

doi: 10.32620/oikit.2020.88.11

УДК 538.95

О. О. Баранов

Теоретична модель формування одновимірних наноструктур оксиду міді в умовах плазмового середовища

*Національний аерокосмічний університет ім. М.Є. Жуковського
«Харківський авіаційний інститут»*

Розроблено теоретичну модель формування одновимірних наноструктур оксиду міді в умовах дії на мідний зразок підвищених температур і потоків заряджених частинок. Одним із перспективних методів для отримання нанодротів оксиду міді є застосування плазми для активації поверхні зразка та його нагрівання. Незважаючи на те, що найбільш поширеними є методи термічного зростання, плазмові методи мають ряд переваг, таких як швидкість процесу (десятки хвилин порівняно з кількома годинами – для термічних методів), краща керованість процесу (можливість використання іонів із заданою енергією), низькі витрати на електроенергію, екологічність тощо. Однак плазмові методи мають і ряд недоліків, серед яких можна відзначити відносно невелике співвідношення довжини нанодротів до їх діаметра (характерний показник коливається в межах 20...40, у той час як для термічних методів – 60...100), а також швидке досягнення режиму насичення по довжині. Для синтезу нової технології, що поєднує переваги обох методів та виключає їх недоліки, необхідна розвинена теоретична база, яка зараз, на жаль, відсутня. Запропонована модель формування оксидних наноструктур описує динаміку зростання оксидних шарів (Cu_2O та CuO) на поверхні мідного зразка, а також формування нанодротів на поверхні оксиду, що піддається дії газової фази. У моделі розглянуто температуру зразка, тиск газу в камері, енергію іонів плазми. Виявлено, що, хоча при збільшенні температури зразка швидкість дифузії значно збільшується, основними чинниками, що обмежують процес зростання, є швидкості реакції утворення CuO та інтенсивності процесів розпилення поверхні внаслідок іонного бомбардування; обмежене надходження атомів міді до верхівки нанодроту, а також необмежена їх подача до його основи. Важливим чинником є нерівномірність розпилення матеріалу нанодроту вздовж його поверхні: густина іонного струму на бічну поверхню нанодроту значно нижче порівняно з густиною струму на його верхівку, оскільки іони бомбардують бокову поверхню під дуже малим кутом. Таким чином, посилення енергії іонів може унеможливити утворення нанодротів при значному електричному потенціалі зразка.

Ключові слова: нанотехнологія, плазма, нанодроти, оксид міді, методи зростання наноструктур.

Вступ

Різноманіття природи на рівні наносвіту є постійним джерелом натхнення для науковців протягом останніх тридцяти років з часу відкриття першої вуглецевої наноструктури [1]. Оксидні та вуглецеві наноструктури різної вимірності (наноточки, нанокластери, нанотрубки, нанодроти, нанопластівці, складні структури, що є поєднанням указаних вище) викликають значний інтерес дослідників і виробників через їх видатні фізичні, хімічні та механічні властивості при порівнянні з мікро- та макроструктурами [2-7]. Серед наноструктур одновимірні (1D) нанодроти оксиду міді визнані перспективним елементом для надпровідників [8], польових транзисторів [9], датчиків газу [10, 11], емітерів електронів [12], сонячних панелей [13] та літійових батарей [14]. Уже існує декілька груп технологій для різних матеріалів [15], однак ймовірність досягнення заданої наноморфології та ступінь розкиду параметрів наноструктур

ще поки важко прогнозувати. При цьому виникає запитання: чи є унікальна технологія, яка здатна отримати задані наноструктури на поверхні будь-якого матеріалу?

Термічне окислення є найбільш застосовуваним методом вирощування оксидних наноструктур через його відносну простоту (відсутність додаткових реагентів і можлива реалізація в умовах атмосферного тиску); основним параметром, що визначає зростання, є температура зразка, яка контролює дифузію та адсорбцію [15-17]. Однак це не дає можливості роздільного контролю таких параметрів, як швидкість зростання, довжина наноструктури та співвідношення її сторін, через накопичувальний вплив температури на дифузію, кількість пор та генерацію термічного напруження. Ще одним суттєвим недоліком термічних методів є час зростання – типовий процес потребує декілька годин. Більш перспективним є підхід із застосуванням плазми, яку розглядають як четвертий агрегатний стан матерії, і вона є багатим джерелом радикалів, атомів, молекул, електронів, фотонів, позитивних та негативних іонів тощо. Застосування газової плазми може забезпечити необхідне роздільне керування [18, 19]. Порівняно з термічними процесами плазмові методи дозволяють значно прискорити процеси завдяки наявності хімічно активних компонентів плазми [20]; процес займає кілька десятків хвилин. До того ж експериментально була доведена [21] можливість отримання в плазмовому реакторі за один технологічний перехід кількох видів оксидних наноструктур: наноточок (0D), нанодротів (1D), наностінок (2D) і тривимірних наноструктур складної морфології.

І хоча використання плазми як надійного інструмента для вирощування оксидних наноструктур є беззаперечним, механізми їх формування є невизначеними остаточно [22]. Різні дослідники припускають міцний зв'язок між процесами зростання оксидного шару та процесами виникнення і зростання наноструктур – вони ростуть на пористому шарі оксиду, що сприяє припущенню про провідну роль швидкої дифузії атомів через межі зерна оксидного шару [23, 24]. Дифузію вздовж межі зерен та ефект Кіркендала розглянуто як основні шляхи доставки матеріалу з субстрату до місця зародження нанодроту, оскільки чим менше густина меж, тим менше густина нанодротів уздовж поверхні оксиду [25]. Підвищення температури стимулює міжзеренну дифузію, а отже, і зростання нанодроту; однак у той же час зменшується генерація нових нанодротів [26].

Отже, плазма є універсальним інструментом у технології отримання оксидних і вуглецевих наноструктур, але розвиток плазмових методів стримується недостатньо розвиненою теоретичною базою.

Основний матеріал

1. Теоретична модель

В основі загального підходу до опису процесу формування одновимірної наноструктури лежить розроблена раніше модель зростання оксидних структур в умовах плазмового середовища [27]. У цій моделі відзначалося про зростання оксидних нанодротів у кисневій плазмі низького тиску. На відміну від цього киснева плазма при атмосферному тиску містить велику кількість радикалів, електронів, атомів і молекул кисню; відсутність іонів дозволяє розглядати цю

плазму як «м'яку» відносно пошкоджень, спричинених плазмою низького тиску. Однак ключовою перевагою застосування плазми до процесу росту наноструктури є змінення енергій взаємодії поверхні з частинками газової фази [28]. Наявність кисневих радикалів приводить до набагато більш інтенсивного окислення поверхні зразка міді, як це було продемонстровано в експериментах; збуджені молекули викликають окислення зразків міді при відносно низьких температурах [29]. Оксидний шар зазвичай складається з двох підшарів, а саме оксиду (II) (або оксиду міді CuO) та оксиду (I) (або оксиду Cu₂O). Обидва оксиди утворюються внаслідок дифузії атомів і молекул, яка може бути об'ємною, граничною (міжзеренною) або поверхневою. При цьому атоми міді, що рухаються із шару міді, беруть участь у процесі окислення на бічній поверхні зростаючого нанодроту (НД). Взаємодія з молекулами кисню призводить до зменшення потоку міді, що надходить від основи до вершини НД, і чим більша довжина НД, тим менше потік атомів міді до його вершини.

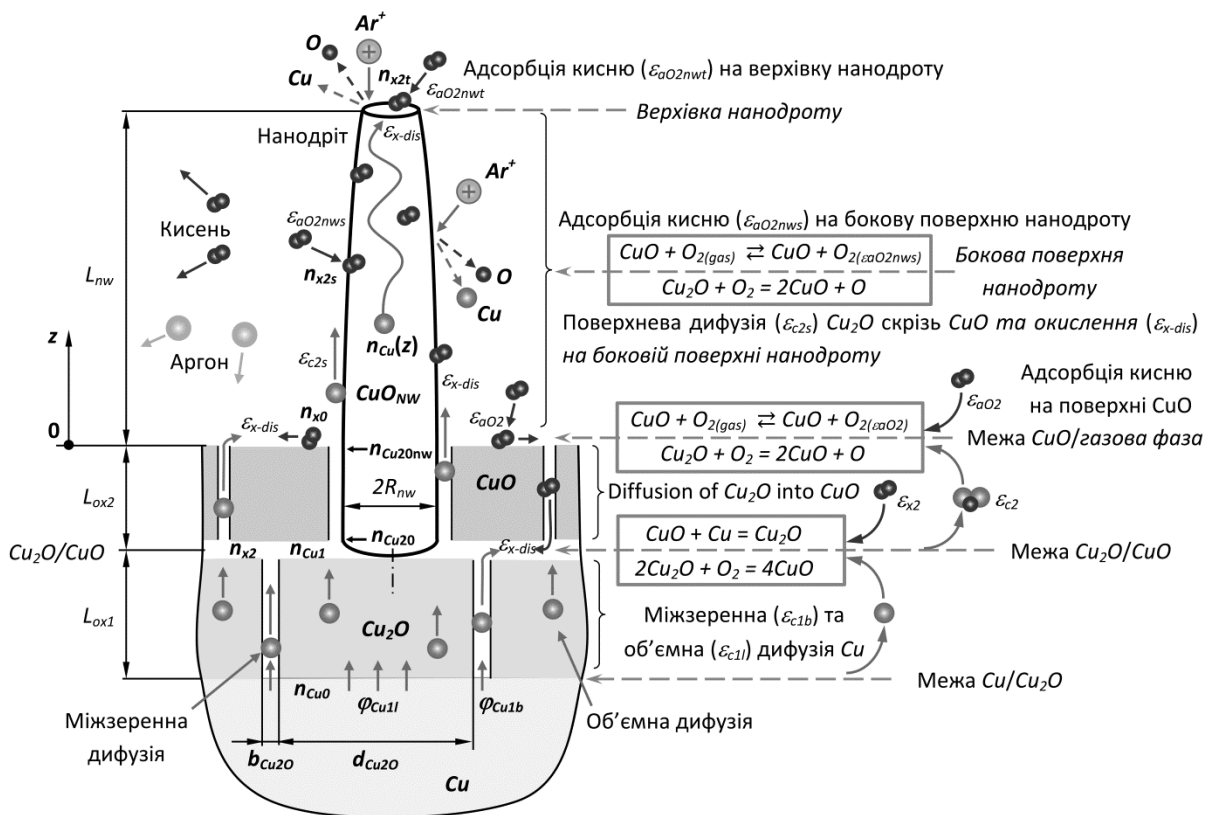


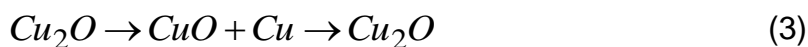
Рис. 1. Схема зростання оксидних шарів Cu₂O, CuO та нанодроту

