

М.М. Михайлов, В.В. Нещименко

ИЗМЕНЕНИЕ СПЕКТРОВ ДИФFUЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ПРОТОНАМИ ТЕРМИЧЕСКИ ОБРАБОТАННЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДА ЦИНКА

Исследовано влияние температуры прогрева на спектры диффузного отражения в диапазоне 3,6 – 0,5 эВ порошка ZnO. Установлено уменьшение коэффициента отражения в ближней ИК-области спектра с ростом температуры прогрева порошка в диапазоне 20-1000°С, обусловленное поглощением свободными электронами и хемосорбированными газами в полосах 0,87, 0,76, 0,69, 0,64, 0,55 эВ. Воздействие ускоренных протонов приводит к увеличению поглощения дефектами в видимом диапазоне солнечного спектра и росту концентрации свободных электронов.

The effect of heating temperature on the diffuse reflectance spectra in the range 3.6-0.5 eV powder ZnO. Established decrease in reflectance in the near-infrared spectral region with increasing temperature of heating the powder in the range 20-1000 °C due to absorption by free electrons and chemisorbed gases in the bands 0.87, 0.76, 0.69, 0.64, 0.55 eV. The impact of accelerated protons leads to an increase in absorption in the visible defects in the solar spectrum and an increase in the concentration of free electrons.

Введение

Порошки оксида цинка обладают уникальными свойствами для применения их в качестве пигментов терморегулирующих покрытий (ТРП) космических аппаратов: большой шириной запрещенной зоны, стабильной структурой, обеспечивающей относительно высокую по сравнению с другими пигментами (TiO₂, Zn₂TiO₄, Al₂O₃ и др.) фото- и радиационную стойкость. Исследованиям их уделялось и уделяется большое внимание.

Ранее было установлено [1], что в ближней ИК-области спектров диффузного отражения (ρ_λ) оксида цинка и ТРП, изготовленных на его основе после облучения, регистрируются полосы поглощения адсорбированных газов и изменяющееся по степенному закону поглощение свободными электронами. В этих исследованиях регистрацию спектров ρ_λ осуществляли в высоком вакууме, на месте облучения образцов (in situ), поэтому отсутствовал контакт облученных образцов с воздухом. Было показано влияние вида и дозы излучения на концентрацию свободных электронов и интенсивность полос поглощения [2 – 4].

Целью настоящей работы является анализ спектров диффузного отражения прогретых при высоких температурах порошков оксида цинка до и после облучения протонами.

Эксперимент

Исследования проводили на пигментах оксида цинка квалификации ХЧ ТУ 10262-73 с содержанием примесей в массовых долях не более: 0,0001 (Cd), 0,005 (Pb), 0,0008 (Na), 0,00005 (As), 0,0001 (Cu), 0,0001 (Mn), 0,0008 (Ca), 0,004 (K), 0,0002 (Fe) 0,0004 (фосфаты), 0,0004 (хлориды), 0,004 (сульфаты), 0,0005 (нитраты). Средний размер частиц, определенный лазерным анализатором, составил 0,7 – 0,8 мкм.

Порошок ZnO прогревали на воздухе в течение 3 часов. Скорость подъема температуры в среднем составляла 50°/мин, остывания – 9°/мин. Прогретые порошки прессовали под давлением 1 МПа со временем выдержки 2 мин. в подложке диаметром 17 мм и высотой 4 мм.

Облучение образцов флюенсом протонов $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ с энергией 100 кэВ осуществляли в вакууме $2,5 \cdot 10^{-4}$ Па при плотности потока $1 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. Спектры диффузного отражения (ρ_λ) регистрировали спектрофотометром Perkin Elmer Lambda 950 с шагом 5 нм. Интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения (a_S) рассчитывали по формуле:

$$a_S = \frac{\int_{\lambda_2}^{\lambda_1} a_\lambda \cdot I_\lambda d\lambda}{\int_{\lambda_2}^{\lambda_1} I_\lambda d\lambda}, \quad (1)$$

где a_λ – спектральная поглощательная способность ($a_\lambda = 1 - \rho_\lambda$); ρ_λ – спектральная отражательная способность; I_λ – спектр излучения Солнца; $\lambda_1 \div \lambda_2$ – диапазон длин волн спектра.

Результаты и обсуждение

Из спектров диффузного отражения следует (рис.1А), что коэффициент отражения (ρ) в УФ-и видимой области достигает 90% для образцов, прогретых при температуре до 700°С, дальнейшее увеличение температуры приводит к уменьшению отражения в этой области за счет накопления собственных точечных дефектов [2 – 4].

Для анализа изменений в ближней ИК-области при прогреве производили вычитание спектров диффузного отражения от 100%, считая, что отличие коэффициента отражения от единицы обусловлено поглощением различными дефектами в объеме и на поверхности порошка, и принимая полученный спектр за спектр поглощения. Расчеты показали, что наибольшим поглощением во всей ближней ИК-области обладает непрогретый порошок, наименьшим – порошок, прогретый при температуре 800°С, спектры поглощения остальных порошков расположены между ними (рис. 1Б).

