

О. О. БАРАНОВ*Національний аерокосмічний університет ім. М. Є. Жуковського
«Харківський авіаційний інститут», Україна***ФОРМУВАННЯ ОДНОВИМІРНИХ ОКСИДНИХ НАНОСТРУКТУР
ШЛЯХОМ ПРОМІЖНОГО ОСАДЖЕННЯ БЛАГОРОДНИХ МЕТАЛІВ**

Запропоновано метод формування геометрії одновимірних наноструктур (нанодротів) оксиду міді, який дозволяє значно збільшити співвідношення їх довжини до діаметру, що є критичним для певних практичних застосувань. Суть метода полягає в тому, що після досягнення режиму насичення залежності довжини нанодроту від часу його зростання реалізується етап осадження благородного металу (золота), наночастинки якого закріплюються на бічній поверхні нанодроту. У режимі насичення весь потік атомів міді, які рухаються від корінця до верхівки нанодроту, вступає в реакцію на бічній поверхні нанодроту внаслідок зіткнень з молекулами кисню, які адсорбовані цією поверхнею. Але наявність металу, який не реагує з киснем, значно знижує концентрацію останнього на бічній поверхні нанодроту. Наявність благородного металу, який вкриває більшу частину нанодроту, значно знижує інтенсивність реакції окислення міді на бічній стороні нанодроту, подовжуючи таким чином шлях дифузії міді від корінця до верхівки нанодроту, і збільшуючи, таким чином, його довжину. Тому після етапу проміжного осадження процес зростання нанодроту відновлюється. Процес проміжного осадження нереагуючого металу може бути застосований більше одного разу, що дозволяє здійснювати гнучке керування процесом формування нанодроту. З точки зору загальної продуктивності процесу, критичним є застосування саме плазми для реалізації процесу зростання нанодроту, адже процеси у середовищі плазми характеризуються швидким досягненням режиму насичення залежності довжини нанодроту від часу, що доведено експериментально. Завдяки цьому загальна продуктивність комбінованого процесу із застосуванням етапу проміжного осадження благородного металу може бути пришвидшена до п'яти разів у порівнянні з поширеними на теперішній час процесами термічного зростання. Наведені розрахунки із застосуванням модифікованої математичної моделі зростання одновимірних наноструктур оксиду міді в умовах термічного реактору, яка цього разу задіяна для прогнозування зростання в умовах плазми під атмосферним тиском (радіочастотної, ємнісної тощо), де умови схожі з умовами термічного росту. Метод є загальним, і може бути застосований до інших процесів зростання, які залежать від реакцій на поверхнях наноструктур.

Ключові слова: нанотехнології; оксид міді; нанодроту; плазма; моделювання.

Вступ

Напівпровідникові наноматеріали оксидів металів викликали великий інтерес у науковому співтоваристві протягом останніх двох десятиліть – головним чином через їх властивості, які є залежними від розміру та морфології [1]. Одними з найбільш вивчених і яскравих представників наноматеріалів оксидів металів є наноструктури оксиду міді (II) (CuO) [2]. Наноструктури CuO можуть набувати різноманітних форм, серед яких значний інтерес становлять одновимірні наноструктури, також відомі як нанодроту [3]. Їх унікальні властивості полягають у високому відношенні поверхні до об'єму та експонуванні конкретних граней кристалів [4]. Було виявлено, що нанодроту з оксиду міді виявляють багатообіцяючі властивості, які можуть бути використані в багатьох різних галузях, наприклад у газовому зондуванні аміаку [5], ацетону, бензолу, толу-

олу, бензальдегіду, бензолowego спирту [6], етанолу [7], водню [8] і сірководню [9], у каталітичних [10] і фотокаталітичних застосуваннях [11 - 13], батареях [14, 15], оптоелектроніці [16], польових транзисторах [17], суперконденсаторах [18, 19], підкладках SERS [20] тощо. Однією з переваг нанодротів CuO є можливість їх легкого синтезу за допомогою термічних методів [21]. Значною проблемою під час формування одновимірних наноструктур оксиду міді (нанодротів) є досягнення певного співвідношення між довжиною наноструктури та її діаметром [22]. Для процесів термічного зростання ця проблема частково вирішується шляхом значного подовження процесу – до 5-10 годин [23]. Але для промислового застосування такий підхід означає різке зниження продуктивності та економічної ефективності технології. Попередні дослідження показали, що плазма є потужним інструментом для значного пришвидшення процесів зростання – увесь

процес займає десятки хвилин замість десятків годин [24]. Як було показано в експериментах у плазмі газового розряду низького тиску (близько 100 Па) та обґрунтовано теоретично, зростання нанодротів у плазмі характеризується режимом із насиченням щодо залежності довжини наноструктури від часу зростання [25]. При цьому проблема досягнення певних геометричних характеристик наноструктур ще більше загострюється, хоча і вирішується проблемою низької продуктивності процесу. Таким чином, постає задача розроблення та впровадження метода формування одновимірних оксидних наноструктур з продуктивністю плазмових методів, але зі збереженням геометричних властивостей, які забезпечуються термічними методами.