У процесі формування оксидів молекули кисню дисоціюють при окисленні Cu₂O, вивільнений кисень та атоми міді, що доставляються дифузією, вступають у такі реакції:



Межа між двома видами оксиду міді може бути зміщена внаслідок цих реакцій, але ключовим чинником зростання всього шару оксиду є дифузія атомів міді від верхньої поверхні оксиду Cu₂O до верхньої поверхні оксиду CuO, де відбувається генерація нової «молекули» оксидного шару CuO.

Для опису дифузії міді на поверхню оксиду розглянемо три стадії процесу: дисоціація оксиду Cu_2O , «стрибок» виділеного атома міді в сусідній вузол, зайнятий оксидом CuO , і утворення оксиду Cu_2O в новому місці; при цьому мають місце такі реакції:



Останній процес можна розглядати як дифузю оксиду Cu_2O в оксид CuO : у такому випадку атом міді реагує з оксидом CuO при кожному «стрижку». Коли утворена композиція Cu_2O досягає верхнього шару оксиду CuO , вона може брати участь у реакції (1), де утворюється новий вузол адсорбції CuO , що, у свою чергу, призводить до зростання шару оксиду CuO .

Для опису адсорбції кисню враховуємо, що густини молекул кисню, адсорбованих на поверхні (n_{x0}) мідного зразку ($z = 0$), а також бічній (n_{x2s}) і верхній (n_{x2t}) поверхнях нанодроту оксиду міді, виражаються у формі ізотерми адсорбції Ленгмюра [30]:

$$\frac{n_{x0}}{n_0} = \frac{P_{O2}}{P_{00} + P_{O2}}, \quad \frac{n_{x2s}}{n_0} = \frac{P_{O2}}{P_{0s} + P_{O2}}, \quad \frac{n_{x2t}}{n_0} = \frac{P_{O2}}{P_{0t} + P_{O2}}. \quad (4)$$

де P_{O2} – парціальний тиск кисню, Па;

P_{00} , P_{0s} , P_{0t} – константи, які не залежать від тиску P_{O2} , але залежать від температури; n_0 – поверхнева густина адсорбційних вузлів CuO .

Значення констант виражають як [30]:

$$P_{0i} = \left(\frac{M_{O2}}{2\pi h^2} \right)^{3/2} (k_B T_s)^{5/2} \exp\left(- \frac{e\varepsilon_{aO2i}}{k_B T_s} \right), \quad (5)$$

де M_{O2} – маса молекули кисню, кг;

ε_{aO2i} – енергія адсорбції, еВ, кисню на поверхні оксидного шару ($i \rightarrow 0$), бічній поверхні НД ($i \rightarrow s$) та верхній поверхні НД ($i \rightarrow t$) відповідно.

Парціальний тиск кисню виражається як

$$P_{O2} = \frac{\phi_{O2}}{\phi_{add} + \phi_{O2}} P, \quad (6)$$

де ϕ_{O2} і ϕ_{add} – потоки кисню та додаткового газу (аргону, наприклад), стандартні кубічні сантиметри за хвилину;

P – загальний тиск газу в камері, Па.

У моделі розглянуто два шляхи дифузії атомів міді до межі оксидів $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$, а саме дифузія через межі зерен (гранична) та крізь об'єм кристалічної решітки (об'ємна), ці види дифузії описані потоками ϕ_{Cu1b} та ϕ_{Cu1l} , відповідно (рис. 1). Кожен із шляхів описується однотипними рівняннями, що описують дифузю вздовж шару товщиною L_i за відсутності втрат дифузійного потоку через реакції в об'ємі оксидного шару. При цьому реакції на межі $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ є рушійною силою дифузії.

Таким чином, загальний потік атомів міді до межі між оксидами $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ є сумою двох потоків з імовірністю реалізації будь-якого з двох дифузійних шляхів:

$$\phi_{Cu1} = P_{Cu1b} \phi_{Cu1b} + P_{Cu1l} \phi_{Cu1l}, \quad (7)$$

де P_{Cu1b} і P_{Cu1l} – це ймовірності дифузії через межі зерен та їх об'єм, відповідно.

Ймовірності виражаються як відношення поверхні, зайнятої межами, до загальної поверхні оксиду Cu_2O на перетині оксиду:

$$P_{Cu1b} = \frac{S_{Cu2Ob}}{S_{Cu2Ob} + S_{Cu2Ol}}, \quad P_{Cu1l} = \frac{S_{Cu2Ol}}{S_{Cu2Ob} + S_{Cu2Ol}}, \quad (8)$$

де $S_{Cu2O(gb)}$ і $S_{Cu2O(lat)}$ – площа поверхні, зайнята межами зерен і самими зернами, відповідно.

Розглядаючи стовпчасту форму зерен Cu_2O , яка апроксимується формою циліндра, виражаємо зазначені вище параметри:

$$S_{Cu2Ob} = \frac{\pi \left(d_{Cu2O} + \frac{b_{Cu2O}}{2} \right)^2}{4} - \frac{\pi d_{Cu2O}^2}{4}, \quad S_{Cu2Ol} = \frac{\pi d_{Cu2O}^2}{4}, \quad (9)$$

$$P_{Cu1b} = \frac{\left(1 + \frac{b_{Cu2O}}{2d_{Cu2O}} \right)^2 - 1}{\left(1 + \frac{b_{Cu2O}}{2d_{Cu2O}} \right)^2}, \quad P_{Cu1l} = \frac{1}{\left(1 + \frac{b_{Cu2O}}{2d_{Cu2O}} \right)^2}. \quad (10)$$

де d_{Cu2O} і b_{Cu2O} – діаметр зерна Cu_2O та товщина межі зерен відповідно.

В останньому виразі простір між двома сусідніми зернами, пов'язаний з межею зерен, розподілено порівну між зернами.

У моделі використовують припущення про рівномірний розподіл атомів міді вздовж межі Cu_2O/CuO , тобто швидкість дифузії на межі Cu_2O/CuO розглядають як таку, що значно перевищує швидкості згаданої об'ємної та граничної дифузії.

Згідно з останнім припущенням густину $n_{Cu}(z)$ атомів міді на межі між оксидами Cu_2O/CuO можна розрахувати для стаціонарної дифузії за рівнянням, де реакціями в обсязі оксиду нехтують:

$$D_{Cu1i} \frac{d^2 n_{Cui}}{dz^2} = 0, \quad (11)$$

$$n_{Cu} - n_{Cu0} = - \frac{\Phi_{Cu1i}}{D_{Cu1i}} a_0 L_{ox1}, \quad (12)$$

де D_{Cu1i} – коефіцієнт дифузії, а індекси "b" або "l" слід замінити, щоб відрізнити потоки через межі зерен та кристалічну решітку відповідно.

Вважається, що лише половина атомів міді рухається в позитивному напрямку координати z при описі потоків Φ_{Cu1i} , а при $z = L_1$:

$$\Phi_{Cu1i} = \frac{1}{2} n_{Cu} v_{c1} = \frac{1}{2} n_{Cu} v_0 \exp \left[- \frac{e \varepsilon_{cli}}{k_B T_s} \right], \quad (13)$$

де $\exp \left[- \frac{e \varepsilon_{cli}}{k_B T_s} \right]$ виражає ймовірність стрибка;

T_s – температура зразка;

k_B – постійна Больцмана.

Глибину потенційної ями ε_{cli} використовують також для вираження коефіцієнта дифузії у вигляді:

$$D_{Cu1i} = D_{0cli} \exp\left[-\frac{e\varepsilon_{cli}}{k_B T_s}\right], \quad (14)$$

де D_{0c1} – коефіцієнт, що визначається виразом

$$D_{0cli} = \alpha_{Dcli} \frac{v_0 a_0^2}{2}, \quad (15)$$

$$v_0 = \frac{2k_B T_s}{h}, \quad (16)$$

де α_{Dc1} – коефіцієнт;

v_0 – частота коливань решітки, яка залежить від температури [31]:

де h – стала Планка.