Ранее было установлено [1], что в ближней ИК-области спектров диффузного отражения облученного оксида цинка регистрируются полосы поглощения хемосорбированных газов и изменяющееся по степенному закону поглощение свободными электронами. Поэтому представленные на рис. 1Б спектры поглощения разлагали на две составляющие: поглощение сорбированными газами, регистрируемое в виде отдельных полос и поглощение свободными электронами, описываемое степенной зависимостью.

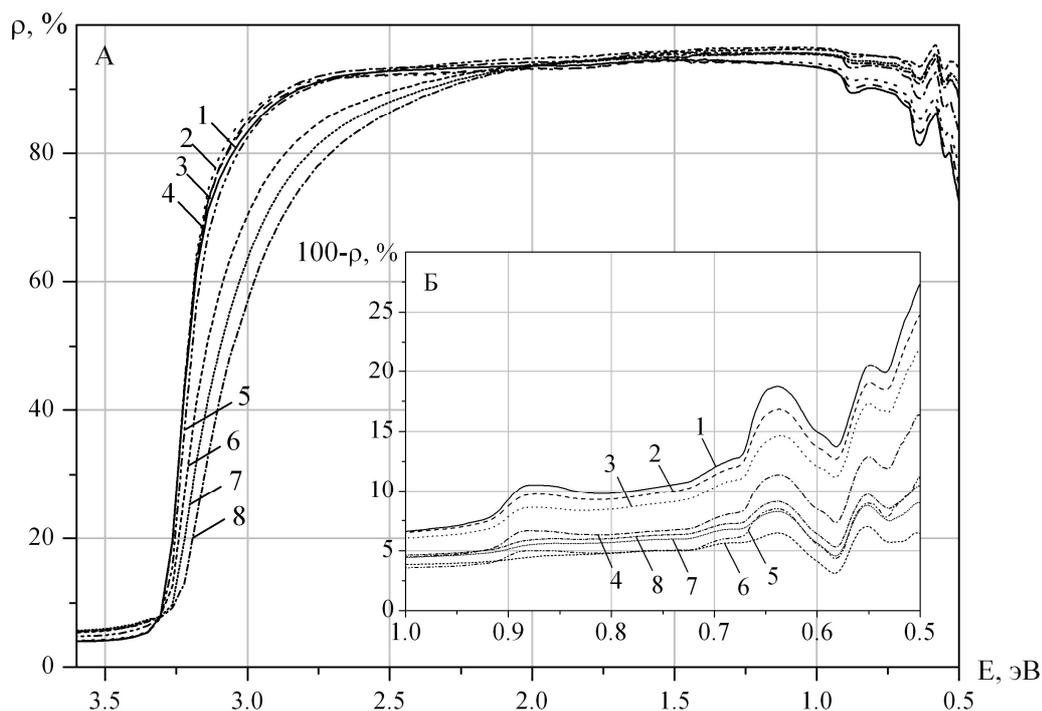


Рис. 1. Зависимость спектров диффузного отражения (А) и спектров поглощения (Б) порошка ZnO от температуры прогрева. 1 – 25, 2 – 400, 3 – 500, 4 – 600, 5 – 700, 6 – 800, 7 – 900, 8 – 1000, °С.

Закономерность увеличения коэффициента поглощения ($\alpha=100-\rho$) с ростом длины волны в ближней ИК-области определяется поглощением свободными электронами и описывается функцией [6]:

$$\alpha = \frac{e^3 N}{4\pi^2 c^3 \epsilon_0 \bar{n} \cdot m_{ef}^2 \cdot \mu} \lambda^k, \quad (2)$$

где λ – длина волны; e – элементарный заряд; c – скорость света в вакууме; ϵ_0 – диэлектрическая постоянная, \bar{n} – показатель преломления, m_{ef} – эффективная масса $m_{ef}=0.25m_e$; N – концентрация носителей; μ – подвижность носителей; k – показатель степени.

Показатель степени k определяется рассеянием электронов на продольных и поперечных оптических фонах и на ионизированных примесях. С изменением концентрации дефектов в объеме или на поверхности он может изменяться. Например, в [1] установлено, что независимо от вида облучения (электроны, протоны, ультрафиолетовое излучение) с изменением температуры при облучении от 110 до 293 и 333 К он уменьшился от 2,7-2,9 до 2,2-2,3 и до 2,0.

После вычитания из экспериментального спектра степенной зависимости поглощения свободными электронами, осуществляли разложение полученного спектра на элементарные полосы. Для этого была применена комбинированная функция, состоящая на 80% из зависимости Гаусса и на 20% из зависимости Лоренца. Полученный спектр с достаточной точностью описывается пятью полосами с максимумами при 0,55, 0,64, 0,69, 0,76, 0,87 эВ и полушириной 0,027, 0,05, 0,04, 0,125, 0,1 эВ соответственно.