Постановка задачі

Для вирішення проблеми керованого зростання одновимірних наноструктур із одночасним забезпеченням високої продуктивності пропонується застосувати плазму високого тиску (атмосферну) у поєднанні з проміжним етапом осадження благородного металу (наприклад, золота) на поверхню наноструктур. Як відомо, оксидний шар на поверхні мідного зразка зазвичай складається з двох підшарів, а саме оксиду міді (II) (CuO) та оксиду міді (I) (Cu₂O). Обидва оксиди утворюються внаслідок дифузії атомів міді, яка може бути гратчастою, граничною або поверхневою. При цьому атоми міді, що рухаються з шару міді, залучаються до процесу окислення на бічній поверхні зростаючого нанодроту. Взаємодія з молекулами кисню призводить до зменшення потоку міді, що доставляється від основи нанодроту до його вершини, і чим довше нанодріт, тим менше потік атомів міді [26]. На певному етапі це зростання припиняється, оскільки вся мідь окислюється на шляху до вершини нанодроту. Однак проміжне осадження благородного металу дозволяє продовжити зростання за допомогою наступного механізму. Благородні метали не взаємодіють з киснем, тому поверхня благородного металу, який осаджений на бічній поверхні нанодротів, є вільною від кисню. Таким чином, атоми міді, які не можуть досягти вершини нанодроту через значну кількість атомів кисню у разі відсутності етапу проміжного осадження благородного металу, тепер можуть досягти вершини, оскільки осадження зменшує концентрацію адсорбованого кисню на бічній поверхні нанодроту. В результаті мідь надходить до вершини нанодроту, де вона залучається до реакції з киснем, який адсорбований на вершині нанодроту, що і зумовлює подальше збільшення довжини нанодроту.

Для опису цього ефекту була запропонована наступна розрахункова модель.

Теоретична модель

В основі загального підходу до математичного опису процесу формування одновимірної наноструктури лежить розроблена раніше модель зростання оксидних структур в умовах плазмового середовища [22]. У цій спрощеній моделі йшла мова 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. При цьому можна не розглядати ефекти іонного бомбардування та розпилення зростаючих наноструктур, що дозволяє застосувати значно більш розвинену модель термічного зростання [27, 28]. Запропонована схема формування одновимірних оксидних наноструктур (нанодротів) за умови реалізації етапу проміжного осадження благородного металу наведена на рис. 1. Згідно з нею, ключовою перевагою застосування плазми до процесу росту наноструктури є змінення енергій взаємодії поверхні з частинками газової фази. 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].

Стадія проміжного осадження призводить до зміни кількості вузлів адсорбції, які можуть бути зайняті молекулами кисню, оскільки осаджені атоми благородного металу займають частину поверхні нанодроту, але не служать вузлами адсорбції кисню. Цей факт відображається введенням додаткових умов:

$$\frac{n_{x2s}(t)}{n_0} = \begin{cases} \frac{P_{O_2}}{P_{Os} + P_{O_2}}, & t < t_{dep} \\ \alpha_{nxs} \frac{P_{O_2}}{P_{Os} + P_{O_2}}, & t \geq t_{dep} \end{cases}, \quad (1)$$

$$\frac{n_{x2t}(t)}{n_0} = \begin{cases} \frac{P_{O_2}}{P_{Os} + P_{O_2}}, & t < t_{dep} \\ \alpha_{nxt} \frac{P_{O_2}}{P_{Os} + P_{O_2}}, & t \geq t_{dep} \end{cases}, \quad (2)$$

де t_{dep} – час, коли осаджений метал осаджено на бічній та верхній поверхні нанодроту;

α_{nxs} та α_{nxt} – коефіцієнти, які менші за одиницю, та описують частку бічної та верхньої поверхонь нанодроту, які не покриті благородним металом, відповідно.

Знаючи потоки міді та кисню, можемо отримати [27] 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 $R_{nw}(t)$.

