

О.В. Дуров, Т.В. Стецюк, В.В. Полуюнська, А.І. Євтушенко

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України

ОКСИД ЦИНКУ ТА ЙОГО ВЗАЄМОДІЯ З МЕТАЛАМИ (ОГЛЯД)

Представлено загальний огляд літературних джерел та проведено аналіз даних щодо основних параметрів оксиду цинку (ZnO), його фізико-хімічних властивостей, будови та найбільш важливих сфер застосування в контексті взаємодії з металами. Розглянуто перспективи подальших досліджень капілярних та адгезійних властивостей керамічних матеріалів на основі ZnO. Більша частина наведених у статті досліджень присвячена взаємодії ZnO з металами, оскільки у значній частині застосувань щільний контакт оксиду цинку з металом відіграє суттєву роль.

Ключові слова: оксид цинку, метал, контактна взаємодія

O.V. Durov, T.V. Stetsyuk, V.V. Poluyanskaya, A.I. Ievtushenko

ZINC OXIDE AND ITS INTERACTION WITH METALS (REVIEW)

A general overview of literature sources is presented and data analysis is carried out regarding the main parameters of zinc oxide (ZnO), its physical and chemical properties and the most important areas of application in the context of interaction with metals. Prospects for further research into the capillary and adhesive properties of ZnO-based ceramic materials are considered. The main properties of materials based on ZnO, their fabrication methods and their application are given. Key useful properties make ZnO valuable for a variety of applications: transparent electrodes, various sensors, energy-saving or heat-shielding windows, electronics, etc. Most of the research presented in the article is devoted to the interaction of ZnO with metals, since in a significant part of applications the close contact of zinc oxide with the metal plays a significant role. ZnO thin films, which can be obtained by chemical vapor deposition, magnetron sputtering, metal-organic vapor phase epitaxy, electrodeposition, pulsed laser deposition, sputtering, sol-gel synthesis, atomic layer deposition, spray pyrolysis, etc., are important for practical application.

Key words: zinc oxide, metal, contact interaction

Постановка проблеми. Сучасний рівень розвитку електронної промисловості потребує наявності широкого спектра матеріалів з новими фізичними та хімічними властивостями. Оксид цинку (ZnO) та композити на його основі широко використовуються в різних сферах науки, техніки й технології. Завдяки своїм унікальним властивостям оксид цинку у різних формах (об'ємні кристали, тонкі плівки та наноструктури) використовується при створенні різних приладів та пристроїв як науково-технічного та побутового призначення. Ключові корисні властивості роблять ZnO цінним для різноманітних застосувань: прозорі електроди, різноманітні сенсори, енергозберігаючі або теплозахисні вікна, електроніка, тощо [1, 2].

Вступ. Основне застосування оксид цинку знайшов у виробництві варисторів, приладів, електричний опір яких залежить від прикладеної напруги. На основі варисторів створюються обмежувачі перенапруг (ОПН), що пригнічують перенапруги в електромережах. Це обумовлено особливою властивістю варисторів – не лінійністю вольт-амперної характеристики (ВАХ), яка є симетричною відносно початку координат.

Основне застосування оксид цинку знайшов у виробництві варисторів, приладів, електричний опір яких залежить від прикладеної напруги. На основі варисторів створюються обмежувачі перенапруг (ОПН), що пригнічують перенапруги в електромережах. Це обумовлено особливою властивістю варисторів – не лінійністю вольт-амперної характеристики (ВАХ), яка є симетричною відносно початку координат.

Варистор на основі оксиду цинку є полікристалічний напівпровідниковий матеріал, окремі зерна якого знаходяться в електричному контакті один з одним. У місцях контакту зерен оксиду цинку є тонкі ізолюючі області, які зумовлюють нелінійність ВАХ. Мікроструктура варисторів включає кристали оксиду цинку (напівпровідник n-типу) і міжкристалічні прошарки (напівпровідники р-типу). Таким чином, варистори на основі оксиду цинку є системою послідовно-паралельно увімкнених р-п переходів, які і визначають нелінійну залежність величини струму, що протікає через варистор, від прикладеної до нього напруги. Варисторах з оксиду цинку в разі досягнення на них напруги більше певного порогового значення починає різко падати опір (до часток одиниць Ом). Варистори мають симетричну ВАХ із пороговою напругою 10–1000 В і мають здатність поглинати (розсіювати) високоенергетичні імпульси перенапруги зі струмами до декількох кілоампер у імпульсі. Завдяки цим особливостям варистори використовуються для обмеження імпульсної перенапруги, що виникає у разі швидких перемикань силових ключів (зокрема, тиристорів), наприклад, у мережах змінного струму [3].

© О.В. Дуров, Т.В. Стецюк, В.В. Полуюнська, А.І. Євтушенко

У хімічній промисловості оксид цинку часто використовується в якості допоміжного матеріалу для дисперсних металевих каталізаторів. Він застосовується у гетерогенному каталізі як активний компонент, носій, структурний і текстурний модифікатор каталізаторів процесів органічного синтезу, дегідрування, каталітичного очищення газів, що відходять, отримання та очищення водню. Значна кількість робіт присвячена вивченню властивостей каталізаторів в залежності від металу на підкладці з ZnO [4–21], зокрема у [4–7] розглянуті системи Cu/ZnO, Pd/ZnO [8–10], Pt/ZnO [11–13], Ag/ZnO [14–16] Au/ZnO [17–21] Ru/ZnO [22]. Біметалічні каталізatori на оксидноцинковому носії досліджені у роботах [23–26]. Слід зазначити, що ці каталізatori працюють переважно у відновних умовах, відповідно спостерігалось відновлення ZnO, яке впливало, зокрема, на його взаємодію з міддю [3-20, 27-29]. Відзначається інтенсивна взаємодія золота та міді з ZnO, також спостерігається утворення сплавів Pd–Zn, Pt–Zn при взаємодії металу з оксидом у каталізatori Pd(Pt)/ZnO.

Як фотокаталізатор оксид цинку вже давно конкурує з найпопулярнішим каталізатором TiO₂. Створення необхідної архітектури ZnO у процесі синтезу дозволяє мінімізувати втрати електронів при збудженні та максимізувати поглинання фотонів. Таким чином, змінюючи морфологію та розмір частинок, можна створювати ефективні каталітичні матеріали на основі ZnO [30–32]. Оксид цинку використовують в якості переднього контакту для сонячних елементів або РК-дисплеїв. Для створення нового покоління сонячних перетворювачів використовують плівки ZnO на підкладках з кварцового скла для отримання на їх основі фотоелектрохімічних комірок [33].

Висока електрична провідність, оптична прозорість в широкому діапазоні та стійкість до дії водневої плазми шарів ZnO роблять їх перспективними для використання в якості прозорих електродів в різноманітних оптоелектронних пристроях [34].

Оксид цинку також знайшов широке застосування в якості основного компоненту чутливих шарів хеморезистивних газових сенсорів для детектування та вимірювання концентрації таких газів, як CO, H₂, CO₂, NO, NO₂, H₂S та деяких летких органічних сполук [35–37]. Важливим параметром для даного застосування є поверхнева провідність чутливого шару. В результаті численних досліджень було визначено, що цей параметр залежить від морфології і розміру частинок ZnO [35, 37, 38]. Оксид цинку використовується в якості іммобілізаційних шарів в імуносенсорах, забезпечуючи розподіл антитіл по всій досліджуємі області за допомогою електричного поля, що прикладається до мікро електродів. Радіаційна стійкість дозволяє застосовувати оксид цинку у космосі.

Прозорий тонко плівковий транзистор допомагає підвищити якість РК-дисплеїв, роблячи їх екрани чіткішими та яскравішими. Електронні пристрої майбутнього можна буде вбудовувати у скло будинків або транспортних засобів, створюючи нові форми подання візуальної інформації. Области застосування новинки дуже широкі: споживча електроніка, засоби транспорту і, звичайно ж, військові розробки. В деяких транзисторах навіть використовують нанострижні оксиду цинку в якості провідних каналів

Аналіз останніх досліджень і публікацій.