Наибольшее поглощение характерно для полос при 0,87 и 0,64 эВ, затем следуют полосы при 0,76 и 0,55 эВ (рис. 1 Б). С увеличением температуры прогрева до 700°C интенсивность полос при 0,76 и 0,69 эВ практически остается неизменной; интенсивность полос при 0,87, 0,64 и 0,55 эВ уменьшается, причем изменения тем больше, чем больше энергия полосы.

Такой характер изменения интенсивности полос при увеличении температуры прогрева позволяет предполагать, что в диапазоне температур 20-700°C происходит десорбция молекул газов, определяющих полосы поглощения при 0,87, 0,64 и 0,55 эВ. Одновременно с уменьшением концентрации этих молекул уменьшается показатель степени k , т.е. концентрация свободных электронов. Так, для температур 25, 500, 700, 900°C коэффициент k имеет следующие значения: 2,14, 2,11, 1,99, 1,87 соответственно. При этом концентрация молекул, определяющих поглощение в полосах при 0,76 и 0,69 эВ, остается неизменной. Эти факторы указывают на прямую связь между изменением концентрации хемосорбированных газов, определяющих полосы поглощения при 0,87, 0,64 и 0,55 эВ, и концентрацией свободных электронов.

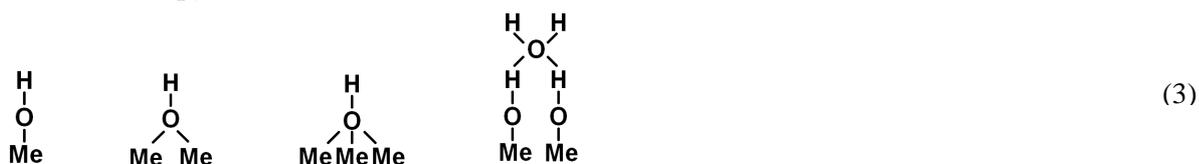
При повышении температуры от 700 до 1000°C поглощение в полосах при 0,87, 0,64 и 0,55 эВ продолжает уменьшаться, а в полосах при 0,76 и 0,69 эВ резко возрастает. Увеличивается поглощение свободными электронами.

Анализ литературных данных показывает, что полоса при 1420 нм (0,87 эВ) может быть обусловлена несколькими центрами поглощения. Первый растягивающий овертон ОН-групп имеет полосу поглощения при 1410 нм [7], этот же овертон, связанный с водой, определяет полосу поглощения при 1450 нм [8], С-Н комбинированные колебания поглощают в полосе при 1420 нм. Поскольку на поверхности оксида цинка в условиях атмосферы наиболее вероятными могут быть молекулы воды и кислорода, то в первом приближении можно принять, что полоса при 1420 нм определяется ОН-группами.

Полоса при 1940 нм (0,64 эВ) также может определяться поглощением ОН-группами, поскольку она точно соответствует энергии О-Н растягивающих и О-Н деформационных колебаний, связанных с водой. С какой-то вероятностью поглощение в данной области может быть связано с молекулами СО, энергия полосы поглощения которых близка к этому значению (0,65 эВ [11]).

Полоса при 2250 нм (0,55 эВ) также может быть обусловлена поглощением ОН-группами, так как О-Н растягивающие и О-Н деформационные колебания поглощают в полосе при 2250 нм. Кроме того, поглощение в этой области может быть связано с молекулами СО₂, энергия связи которых равна 0,51 эВ [11].

На поверхности оксидов может существовать несколько типов гидроксильных групп. К одному типу относятся ОН- группы, хемосорбированные на катионах Me-(ОН), ко второму – гидроксильные группы, адсорбированные на анионах решетки атомами водорода. Кроме того, следует различать ОН- группы в зависимости от числа ионов металла, координационно связанных с кислородом гидроксильных групп: Me-O-H, 2Me-O-H, 3Me-O-H. ОН-группы 2-го и 3-го типов можно рассматривать как ОН- группы 1-го типа, образовавшие соответственно одну и две координационные связи с соседними атомами металла, имея ввиду, что все связи кислорода в каждой из этих структур эквивалентны [10]. Энергия связи различных ОН - групп с поверхностью оксида будет отличаться, и в спектрах поглощения можно предполагать несколько полос, обусловленных ОН-группами.



Поверхностные гидроксильные группы обладают кислотными и основными свойствами. Проявление основных свойств обусловлено гидроксильными группами, присоединенными к

одному атому металла, кислотных – к двум атомам. На двух гидроксильных группах физически адсорбируется одна молекула воды [12].