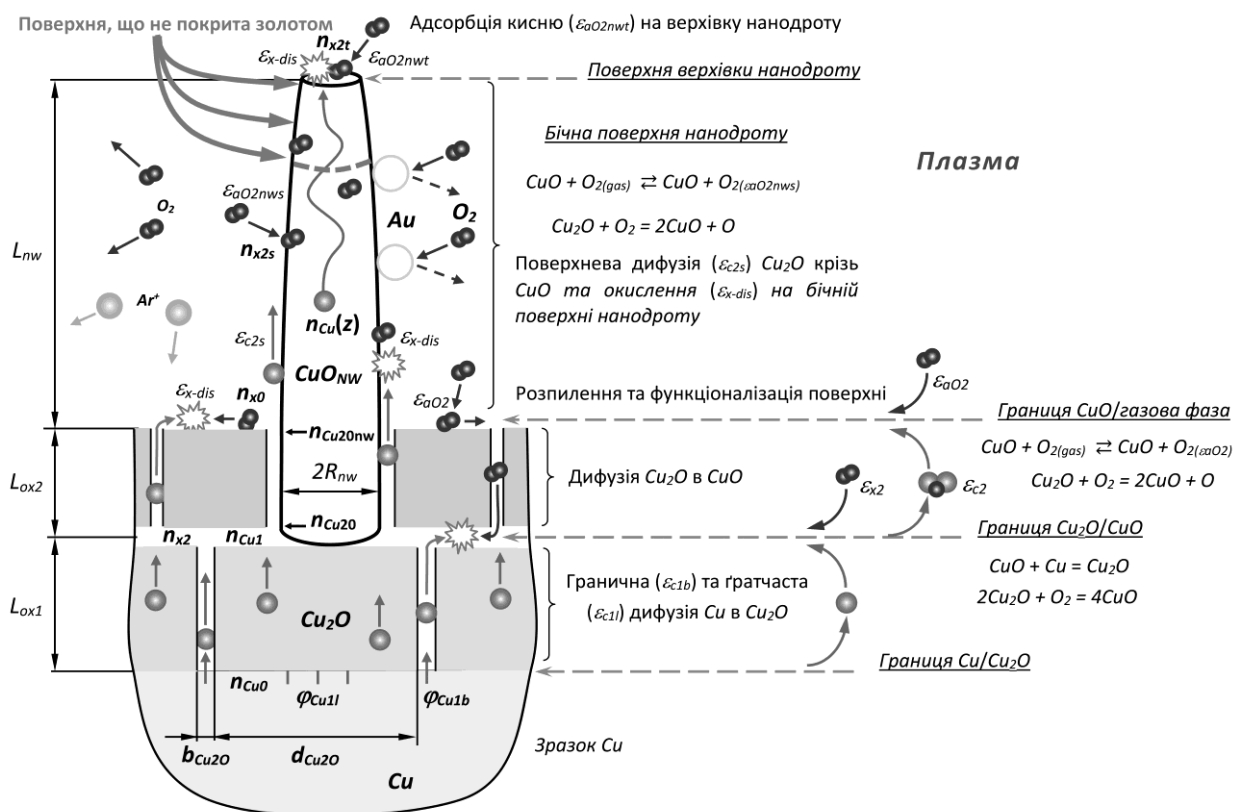


Рис. 1. Схема зростання нанодроту за умови осадження наночастинок благородного металу (золота)

Результати розрахунку

Розроблена модель описує зростання нанодроту з парціальним тиском кисню, який відповідає складу атмосфери, з температурою підкладки 280 °C та 350 °C, що відповідає умовам експерименту [26].

Експериментальна залежність температури зразка апроксимується для розрахунків виразом:

$$T_s = (T_{max} - T_0)(1 - \exp[-t/\tau]) + 293 \text{ (K)},$$

де $T_{max} = 280 \text{ °C}$ або 350 °C ; $T_0 = 20 \text{ °C}$, $\tau = 40 \text{ с}$. Цю залежність використовували в поєднанні з системою рівнянь [27, 28] для розрахунку довжини нанодроту $L_{nw}(t)$ і його діаметра $2R_{nw}(t)$ від часу t .

У модель введено велику кількість енергій, і їх значення неможливо встановити точно ні за допомогою літератури, ні за допомогою безпосередніх експериментів. Значення енергії адсорбції $\epsilon_{aO_2} = 1,25 \text{ eV}$ обрано з діапазону розрахованого для адсорбції O_2 на дефіцитній на кисень поверхні CuO [30]; $\epsilon_{aO_2nws} = 0,08 \text{ eV}$ відповідає енергії, розрахованої Hu та ін. [31] і близька до найнижчої енергії, розрахованої [30] для адсорбції O_2 на ідеальній поверхні CuO ; $\epsilon_{aO_2nwt} = 0,45 \text{ eV}$ близька до найвищої енергії, розрахованої [30] для адсорбції O_2 на іде-