Нарешті, потік φ_{Cu1} можна знайти, комбінуючи рівняння (12) та (13):

$$\varphi_{Cu1i} = \frac{1}{1 + \frac{a_0 v_0}{2D_{0cli}} L_{ox1}} \frac{n_{Cu0} v_0}{2} \exp\left[-\frac{e\varepsilon_{cli}}{k_B T_s}\right]. \quad (17)$$

Після підстановки в (7) отримуємо такий вираз:

$$\varphi_{Cu1} = \left(\frac{1}{\left(1 + \frac{d_{Cu2O}}{2b_{Cu2O}}\right) \left(1 + \frac{a_0 v_0}{2D_{0c1b}} L_{ox1}\right)} \exp\left[-\frac{e\varepsilon_{c1b}}{k_B T_s}\right] + \frac{1}{\left(1 + \frac{2b_{Cu2O}}{d_{Cu2O}}\right) \left(1 + \frac{a_0 v_0}{2D_{0c1l}} L_{ox1}\right)} \exp\left[-\frac{e\varepsilon_{c1l}}{k_B T_s}\right] \right) \frac{n_{Cu0} v_0}{2}, \quad (18)$$

де a_0 – параметр решітки зерна;

n_{Cu0} – поверхнева густина атомів зразка міді, м⁻²;

L_{ox1} – поточна довжина зерна оксиду Cu₂O.

Потік φ_{x2} молекул кисню з поверхні, де вони адсорбуються з газової фази, до межі між оксидами CuO та Cu₂O можна знайти аналогічно потокам атомів міді. Густина молекул кисню n_{x2} у верхній частині оксиду Cu₂O визначається із таких рівнянь:

$$D_{x2} \frac{d^2 n_{x2}}{dz^2} = 0, \quad (19)$$

$$D_{x2} = D_{0x2} \exp\left[-\frac{e\varepsilon_{x2}}{k_B T_s}\right], \quad (20)$$

$$n_{x2} - n_{x0} = -\frac{\varphi_{x2}}{D_{0x2}} a_0 L_{ox2}, \quad (21)$$

де D_{x2} – коефіцієнт дифузії;

D_{0x2} – стала;

ε_{x2} – потенційний бар'єр (потенційна яма для фізичної сорбції на зерні CuO), eВ;

n_{x0} – поверхнева густина адсорбованих молекул кисню на верхній поверхні оксиду CuO , м^{-2} ;

L_{ox2} – поточна довжина зерна оксиду міді.

У моделі враховано ймовірність дисоціації молекули кисню внаслідок дії підвищеної температури субстрату в присутності оксиду Cu_2O . Потік атомів кисню до межі $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ становить

$$\begin{aligned} \Phi_{x1} &= n_{x1}v_{x-dec} = 2n_{x2}v_{x-dec} = \\ &= 2n_{x2} \frac{v_0}{2} \exp\left(-\frac{e\varepsilon_{x2}}{k_B T_s}\right) \exp\left(-\frac{e\varepsilon_{x-dis}}{k_B T_s}\right) = n_{x2}v_0 \exp\left(-\frac{e(\varepsilon_{x2} + \varepsilon_{x-dis})}{k_B T_s}\right), \end{aligned} \quad (22)$$

де n_{x2} – поверхнева густина молекул кисню на межі між оксидами CuO і Cu_2O , тоді як $n_{x1} = 2n_{x2}$ – поверхнева густина атомів кисню після дисоціації молекул на межі оксидів;

$v_0/2 \exp(-e(\varepsilon_{x2} + \varepsilon_{x-dis})/k_B T_s)$ – частота стрибків молекули кисню до оксиду Cu_2O від оксиду CuO і дисоціація при стрибку;

ε_{x-dis} дорівнює енергія дисоціації молекули кисню в присутності оксиду Cu_2O з наступною реакцією окислення (1).

Комбінуючи рівняння (21) та (22), можемо виразити потік атомів кисню до межі $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$:

$$\Phi_{x1} = \frac{1}{1 + \frac{a_0 v_0}{2D_{0x2}} L_{ox2}} \frac{n_{x0} v_0}{2} \exp\left[-\frac{e(\varepsilon_{x2} + \varepsilon_{x-dis})}{k_B T_s}\right]. \quad (23)$$

Потік атомів міді від межі $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ до вершини оксиду CuO (який також є поверхнею, що піддається дії газової фази) виражається як

$$\Phi_{Cu2} = \frac{1}{2} n_{Cu2} \frac{n_{x0}}{n_0} v_{c2} = \frac{1}{1 + \frac{a_0 v_0}{2D_{0c2}} L_{ox2}} \frac{n_{x0} v_0}{2} \exp\left[-\frac{e(\varepsilon_{c2} + \varepsilon_{x-dis})}{k_B T_s}\right]. \quad (24)$$

де n_{Cu2} – поверхнева густина атомів міді, присутніх у формі оксиду Cu_2O у верхній частині оксиду CuO ;

n_{x0}/n_0 – ймовірність знайти адсорбовану молекулу кисню на поверхні оксиду CuO ;

v_{c2} – частота стрибків атома міді у бік молекули O_2 від оксиду Cu_2O та дисоціація оксиду при стрибку;

ε_{c2} – енергія дисоціації в реакції (3);

D_{0c2} – константа.

Для росту нанодротів дифузія міді з Cu_2O в CuO визначається процесом окислення на всій поверхні НД, включаючи бічні та верхні поверхні, на відміну від росту шарів CuO і Cu_2O .

Перше рівняння описує дифузію Cu_2O вздовж тієї частини поверхні НД, яка знаходиться в шарі оксиду CuO , і, отже, тут не відбувається окислення:

$$n_{Cu20nw} = n_{Cu20} - \frac{\Phi_{Cu2nw}}{D_{Cu2}} a_0 L_{ox2} = n_0 - \frac{\Phi_{Cu2nw}}{D_{Cu2}} a_0 L_{ox2}, \quad (25)$$

$$D_{Cu2} = D_{0c2} \exp\left[-\frac{e\varepsilon_{c2}}{k_B T_s}\right], \quad (26)$$

де n_{Cu20nw} – густина атомів міді біля основи НД; початкова густина n_{Cu20} атомів міді вважається такою, що дорівнює n_0 , оскільки це густина Cu_2O на межі Cu_2O/CuO .

За умови реакції окислення на бічній поверхні нанодоту розподіл атомів міді вздовж поверхні НД визначається рівнянням

$$D_{Cus} \frac{\partial^2 n_{Cu}(z)}{\partial z^2} = -n_{Cu}(z) \frac{n_{x2s}}{n_0} v_0 \exp\left(-\frac{e\varepsilon_{x-dis}}{k_B T_s}\right), \quad (27)$$

де n_{x2s} – числова густина молекул кисню, адсорбованих на бічній поверхні НД. Коефіцієнт дифузії D_{Cus} виражається як

$$D_{Cus} = D_{Cus0} \exp\left[-\frac{e\varepsilon_{c2s}}{k_B T_s}\right], \quad (28)$$

$$\frac{\partial^2 n_{Cu}(z)}{\partial z^2} = -n_{Cu}(z) \frac{n_{x2s}}{n_0} \frac{v_0}{D_{Cus0}} \exp\left(-\frac{e(\varepsilon_{x-dis} - \varepsilon_{c2s})}{k_B T_s}\right), \quad (29)$$

Рішення наведеного рівняння відомо, і для $n_{Cu}(0) = n_{Cu20nw}$:

$$n_{Cu}(z) = n_{Cu20nw} \cos\left[\left(\frac{n_{x2s}}{n_0} \frac{v_0}{D_{Cus0}} \exp\left[-\frac{e(\varepsilon_{x-dis} - \varepsilon_{c2s})}{k_B T_s}\right]\right)^{1/2} z\right], \quad (30)$$

Кількість атомів міді, перетворених за одну секунду з Cu_2O в оксид CuO бічною поверхнею одного нанодоту довжиною L_{nw} , становить:

$$\begin{aligned} N_{Cus}(L_{nw}) &= \int_0^{L_{nw}} n_{Cu}(z) \frac{n_{x2s}}{n_0} v_0 \exp\left(-\frac{e\varepsilon_{x-dis}}{k_B T_s}\right) 2\pi R_{nw}(z) dz = \\ &= n_{Cu20nw} \frac{n_{x2s}}{n_0} v_0 \exp\left(-\frac{e\varepsilon_{x-dis}}{k_B T_s}\right) 2\pi \times \\ &\times \int_0^{L_{nw}} R_{nw}(z) \cos\left[\left(\frac{n_{x2s}}{n_0} \frac{v_0}{D_{Cus0}} \exp\left[-\frac{e(\varepsilon_{x-dis} - \varepsilon_{c2s})}{k_B T_s}\right]\right)^{1/2} z\right] dz. \end{aligned} \quad (31)$$

Припускаючи, що радіус НД слабо змінюється від НД вздовж його довжини, тобто $R_{nw}(0) \approx R_{nw}(L_{nw})$, можемо спростити наведений вираз:

$$\begin{aligned} N_{Cus}(L_{nw}) &= 2\pi R_{nw}(0) \frac{\frac{n_{x2s}}{n_0} v_0 \exp\left(-\frac{e\varepsilon_{x-dis}}{k_B T_s}\right)}{\left(\frac{n_{x2s}}{n_0} \frac{v_0}{D_{Cus0}} \exp\left[-\frac{e(\varepsilon_{x-dis} - \varepsilon_{c2s})}{k_B T_s}\right]\right)^{1/2}} \times \\ &\times n_{Cu20nw} \sin\left[\left(\frac{n_{x2s}}{n_0} \frac{v_0}{D_{Cus0}} \exp\left[-\frac{e(\varepsilon_{x-dis} - \varepsilon_{c2s})}{k_B T_s}\right]\right)^{1/2} L_{nw}\right]. \end{aligned} \quad (32)$$

Кількість атомів міді, перетворених за одну секунду з Cu_2O в оксид CuO верхівкою нанодоту довжиною L_{nw} , становить:

$$\begin{aligned}
 N_{Cut}(L_{nw}) &= n_{Cu}(L_{nw}) \frac{n_{x2t}}{n_0} v_0 \exp\left(-\frac{e\varepsilon_{x-dis}}{k_B T_s}\right) \pi R_{nw}^2(L_{nw}) = \\
 &= \pi R_{nw}^2(L_{nw}) \frac{n_{x2t}}{n_0} v_0 \exp\left(-\frac{e\varepsilon_{x-dis}}{k_B T_s}\right) n_{Cu20nw} \times \\
 &\times \cos\left[\left(\frac{n_{x2s}}{n_0} \frac{v_0}{D_{Cus0}} \exp\left[-\frac{e(\varepsilon_{x-dis} - \varepsilon_{c2s})}{k_B T_s}\right]\right)^{1/2} L_{nw}\right].
 \end{aligned} \tag{33}$$

де n_{x2t} – числова густина молекул кисню, адсорбованих на верхній поверхні НД.