При нагревании оксидов металлов происходит дегидратация их поверхностных гидроксильных групп. Интенсивность процесса отщепления варьирует в зависимости от вида оксида. С увеличением температуры прогрева уменьшается количество ОН-групп и воды на поверхности. Происходит очистка поверхности, и кислород сорбируется на очищенную поверхность оксида цинка. Взаимодействие с кислородом происходит по двум реакциям:



Кислород сорбируется в форме O_2^- и O^- через конкуренцию за центры хемосорбции Zn^{2+} [13]. Энергия разрыва связи атомарного кислорода составляет около 1,1 эВ, молекулярного – около 0,8 эВ [9].

Поэтому из регистрируемых в ближней ИК-области полос поглощения к полосам поглощения молекулярного кислорода могут принадлежать полосы при 0,87 и 0,76 эВ. Но поскольку полоса при 0,87 эВ с большей вероятностью определяется поглощением ОН-группами, то хемосорбированным молекулам O_2^- , по-видимому, следует приписать полосу при 0,76 эВ. Небольшое отличие энергии этой полосы от энергии полосы молекул кислорода, регистрируемой ранее в вакууме [1-4], может определяться газовым окружением на поверхности, изменяющим электрическое поля вокруг хемосорбированных молекул и энергию их связи с поверхностью.

Вторым фактором, позволяющим высказать такое предположение, является скачок коэффициента поглощения при повышении температуры прогрева от 650 до 800°C. Как было установлено ранее [14], при повышении температуры в этом диапазоне происходит ионизация междоузельного цинка и образование свободных электронов. Захват освобожденных электронов приводит к значительному увеличению концентрации хемосорбированных молекул O_2^- и интенсивности полосы при 0,76 эВ. В таком случае концентрация электронов (показатель степени k) почти не изменяется, т.е. свободные электроны захватываются практически полностью.

После воздействия протонов с энергией 100 кэВ на прогретые порошки оксида цинка коэффициент отражения (рис. 2А) в области от края основного поглощения до 2,5 эВ уменьшается до 10-40%, в области 2-1 эВ изменяется незначительно – в пределах 5%. Облучение протонами приводит к увеличению поглощения в ближней ИК-области (рис.2Б), обусловленного образованием свободных электронов при радиационных процессах.

Дефектообразование при облучении протонами пигмента оксида цинка связано с радиационным повреждением, которое определяется, как минимум, двумя процессами. Первый – ионизационный механизм (рис. 3), характерный для поверхностного слоя, когда протон с большой энергией разрушает межатомную связь, захватывает электрон, образуя два ионизированных атома:



На поверхности возможны также случайные процессы выбивания наименее связанного кислорода с образованием анионных вакансий, при этом протон также осуществляет захват электрона. Выбитый кислород производит вторичные атомные столкновения:



Второй процесс первичного радиационного повреждения наравне с первым происходит в объеме пигмента и осуществляется преимущественно за счет выбивания атомов из узлов решетки с образованием вакансий и междоузельных катионов и анионов в различном зарядовом состоянии (рис. 4) по реакциям:

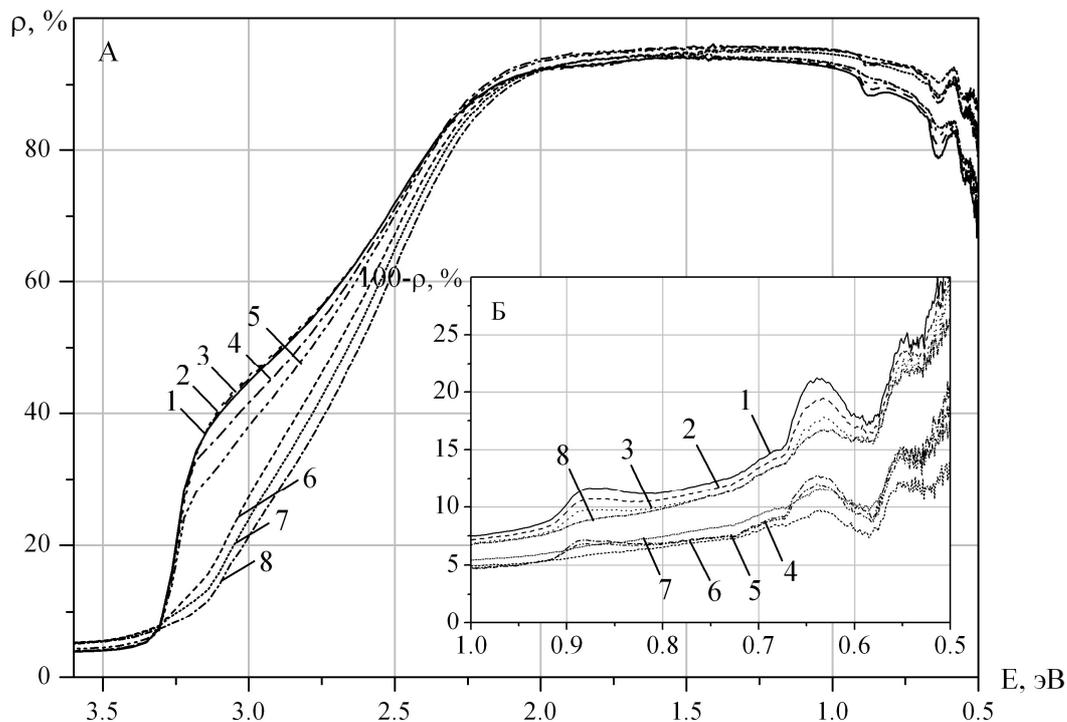
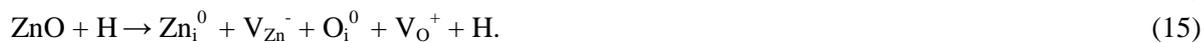