альній поверхні CuO . Значення енергії дисоціації O_2 на поверхні Cu_2O $\epsilon_{x-dis} = 0,65 \text{ eV}$ знаходиться в межах $0,13...0,85 \text{ eV}$, розрахованих $Zhang$ та ін. [32] для дисоціації O_2 на поверхні, де є дефіцит кисню Cu_2O . Енергії $\epsilon_{c1b} = 0,955 \text{ eV}$ і $\epsilon_{c11} = 1,51 \text{ eV}$ активації дифузії атома міді через шар Cu_2O були встановлені так, щоб вони відповідали даним про температурну залежність механізмів дифузії, наведеним у літературі [33, 34], та відповідали результатам вимірних значень оксидних шарів [26].

Енергія $\epsilon_{x2} = 0,8 \text{ eV}$ активації дифузії кисню була встановлена так, щоб описувати кінетику шару CuO , і це значення було підтверджено в роботах $Zhu, Yuan$ та ін. [23, 35]. Енергії $\epsilon_{c2} = 0,63 \text{ eV}$ і $\epsilon_{c2s} = 0,4 \text{ eV}$ дифузії міді в шарі CuO та вздовж поверхні нанодроту були відрегульовані відповідно до відношення товщин оксидів CuO та Cu_2O отриманих в експериментах [26].

Велика кількість енергій зумовлена кількістю пов'язаних процесів, описаних у моделі. Дійсно, необхідність опису спостережуваних експериментально двох видів дифузії міді (граничної та гратчастої) через шар оксиду Cu_2O спонукає ввести енергії ϵ_{c1b} і ϵ_{c11} , тоді як дифузія Cu_2O через шар CuO описується енергією ϵ_{c2} що відрізняється від енергії ϵ_{c2s} , оскільки остання описує дифузію вздовж поверхні CuO .