Звідси потік атомів міді, споживаних одним нанодротом, становить:

$$\Phi_{Cu2nw}(L_{nw}) = \frac{1}{\pi R_{nw}^2(0)} [N_{Cus}(L_{nw}) + N_{Cut}(L_{nw})]. \tag{34}$$

Припускаючи, що радіус НД слабо змінюється з довжиною, можемо спростити наведений вираз:

$$\Phi_{Cu2nw}(L_{nw}) = n_{Cu20nw} \frac{n_{x2s}}{n_0} v_0 \exp\left(-\frac{e\varepsilon_{x-dis}}{k_B T_s}\right) F(L_{nw}), \tag{35}$$

$$\begin{aligned}
 F(L_{nw}) &= \left[\frac{2 \left(\frac{n_{x2s}}{n_0} \frac{v_0}{D_{Cus0}} \exp\left[-\frac{e(\varepsilon_{x-dis} - \varepsilon_{c2s})}{k_B T_s}\right] \right)^{-1/2}}{\times} \right. \\
 &\times \sin\left[\left(\frac{n_{x2s}}{n_0} \frac{v_0}{D_{Cus0}} \exp\left[-\frac{e(\varepsilon_{x-dis} - \varepsilon_{c2s})}{k_B T_s}\right]\right)^{1/2} L_{nw}\right] + \\
 &\left. + \frac{n_{x2t}}{n_{x2s}} \cos\left[\left(\frac{n_{x2s}}{n_0} \frac{v_0}{D_{Cus0}} \exp\left[-\frac{e(\varepsilon_{x-dis} - \varepsilon_{c2s})}{k_B T_s}\right]\right)^{1/2} L_{nw}\right] \right].
 \end{aligned} \tag{36}$$

Після підстановки (35) у (25) отримуємо:

$$\Phi_{Cu2nw}(L_{nw}) = \frac{n_{x2s} v_0 \exp\left(-\frac{e\varepsilon_{x-dis}}{k_B T_s}\right) F(L_{nw})}{1 + \frac{a_0 v_0}{D_{0c2}} L_{ox2} \frac{n_{x2s}}{n_0} \exp\left[-\frac{e(\varepsilon_{x-dis} - \varepsilon_{c2})}{k_B T_s}\right] F(L_{nw})}, \tag{37}$$

Таким чином, ми можемо знайти густина атомів міді біля основи НД після підстановки (33) в (25):

$$n_{Cu20nw}(L_{ox2}) = \frac{n_0}{1 + \frac{a_0 v_0}{D_{0c2}} L_{ox2} \gamma L F(L_{nw})}, \tag{38}$$

За час t нанодроти, вирощені на одиницю площі, споживають потік:

$$\varphi_{Cu2n}(t) = \int_0^{L_{nw}-m} \rho_D(L) \frac{n_{x2s} v_0 \exp\left(-\frac{e\varepsilon_{x-dis}}{k_B T_s}\right) F(L)}{1 + \frac{a_0 v_0}{D_{Ox2}} L_{Ox2} \frac{n_{x2s}}{n_0} \exp\left[-\frac{e(\varepsilon_{x-dis} - \varepsilon_{c2})}{k_B T_s}\right] F(L)} dL, \quad (39)$$

де $\rho_D(L)$ – густина розподілу нанодроту по довжині. Слід зазначити, що товщина оксидного шару L_2 однакова в інтегралі.

Швидкість зростання нанодроту становить:

$$\begin{aligned} \frac{dL_{nw}}{dt}(L_{nw}) &= N_{Cut}(L_{nw}) \frac{a_0^3}{\pi R_{nw}^2(L_{nw})} = n_{Cu20nw}(L_{nw}) \times \\ &\times \cos\left[\left(\frac{n_{x2s}}{n_0} \frac{v_0}{D_{Cus0}} \exp\left[-\frac{e(\varepsilon_{x-dis} - \varepsilon_{c2s})}{k_B T_s}\right]\right)^{1/2} L_{nw}\right] \times \\ &\times \frac{n_{x2t}}{n_0} v_0 \exp\left(-\frac{e\varepsilon_{x-dis}}{k_B T_s}\right) a_0^3, \end{aligned} \quad (40)$$

а швидкість росту бічної поверхні є:

$$\begin{aligned} \frac{dR_{nw}}{dt}(z, t, L_{nw}) &= n_{Cu}(z) \frac{n_{x2s}}{n_0} v_0 \exp\left(-\frac{e\varepsilon_{x-dis}}{k_B T_s}\right) a_0^3 = n_{Cu20nw}(L_{nw}) \times \\ &\times \frac{n_{x2s}}{n_0} v_0 \exp\left(-\frac{e\varepsilon_{x-dis}}{k_B T_s}\right) a_0^3 \cos\left[\left(\frac{n_{x2s}}{n_0} \frac{v_0}{D_{Cus0}} \exp\left[-\frac{e(\varepsilon_{x-dis} - \varepsilon_{c2s})}{k_B T_s}\right]\right)^{1/2} z\right]. \end{aligned} \quad (41)$$

Знаючи потоки міді та кисню, можемо отримати рівняння залежностей товщини від часу t для оксидних шарів з товщинами $L_{Ox1}(t)$ та $L_{Ox2}(t)$, а також для нанодротів довжини $L_{nw}(t)$ та радіуса $R_{nw}(t)$.

Після об'єднання наведених виразів можна записати систему рівнянь для опису динаміки росту оксидного шару з нанодротоми:

$$\frac{dL_{Ox2}}{dt} = \begin{cases} \left(\frac{2B_c}{1 + bL_{Ox2 \min}} + \frac{2C_c}{1 + cL_{Ox2 \min}}\right), \\ (L_{Ox1}(t) > L_{Ox1 \min}) \wedge (L_{Ox2}(t) \leq L_{Ox2 \min}); \\ -\left(\frac{P_{b1}}{1 + a_{b1}L_{Ox1}} + \frac{P_{l1}}{1 + a_{l1}L_{Ox1}}\right) A_c + \left(\frac{2B_c}{1 + bL_{Ox2}} + \frac{2C_c}{1 + cL_{Ox2}}\right) - \\ -V_{s-ox2}, \\ (L_{Ox1}(t) > L_{Ox1 \min}) \wedge (L_{Ox2}(t) \leq L_{Ox2 \min}); \\ -\left(\frac{P_{b1}}{1 + a_{b1}L_{Ox \min 1}} + \frac{P_{l1}}{1 + a_{l1}L_{Ox1 \min}}\right) A_c - V_{s-ox2}, \\ (L_{Ox1}(t) \leq L_{Ox1 \min}) \wedge (L_{Ox2}(t) > L_{Ox2 \min}); \\ 0, \quad \text{в інших випадках.} \end{cases} \quad (42)$$

$$\frac{dL_{ox1}}{dt} = \begin{cases} \left(\frac{P_{b1}}{1 + a_{b1}L_{ox1 \min}} + \frac{P_{l1}}{1 + a_{l1}L_{ox1 \min}} \right) A_c, \\ (L_{ox1}(t) \leq L_{ox1 \min}) \wedge (L_{ox2}(t) \leq L_{ox2 \min}); \\ \left(\frac{P_{b1}}{1 + a_{b1}L_{ox1}} + \frac{P_{l1}}{1 + a_{l1}L_{ox1}} \right) A_c - \left(\frac{2B_c}{1 + bL_{ox2 \min}} + \frac{2C_c}{1 + cL_{ox2 \min}} \right) - \\ - D_{nw} \frac{a_{ox1}^3}{a_{ox2}^3} D_c(L_{ox2 \min}), \\ (L_{ox1}(t) > L_{ox1 \min}) \wedge (L_{ox2}(t) \leq L_{ox2 \min}); \\ \left(\frac{P_{b1}}{1 + a_{b1}L_{ox1}} + \frac{P_{l1}}{1 + a_{l1}L_{ox1}} \right) A_c - \left(\frac{2B_c}{1 + bL_{ox2}} + \frac{2C_c}{1 + cL_{ox2}} \right) - \\ - D_{nw} \frac{a_{ox1}^3}{a_{ox2}^3} D_c(L_{ox2}), \\ (L_{ox1}(t) > L_{ox1 \min}) \wedge (L_{ox2}(t) > L_{ox2 \min}); \\ \left(\frac{P_{b1}}{1 + a_{b1}L_{ox1 \min}} + \frac{P_{l1}}{1 + a_{l1}L_{ox1 \min}} \right) 2A_c, \\ (L_{ox1}(t) \leq L_{ox1 \min}) \wedge (L_{ox2}(t) > L_{ox2 \min}); \\ 0, \quad \text{в інших випадках.} \end{cases} \quad (43)$$

$$\frac{dR_{nw}}{dt} = \begin{cases} \alpha_L(t) \frac{n_{x2s}(t)}{n_{x2t}(t)} n_{Cu20nw}(L_{ox2 \min}) - V_{s-nws}, \\ (L_{ox1}(t) > L_{ox1 \min}) \wedge (L_{ox2}(t) \leq L_{ox2 \min}); \\ \alpha_L(t) \frac{n_{x2s}(t)}{n_{x2t}(t)} n_{Cu20nw}(L_{ox2}) - V_{s-nws}, \\ (L_{ox1}(t) > L_{ox1 \min}) \wedge (L_{ox2}(t) > L_{ox2 \min}); \\ 0, \quad \text{в інших випадках.} \end{cases} \quad (44)$$