Рис. 2. Зависимость спектров диффузного отражения (А) и спектров поглощения (Б) порошка ZnO от температуры прогрева после облучения протонами. 1 – 25, 2 – 400, 3 – 500, 4 – 600, 5 – 700, 6 – 800, 7 – 900, 8 – 1000, °С.

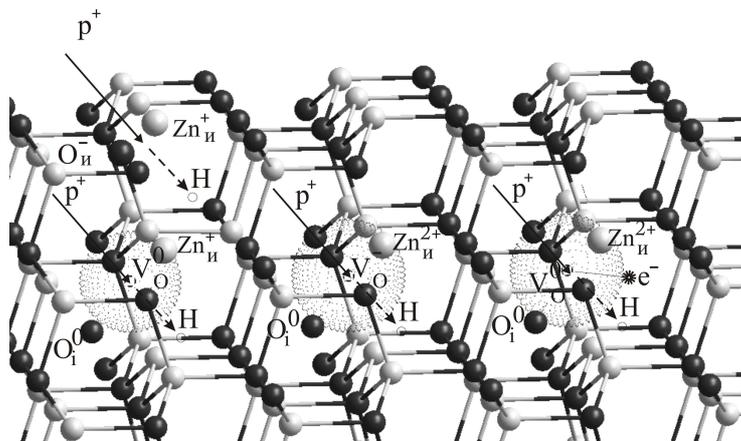


Рис. 3. Возможные процессы, происходящие по ионизационной схеме, при облучении оксида цинка протонами.

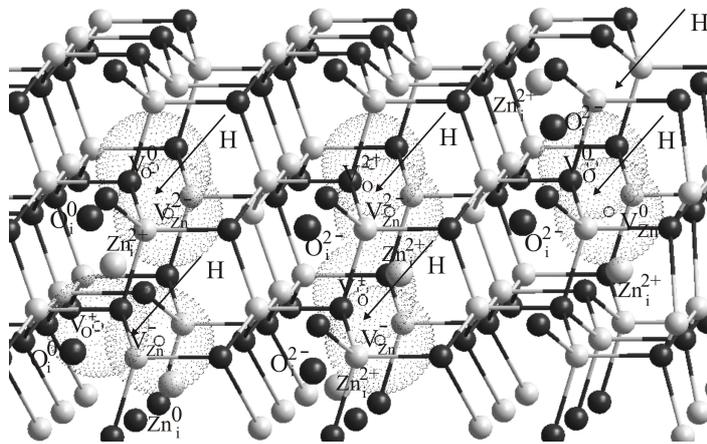


Рис. 4. Возможные процессы смещения, возникающие при облучении оксида цинка протонами.

Многочисленные выбитые атомы производят каскад атомных столкновений, в результате создается неравновесное и неоднородное распределение точечных дефектов: в центре преобладают вакансии, на периферии – междоузельные атомы.

Затем следует этап релаксации дефектов, происходит взаимная рекомбинация вакансий и междоузельных атомов, в результате которой оба точечных дефекта гибнут. Одновременно отмечаются захват вакансий порами и дислокациями невакансионного типа, поглощение дислокациями междоузельных атомов, ассоциация вакансий в комплексы $K(V_{Zn})$, $K(V_O)$.

Оставшиеся после этого дефекты являются равновесными и могут сохраняться длительное время. Водород и кислород могут диффундировать на поверхность пигмента с последующей десорбцией в зависимости от их парциального давления над поверхностью.

Из разностных спектров диффузного отражения ($\Delta\rho_\lambda$), полученных вычитанием спектров после облучения из спектров необлученных образцов следует (рис. 5), что облучение создает центры окраски, полосы которых образуют сплошной спектр поглощения. Для оксида цинка идентифицированы [2-4] следующие полосы поглощения: Zn_i^{2+} – 3,13; V_O^+ – 3,03; O_i^- – 2,83; V_{Zn}^- – 2,64; V_O^0 – 2,44 эВ; V_{Zn}^{2-} – 2,25; $K(V_O)$ – 2,05; $K_1(V_{Zn})$ – 1,86; $K_2(V_{Zn})$ – 1,64; V_{Zn}^0 – 1,25; V_O^{2+} – 1,05 эВ.