Будова та властивості оксиду цинку. Оксид цинку — неорганічна сполука з формулою ZnO, яка являє собою тверду білу речовину, нерозчинну в воді, яка присутня в земній корі у вигляді мінералу цинкиту. Однак більшість комерційно використовуваного матеріалу є синтетичним. Існує значна кількість методів синтезу ZnO. Ці методи можна класифікувати за одержуваним видом речовини (об'ємний, тонко плівковий, нанодротовий), температурою, типом процесу та іншими параметрами. В залежності від потреб промисловості і наукових цілей отримують об'ємні монокристали за допомогою газового транспорту (осадження з парової фази), гідротермального синтезу або вирощування з розплаву. Однак через високий тиск пару оксиду цинку ріст з розплаву проблематичний. Ріст за рахунок транспортування газу важко контролювати, тому перевага надається гідротермальному методу.

Широке застосування знаходять тонкі плівки, які можуть бути отримані методом хімічного осадження з парової фази, металоорганічною парофазною епітаксією, електроосадженням, імпульсним лазерним осадженням, золь-гель синтезом, атомно-шаровим осадженням, розпилювальним піролізом, випарюванням та конденсацією цинку на підкладку у вакуумі з подальшим окисленням плівки металу при нагріванні в атмосфері кисню або реактивним двоелектродним іонним розпиленням цинку в атмосфері Ar + O₂.

Звичайний білий порошкоподібний оксид цинку можна отримати шляхом електролізу розчину бікарбонату натрію з використанням цинкового аноду. При цьому утворюються газоподібний водень та гідроксид цинку, який при нагріванні розкладається на чистий оксид цинку.

Оксид цинку кристалізується у трьох формах – кам'яної солі, гексагонального вюрциту та кубічного сфалериту [39] (рис. 1). У випадках структур вюрциту та сфалериту іон кисню розташований у тетраедричних порожнечках елементарних кристалічних комірок, що є найбільш характерною геометрією для Zn(II) . Вюрцитоподібна структура найбільш стабільна за нормальних умов і тому найпоширеніша, інші два типи ґраток метастабільні та існують лише за певних умов. Структура сфалериту може бути стабілізована шляхом вирощування оксиду на підкладках з кубічною структурою ґраток. ZnO може переходити у структуру кам'яної солі при відносно високих тисках — близько 10 ГПа.

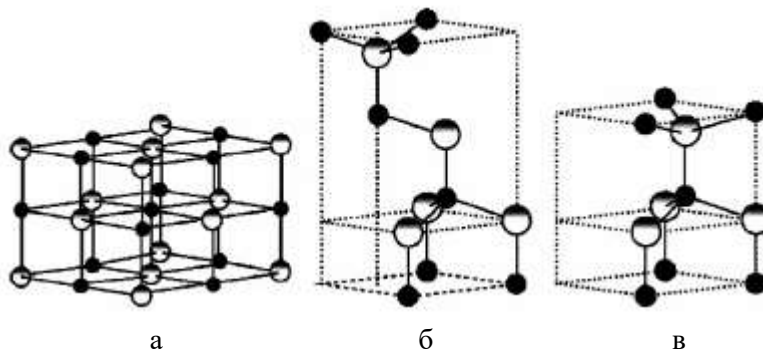


Рис. 1. Атомна кристалічна структура різних модифікацій ZnO [5]:

а – кам'яної солі; б – сфалериту; в – вюрциту

Структура оксиду цинку може бути описана як чергування площин, складених з тетраедрично скоординованих іонів O^{2-} і Zn^{2+} , розташованих поперемінно вздовж осі c . Ще однією важливою характеристикою речовини є полярні поверхні, які є базальними площинами (0001 та 000 $\bar{1}$). Базальна полярна площина (0001) складена іонами цинку, а площина (000 $\bar{1}$) – кисневими іонами. Протилежно заряджені іони створюють позитивно заряджену Zn -(0001) та негативно заряджену O -(000 $\bar{1}$) поверхні, що призводить до дипольного моменту та спонтанної поляризації вздовж осі c . Тому ZnO виявляє діелектричні, п'єзоелектричні, піроелектричні, акустооптичні та фотоелектрохімічні властивості [1, 40, 41]. Гексагональна та сфалеритова поліморфні форми не мають інверсійної симетрії.

ZnO належить до напівпровідників групи $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ з прямозонною забороненою зоною (~3,3 eV за кімнатної температури). У зв'язку з цим, можна спостерігати порівняно високу напругу пробою, здатність витримувати електричні поля великої напруженості, зменшений електронний шум, а також здатність працювати при високих температурах та потужностях. Заборонена зона може бути додатково розширена до ~4 eV шляхом легування магнієм чи створенням твердих розчинів ZnMgO .

ZnO має n -тип провідності навіть за відсутності додаткового легування. Електронний тип провідності в ZnO зумовлений існуванням в його ґратці таких власних дефектів донорного типу як вакансії кисню та міжвузловий цинк. Контрольоване легування n -типу легко досягається шляхом заміщення цинку донорними домішками металів III групи, як Al, Ga, In або шляхом заміни кисню елементами VII групи – хлором чи йодом [1, 42].

Рухливість електронів оксиду цинку дуже залежить від температури та має максимум ~2000 $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ при 80 K. Даних в літературі про рухливість дірок небагато, їх значення знаходиться в діапазоні 5 – 30 $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$.

Різноманітність фізико-хімічних властивостей ZnO (діелектричні, п'єзоелектричні, піроелектричні, акустооптичні та фотоелектрохімічні) (табл. 1) зумовлюють широкий спектр областей застосування матеріалів на його основі.

Теоретичні дослідження та розрахунки взаємодії металів в контакт з ZnO . Можливість застосування плівкового оксиду цинку в якості акустооптичного, фотоелектрохімічного матеріалів, в каталітичних процесах викликали величезний інтерес його взаємодії з різними металами в рідкому та плівковому вигляді. Крім того цей ця речовина використовується як модельна для багатьох розрахунків термодинамічних та фізико-хімічних властивостей.

Фізико-хімічні характеристики масивного оксиду цинку [43]

Властивості	Значення
Зовнішній вигляд	Білий кристалічний порошок або безбарвні кристали
Твердість за шкалою Мооса	4,5
Стан	Твердий
Запах	Без запаху
Кристалічна ґратка	Гексагональна сингонія типу вюрциту
Параметри ґратки, нм	$a = 0,32495$, $c = 0,52069$
Молярна маса, г/моль	81,408
Густина, г/см ³	5,61
Температура плавлення, К	2248 (розкладається)
Температура кипіння, К	2623
Коефіцієнт термічного розширення 10^{-6} K^{-1}	4,31
Показник заломлення	2,0041
Теплопровідність, Вт/(м·К).	54
Ширина забороненої зони (300 К), еВ	3,36
Провідність, См·см ⁻¹	8000
Концентрація електронів, см ⁻³	$>10^{21}$
Мольна теплоємність, Дж/(моль·К)	40,28
Стандартна ентальпія утворення, кДж/моль	-350,8
Стандартна молярна ентропія, Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	43,9

З перших принципів методом функціоналу густини розраховували адсорбцію атомів металів на поверхню оксиду цинку та можливість взаємодії в таких системах. Теоретично досліджено поверхню ZnO (1010) та адсорбцію на неї міді. Встановлено, що енергія взаємодії міді з киснем сильніша, ніж з цинком, отримані дані підтверджуються експериментальними результатами інших досліджень [44]. Взаємодія в системі призводить до більшої катіонності атомів міді, передбачена анізотропна міграція міді по поверхні оксиду (1010) [45]. Досліджені межфазні характеристики моношару ZnO на поверхні Cu(111) з вакансіями кисню та без них. Встановлено, що переміщення електронів від підкладки міді в моношар ZnO і різне розташування атомів кисню відносно поверхні металу визначають міжфазну взаємодію, а потім перетворюють плоский графічний моношар ZnO в асиметричну комкувату структуру. Вакансія кисню є не лише результатом ефекту стабілізації підкладки, але також посилює міжфазну взаємодію, щоб зробити механізм перенесення заряду та ефект комкування домінуючим над ефектом стиснення, що призводить до загального збільшення роботи виходу міді та зменшення потенційного шагу [46]. Також було змодельовано осадження міді на поверхню ZnO 10 $\bar{1}$ 0 [47]. Мідь розповсюджується, утворюючи двовимірні структури, поки товщина покриття не перевищить 0,4 моношару. Після цього двовимірні структури стають товщі зі збільшенням покриття металевого шару і, нарешті, утворюють тривимірні кластери. Розраховані властивості двошарових плівок ZnO та ZnO/Cu(111), легованих азотом. У плівці ZnO для азоту характерна ступінь окислення 2⁻, в той час як у плівці ZnO/Cu(111), внаслідок перенесення електронів від міді, атоми азоту набувають ступеню окислення 3⁻ [48]. Також було розраховано адсорбцію атомних пар 2Cu на поверхні ZnO (10 $\bar{1}$ 0) [49]. Атомні пари утворюються в результаті переносу електронів від міді до поверхні ZnO, що призводить до окислення Cu⁰ до Cu⁺, що стабілізує модель 2Cu. Отже утворюються два активних центри, верхній (Cu) та міжфазний Cu⁺.