$$\frac{dL_{nw}}{dt} = \begin{cases} \alpha_L(t) n_{Cu20nw}(L_{ox2 \min}) \cos(\beta_L L_{nw}) - V_{s-nwt}, \\ (L_{ox1}(t) > L_{ox1 \min}) \wedge (L_{ox2}(t) \leq L_{ox2 \min}); \\ \alpha_L(t) n_{Cu20nw}(L_{ox2}) \cos(\beta_L L_{nw}) - V_{s-nwt}, \\ (L_{ox1}(t) > L_{ox1 \min}) \wedge (L_{ox2}(t) > L_{ox2 \min}); \\ 0, \quad \text{в інших випадках.} \end{cases} \quad (45)$$

$$\frac{dL_{ox}}{dt} = \begin{cases} \left(\frac{P_{b1}}{1 + a_{b1}L_{ox1 \min}} + \frac{P_{l1}}{1 + a_{l1}L_{ox1 \min}} \right) A_c, & (L_{ox1}(t) \leq L_{ox1 \min}) \wedge (L_{ox2}(t) \leq L_{ox2 \min}); \\ \left(\frac{P_{b1}}{1 + a_{b1}L_{ox1}} + \frac{P_{l1}}{1 + a_{l1}L_{ox1}} \right) A_c - D_{nw} \frac{a_{ox1}^3}{a_{ox2}^3} D_c(L_{ox2 \min}), & (L_{ox1}(t) > L_{ox1 \min}) \wedge (L_{ox2}(t) \leq L_{ox2 \min}); \\ \left(\frac{P_{b1}}{1 + a_{b1}L_{ox1}} + \frac{P_{l1}}{1 + a_{l1}L_{ox1}} \right) A_c - D_{nw} \frac{a_{ox1}^3}{a_{ox2}^3} D_c(L_{ox2}) - V_{s-ox2}, & (L_{ox1}(t) > L_{ox1 \min}) \wedge (L_{ox2}(t) > L_{ox2 \min}); \\ \left(\frac{P_{b1}}{1 + a_{b1}L_{ox1 \min}} + \frac{P_{l1}}{1 + a_{l1}L_{ox1 \min}} \right) A_c - V_{s-ox2}, & (L_{ox1}(t) \leq L_{ox1 \min}) \wedge (L_{ox2}(t) > L_{ox2 \min}); \\ 0, & \text{в інших випадках.} \end{cases} \quad (46)$$

Для цих рівнянь початкові умови визначаються як $L_1(0) = L_{10}$, $L_2(0) = L_{20}$, $L_{ox}(0) = L_{10} + L_{20}$, а параметри визначаються формулами:

$$A_c = n_{Cu} a_0^3 \frac{v_0}{2}; \quad B_c = 2n_{x0} a_0^3 \frac{v_0}{2} \exp\left(-\frac{e(\varepsilon_{x2} + \varepsilon_{x-dis})}{k_B T_s}\right);$$

$$C_c = n_{x0} a_0^3 \frac{v_0}{2} \exp\left(-\frac{e(\varepsilon_{c2} + \varepsilon_{x-dis})}{k_B T_s}\right);$$

$$D_c(L_i) = n_{Cu} 2n_{nw}(L_i) \pi R_{nw}^2(L_{nw}) \alpha_L(t) \cos(\beta_L(t) L_{nw}) + 2\pi R_{nw}(0) \frac{n_{x2s}(t) \alpha_L(t)}{n_{x2t}(t) \beta_L(t)} \sin(\beta_L(t) L_{nw});$$

$$P_{b1} = \frac{1}{\left(1 + \frac{d_{Cu2O}}{2b_{Cu2O}}\right)} \exp\left[-\frac{e\varepsilon_{c1b}}{k_B T_s}\right]; \quad P_{l1} = \frac{1}{\left(1 + \frac{2b_{Cu2O}}{d_{Cu2O}}\right)} \exp\left[-\frac{e\varepsilon_{c1l}}{k_B T_s}\right];$$

$$a_{b1} = \frac{a_0 v_0}{2D_{0c1b}}; \quad a_{l1} = \frac{a_0 v_0}{2D_{0c1l}}; \quad b = \frac{a_0 v_0}{2D_{0x2}}; \quad c = \frac{a_0 v_0}{2D_{0c2}};$$

$$\alpha_L(t) = \frac{n_{x2t}}{n_0} a_{0s}^3 v_0 \exp\left(-\frac{e\varepsilon_{x-dis}}{k_B T_s}\right);$$

$$\beta_L(t) = \left(\frac{n_{x2s}}{n_0} \frac{v_0}{D_{Cus}} \exp\left[-\frac{e(\varepsilon_{x-dis} - \varepsilon_{c2s})}{k_B T_s}\right] \right)^{1/2};$$

$$\gamma_L(t) = \frac{n_{x2s}}{n_{0s}} \exp\left[-\frac{e(\varepsilon_{x-dis} - \varepsilon_{c2})}{k_B T_s}\right]; \quad n_{Cu20nw}(L_i) = \frac{n_0}{1 + 2cL_i \gamma_L F(L_{nw})};$$

$$F(L_{nw}) = \frac{2}{\beta_L R_{nw}(0)} \sin(\beta_L(t) L_{nw}) + \frac{n_{x2t}}{n_{x2s}} \cos(\beta_L(t) L_{nw});$$

$$V_{s-ox2} = Y_{sox2} a_0^3 j_{i-sox2} / e; \quad V_{s-nws} = Y_{s-nws} a_0^3 j_{i-nws} / e;$$

$$V_{s-nwt} = Y_{s-nwt} a_0^3 j_{i-nwt} / e.$$

де $V_{s-“i”}$ – швидкість розпилення внаслідок іонного бомбардування оксиду CuO (“ i ” = “ $ox2$ ”), бокової поверхні (“ i ” = “ nws ”) та верхівки нанодроту (“ i ” = “ nwt ”);
 $Y_{s-“i”}$ – коефіцієнт розпилення оксиду CuO , бокової поверхні та верхівки нанодроту;
 $j_{i-“i”}$ – густина іонного струму на поверхню оксиду CuO , бокову поверхню та верхівку нанодроту;
 a_0^3 – об’єм, що утворюється при зростанні оксиду або видаляється при його розпиленні.

2. Результати розрахунку

При обчисленні часової залежності довжини L_{nw} та діаметра d_{nw} нанодроту, а також товщини оксидів Cu_2O та CuO використовували такі параметри, щоб отримати найкращу відповідність отриманим раніше експериментальним результатам: $n_i = 1,5 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-3}$, $T_e = 5 \text{ еВ}$, $D_{nw} = 10^{12} \text{ м}^{-2}$, $a_0 = 3,5 \cdot 10^{-10} \text{ м}$. При цих параметрах густина іонного струму $j_{i-sox2} = j_{i-nwt} = 5,1 \text{ А/м}^2$; $j_{i-nws} = 0,5 \text{ А/м}^2$; $\varepsilon_{aO2} = 1,15 \text{ еВ}$, $\varepsilon_{aO2nws} = 0,27 \text{ еВ}$, $\varepsilon_{aO2nwt} = 0,5 \text{ еВ}$, $\varepsilon_{c1b} = 1,27 \text{ еВ}$, $\varepsilon_{c1l} = 1,81 \text{ еВ}$, $\varepsilon_{x2} = 0,8 \text{ еВ}$, $\varepsilon_{x-dis} = 0,65 \text{ еВ}$, $\varepsilon_{c2} = 0,67 \text{ еВ}$, $\varepsilon_{c2s} = 0,36 \text{ еВ}$, $Y = 0,01$, $L_{10} = 10^{-7} \text{ м}$, $L_{20} = 10^{-7} \text{ м}$, $n_0 = a_0^{-2}$. Енергія адсорбції ε_{aO2} зумовлена результатами розрахунку для адсорбції O_2 на поверхні CuO [33]. Енергія дисоціації O_2 на поверхні Cu_2O ε_{x-dis} знаходиться в діапазоні $0,13 \dots 0,85 \text{ еВ}$ [34]. Згідно з розрахунками зменшення густини атомів міді біля вершини НД при збільшених довжинах НД є основним чинником, який обмежує максимальну довжину НД, як показано на рис. 2, а.

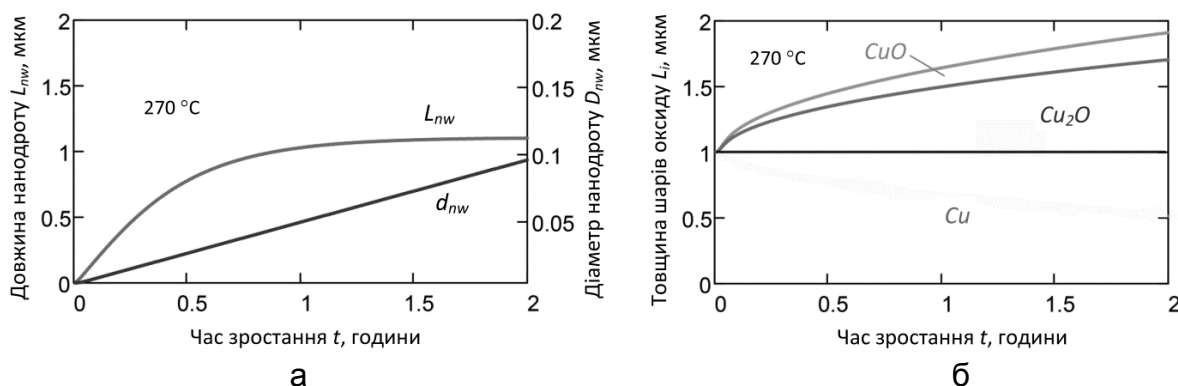


Рис. 2. Результати розрахунку процесу формування оксидних шарів: а – залежність довжини та діаметра нанодроту від часу; б – залежність товщини оксидних шарів від часу

За результатами розрахунку зростання НД у довжину та ширину нерівномірне. До певного часу утворюються відносно довгі та тонкі НД. Після цього зростання НД у довжину сповільнюється через обмежену доставку атомів міді від основи до верхівки НД. Це відбувається для певної довжини НД, у нашому випадку після досягнення 1,2 мкм. Тоді атоми міді в реакції з киснем втрачаються тільки на боковій поверхні НД, і разом з цим зростає товщина НД. У той же час результати розрахунку шарів оксиду (рис. 2, в) узгоджуються з параболічним законом, який знайдено в експериментах [35].