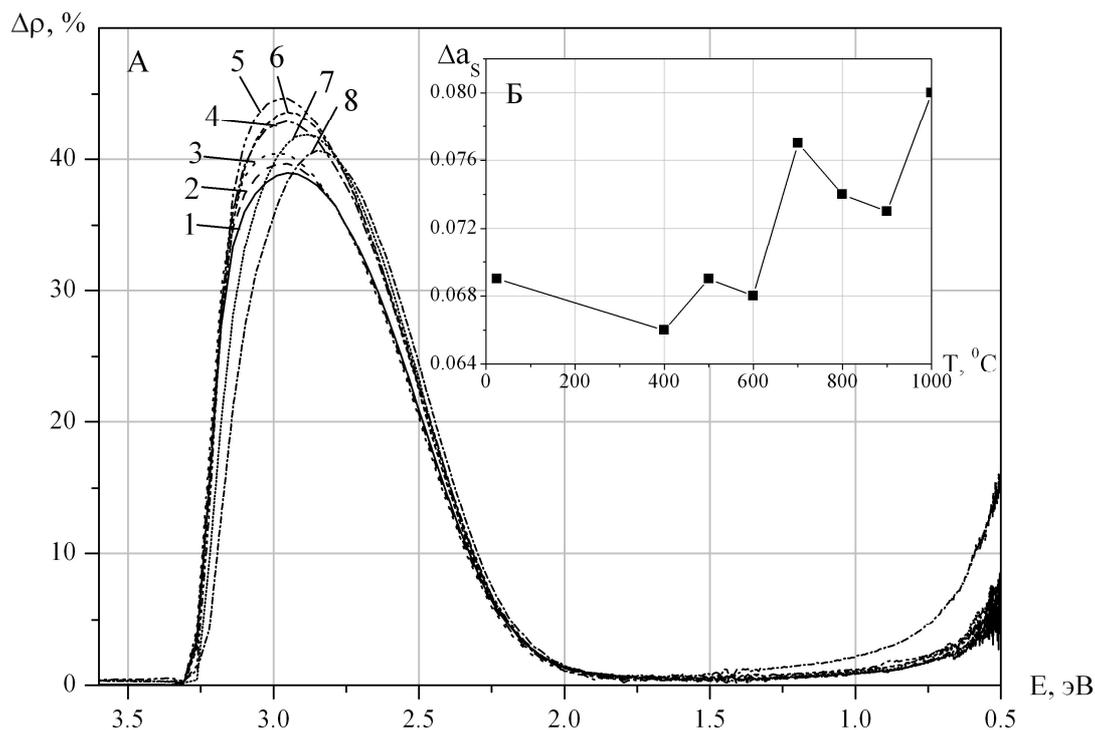


Рис. 5. Спектры поглощения, наведенные облучением протонами (А) и изменение интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения (Б) порошка ZnO в зависимости температуры прогрева. 1 – 25, 2 – 400, 3 – 500, 4 - 600, 5 – 700, 6 – 800, 7 – 900, 8 – 1000, °С.

После облучения протонами наибольшее поглощение регистрируется в области от 3.3 до 1.9 эВ. Здесь максимум поглощения 43-44% соответствует образцам, прогретым при температуре 700-800°С. Дальнейшее увеличение температуры термообработки порошка оксида цинка до 1000°С приводит к тому, что в спектрах поглощения, наведенного облучением протонами, происходит уменьшение интенсивности интегральной полосы до значений 40% и смещение ее максимума в низкоэнергетическую область спектра. Для этих порошков регистрируется наибольшее поглощение свободными электронами в ближней ИК-области.

Поскольку облучение приводит к изменению спектров диффузного отражения во всей спектральной области, степень изменения их определяется величиной поглощения, вызванного центрами окраски, а также видом излучения. Поэтому в качестве параметра, характеризующего эффективность накопления центров окраски, целесообразно выбрать интегральный коэффициент поглощения a_s . Отличие спектров поглощения обуславливает соответствующую разницу в значениях интегрального коэффициента поглощения облученных порошков, определяемую параметром $\Delta a_s = a_{s1} - a_{s0}$, где a_{s0} , a_{s1} – интегральный коэффициент поглощения до и после облучения соответственно.

Из полученных закономерностей изменения интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения от температуры прогрева порошков оксида цинка следует (рис. 5Б), что наибольшей радиационной стойкостью обладают образцы, прогретые при температурах 400-600°С. Термическое воздействие при температурах 800-1000°С приводит к снижению радиационной стойкости по сравнению с исходным порошком оксида цинка на 112-115%, т.е. происходит увеличение параметра Δa_s от 0,069 для непрогретого оксида цинка до значений $\Delta a_s = 0,07-0,08$ – для порошков, прогретых при заданных температурах. Такой эффект связан, вероятно, с последовательным возникновением равновесных термических и радиационных дефектов.