З перших принципів була розрахована адсорбція срібла на поверхню ZnO 10 $\bar{1}$ 0 та її вплив на структурні, оптичні і електронні властивості ZnO [50]. Ця поверхня є дуже сприятливою для адсорбції атомів срібла. Відбувається перенесення заряду від срібла до оксиду і його накопичення у приповерхневій області, що призводить до зменшення роботи виходу електрону. Крім того, виникають нові піки оптичного поглинання, що може вплинути на фотокаталітичні властивості оксиду цинку. Також за цим методом була розрахована структура поверхні ZnO (0001) при

поглинанні атомів золота та міді. Результати показують, що найбільш вірогідними позиціями адсорбції срібла та міді є H_3 (центри кілець Zn-O), найбільш вигідне покриття один моно шар [51]. Адсорбовані атоми демонструють металічні властивості навіть якщо покриття дуже тонке. Проведений розрахунок адсорбції для металів Pd, Pt, Ag, Au, Cu на моношарі ZnO, показав, що переважними точками адсорбції є атоми кисню, адсорбовані срібло, золото та мідь можуть надати системі магнітні властивості [52]. Було досліджено контакт міді, срібла та золота з ZnO (10 $\bar{1}$ 0) [53]. Атомам міді та срібла енергетично вигідно з'єднуватися за атомами кисню на поверхні ZnO, в той час, як золота з атомами цинку.

Методом функціоналу густини розраховано адсорбцію атомів нікелю, міді, кадмію та золота на поверхню графеноподібного ZnO (нанотрубок та пластин). ZnO-нанотрубка мала кращу адсорбуючу поведінку в порівнянні з листом ZnO-графену в кожному окремому випадку через меншу рівноважну відстань та більшу енергію адсорбції [54]. Ця наноструктура демонструвала сильне зв'язування з Ni, Cu та Ag, але енергія адсорбції для Cd була явно нижчою, ніж у інших. Крім того, лише Ni і Cu здатні до хемосорбції на пластині ZnO-графену, а інші показали переважно слабку фізичну адсорбцію. Вивчалась природа вакансій кисню в графітоподібних двошарових плівках ZnO, нанесених на поверхні Cu, Ag і Au (111), і порівнювали її з тим же центром дефекту, утвореним на окремо розташованій двошаровій плівці ZnO і на поверхні вюрцити ZnO (10 $\bar{1}$ 0) [55]. Енергії утворення кисневої вакансії близькі в об'ємному вюрциті ZnO та в окремих бішарах ZnO і складають приблизно 4,3 eV, а на поверхні вюрциту (1 0 $\bar{1}$ 0) приблизно на 1 eV вище. Аналіз густини станів, електронної густини та розподілу заряду показує, що два надлишкові електрони, пов'язані з вакансією, які локалізовані на місці вакансій у всіх цих системах. Складніша ситуація з двошаровими плівками на металі. Видалення кисню з верхнього шару ZnO/Cu(111) і ZnO/Ag(111) призводить до делокалізації заряду по всій плівці оксиду, перенесення заряду на підкладку не відбувається, а енергія утворення залишається високою, як і для окремого шару – близько 4,2 eV. У випадку ZnO/Au(111), завдяки вищій роботі виходу золота, електрони переносяться з верхнього шару оксиду до металу, і витрати на видалення кисню істотно зменшуються – на 1,7 eV. Для всіх плівок на основі ZnO/метал енергія утворення вакансій зменшується на межі метал/оксид, що показує важливу роль, яку грають ці межі у визначенні відновлюваності оксиду. Крім електронних ефектів, локальні структурні спотворення тонких плівок ZnO та металевої основи також сприяють зменшенню енергії утворення вакансій кисню.

Проведені розрахунки адсорбції для металів Pd, Pt, Ag, Au, Cu на ZnO вказують на те, що переважними точками адсорбції є атоми кисню, але тільки Ni і Cu здатні до хемосорбції на пластині ZnO, а інші показали переважно слабку фізичну адсорбцію.

Осадження, фрагментації та агрегації плівок металів на поверхні ZnO. Крім теоретичних розрахунків велику зацікавленість викликають практичні експериментальні роботи по вивченню поведінки металевих покриттів на поверхні ZnO.

Досліджено кінетику осадження міді з парової фази, яка, як показали теоретичні розрахунки, має хемосорбцію до поверхні оксиду цинку [56]. При низьких температурах (кімнатній та нижче) спочатку утворюються та ростуть двовимірні острівці, які після досягнення певного критичного значення (близько 0,3 моношару) перетворюються на тривимірні. Чисті проміжки між острівцями заповнюються дуже повільно, оскільки утворення тривимірних частинок термодинамічно вигідніше. Зростання острівців міді при кімнатній температурі на неполярній поверхні оксиду цинку (10 $\bar{1}$ 0) досліджували за допомогою скануючої тунельної мікроскопії [57]. Зображення чистої поверхні (10 $\bar{1}$ 0), отриманої напиленням і відпалом при 550–700 °C, демонструють плоскі тераси з високою щільністю сходинок, які здебільшого проходять уздовж напрямків [0 0 0 1] і [1 $\bar{2}$ 1 0]. Для покриттів 0,025–1 моношарів, нанесених на плоскі, щойно відпалені поверхні, переважне зародження відбувається на кромках сходинок, орієнтованих перпендикулярно напрямку [1 $\bar{2}$ 1 0] атомного ряду. На всіх покриттях спостерігалися виключно тривимірні острівці. Для порівняння, покриття міді такої ж товщини були нанесені на поверхню, яка була забруднена адсорбованими молекулами із залишкового газу в камері надвисокого вакууму. Виявилось, що як двовимірні, так і тривимірні острівці були розподілені випадковим чином по терасах та відтворювалися на слабо забруднених поверхнях. Щільність острівців, а також їх середній діаметр і висота збільшуються зі збільшенням покриття для обох поверхонь. Осадження міді при кімнатній температурі на поверхні ZnO (0001) – Zn та ZnO (000 $\bar{1}$) – O вивчено у роботі [58]. На ZnO (0001) – Zn мідь демонструє двовимірний ріст лише при дуже малих покриттях (0,001-0,05 моношарів), далі утворюються тривимірні кластери, далі збільшуються їх розмір та густина. Кластери чітко розділені та мають

виразну шестикутну форму. Аналіз форми кристалів дає видиму роботу адгезії $3,4 \pm 0,1$ Дж/м² для найбільших кластерів. На ZnO(000 $\bar{1}$)–O поверхні двовимірні кластери утворювалися при покриттях менше ніж 0,1 моношару. При дослідженні кластерів міді, напиленої на ZnO (000 $\bar{1}$), виявлено, що мідь має переважно структуру (111) поза площиною контакту та азимутальну орієнтацію часток [59–62]. При номінальній товщині 50 Å мідь вкриває ZnO суцільно, на пізніх стадіях осадження розростання острівців міді відбувається вшир до їх злиття. Під час осадження міді на ZnO спостерігалось утворення кластерів, спочатку двовимірних, а зі збільшенням покриття тривимірних. Відпал вище 570 K призводив до часткового закріплення острівців на оксиді та утворення сплаву.