При збільшенні температури швидкість дифузії значно збільшується через її експоненціальну залежність від температури зразка (рис. 3). Основними чинниками, що обмежують процес зростання, є такі:

1) залежність процесів від дифузії (загальної швидкості доставки атомів Cu до НД), швидкості реакції утворення CuO та інтенсивності процесів розпилення поверхні внаслідок іонного бомбардування;

2) обмежене надходження атомів міді до верхівки НД, а також їх необмежена подача до основи НД (відносна швидкість доставки атомів Cu до верху та низу НД).

З розрахунків видно, що збільшення енергії іонів призводить до зменшення довжини нанодротів при одночасному збільшенні їх товщини (рис. 4).

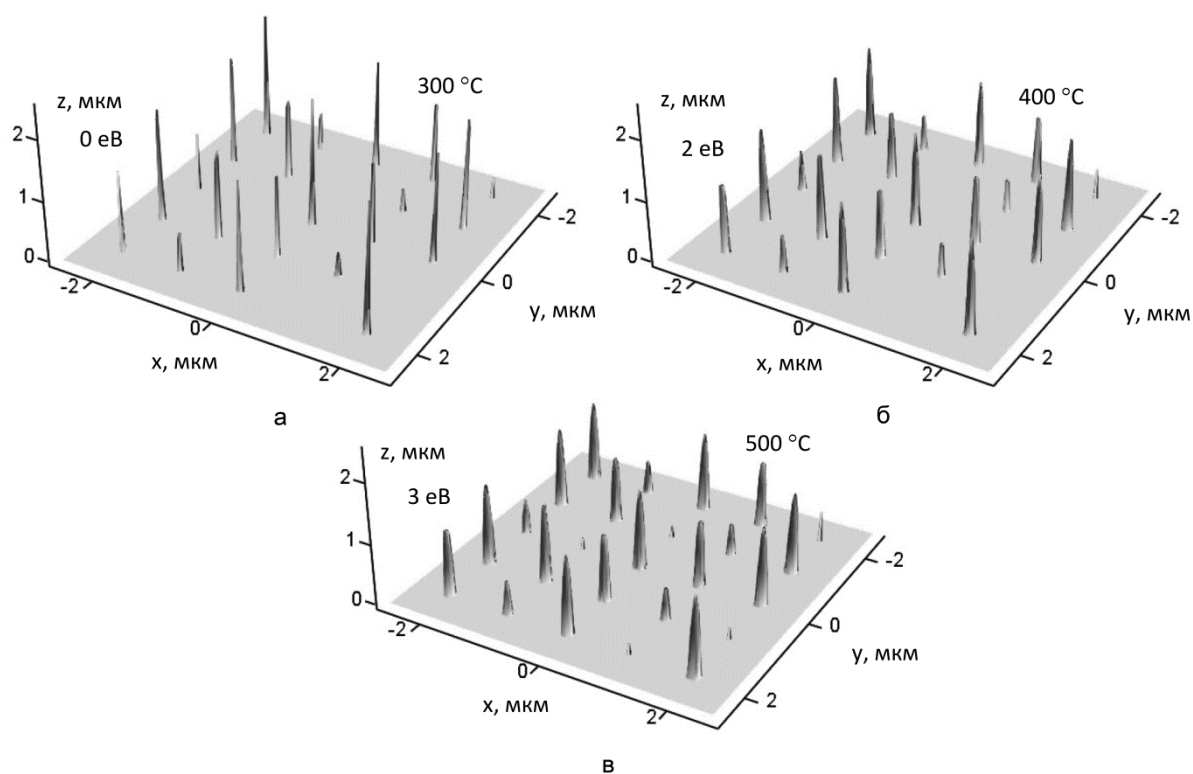
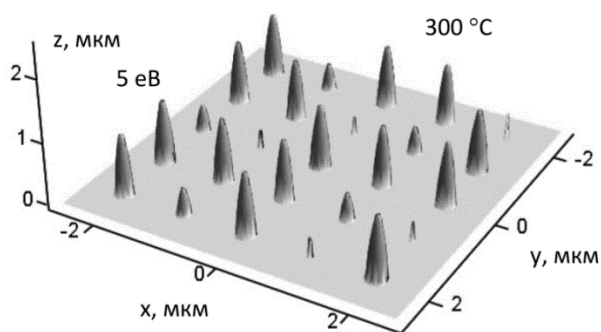
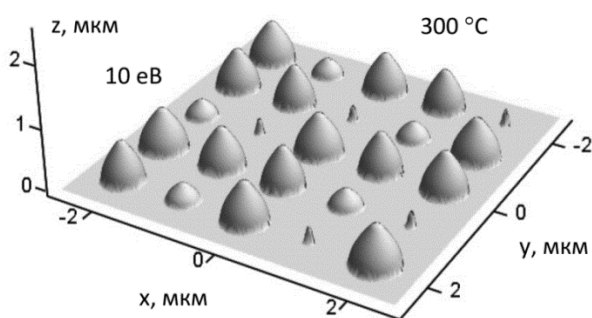


Рис. 3. Результати розрахунку процесу формування нанодротів оксиду міді в умовах атмосферного тиску кисню: а – зростання НД за відсутності плазми (термічне зростання при температурі 300 °С); б – зростання НД при температурі 400 °С за наявності плазми з енергією іонів 2 еВ; в – зростання НД при температурі 500 °С за наявності плазми з енергією іонів 5 еВ; густина плазми – $5 \times 10^{16} \text{ м}^{-3}$

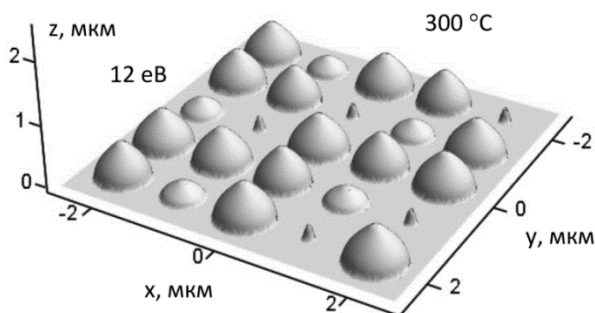
Основним чинником такої залежності є нерівномірність розпилення матеріалу нанодоту вздовж його поверхні: густина іонного струму на бічну поверхню НД значно нижче порівняно з густиною на верхівку НД, оскільки іони бомбардують бокову поверхню під дуже малим кутом. Таким чином, інтенсивне розпилення верхівки співіснує з незначним розпиленням бокової поверхні. Розпилення поверхні НД є важливим чинником зростання, оскільки воно обмежує швидкість зростання; таким чином посилена енергія іонів може унеможливити утворення НД при збільшеному електричному потенціалі зразка.



а



б



в

Рис. 4. Результати розрахунку процесу формування нанодотів оксиду міді в умовах атмосферного тиску кисню при температурі 300 °С: а – зростання НД за наявності плазми з енергією іонів 5 еВ; б – зростання НД за наявності плазми з енергією іонів 10 еВ; в – зростання НД за наявності плазми з енергією іонів 12 еВ; густина плазми – $5 \times 10^{16} \text{ м}^{-3}$

Висновки

Динаміку росту нанодротів оксиду міді вивчали із застосуванням теоретичного підходу та чисельного експерименту. Розроблена модель, яка описує динаміку росту нанодротів, показує, що наявність заряджених частинок може бути критичним чинником для зростання НД в плазмовому середовищі, оскільки іони можуть бути чинником інтенсивного розпилення сформованого шару. Максимальна довжина нанодротів, отримана із застосуванням плазми, обмежена швидкістю росту НД і дифузії атомів, зростанням бічної поверхні НД (потовщення), а також розпиленням поверхні. Розроблена теоретична модель узгоджується з експериментами і може бути корисною при визначенні режимів роботи плазмової установки для отримання нанодротів з оксидом міді із заданими характеристиками.

Подяки

Автор висловлює подяку Національному фонду досліджень України за підтримку (конкурс «Підтримка досліджень провідних та молодих учених», номер проєкту 2020.02/0119).