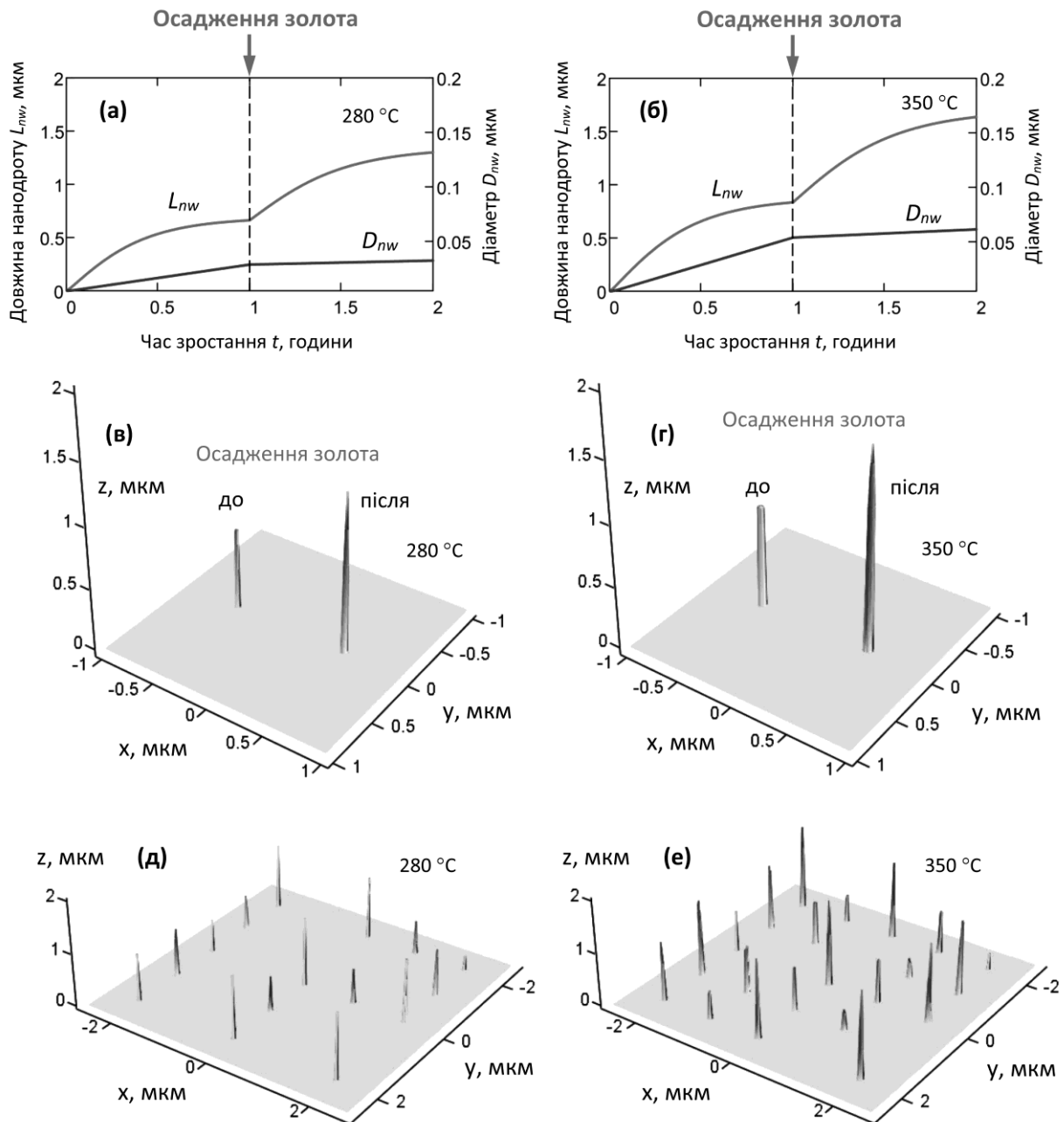


Рис. 2. Розвиток форми нанодоту оксиду міді з часом та у залежності часу; осадження золота реалізовано після однієї години зростання нанодоту: а, в, г – при температурі 280 °С, б, г, е – при температурі 350 °С; а, б – залежності від часу зростання, де присутній етап проміжного осадження золота після однієї години зростання; в, г – вплив на геометрію одного нанодоту; д, е – масив нанодотів щільністю $D_{nw} = 1 \mu\text{m}^{-2}$

Енергії взаємодії молекули кисню з CuO відрізняються у випадках адсорбції кисню на поверхні шару CuO (ϵ_{x2}), або на верхній і бічній поверхнях нанодоту (ϵ_{aO2nwt} і ϵ_{aO2nws} , відповідно). На жаль, точні значення для них неможливо знайти через неідеальність поверхні та велику кількість факторів, таких як наявність дефектів, напружень, складна морфологія тощо, що впливають на енергії. Альтернативою цьому підходу є використання спрощених

моделей, де зв'язана динаміка росту двох оксидних шарів і масиву нанодотів по суті описується одним рівнянням дифузії. Однак, на нашу думку, цей підхід не є плідним, оскільки важко пояснити, чому при дифузії атомів та молекул в обмежених умовах їх рух видів змішується з дифузією по вільній поверхні з дефектами тощо. На додаток, ретельний опис процесів сприяє інтеграції даної моделі в більш загальні моделі зростання, які враховують механізми

утворення нанодротів. Дійсно, у запропонованій моделі врахування напружень зводиться до додавання відповідного значення енергії дифузії без заміни вже введених рівнянь. Крім того, кореляція між розрахунками та результатами, наведеними в літературі, може слугувати додатковим, хоча і непрямим показником ефективності запропонованої моделі.

На рис. 2, а, б, наведені результати розрахунку залежностей довжини та діаметру нанодротів від часу зростання і моменту осадження благородного металу (золота); частка бічної поверхні нанодроту, яка не покриті благородним металом після його осадження, дорівнює 1 %. Слід зазначити, що у значній частині експериментів були отримані лише результати, які дозволяють робити лише лінійну апроксимацію, тобто описувати лінійну залежність довжини нанодротів від часу зростання. Але теоретичні та експериментальні дані [22, 25, 27] показують, що лінійна залежність зберігається лише на початковій стадії зростання в плазмі, а потім переходить до режиму насичення, коли нанодріт вже не збільшує свою довжину при збільшенні часу зростання. Причому саме стадія насичення найбільш ефективна з точки зору реалізації етапу проміжного осадження благородного металу, оскільки дозволяє отримати максимальну довжину нанодроту за результатами обох етапів (до і після осадження). Запропонована теоретична модель прогнозує, що на максимальну довжину нанодроту вирішальний вплив має енергія ϵ_{c2s} дифузії міді вздовж поверхні нанодроту. Різниця між значеннями цієї енергії може бути обумовлена різним ступенем дефектності бічної поверхні нанодроту, коли, наприклад, відсутність значного впливу іонного бомбардування бічної поверхні приводить до зменшення концентрації дефектів і, відповідно, до зменшення енергії активації дифузії.