Спрямована на поверхню міграція підповерхневих дефектів впливає на адгезію міді на полярному ZnO (0001) у технологічно цікавому діапазоні температур до 550 K [63]. Це призводить до посиленої адгезії та, зрештою, повного «змочування» ZnO (0001) наночастинами міді. На основі експериментальних даних і розрахунків описано механізм, згідно якому концентрація дефектів в об'ємі є важливим і, можливо, контрольованим параметром для росту металу на оксиді. Підтверджено існування особливої взаємодії при осадженні наночастинок міді на «чотирьохпроменеві» кристали ZnO, зокрема синергетичний ефект внаслідок структурної гібридизації, що призводить до збільшення вмісту іонів міді та істотно покращило антибактеріальні властивості матеріалу [64].

Під час напилення золота на плівку ZnO на поверхні Al₂O₃ при номінальній товщині до 50 Å утворюються кластери з золота, які можуть вирости до 300 Å у висоту, переважної орієнтації (111). При подальшому осадженні кластери зливаються, утворюючи суцільний шар металевого покриття [65].

При паровому осадженні плівок паладію на ZnO (0001) відбувається двовимірний ріст острівців до критичного покриття поверхні, далі зростання проходить переважно пошарово зверху острівців [66, 67]. Під час осадження при 300 K острівці паладію росли за двовимірним механізмом, блокуючи активні центри на ZnO. Відпал при 350 K достатній для часткової агломерації плівок, а при 700 K крім подальшої агломерації відбувається часткове відновлення поверхні ZnO та утворення PdZn.

Моделльні каталізатори, що складаються з плівок або частинок паладію на монокристалах ZnO (10 $\bar{1}$ 0) та ZnO (0001) вивчалися у роботі [68]. Під час осадження з парової фази при 300 K шар паладію росте за двовимірним механізмом, а при нагріванні агломерується. Сплав PdZn легше утворюється на поверхні ZnO (0001), також на межі розділу Pd/ZnO(0001) в більшій кількості формуються високоактивні центри, що суттєво впливає на каталітичні властивості.

Вивчено ріст плівок срібла на ZnO (000 $\bar{1}$). Від самого початку зароджуються острівці високої густини, вони зростають переважно у вертикальному напрямку, тому, хоча й зливаються, невікрита частка поверхні ZnO залишається постійною, складаючи приблизно 30 % [69].

Теоретичні розрахунки вказували на суттєву роль кисню при взаємодії оксиду цинку з металами, однак експериментальні результати показали можливість взаємодії цинку з металами з утворенням хімічних сполук, наприклад PdZn, PtZn.

Контактна взаємодія оксиду цинку з металами. При використанні кераміки та покриттів на основі ZnO для вирішення ряду практичних задач потрібен надійний контакт металевого розплаву з твердою поверхнею. Незважаючи на нагальні потреби у з'єднанні матеріалів на основі ZnO, існує лише декілька поодиноких робіт, в яких досліджуються питання, пов'язані саме зі змочуванням та адгезією металічних розплавів на поверхні оксиду цинку або сполук на його основі.

Змочування плівок оксиду цинку різної товщини літієм при T = 483 K досліджено в роботі [70]. Було встановлено, що при збільшенні товщини наноплівки крайовий кут змочування її літієм різко зменшується (табл. 2).

Табл. 2

Змочування наноплівки ZnO розплавом Li

Товщина плівки ZnO, нм	Крайовий кут змочування, град.
12	125
24	68
36	40
48	13

При контакті розплавленого літію з ZnO відбувається інтенсивна взаємодія, з утворенням Li_2O та LiZn , яка забезпечує змочування. Нанесення оксидноцинкових покриттів використовується для покращення літієфільності поверхонь [71, 72]. Для покращення контакту гранатового твердого електроліту з розплавом літію, на поверхню гранату був нанесений тонкий шар ZnO [71]. Спостерігалася інтенсивна взаємодія літію з оксидом, що призвело до підвищення адгезії та зниження електричного опору на контакті. Для покращення змочування полімерного каркасу композитного аноду розплавом літію на поверхню полімеру наносили шар ZnO, що забезпечувало просочення каркасу розплавом [72].

Було вивчено змочування оксиду цинку розплавом алюмінію методом лежачої краплі у вакуумі за допомогою двох різних процедур: 1) класичного контактного нагріву та охолодження; 2) процедура витискання краплі, що дозволяє відкрити межу розділу Al/ZnO при температурі випробування і, таким чином, запобігти впливу охолодження краплі алюмінію на структуру розділу. На міжфазній поверхні утворювався перехідний шар товщиною приблизно 50 мкм, він складався з взаємопрониклих ґраток $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ і $\text{Al}(\text{Zn})$, характерних для структури типу оксидно-металевих композитів. Крім того, на межі ZnO з перехідним шаром виявлено наявність тонкого (подібного до 250 нм) шару метастабільного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Отримані результати порівнювали з експериментальними даними, отриманими для зразка після процедури виштовхування, що призвело до утворення двох шарів шпінелі ZnAl_2O_4 і оксиду алюмінію в тетрагональній δ -фазі, які демонструють сильне епітаксiale зростання [73]. Змочуваність та реакційна здатність пари Al/ZnO при 1273 K у вакуумі досліджена за допомогою модифікованого методу лежачої краплі [74]. Результати, отримані для монокристалічних підкладок ZnO різної орієнтації, засвідчили незмочування рідким алюмінієм, демонструючи крайові кути $100 - 107^\circ$. Спостерігалася утворення двох міжфазних шарів, які демонструють високоепітаксiale зростання, що відбувалося при високотемпературній взаємодії між рідкою краплею алюмінію та оксиду. Шари стовпчастих зерен склалися з реактивно утворених Al_2O_3 та ZnAl_2O_4 , який зростав в умовах надлишку Al_2O_3 . Оксид алюмінію ідентифікували як кубічний c-, тетрагональний d- або моноклінний k- Al_2O_3 залежно від тонких змін у хімії поверхневого верхнього шару підкладок ZnO.

Досліджено мікроструктуру області продукту реакції, утворену внаслідок взаємодії рідкого алюмінію та полікристалічної підкладки з оксиду цинку при 1273 K [75]. Область поширювалася на оксидну підкладку та мала структуру керамічного композиту, що складається з двох фаз. Дослідження за допомогою скануючої електронної мікроскопії виявили, що великі кристали оксиду алюмінію оточені металевою фазою Al(Zn). Крім того, дослідження за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії показало наявність тонкого (~250 нм) шару поруч із ZnO. Аналіз показав в обох випадках однаковий стехіометричний склад оксиду алюмінію, але різну кристалографічну структуру, тобто великі кристали відповідали фазі $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, тоді як поверхневий шар був ідентифікований як метастабільний $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Також було досліджено методом лежачої краплі змочування оксиду цинку електролітичним сріблом Ag_{99} [76]. Досліджено чисту кераміку ZnO, а також ZnO з додаванням 1 мол. % іншого оксиду (CuO , Al_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3). Експерименти проводили на повітрі та у вакуумі не гіршому ніж $1,25 \times 10^{-3}$ Па при $T = 1323$ K. Результати вимірювань наведені в табл. 3. Крайовий кут змочування при $T = 1323$ K збільшується у рядах:

на повітрі – $\text{Zn}_{0,99}\text{In}_{0,01}\text{O} \rightarrow \underline{\text{ZnO}} \rightarrow \text{Zn}_{0,99}\text{Ga}_{0,01}\text{O} \rightarrow \text{Zn}_{0,99}\text{Al}_{0,01}\text{O} \rightarrow \text{Zn}_{0,99}\text{Cu}_{0,01}\text{O}$;

у вакуумі – $\text{Zn}_{0,99}\text{In}_{0,01}\text{O} \rightarrow \text{Zn}_{0,99}\text{Cu}_{0,01}\text{O} \rightarrow \underline{\text{ZnO}} \rightarrow \text{Zn}_{0,99}\text{Ga}_{0,01}\text{O} \rightarrow \text{Zn}_{0,99}\text{Al}_{0,01}\text{O}$.

Отже, великий вплив на змочування відіграє середовище, в якому проводився експеримент та склад підкладки (табл. 3).