Список літератури

1. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon / S. Iijima // *Nature*. – 1991. – №354. – P. 56 – 58.
2. Nanoscale memory devices / A. Chung, J. Deen, J. S. Lee, M. Meeyappan // *Nanotechnology*. – 2010. – №21. – P. 412001.
3. Ostrikov, K. Plasma nanoscience: setting directions, tackling grand challenges / K. Ostrikov, U. Cvelbar, A. B. Murphy // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2011. – №44. – P. 174001.
4. Meeyappan, M. Inorganic nanowires: applications, properties, and characterization / M. Meeyappan, M. K. Sunkara. – New York: CRC Press. – 2010. – 454 p.
5. Highly ordered mesoporous CuCo_2O_4 nanowires, a promising solution for high-performance supercapacitors / A. Pendashteh, S. E. Moosavifard, M. S. Rahmanifar, Y. Wang, M. F. El-Kady, R. B. Kaner, M. F. Mousavi // *Chemistry of Materials*. – 2015. – №27. – P. 3919 – 3926.
6. Zou, C. W. Fabrication, optoelectronic and photocatalytic properties of some composite oxide nanostructures / C. W. Zou, W. Gao // *Transactions on Electrical and Electronic Materials*. – 2010. – №11. – P. 1 – 10.
7. Fe_3Se_4 nanostructures with giant coercivity synthesized by solution chemistry / H. Zhang, G. Long, D. Li, R. Sabirianov, H. Zeng // *Chemistry of Materials*. – 2011. – №23. – P. 3769 – 3774.
8. Preparation of carbon nanotube encapsulated copper nanowires and their use as a reinforcement for Y-Ba-Cu-O superconductors. / G. L. Hwang, K. C. Hwang, Y.-T. Shieh, S.-J. Lin // *Chemistry of Materials*. – 2003. – №15. – P. 1353 – 1357.
9. Multifunctional CuO nanowire devices: p-type field effect transistors and CO gas sensors / L. Liao, Z. Zhang, B. Yan, Z. Zheng, Q. L. Bao, T. Wu, C. M. Li, Z. X. Shen, J. X. Zhang, H. Gong, J. C. Li, T. Yu // *Nanotechnology*. – 2010. – №20. – P. 085203.

10. Electrochemical fabrication of highly ordered semiconductor and metallic nanowire arrays / Q. Zhang, K. Zhang, D. Xu, G. Yang, H. Huang, F. Nie, C. Liu, S. Yang // *Progress in Materials Science*. – 2014. – №60. – P. 208 – 337.
11. Conductometric chemical sensor based on individual CuO nanowires / D. Li, J. Hu, R. Wu, J. G. Lu // *Nanotechnology*. – 2010. – №21. – P. 485502.
12. Nanowires for inhibiting secondary electron emission / L. Aguilera, I. Montero, M. E. Davila, A. Ruiz, L. Galan, V. Nistor, D. Raboso, J. Palomares, F. Soria // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2013. – №46. – P. 165104.
13. Epitaxially aligned cuprous oxide nanowires for all-oxide, single-wire solar cells / S. Brittman, Y. Yoo, N. P. Dasgupta, Si-in Kim, B. Kim, P. Yang // *Nano Letters*. – 2014. – №14. – P. 4665 – 4670.
14. CuO nanowire growth on Cu₂O by in situ thermal oxidation in air / A. Li, H. Song, W. Wan, J. Zhou, X. Chen // *Electrochimica Acta*. – 2014. – №132. – P. 42 – 48.
15. Filipič, G. Copper oxide nanowires: a review of growth / G. Filipič, U. Cvelbar // *Nanotechnology*. – 2012. – №23. – P. 194001.
16. A novel method for metal oxide nanowire synthesis / S. Rackauskas, A. G. Nasibulin, H. Jiang, Y. Tian, V. I. Kleshch, J. Sainio, E. D. Obraztsova, S. N. Bokova, A. N. Obraztsov, E. I. Kauppinen // *Nanotechnology*. – 2009. – №20. – P. 165603.
17. Nanowire-like copper oxide grown on porous copper, a promising anode material for lithium-ion battery / H. Park, S. Lee, M. Jo, S. Park, K. Kwon, M. K. Shobana, H. Choe // *Journal of the Korean Ceramic Society*. – 2017. – №54. – P. 438 – 442.
18. Plasma-produced phase-pure cuprous oxide nanowires for methane gas sensing / Q. Cheng, W. Yan, L. Randeniya, F. Zhang, K. Ostrikov // *Journal of Applied Physics*. – 2014. – №115. – P. 124310.
19. Plasma under control: advanced solutions and perspectives for plasma flux management in material treatment and nanosynthesis / O. Baranov, K. Bazaka, H. Kersten, M. Keidar, U. Cvelbar, S. Xu, I. Levchenko // *Applied Physics Reviews*. – 2017. – №4. – P. 041302.
20. Ostrikov, K. Plasma nanoscience: from nano-solids in plasmas to nano-plasmas in solids / K. Ostrikov, E. C. Neyts, M. Meyyappan // *Advances in Physics*. – 2013. – №62. – P. 113 – 224.
21. Controlled growth of copper oxide nanostructures by atmospheric pressure micro-afterglow / A. Altaweel, G. Filipič, T. Gries, T. Belmonte // *Journal of Crystal Growth*. – 2014. – №407. – P. 17 – 24.
22. CuO nanostructures: synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications / Q. Zhang, K. Zhang, D. Xu, G. Yang, H. Huang, F. Nie, C. Liu, S. Yang // *Progress in Materials Science*. – 2014. – №60. – P. 208 – 337.
23. Gulbransen, E. A. Oxidation of copper between 250 °C and 400 °C and the growth of CuO “whiskers” / E. A. Gulbransen, T. P. Copan, K. F. Andrew // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1961. – №108. – P. 119 – 123.
24. Short-circuit diffusion growth of long bi-crystal CuO nanowires / B. J. Hansen, H.-I. Chan, J. Lu, G. Lu, J. Chen // *Chemical Physics Letters*. – 2011. – №504. – P. 41 – 45.
25. Enhanced adhesion and field emission of CuO nanowires synthesized by simply modified thermal oxidation technique / C. M. Tang, Y. B. Wang, R. H. Yao, H. L. Ning, W. Q. Qiu, Z. W. Liu // *Nanotechnology*. – 2016. – №27. – P. 395605.

26. On the growth and electrical characterization of CuO nanowires by thermal oxidation / A. M. B. Gonçalves, L. C. Campos, A. S. Ferlauto, R. G. Lacerda // *Journal of Applied Physics*. – 2009. – №106. – P. 034303.
27. Baranov, O. Towards a highly-controllable synthesis of copper oxide nanowires in radio-frequency reactive plasma: fast saturation at the targeted size / O. Baranov, G. Filipič, U. Cvelbar // *Plasma Sources Science and Technology*. – 2019. – №28. – P. 084002.
28. Growth dynamics of copper oxide nanowires in plasma at low pressures / G. Filipic, O. Baranov, M. Mozetic, U. Cvelbar // *Journal of Applied Physics*. – 2015. – №117. – P. 043304.
29. On the growth and electrical characterization of CuO nanowires by thermal oxidation / K. Bazaka, O. Baranov, U. Cvelbar, B. Podgornik, Y. Wang, S. Huang, L. Xu, J. W. M. Lim, I. Levchenko, S. Xu // *Nanoscale*. – 2018. – №10. – P. 17494 – 17511.
30. Kittel, C. *Thermal physics* / C. Kittel, H. Kroemer. – New York: W. H. Freeman and Co. – 1980. – 475 p.
31. Levchenko, I. Graphene flakes in arc plasma: conditions for the fast single-layer growth / I. Levchenko, U. Cvelbar, M. Keidar // *Graphene*. – 2016. – №5. – P. 81 – 89.
32. Cvelbar, U. Characterization of oxygen plasma with a fiber optic catalytic probe and determination of recombination coefficients / U. Cvelbar, M. Mozetič, A. Ricard // *IEEE Transactions on Plasma Science*. – 2005. – №33. – P. 834 – 837.
33. Density functional theory study of the adsorption and dissociation of O₂ on CuO(111) surface / S. Sun, Ch. Li, D. Zhang, Y. Wang // *Applied Surface Science*. – 2015. – №333. – P. 229 – 234.
34. Adsorption and dissociation of O₂ on the Cu₂O (111) surface: thermochemistry, reaction barrier / R. Zhang, H. Liu, H. Zheng, L. Ling, Z. Li, B. Wang // *Applied Surface Science*. – 2011. – №257. – P. 4787 – 4794.
35. Atkinson, A. Transport processes during the growth of oxide films at elevated temperature / A. Atkinson // *Reviews of Modern Physics*. – 1985. – №57. – P. 637 – 470.

References

1. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon / S. Iijima // *Nature*. – 1991. – №354. – P. 56 – 58.
2. Nanoscale memory devices / A. Chung, J. Deen, J. S. Lee, M. Meyyappan // *Nanotechnology*. – 2010. – №21. – P. 412001.
3. Ostrikov, K. Plasma nanoscience: setting directions, tackling grand challenges / K. Ostrikov, U. Cvelbar, A. B. Murphy // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2011. – №44. – P. 174001.
4. Meyyappan, M. *Inorganic nanowires: applications, properties, and characterization* / M. Meyyappan, M. K. Sunkara. – New York: CRC Press. – 2010. – 454 p.
5. Highly ordered mesoporous CuCo₂O₄ nanowires, a promising solution for high-performance supercapacitors / A. Pendashteh, S. E. Moosavifard, M. S. Rahmanifar, Y. Wang, M. F. El-Kady, R. B. Kaner, M. F. Mousavi // *Chemistry of Materials*. – 2015. – №27. – P. 3919 – 3926.

6. Zou, C. W. Fabrication, optoelectronic and photocatalytic properties of some composite oxide nanostructures / C. W. Zou, W. Gao // Transactions on Electrical and Electronic Materials. – 2010. – №11. – P. 1 – 10.

7. Fe₃Se₄ nanostructures with giant coercivity synthesized by solution chemistry / H. Zhang, G. Long, D. Li, R. Sabirianov, H. Zeng // Chemistry of Materials. – 2011. – №23. – P. 3769 – 3774.

8. Preparation of carbon nanotube encapsulated copper nanowires and their use as a reinforcement for Y-Ba-Cu-O superconductors. / G. L. Hwang, K. C. Hwang, Y.-T. Shieh, S.-J. Lin // Chemistry of Materials. – 2003. – №15. – P. 1353 – 1357.