Як видно з рис. 2, як у разі низької температури 280 °C (рис. 2, а), так у разі підвищеної температури 350 °C (рис. 2, б) було використане припущення про вихід на режим насичення після однієї години зростання. У разі ж якщо за цей час режиму насичення не було досягнуто, необхідно його дочекатися, і лише тоді проводити осадження благородного металу, яке супроводжується додатковою стадією зростання. У разі ж, якщо осадження проводиться на стадії зростання, таке осадження лише призводить до удорожчання технології. Вочевидь, можлива реалізація процесу з кількома послідовними стадіями осадження золота та зростання нанодроту, з метою досягнення необхідного співвідношення довжини нанодроту до його діаметру. Результати 3D моделювання для одного нанодроту наведені на рис. 2, в, г, де видно, що підвищення температури призводить до формування більш довгих та товстих нанодротів, що зумовлено підвищенням швидкості реакції окис-

лення як на бічній поверхні нанодроту, так і на його верхівці. На рис. 2, д, е, показані масиви нанодротів при щільності $D_{nw} = 1 \mu\text{m}^{-2}$. Слід зазначити, що модель не розглядає стадію утворення зародків наноструктур, тому наведена щільність нанодротів є лише ілюстративною.

Перспективи застосування

З практичної точки зору, запропонований метод формування нанодротів може бути розширено на всі процеси, які обумовлені хімічними реакціями на поверхнях наноструктур, наприклад зростання графітових наноструктур. При цьому можливе значне зростання продуктивності всього процесу, оскільки основні реакції стимулюються активними речовинами з плазмового середовища. Додатковою перевагою плазмо-стимульованого зростання є можливість швидкого досягнення режиму насичення у залежності довжини нанодроту від часу, адже саме цей режим є важливим для ефективної практичної реалізації ідеї проміжного осадження благородного металу, коли інші механізми зростання вже вичерпані. З точки зору подальшого розвитку теоретичної моделі зростання наноструктур, планується доповнити її в частині опису саме стадії утворення зародків, яка є ключовою для прогнозування густини масиву наноструктур і є критичною як для підвищення продуктивності технології, так і для певних застосувань (раманівська спектроскопія вибухонебезпечних речовин).

Висновки

Осадження благородних металів, що здійснюється під час росту нанодротів оксиду металів, може різко змінити морфологію нанодротів за рахунок зменшення реакцій окислення на бічній поверхні нанодротів. При цьому концентрація кисню на бічній поверхні зменшується, завдяки чому атоми міді, які дифундують вздовж поверхні нанодроту від корінця нанодроту до верхівки, досягають більшої висоти над рівнем оксиду міді та збільшують довжину нанодроту. Розроблено теоретичну модель для опису можливих переваг методу при реалізації таких експериментів із зростання нанодротів у плазмі. Згідно з моделюванням за допомогою моделі, проміжне осадження може бути перспективним інструментом у розробці нових технологій формування наноструктур не тільки оксиду міді, але й інших наноструктур різної вимірності, що утворюються шляхом реалізації хімічної реакції окислення на їх поверхні.

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

Література

1. *CuO nanowire arrays synthesized at room temperature as a high-performance anode material for Li/Na-ion batteries [Text]* / Y. Su, T. Liu, P. Zhang, P. Zheng // *Thin Solid Films*. – 2019. – No. 690. – P. 137522. DOI: 10.1016/j.tsf.2019.137522.

2. *Butt, F. A. Synthesis of metallic copper nanowires using dielectric barrier discharge plasma and their application in hydrogen evolution reaction [Text]* / F. A. Butt, M. Anwar, U. Unal // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2021. – No. 46. – P. 18866-18877. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.03.020.

3. *Steinhauer, S. Gas Sensors Based on Copper Oxide Nanomaterials: A Review [Text]* / S. Steinhauer // *Chemosensors*. – 2021. – No. 9. – Article No. 51. DOI: 10.3390/chemosensors9030051.

4. *Fabrication, Characterization and Photocatalytic Activity of Copper Oxide Nanowires Formed by Anodization of Copper Foams [Text]* / A. M. Abdelnaim, M. A. Abdel-Rahim, A. Y. Abdel-Latif, A. A. R. Mohamed, K. Mojsilovic, W. J. Stepniowski // *Materials*. – 2021. – No. 14. – Article no. 5030. DOI: 10.3390/ma14175030.

5. *Copper (II) oxide nanowires for p-type conductometric NH₃ sensing [Text]* / F. Shao, F. Hernández-Ramírez, J. D. Prades, C. Fàbrega, T. Andreu, J. R. Morante // *Applied Surface Science*. – 2014. – No. 311. – P. 177–181. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.05.038.

6. *Design and understanding of a high-performance gas sensing material based on copper oxide nanowires exfoliated from a copper mesh substrate [Text]* / F. Yang, J. Guo, M. Liu, S. Yu, N. Yan, J. Li, Z. Guo // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2015. – No. 3. – P. 20477–20481. DOI: 10.1039/C5TA06806A.