Табл. 3

Крайові кути змочування та робота адгезії

Підкладка	Вакуум		Повітря	
	Θ , град.	W_a , мДж/м ²	Θ , град.	W_a , мДж/м ²
ZnO	110	612	91	914
$\text{Zn}_{0,99}\text{Cu}_{0,01}\text{O}$	104	708	129	345
$\text{Zn}_{0,99}\text{Al}_{0,01}\text{O}$	131	322	96	832
$\text{Zn}_{0,99}\text{Ga}_{0,01}\text{O}$	119	483	95	849
$\text{Zn}_{0,99}\text{In}_{0,01}\text{O}$	89	950	74	1186

Взаємодія наноструктурного оксиду цинку з металами. Велике розповсюдження в техніці отримали різні форми наноструктур оксиду цинку. Вони можуть бути синтезовані з різноманітними морфологіями, включаючи нанодротики, нанострижні, тетраподи, наногранули, наноквітки, наночастинки і т.д. Наноструктури можуть бути отримані за допомогою більшості вищезгаданих методів за певних умов. Синтез зазвичай проводиться при температурі близько 90 °С в еквімолярному водному розчині нітрату цинку та гексаміну, останній забезпечує основне середовище. Деякі добавки, такі як поліетиленгліколь або поліетиленімін, можуть покращити співвідношення сторін нанодроптиків ZnO. Допування таких структур здійснюється шляхом додавання нітратів інших металів в розчин з якого відбувається вирощування наноструктур. Морфологію наноструктур можна регулювати шляхом зміни параметрів складу прекурсор (таких як концентрація цинку і рН) або термічної обробки (таких як температура і швидкість нагрівання).

Розроблено синтез композитної наноструктури за наночастинок міді на нанопластинках ZnO з олеатів відповідних металів [77]. Орієнтація частинок Cu (111) специфічно узгоджена з площиною ZnO (002), що є свідченням поверхнево-індукованого механізму взаємодії. Також був розроблений метод осадження наносфер ZnO нової тривимірної «пухнастої» структури, зібраних з наночастинок [78]. Така структура підвищує швидкість реакцій, зокрема забезпечує високу інтенсивність сильної взаємодії зі сріблом. В роботі [79] описаний синтез наноконкомпозитів ZnO-Ag зі структурою ядро-оболонка. Наноконкомпозити відпалювали при різних температурах для підвищення кристалічності та покращення зчеплення срібла з оксидом. Срібло присутнє у вигляді дуже маленьких наночастинок зі структурою ГЦК. За багатьма ознаками мала місце сильна міжфазна взаємодія між сріблом та ZnO. Також наноконкомпозити структури ядро-оболонка виготовлені осадженням срібла на нанострижні ZnO [80]. Дослідження спектрів поглинання виявили червоні зміщення відносно чистих нанострижнів ZnO та наночастинок срібла і зниження спектрів глибокого випромінювання, що свідчить про сильну взаємодію срібла з ZnO на міжфазній межі. В структурі Ag-ZnO типу ядро-оболонка (*англ. core-shell*) згідно результатів дослідження методами Рамановської спектроскопії та фотолюмінісценції виявили суттєві зміни властивостей структури порівняно з чистим ZnO. Це підтверджує сильну міжфазну взаємодію у системі [81]. Срібні наночастинки були нанесені на поверхню нанострижнів ZnO [82]. Зсув випромінювання ближньої смуги у фотолюмінісценції кімнатної температури свідчить про те, що присутність наночастинок Ag на поверхні ZnO може блокувати переходи електронів у ZnO, тоді як зсув випромінювання, пов'язаного з дефектами, вказує на генерацію дефектів на міжфазній межі між сріблом та ZnO.

Було з'ясовано, що осадження благородних металів (платина, золото) не призводить до змін структури та морфології наночастинок оксиду цинку, спектри випромінювання композитів показали, що Pt посилює розподіл заряду в УФ-діапазоні, а Au зменшує рекомбінацію через дефектні стани [83]. Наночастинки золота на поверхні наноплатин ZnO діють як «кільцевий міст» і «транзитне депо» для міжфазового перенесення заряду через ефект локального поверхневого плазмонного резонансу і бар'єр Шотткі, що покращує фотоелектричні властивості [84]. Також спостерігали переніс заряду між металевими наночастинами (срібло, золото) та ZnO, причому для срібла ефект був сильніший через нижчий бар'єр Шотткі на міжфазній межі [27].

Встановлено, що тонкі плівки ZnO виявляють п'єзоелектричний ефект. Досліджено нанесення наноплівки ZnO на поверхню Cu (111), при якому мав місце її епітаксціальний ріст [28]. Якщо окремі незв'язані плівки ZnO зберігають структуру графіту до товщини 10 моношарів, після чого відбувається фазовий перехід у вюрцит, то на поверхні Cu (111) до товщини 5 моношарів плівка ZnO зберігає злегка «гофровану» графітоподібну структуру, далі «змінання» стає суттєвим і відбувається перетворення на вюрцит. Рушійною силою дестабілізації плівок на міді є перенесення заряду від підкладки до ZnO.

Наноплівки ZnO на поверхні міді, (ефект легування металами III групи (Al, Ga та In) і Cu плівок ZnO), зокрема двошарових на поверхні Cu(111), було досліджено за допомогою методів теорії функціоналу густини [29]. Зміни електронних властивостей легованих плівок ZnO та ZnO / Cu (111) перевірено шляхом адсорбції CO. Заміна ґраткового іона Zn у окремому бішарі ZnO елементом III групи утворює додатковий електрон, розподіл якого залежить від добавки. Інша ситуація на плівці ZnO / Cu (111), де зайвий електрон передається на основу Cu. У той час як енергія адсорбції CO в легованих ділянках двошару ZnO така ж, як і в ультратонких плівках ZnO / Cu (111), CO демонструє більший червоний зсув у двошарі ZnO без опори. Ступінь окислення Cu, що замінює Zn у плівках ZnO без опори, становить 2+, стан Cu (3d9), тоді як у плівках на основі ZnO / Cu (111) це стан 1+ Cu (3d10), де має місце передача заряду з металевіюю міді Cu до іонів Cu в структурі ZnO.

Додавання міді до ZnO призводить до більш сильної взаємодії з CO і великого червоного зміщення частоти розтягування CO, тоді як легування елементами III групи не призводить до істотних змін адсорбційних властивостей, якщо окремі плівки ZnO порівнювати з плівками ZnO / Cu (111).

Було розроблено метод нанесення на наностержні ZnO дискретних частинок міді регульованого розміру [85]. Аналіз спектрів плазмонного поглинання виявив відносно ослаблене поглинання ZnO зі збільшенням кількості осаджених наночастинок Cu, що підтверджує чітку електронну взаємодію між пов'язаними металевими та оксидними компонентами. Був виготовлений новий сенсорний матеріал з нанопластин ZnO та наночастинок золота [86]. Характеристики сенсора значно покращені, що, крім унікальних властивостей золота, пояснюється також електронною взаємодією Au з ZnO, а також виготовили сенсори з наночастинками паладію на наностержнях з ZnO [87]. Властивості сенсорів були значно покращені за рахунок електронної та хімічної сенсibiliзації наночастинок паладію.

Висновки. На відміну від інших добре досліджених оксидів, таких, як Al_2O_3 , ZnO може досить активно взаємодіяти з металами, зокрема й інертними. Спорідненість до кисню відіграє суттєву роль, проте, на відміну від Al_2O_3 , при контакті з ZnO метали взаємодіють також з цинком оксиду, утворюючи фази складу метал-цинк, наявність яких, зокрема, істотно впливає на властивості каталізаторів. Взаємодія металу з цинком у ZnO частіше спостерігається у відновних умовах, зокрема при роботі каталізаторів, але варто зазначити, що для інших оксидів потрібно значно жорсткіше відновлення, щоб досягти подібного ефекту. Також треба зазначити вплив дефектів по кисню у ZnO на взаємодію з металами, можна припустити, що саме можливість утворення дефектної структури спричиняє вказані особливості цих систем.