9. Multifunctional CuO nanowire devices: p-type field effect transistors and CO gas sensors / L. Liao, Z. Zhang, B. Yan, Z. Zheng, Q. L. Bao, T. Wu, C. M. Li, Z. X. Shen, J. X. Zhang, H. Gong, J. C. Li, T. Yu // Nanotechnology. – 2010. – №20. – P. 085203.

10. Electrochemical fabrication of highly ordered semiconductor and metallic nanowire arrays / Q. Zhang, K. Zhang, D. Xu, G. Yang, H. Huang, F. Nie, C. Liu, S. Yang // Progress in Materials Science. – 2014. – №60. – P. 208 – 337.

11. Conductometric chemical sensor based on individual CuO nanowires / D. Li, J. Hu, R. Wu, J. G. Lu // Nanotechnology. – 2010. – №21. – P. 485502.

12. Nanowires for inhibiting secondary electron emission / L. Aguilera, I. Montero, M. E. Davila, A. Ruiz, L. Galan, V. Nistor, D. Raboso, J. Palomares, F. Soria // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2013. – №46. – P. 165104.

13. Epitaxially aligned cuprous oxide nanowires for all-oxide, single-wire solar cells / S. Brittman, Y. Yoo, N. P. Dasgupta, Si-in Kim, B. Kim, P. Yang // Nano Letters. – 2014. – №14. – P. 4665 – 4670.

14. CuO nanowire growth on Cu₂O by in situ thermal oxidation in air / A. Li, H. Song, W. Wan, J. Zhou, X. Chen // Electrochimica Acta. – 2014. – №132. – P. 42 – 48.

15. Filipič, G. Copper oxide nanowires: a review of growth / G. Filipič, U. Cvelbar // Nanotechnology. – 2012. – №23. – P. 194001.

16. A novel method for metal oxide nanowire synthesis / S. Rackauskas, A. G. Nasibulin, H. Jiang, Y. Tian, V. I. Kleshch, J. Sainio, E. D. Obraztsova, S. N. Bokova, A. N. Obraztsov, E. I. Kauppinen // Nanotechnology. – 2009. – №20. – P. 165603.

17. Nanowire-like copper oxide grown on porous copper, a promising anode material for lithium-ion battery / H. Park, S. Lee, M. Jo, S. Park, K. Kwon, M. K. Shobana, H. Choe // Journal of the Korean Ceramic Society. – 2017. – №54. – P. 438 – 442.

18. Plasma-produced phase-pure cuprous oxide nanowires for methane gas sensing / Q. Cheng, W. Yan, L. Randeniya, F. Zhang, K. Ostrikov // Journal of Applied Physics. – 2014. – №115. – P. 124310.

19. Plasma under control: advanced solutions and perspectives for plasma flux management in material treatment and nanosynthesis / O. Baranov, K. Bazaka, H. Kersten, M. Keidar, U. Cvelbar, S. Xu, I. Levchenko // Applied Physics Reviews. – 2017. – №4. – P. 041302.

20. Ostrikov, K. Plasma nanoscience: from nano-solids in plasmas to nano-plasmas in solids / K. Ostrikov, E. C. Neyts, M. Meyyappan // Advances in Physics. – 2013. – №62. – P. 113 – 224.

21. Controlled growth of copper oxide nanostructures by atmospheric pressure micro-afterglow / A. Altaweel, G. Filipič, T. Gries, T. Belmonte // Journal of Crystal Growth. – 2014. – №407. – P. 17 – 24.

22. CuO nanostructures: synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications / Q. Zhang, K. Zhang, D. Xu, G. Yang, H. Huang, F. Nie, C. Liu, S. Yang // *Progress in Materials Science*. – 2014. – №60. – P. 208 – 337.

23. Gulbransen, E. A. Oxidation of copper between 250 °C and 400 °C and the growth of CuO “whiskers” / E. A. Gulbransen, T. P. Copan, K. F. Andrew // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1961. – №108. – P. 119 – 123.

24. Short-circuit diffusion growth of long bi-crystal CuO nanowires / B. J. Hansen, H.-I. Chan, J. Lu, G. Lu, J. Chen // *Chemical Physics Letters*. – 2011. – №504. – P. 41 – 45.

25. Enhanced adhesion and field emission of CuO nanowires synthesized by simply modified thermal oxidation technique / C. M. Tang, Y. B. Wang, R. H. Yao, H. L. Ning, W. Q. Qiu, Z. W. Liu // *Nanotechnology*. – 2016. – №27. – P. 395605.

26. On the growth and electrical characterization of CuO nanowires by thermal oxidation / A. M. B. Gonçalves, L. C. Campos, A. S. Ferlauto, R. G. Lacerda // *Journal of Applied Physics*. – 2009. – №106. – P. 034303.

27. Baranov, O. Towards a highly-controllable synthesis of copper oxide nanowires in radio-frequency reactive plasma: fast saturation at the targeted size / O. Baranov, G. Filipič, U. Cvelbar // *Plasma Sources Science and Technology*. – 2019. – №28. – P. 084002.

28. Growth dynamics of copper oxide nanowires in plasma at low pressures / G. Filipic, O. Baranov, M. Mozetic, U. Cvelbar // *Journal of Applied Physics*. – 2015. – №117. – P. 043304.

29. On the growth and electrical characterization of CuO nanowires by thermal oxidation / K. Bazaka, O. Baranov, U. Cvelbar, B. Podgornik, Y. Wang, S. Huang, L. Xu, J. W. M. Lim, I. Levchenko, S. Xu // *Nanoscale*. – 2018. – №10. – P. 17494 – 17511.

30. Kittel, C. *Thermal physics* / C. Kittel, H. Kroemer. – New York: W. H. Freeman and Co. – 1980. – 475 p.

31. Levchenko, I. Graphene flakes in arc plasma: conditions for the fast single-layer growth / I. Levchenko, U. Cvelbar, M. Keidar // *Graphene*. – 2016. – №5. – P. 81 – 89.

32. Cvelbar, U. Characterization of oxygen plasma with a fiber optic catalytic probe and determination of recombination coefficients / U. Cvelbar, M. Mozetič, A. Ricard // *IEEE Transactions on Plasma Science*. – 2005. – №33. – P. 834 – 837.

33. Density functional theory study of the adsorption and dissociation of O₂ on CuO(111) surface / S. Sun, Ch. Li, D. Zhang, Y. Wang // *Applied Surface Science*. – 2015. – №333. – P. 229 – 234.

34. Adsorption and dissociation of O₂ on the Cu₂O (111) surface: thermochemistry, reaction barrier / R. Zhang, H. Liu, H. Zheng, L. Ling, Z. Li, B. Wang // *Applied Surface Science*. – 2011. – №257. – P. 4787 – 4794.

35. Atkinson, A. Transport processes during the growth of oxide films at elevated temperature / A. Atkinson // *Reviews of Modern Physics*. – 1985. – №57. – P. 637 – 470.

Поступила до редакції 19.09.2020. Розглянута на редколегії 20.09.2020.

Theoretical model of formation of one-dimensional nanostructures of copper oxide under conditions of plasma environment

The work is devoted to the development of a theoretical model of the formation of 1D nanostructures of copper oxide under conditions of action on a copper sample of elevated temperatures and fluxes of charged particles. One of the promising methods for obtaining copper oxide nanowires is the use of plasma to activate the sample surface and heat it. Although the thermal growth is the most applied, plasma methods have a number of advantages, such as process rate (tens of minutes compared to several hours – for thermal methods), better process control (the ability to use ions with specified energy), low cost on electricity, environmental safety, etc. However, plasma methods have some disadvantages, like relatively small aspect ratio (the characteristic value ranges from 20 to 40, while for thermal methods – 60 to 100), as well as rapid achieving of the saturation mode in length. To synthesize a new technology that combines the advantages of both methods and eliminates their disadvantages, a developed theoretical basis is necessary, which, unfortunately, is absent today. The proposed model of formation of oxide nanostructures considers the dynamics of growth of oxide layers (Cu_2O and CuO) on the surface of the copper sample, as well as the formation of nanowires on the surface of the oxide exposed to the gas phase. The model takes into account the temperature of the sample, the gas pressure in the chamber, and the energy of the plasma ions. It was found that although the diffusion rate increases significantly with increasing the sample temperature, the main factors limiting the growth process are: the rate of CuO formation and the intensity of surface sputtering due to the ion bombardment; limited supply of copper atoms to the top of the nanowire, as well as their unlimited supply to the base of the nanowire. Uneven spraying of the nanowire material along its surface is also an important factor: the ion current density on the side surface of the nanowire is much lower compared to the density on its top, because ions bombard the side surface at a very small angle. Thus, the increased energy of the ions can prevent the formation of nanowires at a significant electric potential of the sample.

Key words: nanotechnology, plasma, nanowires, copper oxide, nanostructure growth methods.

Відомості про авторів:

Баранов Олег Олегович – доктор технічних наук, доцент, завідувач кафедри теоретичної механіки, машинознавства та роботомеханічних систем, Національний аерокосмічний університет ім. М. Є. Жуковського «Харківський авіаційний інститут» м. Харків, Україна; O.Baranov@khai.edu; Scopus ID: 7006294413; ORCID: 0000-0001-5356-1125

About the Authors:

Baranov Oleg Olegovich – Doctor of Technical Sciences, Assistant-Professor, Head of Department of Theoretical Mechanics, Engineering and Robomechanical Systems, National Aerospace University “Kharkiv Aviation Institute”, Kharkiv, Ukraine; O.Baranov@khai.edu; Scopus ID: 7006294413; ORCID: 0000-0001-5356-1125