7. *Synthesis, growth mechanism and gas-sensing properties of large-scale CuO nanowires [Text]* / M. L. Zhong, D. C. Zeng, Z. W. Liu, H. Y. Yu, X. C. Zhong, W. Q. Qiu // *Acta Materialia*. – 2010. – No. 58. – P. 5926–5932. DOI: 10.1016/j.actamat.2010.07.008.

8. *Single crystal cupric oxide nanowires: Length- and density-controlled growth and gas-sensing characteristics [Text]* / L. D. Duc, D. T. T. Le, N. V. Duy, N. D. Hoa, N. V. Hieu // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. – 2014. – No. 58. – P. 16–23. DOI: 10.1016/j.physe.2013.11.013.

9. *Gas sensing properties of novel CuO nanowire devices [Text]* / S. Steinhauer, E. Brunet, T. Maier, G. C. Mutinati, A. Köck, O. Freudenberg, C. Gspan, W. Grogger, A. Neuhold, R. Resel // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2013. – No. 187. – P. 50–57. DOI: 10.1016/j.snb.2012.09.034.

10. *Feng, Y. Plasma-enhanced catalytic CuO nanowires for CO oxidation [Text]* / Y. Feng, X. Zheng //

Nano Letters. – 2010. – No. 10. – P. 4762–4766. DOI: 10.1021/nl1034545.

11. *Photocatalytic activity of CuO and Cu₂O nanowires [Text]* / V. Scuderi, G. Amiard, S. Boninelli, S. Scalese, M. Miritello, P. M. Sberna, G. Impellizzeri, V. Privitera // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2016. – No. 42. – P. 89–93. DOI: 10.1016/j.mssp.2015.08.008.

12. *A room temperature chemical route for large scale synthesis of sub-15 nm ultralong CuO nanowires with strong size effect and enhanced photocatalytic activity [Text]* / W. Wang, L. Wang, H. Shi, Y. Liang // *CrystEngComm*. – 2012. – No. 14. – P. 5914–5922. DOI: 10.1039/C2CE25666E.

13. *Surface Engineered CuO Nanowires with ZnO Islands for CO₂ Photoreduction [Text]* / W. N. Wang, F. Wu, Y. Myung, D. M. Niedzwiedzki, H. S. Im, J. Park, P. Banerjee, P. Biswas // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2015. – No. 7. – P. 5685–5692. DOI: 10.1021/am508590j.

14. *Porous CuO nanowires as the anode of rechargeable Na-ion batteries [Text]* / L. Wang, K. Zhang, Z. Hu, W. Duan, F. Cheng, J. Chen // *Nano Research*. – 2014. – No. 7. – P. 199–208. DOI: 10.1007/s12274-013-0387-6.

15. *Su, Y. CuO nanowire arrays synthesized at room temperature as a high-performance anode material for Li/Na-ion batteries [Text]* / Y. Su, T. Liu, P. Zhang, P. Zheng // *Thin Solid Films*. – 2019. – No. 690. – P. 137522. DOI: 10.1016/j.tsf.2019.137522.

16. *Transport, analyte detection, and optoelectronic response of p-type CuO nanowires [Text]* / B. J. Hansen, N. Kouklin, G. Lu, I. K. Lin, J. Chen, X. Zhang // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – No. 114. – P. 2440–2447. DOI: 10.1021/jp908850j.

17. *Electric field assisted growth and field emission properties of thermally oxidized CuO nanowires [Text]* / C. Tang, X. Liao, W. Zhong, H. Yu, Z. Liu // *RSC Advances*. – 2017. – No. 7. – P. 6439–6446. DOI: 10.1039/C6RA27426A.

18. *Majumdar, D. Recent advancements of copper oxide based nanomaterials for supercapacitor applications [Text]* / D. Majumdar, S. Ghosh // *Journal of Energy Storage*. – 2021. – No. 34. – P. 101995. DOI: 10.1016/j.est.2020.101995.

19. *Lee, C. S. Room-temperature growth (“farming”) and high-performance supercapacitor applications of highly crystalline CuO nanowires/graphene nanoplatelet nanopowders [Text]* / C. S. Lee, J. Bae // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2018. – Vol. 29, No. 17. – P. 15097–15105. DOI: 10.1007/s10854-018-9650-7.

20. *Hedgehog Inspired CuO Nanowires/Cu₂O Composites for Broadband Visible-Light-Driven Recyclable Surface Enhanced Raman Scattering [Text]* / K. Xu, H. Yan, C. F. Tan, Y. Lu, Y. Li, G. W. Ho, R. Ji, M. Hong // *Advanced Optical Materials*. – 2018. – Vol. 6, No. 7. – P. 1701167. DOI: 10.1002/adom.201701167.