Необхідно додати, що, незважаючи на значний обсяг досліджень взаємодії ZnO з металами, більшість даних отримані для мікромасштабних об'єктів, експерименти у макромасштабах описані лише для окремих роботах для обмеженої кількості металів (літій, алюміній, срібло). Отже докладне вивчення контактної взаємодії у системах, що містять оксидноцинкову та металічну фази, буде корисним, зокрема, для пояснення ефектів виявлених у мікромасштабних експериментах.

Список використаних джерел:

1. Klingshirn C. ZnO: material, physics and applications. *ChemPhysChem*. 2007. Iss. 8 (6). P. 782–803. doi:10.1002/cphc.200700002.
2. Kołodziejczak-Radzimska A., Jesionowski T. Zinc oxide – from synthesis to application: a review. *Materials*. 2014. Vol. 7, No. 4. P. 2833–2881.
3. Шавьолкін О.О. *Силові напівпровідникові перетворювачі енергії*. Харків: ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2015. 403 с.
4. Van den Berg M. W. E., Polarz S., Tkachenko O. P., Klementiev K. V., Bandyopadhyay M., Khodeir L., Gies H., Muhler M., Grünert W. Cu/ZnO aggregates in siliceous mesoporous matrices: Development of a new model methanol synthesis catalyst. *Journal of Catalysis*. 2006. Vol. 241, No. 2. P. 446–455.
5. Jiménez-Gómez C. P., Cecilia J. A., Durán-Martín D., Moreno-Tost R., Santamaría-González J., Mérida-Robles J., Mariscal R., Maireles-Torres P. Gas-phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Cu/ZnO catalysts. *Journal of Catalysis*. 2016. Iss. 336. P. 107–115.
6. Corro G., Cebada S., Pal U., Fierro J. L. G., Alvarado J. Hydrogen-reduced Cu/ZnO composite as efficient reusable catalyst for diesel particulate matter oxidation. *Appl. Catal., B*. 2015. Iss. 165. P. 555–565.
7. Shi G., Chen Q., Zhang Q., Cai W., Li Z., Zhai S., Yu H., Tan F., Wang Y. Morphology effect of ZnO support on the performance of Cu toward methanol production from CO₂ hydrogenation. *Journal of Saudi Chemical Society*. 2020. Vol. 24, No. 1. P. 42–51.
8. Kim C.-H., Lee J. S., Trimm D. L. Catalytic hydrogenation of CO₂ to methanol over Pd/ZnO: Metal-support interaction. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2004. Iss. 153. P. 61–66.
9. Liu S., Takahashi K., Fuchigami K., Uematsu K. Hydrogen production by oxidative methanol reforming on Pd/ZnO: Catalyst deactivation. *Applied Catalysis A: General*. 2006. Vol. 299, No. 1–2. P. 58–65.
10. Liu S., Takahashi K., Eguchi H., Uematsu K. Hydrogen production by oxidative methanol reforming on Pd/ZnO: Catalyst preparation and supporting materials. *Catalysis Today*. 2007. Vol. 129, No. 3–4. P. 125–135.

11. Boccuzzi F., Chiorino A., Ghiotti G., Pinna F., Strukul G., Tessari R. Pt/ZnO catalysts: Spectroscopic and catalytic evidences of a ligand effect as a consequence of PtZn alloying. *Journal of Catalysis*. 1990. Vol. 126, No. 2. P. 381–387.
12. Ammari F., Lamotte J., Touroude R. An emergent catalytic material: Pt/ZnO catalyst for selective hydrogenation of crotonaldehyde. *Journal of Catalysis*. 2004. Vol. 221, No. 1. P. 32–42.
13. Ramos-Fernández E. V., Ferreira A. F. P., Sepúlveda-Escribano A., Kapteijn F., Rodríguez-Reinoso F. Enhancing the catalytic performance of Pt/ZnO in the selective hydrogenation of cinnamaldehyde by Cr addition to the support. *Journal of Catalysis*. 2008. Vol. 258, No. 1. P. 52–60.
14. Zhang Y., Gao X., Zhi L., Liu X., Jiang W., Sun Y., Yang J. The synergetic antibacterial activity of Ag islands on ZnO (Ag/ZnO) heterostructure nanoparticles and its mode of action. *Journal of Inorganic Biochemistry*. 2014. Iss. 130. P. 74–83.
15. Deng Q., Tang H., Liu G., Song X., Xu G., Li Q., Ng D. H. L., Wang G. The fabrication and photocatalytic performances of flower-like Ag nanoparticles/ZnO nanosheets-assembled microspheres. *Applied Surface Science*. 2015. Iss. 331. P. 50–57.
16. Martínez-Vargas B. L., Durón-Torres S. M., Bahena D., Rodríguez-López J. L., Peralta-Hernández J. M., Picos A. One-pot synthesis of ZnO–Ag and ZnO–Co nanohybrid materials for photocatalytic applications. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2019. Iss. 135. P. 109120.
17. Carabineiro S. A. C., Machado B. F., Bacsa R. R., Serp P., Dražić G., Faria J. L., Figueiredo J. L. Catalytic performance of Au/ZnO nanocatalysts for CO oxidation. *Journal of Catalysis*. 2010. Vol. 273, No. P. 191–198.
18. Corro G., Cebada S., Pal U., Fierro J.L.G. Au⁰–Au³⁺ bifunctional site mediated enhanced catalytic activity of Au/ZnO composite in diesel particulate matter oxidation. *Journal of Catalysis*. 2017. Iss. 347. P. 148–156.
19. Yu C., Yu Y., Xu T., Wang X., Ahmad M., Sun H. Hierarchical nanoflowers assembled with Au nanoparticles decorated ZnO nanosheets toward enhanced photocatalytic properties. *Materials Letters*. 2017. Iss. 190. P. 185–187.
20. Fujita T., Ishida T., Shibamoto K., Honma T., Ohashi H., Murayama T., Haruta M. CO Oxidation over Au/ZnO: Unprecedented Change of the Reaction Mechanism at Low Temperature Caused by a Different O₂ Activation Process. *ACS Catalysis*. 2019. Vol. 9, No. 9. P. 8364–8372.
21. Gu F., Wang Y., Han D., Wang Z. Effects of ZnO crystal facet on the ethanol detection by the Au/ZnO sensors. *Talanta Open*. 2021. Iss. 4. P. 100068.
22. Ramos-Fernández E. V., Silvestre-Albero J., Sepúlveda-Escribano A., Rodríguez-Reinoso F. Effect of the metal precursor on the properties of Ru/ZnO catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 2010. Vol. 374, No. 1–2. P. 221–227.
23. Schuyten S., Guerrero S., Miller J. T., Shibata T., Wolf E. E. Characterization and oxidation states of Cu and Pd in Pd–CuO/ZnO/ZrO₂ catalysts for hydrogen production by methanol partial oxidation. *Applied Catalysis A: General*. 2009. Vol. 352, No. 1–2. P. 133–144.
24. Basumatary P., Konwar D., Yoon Y.S. A novel Nisingle bondCu/ZnO@MWCNT anode employed in urea fuel cell to attain superior performances. *Electrochimica Acta*. 2018. Iss. 261. P. 78–85.
25. Kaskow I., Decyk P., Sobczak I. The effect of copper and silver on the properties of Au–ZnO catalyst and its activity in glycerol oxidation. *Applied Surface Science*. 2018. Iss. 444. P. 197–207.
26. Javed A. H., Shahzad N., Butt F. A., Khan M. A., Naeem N., Liaquat R., Khoja A. H. Synthesis of bimetallic Co–Ni/ZnO nanoprisms (ZnO–NPr) for hydrogen-rich syngas production via partial oxidation of methane. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021. Vol. 9, No. 6. P. 106887.
27. Zhou N., Yan R., Wang X., Fu J., Zhang J., Li Y., Sun X. Tunable thickness of mesoporous ZnO-coated metal nanoparticles for enhanced visible-light driven photoelectrochemical water splitting. *Chemosphere*. 2021. Iss. 273. P. 129679.
28. Thang H. V., Tosoni S., Pacchioni G. The epitaxial growth of ZnO films on Cu(111) surface: Thickness dependence. *Applied Surface Science*. 2019. Iss. 483. P. 133–139.
29. Thang H. V., Pacchioni G. Electronic structure of Al, Ga, In and Cu doped ZnO/Cu(111) bilayer films. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2019. Vol. 21, No. 1. P. 369–377.
30. Mirzaeifard Z., Shariatnia Z., Jourshabani M. et al. ZnO Photocatalyst Revisited: Effective Photocatalytic Degradation of Emerging Contaminants Using S Doped ZnO Nanoparticles under Visible Light Radiation. *ACS Publications. Journal contribution*. 202. Vol. 59(36). P. 15894–1591. doi:10.1021/acs.iecr.0c03192.