Как следует из спектров наведенного поглощения порошка оксида цинка термическим воздействием при $T=1000^{\circ}\text{C}$ (рис. 6А), полученных вычитанием спектров диффузного отражения образцов после прогрева от спектров диффузного отражения исходных образцов непрогретого порошка, термическая обработка приводит к возникновению дефектов в области от 3,3 до 2 эВ. Интегральная полоса поглощения в этой области может быть обусловлена следующими дефектами: междуузельными ионами цинка (Zn_i^{2+}), положительно заряженными вакансиями кислорода (V_O^+), междуузельными ионами кислорода (O_i^-), отрицательно заряженными вакансиями цинка (V_{Zn}^-), нейтрально заряженными вакансиями кислорода (V_O^0). Облучение протонами порошков оксида цинка после термического воздействия также приводит к возникновению интегральной полосы поглощения в той же области от 3,3 до 2 эВ, но ее пик смещен в низкоэнергетическую область.

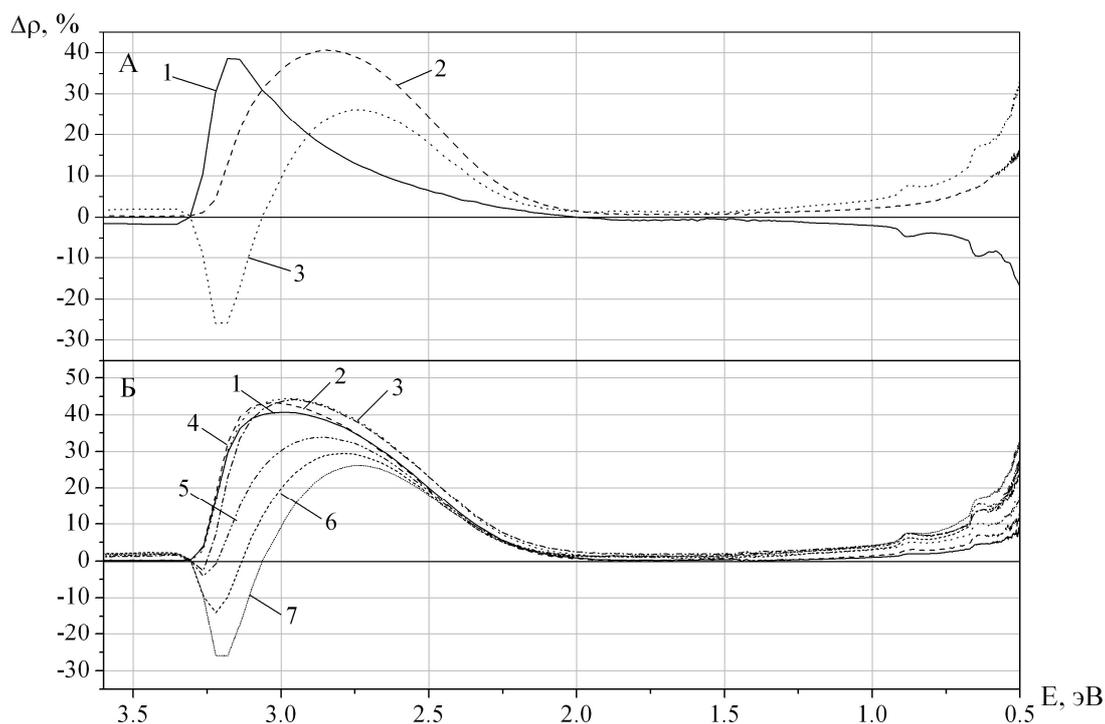


Рис. 6. Спектры поглощения (А) порошка оксида цинка наведенные термическим воздействием – $T=1000^{\circ}\text{C}$ (1) и радиационным – протонами 100 кэВ (2); их разность (3), полученная вычитанием спектров (2) от спектров (1). Разностные спектры поглощения (Б) порошков оксида цинка прогретых при различных температурах: 1 – 400, 2 – 500, 3 – 600, 4 – 700, 5 – 800, 6 – 900, 7 – 1000°C .

Поскольку термическое и радиационное воздействие последовательны, то интересно оценить вклад облучения протонами в дефектообразование прогретых порошков. Для этого из спектров наведенного поглощения прогретого порошка при $T=1000^{\circ}\text{C}$ вычли спектры наведенного поглощения после облучения протонами. Из полученных разностных спектров наведенного поглощения (рис. 6 А) следует, что облучение приводит к увеличению концентрации междуузельных ионов кислорода (O_i^-), отрицательно заряженных вакансий цинка (V_{Zn}^-), нейтрально заряженных вакансий кислорода (V_O^0), уменьшению концентрации междуузельных ионов цинка (Zn_i^{2+}) и положительно заряженных вакансий кислорода (V_O^+), что находит свое отображение в виде провала спектров поглощения в области от 3,3 до 3 эВ.

