. *ФТТ* **58**, 354 (2016).
- [21] А.В. Тумаркин, И.Т. Серенков, В.И. Сахаров, С.В. Разумов, А.А. Одинец, М.В. Злыгостов, Е.Н. Сапего, В.В. Афросимов. *ФТТ* **59**, 2352 (2017).
- [22] V.V. Afrosimov, R.N. P'in, S.F. Karmanenko, F.F. Melkov, V.I. Sakharov, I.T. Serenkov. *Thin Solid Films* **492**, 146 (2005).
- [23] J. Roy, S. Chandra, S. Das, S. Maitra. *Rev. Adv. Matter. Sci* **38**, 29 (2014).
- [24] А.В. Тумаркин, А.А. Одинец. *ФТТ* **60**, 88 (2018).
- [25] А.В. Тумаркин, В.А. Вольпяс, М.В. Злыгостов, А.А. Одинец, Е.Н. Сапего. *Изв. РАН. Сер. физ.* **82**, 1 (2018).
- [26] G.V. Belov, V.S. Iorish, V.S. Yungman. *CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diagrams. Thermochem* **23**, 173 (1990).
- [27] И.С. Куликов. Термодинамика оксидов. *Металлургия, М.* (1986). 344 с.

Редактор К.В. Емцев