31. Nahirniak S.V., Dontsova T.A., Lapinsky A.V. et al. Soil and soil breathing remote monitoring: A short review. *Biosystems Diversity*. 2020/ Vol. 28(4). P. 350–356. doi: 10.15421/01204483.
32. Dontsova T.A., Kutuzova A.S., Bila K.O. et al. Enhanced Photocatalytic Activity of TiO₂/SnO₂ Binary Nanocomposites. *Journal of Nanomaterials*. 2020. P. 8349480. doi: 10.1155/2020/8349480.
33. Скуратовский И.А., Вольнов И.Ю., Полозов К.Ю., Коваленко А.В. Фотоэлектронические преобразователи на основе поликристаллических пленок SnO₂ и ZnO. 5-та Міжнародна науково-технічна конференція «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології». Тези доповідей. 2012. С. 215.
34. Асваров А.Ш., Абдулаев А.Х., Ахмедов А.К.. Прозрачные электроды на основе ZnO: оптимизация состава, условий синтеза и исследование свойств. *Краткие сообщения по физике ФИАН*. 2010. №1. С. 31-34.
35. Ramos-Fernández E. V., Silvestre-Albero J., Sepúlveda-Escribano A., Rodríguez-Reinoso F. Effect of the metal precursor on the properties of Ru/ZnO catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 2010. Vol. 374, No. 1–2. P. 221–227.
36. Biasotto G., Ranieri M.G.A., Foschini C.R. et al. Gas sensor applications of zinc oxide thin film grown by the polymeric precursor method. *Ceramics International*. 2014. Vol. 40 (9). P. 14991–14996. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.06.099>
37. Kang Y., Yu F., Zhang L. et al. Review of ZnO-based nanomaterials in gassensors. *Solid State Ionics*. 2021. Iss. 360. P. 115544. doi: 10.1016/j.ssi.2020.115544
38. Li C., Li L., Du Z., Yu H., Xiang Y., Li Y., Cai Y., Wang T. Rapid and ultrahigh ethanol sensing based on Au-coated ZnO nanorods. *Nanotechnology*. 2008. Vol. 19(3). P. 035501. doi:10.1088/0957-4484/19/03/035501
39. Özgür Ü., Alivov Y. I., Liu C., Teke A., Reshchikov M., Doğan S., Avrutin V., Cho S.-J., Morkoç H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of applied physics*. 2005. Vol. 98, No. 4. P. 11.
40. Geurts J. Crystal Structure, Chemical Binding, and Lattice Properties. In: Zinc Oxide. *Springer Series in Materials Science*. 2010. Springer, Berlin, Heidelberg 120. doi: 10.1007/978-3-642-10577-7_2
41. Isai K. A., Shrivastava V. S. Photocatalytic degradation of methylene blue using ZnO and Fe–ZnO semiconductor nanomaterials synthesized by sol–gel method: a comparative study. *SN Applied Sciences*. 2019. Iss. 1. P. 1247. doi: 10.1007/s42452-019-1279-5
42. Biasotto G., Ranieri M. G. A., Foschini C. R. et al. Gas sensor applications of zinc oxide thin film grown by the polymeric precursor method. *Ceramics International*. 2014. Iss. 40 (9). P. 14991–14996. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.06.099>
43. <https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%9E%D0%BA%D1%81%D0%B8%D0%B4%D1%86%D0%B8%D0%BD%D0%BA%D1%83>
44. Beltrán A., Andrés J., Calatayud M., Martins J. B. L. Theoretical study of ZnO (1010) and Cu/ZnO (1010) surfaces. *Chemical Physics Letters*. 2001. Vol. 338, No. 4–6. P. 224–230.
45. Cheng Y.-T., Shan T.-R., Devine B., Lee D., Liang T., Hinojosa B. B., Phillpot S. R., Asthagiri A., Sinnott S. B. Atomistic simulations of the adsorption and migration barriers of Cu adatoms on ZnO surfaces using COMB potentials. *Surface Science*. 2012. Vol. 606, No. 15-16. P. 1280–1288.
46. Weng Z., Zhang C., Huang Z. Effect of oxygen vacancy on Cu(111)/ZnO interface. *Molecular Physics*. 2020. Vol. 118, No. 4. P. 1619856.
47. Cheng Y. T., Liang T., Nie X., Choudhary K., Phillpot S. R., Asthagiri A., Sinnott S. B. Cu cluster deposition on ZnO 10 $\bar{1}$ 0: Morphology and growth mode predicted from molecular dynamics simulations. *Surface Science*. 2014. Iss. 621. P. 109–116.
48. Thang H. V., Pham T. L. M., Pacchioni G. DFT study of electronic properties of N-doped ZnO and ZnO/Cu(111) bilayer films. *Surface Science*. 2022. Iss. 716. P. 121978.
49. Cong V. T., Huynh L. K., Jiang J.-C., Nhung N. T. A., Tat P. V. Density function theory study of water gas shift reaction on 2Cu/ZnO (10 $\bar{1}$ 0) surface. *Computational and Theoretical Chemistry*. 2016. Iss. 1081. P. 62–70.
50. Lahmer M. A. The effect of Ag adsorption on the structural, electronic, and optical properties of the ZnO 10 $\bar{1}$ 0 surface: A first-principles study. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2016. Iss. 96–97. P. 107–114.