Из анализа разностных спектров наведенного поглощения (рис. 6Б) образцов, прогретых при температурах от 400 до 900°C , видно, что уменьшение температуры прогрева обуславливает

увеличение концентрации дефектов в области от 3,3 до 2 эВ, а также снижение концентрации свободных электронов. Поэтому можно предположить, что общее количество дефектов от термического и радиационного воздействия имеет некоторое предельное значение в УФ- и видимой областях.

Заключение

Выполненные исследования показали, что прогрев порошков оксида цинка до температуры 1000°C приводит к уменьшению коэффициента отражения в УФ- и видимой области спектра в основном за счет возникновения термических дефектов междоузельных ионов цинка (Zn_i^{2+}) и положительно заряженных вакансий кислорода (V_O^+). В ближней ИК-области спектра с увеличением температуры происходит увеличение коэффициента отражения, что обусловлено снижением поглощения свободными электронами и хемосорбированными газами в полосах 0,87, 0,76, 0,69, 0,64, 0,55 эВ. Установлена корреляция в изменении концентрации различных хемосорбированных газов и концентрации свободных электронов при прогреве порошков.

Анализ спектров наведенного поглощения облучением протонами показал, что интенсивность интегральной полосы поглощения термически обработанных порошков оксида цинка в видимой и ближней ИК-области области растёт с увеличением температуры прогрева.

Установлено, что наибольшей радиационной стойкостью к действию ускоренных протонов обладают порошки оксида цинка, прогретые при температурах 400-600 °С. Увеличение температуры термообработки порошка приводит к увеличению оптической деградации преимущественно за счет роста концентрации свободных электронов в ближней ИК-области.

-
1. Михайлов, М.М., Дворецкий, М.И. Анализ спектров диффузного отражения и поглощения ZnO в ближней ИК-области // Известия вузов. Физика. – 1988. – № 7. – С. 86-90.
 2. Михайлов, М.М., Шарафутдинова, В.В. Полосы поглощения собственных точечных дефектов облученного оксида цинка // Известия вузов. Физика. – 1997. – № 9. – С. 106-112.
 3. Михайлов, М.М., Шарафутдинова, В.В. Изменение оптических свойств терморегулирующих покрытий космических летательных аппаратов под действием протонов солнечного ветра // Известия вузов. Физика. – 1998. – № 6. – С. 83-88.
 4. Михайлов, М.М., Шарафутдинова, В.В. Особенности накопления собственных точечных дефектов в терморегулирующих покрытиях космических аппаратов на основе ZnO при облучении электронами // Известия вузов. Физика. – 1998. – № 4. – С. 79-85.
 5. Ларин, В.К., Кондаков, В.М., Дедов, Н.В. Плазмохимический способ получения ультрадисперсных (нано) порошков оксидов металлов и перспективы их применения // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2003. – № 5. – С. 59-64.
 6. Шалимова, К.В. Физика полупроводников. – М.: Энергия, 1976. – 416 с.
 7. Blanco, M., Coello, J., Iturriga, H., MasPOCH, S. Near-infrared spectroscopy in the pharmaceutical industry // Analyst. – 1998. – № 124. – P. 135-150.
 8. Blanco, M. & Vilarroya, I. NIR spectroscopy: A rapid-response analytical tool // Tractrends in Analytical Chemistry. – 2002. – № 21. – P. 240-250.
 9. Моррисон, С. Физическая химия поверхности твердого тела. – М.: Мир, 1980. – 488 с.
 10. Циганенко, А.А., Филимонов, В.Н. // ДАН СССР. – 1972. – Т. 203, № 3. – С. 12-16.
 11. Martins, J.B.L., Longo, E., Salmon, O.D.R et al. The interaction of H₂, CO, CO₂, H₂O and NH₃ on ZnO surface: an Oniom Study // Chemical Physics Letters. – 2004. – Vol. 400. – P.481-486.
 12. Моримото, Т. Поверхностные гидроксильные группы оксидов металлов / пер. с яп. из журнала «Сёкубай». – 1976. – Т. 18, № 5. – С. 107-114 // ВЦП, перевод №А-22497. – 28 с.
 13. Спиридонов, К.Н., Крылов, О.В. Формы адсорбированного кислорода на поверхности окисных катализаторов // Проблемы кинетики и катализа. № 16. Поверхностные соединения в гетерогенном катализе. – М.: Наука, 1975. – С. 7-12.
 14. Mikhailov, M.M., Neshchimenko, V.V., Chundong Li et. al. Effect of the Heat Treatment on Reflective Spectrum of the Zinc Oxide Powders // Journal of Materials Research. – 2009. – Vol. 24. – № 1. – P. 19-23.