51. Yang Z., Xiong S.-J. Adsorption of Ag and Au atoms on wurtzite ZnO (0001) surface. *Surface Science*. 2011. Vol. 605, No. 1–2. P. 40–45.
52. Chen L., Li S., Cui Y., Xiong Z., Luo H., Gao Y. Manipulating the electronic and magnetic properties of monolayer by noble metal adsorption: A first-principles calculations. *Applied Surface Science*. 2019. Iss. 479. P. 440–448.
53. Hu H., Lv Z., Cui S., Zhang G. Theoretical study of ZnO(1 0 $\bar{1}$ 0) and M/ZnO(1 0 $\bar{1}$ 0) (M = Cu, Ag and Au) surfaces with DFT approach. *Chemical Physics Letters*. 2011. Vol. 510, No. 1–3. P. 99–103.
54. Hamed M. A., Fathalian M., Ahangari M. G., Shahavi M. H. DFT study of Ni, Cu, Cd and Ag heavy metal atom adsorption onto the surface of the zinc-oxide nanotube and zinc-oxide graphene-like structure. *Materials Chemistry and Physics*. 2018. Iss. 220. P. 366–373.
55. Thang H. V., Pacchioni G. Oxygen Vacancy in Wurtzite ZnO and Metal-Supported ZnO/M(111) Bilayer Films (M = Cu, Ag and Au). *J. Phys. Chem. C*. 2018. Vol. 122, No. 36. P. 20880–20887.
56. Yoshihara J., Parker S. C., Campbell C. T. Island growth kinetics during vapor deposition of Cu onto the Zn-terminated ZnO(0001) surface. *Surface Science*. 1999. Vol. 439, No. 1–3. P. 153–162.
57. Dulub O., Boatner L. A., Diebold U. STM study of Cu growth on the ZnO(10 $\bar{1}$ 0) surface. *Surface Science*. 2002. Iss. 504. P. 271–281.
58. Koplitz L. V., Dulub O., Diebold U. STM Study of Copper Growth on ZnO(0001)–Zn and ZnO(000 $\bar{1}$)–O Surfaces. *Phys. Chem. B*. 2003. Vol. 107, No. 38. P. 10583–10590.
59. Ay M., Nefedov A., Zabel H. Structural properties of Cu clusters on the O-terminated ZnO (000 $\bar{1}$) surface. *Applied Surface Science*. 2004. Vol. 226, No. 4. P. 405–411.
60. Bech M., Simonsen J. B., Handke B., Li Z., Møller P. J. Copper nucleation on ZnO(1120) in the presence of sulphur. *Surface Science*. 2006. Vol. 600, No. 17. P. 3375–3381.
61. Kroll M., Köhler U. Small Cu-clusters on ZnO(0001)–Zn: Nucleation and annealing behavior. *Surface Science*. 2007. Vol. 601, No. 10. P. 2182–2188.
62. Ozawa K., Oba Y., Edamoto K. Angle-resolved photoemission study of Cu on ZnO(1 0 $\bar{1}$ 0); room temperature deposition and annealing effect. *Surface Science*. 2007. Vol. 601, No. 18. P. 4053–4057.
63. Beinik I., Hellström M., Jensen T. N., Broqvist P., Lauritsen J. V. Enhanced wetting of Cu on ZnO by migration of subsurface oxygen vacancies. *Nat Commun*. 2015. Iss. 6. P. 8845.
64. Yu Q., Xu X., Wang C., Ma Y., Hui D., Zhou Z. Remarkably improvement in antibacterial activity by synergistic effect in n-Cu@T-ZnO nanocomposites. *Composites Part B: Engineering*. 2017. Iss. 110. P. 32–38.
65. Ay M., Nefedov A., Zabel H. Growth properties and structural analysis of ZnO films and of Au clusters on ZnO. *Applied Surface Science*. 2003. Vol. 205, No. 1–4. P. 329–335.
66. Bera P., Vohs J. M. Growth and Structure of Pd Films on ZnO(0001). *The Journal of Chemical Physics*. 2006. Vol. 125, No. 16. P. 164713.
67. Bera P., Vohs J. M. Reaction of CH₃OH on Pd/ZnO(0001) and PdZn/ZnO(0001) Model Catalysts. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2007. Vol. 111, No. 19. P. 7049–7057.
68. Hyman M. P., Lebarbier V. M., Wang Y., Datye A. K., Vohs J. M. A Comparison of the Reactivity of Pd Supported on ZnO(10 $\bar{1}$ 0) and ZnO(0001). *The Journal of Physical Chemistry C*. 2009. Vol. 113, No. 17. P. 7251–7259.
69. Duriau E., Agouram S., Morhain C., Seldrum T., Sporken R., Dumont J. Growth of Ag thin films on ZnO(0 0 0 –1) investigated by AES and STM. *Applied Surface Science*. 2006. Vol. 253, No. 2. P. 549–554.
70. Wojewoda-Budka J., Sobczak N., Morgie J., Nowak R. Reactivity of molten aluminium with polycrystalline ZnO substrate. *J. Mater. Sci*. 2010. Vol. 45, No. 16. P. 4291–4298.
71. Wang C. W., Gong Y. H., Liu B. Y., Fu K., Yao Y. G., Hitz E., Li Y., Dai J. Q., Xu S. M., Luo W., Wachsman E. D., Hu L. B. Conformal, Nanoscale ZnO Surface Modification of Garnet-Based Solid-State Electrolyte for Lithium Metal Anodes. *Nano Lett*. 2017. Iss. 17. P. 565–571.
72. Liu Y., Lin D., Liang Z., Zhao J., Yan K., Y. Cui. Lithium-coated polymeric matrix as a minimum volume-change and dendrite-free lithium metal anode. *Nat. Commun*. 2016. Iss. 7. P. 10992.
73. Wojewoda-Budka J., Stan K., Nowak R., Sobczak N. High-temperature reactivity and wetting characteristics of Al/ZnO system related to the zinc oxide single crystal orientation. *J. Mater. Sci*. 2016. Iss. 51. P. 1692–1700.

74. Николаева Н. С. Смачивание расплавом Ag керамик на основе ZnO / IX Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». Сборник материалов. Москва: ИМЕТ РАН, 2014. С. 395.
75. Wojewoda-Budka J., Sobczak N., Stan K., Nowak R. Microstructural characterization of the reaction product region formed due to the high temperature interaction of ZnO(0001) single crystal with liquid aluminium. *Arch Metall Mater.* 2013. Vol. 58, No. 2. P. 349–353.
76. Wang J., Wang H., Xie J., Yang A., Pei A., Chun-Lan Wu C., Shiab F., Liua Y., Lina D., Gong Y., Cuia Y. Fundamental study on the wetting property of liquid lithium. *Energy Storage Materials.* 2018. Iss. 14. P. 345–350.
77. Wang H., Lu Z., Lu D., Li C., Fang P., Wang X. The synthesis of Cu/plate-like ZnO nanostructures and their self-assembly mechanism. *Solid State Sciences.* 2016. Iss. 55. P. 69–76.
78. Lai Y., Ming M., Yu Y. One-step synthesis, characterizations and mechanistic study of nanosheets-constructed fluffy ZnO and Ag/ZnO spheres used for Rhodamine B photodegradation. *Applied Catalysis B: Environmental.* 2010. Vol. 100, No. 3–4. P. 491–501.
79. Li F., Yuan Y., Luo J., Qin Q., Wu J., Li Z., Huang X. Synthesis and characterization of ZnO-Ag core-shell nanocomposites with uniform thin silver layers. *Applied Surface Science.* 2010. Vol. 256, No. 20. P. 6076–6082.
80. Khan M., Wei C., Chen M., Tao J., Huang N., Qi Z., Li L. CTAB-mediated synthesis and characterization of ZnO/Ag core-shell nanocomposites. *J. Alloys Compd.* 2014. Iss. 6. P. 306–314.
81. Zhai H., Wang L., Han D., Wang H., Wang J., Liu X., Lin X., Li X., Gao M., Yang J. Facile one-step synthesis and photoluminescence properties of Ag-ZnO core-shell structure. *Journal of Alloys and Compounds.* 2014. Iss. 600. P. 146–150.
82. Toe M. Z., Le A. T., Han S. S., Yaacob K. A. B., Pung S.-Y. Silver nanoparticles coupled ZnO nanorods array prepared using photo-reduction method for localized surface plasmonic effect study. *Journal of Crystal Growth.* 2020. Iss. 547. P. 125806.
83. Kovács Z., Márta V., Gyulavári T., Ágoston Á., Baia L., Pap Z., Hernadi K. Noble metal modified (002)-oriented ZnO hollow spheres for the degradation of a broad range of pollutants. *Journal of Environmental Chemical Engineering.* 2022. Vol. 10, No. 3. P. 107655.
84. Shao Z., Jia H., Zhang Y., Yang X., Zhong M., Chang C. Oxygen Vacancy-Mediated Interfacial Charge Transfer of Au/ZnO Schottky Heterojunctions for Enhanced UV Photodegradation. *International Journal of Photoenergy.* 2020. Vol. 2020. P. 1–17.
85. Tan Z. Y., Yong D. W. Y., Zhang Z., Low H. Y., Chen L., Chin W. S. Nanostructured Cu/ZnO coupled composites: Toward tunable Cu nanoparticle sizes and plasmon absorption. *Journal of Physical Chemistry C.* 2013. Vol. 117, No. 20. P. 10780–10787.
86. Zhang J., Liu X., Wu S., Cao B., Zheng S. One-pot synthesis of Au-supported ZnO nanoplates with enhanced gas sensor performance. *Sensors and Actuators B: Chemical.* 2012. Iss. 169. P. 61–66.
87. Rai P., Yu Y.-T. Citrate-assisted one-pot assembly of palladium nanoparticles onto ZnO nanorods for CO sensing application. *Materials Chemistry and Physics.* 2013. Vol. 142, No. 2–3. P. 545–548.
88. Zhang J., Liu X., Wu S., Cao B., Zheng S. One-pot synthesis of Au-supported ZnO nanoplates with enhanced gas sensor performance. *Sensors and Actuators B: Chemical.* 2012. Iss. 169. P. 61–66.
89. Rai P., Yu Y.-T. Citrate-assisted one-pot assembly of palladium nanoparticles onto ZnO nanorods for CO sensing application. *Materials Chemistry and Physics.* 2013. Vol. 142, No. 2–3. P. 545–548.

Рецензент: Красовський Віталій Петрович, зав. відділу ІПМ НАН України, д.х.н, ст. наук. співроб.