21. *On the growth and electrical characterization of CuO nanowires by thermal oxidation [Text]* /

A. M. B. Gonçalves, L. C. Campos, A. S. Ferlauto, R. G. Lacerda // *Journal of Applied Physics*. – 2009. – Vol. 106, No. 3. – Article no. 034303. DOI: 10.1063/1.3187833.

22. Growth dynamics of copper oxide nanowires in plasma at low pressures [Text] / G. Filipic, O. Baranov, M. Mozetic, U. Cvelbar // *Journal of Applied Physics*. – 2015. – No. 117. – Article no. 043304. DOI: 10.1063/1.4906501.

23. Driving force and growth mechanism for spontaneous oxide nanowire formation during the thermal oxidation of metals [Text] / L. Yuan, Y. Wang, R. Mema, G. Zhou // *Acta Materialia*. – 2011. – No. 59. – P. 2491–2500. DOI: 10.1016/j.actamat.2010.12.052.

24. Uniform surface growth of copper oxide nanowires in radiofrequency plasma discharge and limiting factors [Text] / G. Filipic, O. Baranov, M. Mozetic, K. Ostrikov, U. Cvelbar // *Physics of Plasmas*. – 2014. – No. 21. – Article no. 113506. DOI: 10.1063/1.4901813.

25. Baranov, O. Towards a highly-controllable synthesis of copper oxide nanowires in radio-frequency reactive plasma: fast saturation at the targeted size [Text] / O. Baranov, G. Filipič, U. Cvelbar // *Plasma Sources Science and Technology*. – 2019. – No. 28. – Article no. 084002. DOI: 10.1088/1361-6595/aae12e.

26. Controlled growth of copper oxide nanostructures by atmospheric pressure micro-afterglow [Text] / A. Altaweel, G. Filipič, T. Gries, T. Belmonte // *Journal of Crystal Growth*. – 2014. – No. 407. – P. 17 – 24. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2014.08.029.

27. A deterministic approach to the thermal synthesis and growth of 1D metal oxide nanostructures [Text] / O. Baranov, M. Košiček, G. Filipič, U. Cvelbar // *Applied Surface Science*. – 2021. – Vol. 566, No. 15. – Article No. 150619. DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.150619.

28. Linking Dynamics of Growth of Copper Oxide Nanostructures in Air [Text] / A. Breus, S. Abashin, O. Serdiuk, O. Baranov // *Lecture Notes in Networks and Systems*. – 2022. – Vol. 367. – P. 555–564. DOI: 10.1007/978-3-030-94259-5_47.

29. Oxygen plasmas: a sharp chisel and handy trowel for nanofabrication [Text] / K. Bazaka, O. Baranov, U. Cvelbar, B. Podgornik, Y. Wang, S. Huang, L. Xu, J. W. M. Lim, I. Levchenko, S. Xu // *Nanoscale*. – 2018. – No. 10. – P. 17494–17511. DOI: 10.1039/C8NR06502K.

30. Density functional theory study of the adsorption and dissociation of O₂ on CuO(111) surface [Text] / S. Sun, Ch. Li, D. Zhang, Y. Wang // *Applied Surface Science*. – 2015. – No. 333. – P. 229 – 234. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.02.018.

31. Effects on Electronic Properties of Molecule Adsorption on CuO Surfaces and Nanowires [Text] / J. Hu, D. Li, J. G. Lu, R. Wu // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – Vol. 114, No. 40. – P. 17120–17126. DOI: 10.1021/jp1039089.

32. Adsorption and dissociation of O₂ on the Cu₂O (111) surface: thermochemistry, reaction barrier [Text] / R. Zhang, H. Liu, H. Zheng, L. Ling, Z. Li, B. Wang //

Applied Surface Science. – 2011. – No. 257. – P. 4787 – 4794. DOI: 10.1016/j.apsusc.2010.12.040.

33. Peterson, N. L. Diffusion and Point Defects in Cu₂O [Text] / N. L. Peterson, C. L. Wiley // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1984. – Vol. 45, No. 3. – P. 281–294. DOI: 10.1016/0022-3697(84)90033-7.

34. Brief Review of Oxidation Kinetics of Copper at 350 °C to 1050 °C [Text] / Y. Zhu, K. Mimura, J.-W. Lim, M. Isshiki, Q. Jiang // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2006. – No. 37. – P. 1231–1237. DOI: 10.1007/s11661-006-1074-y.

35. Zhu, Y. Oxidation Mechanism of Copper at 623–1073 K [Text] / Y. Zhu, K. Mimura, M. Isshiki // *Materials Transactions*. – 2002. – Vol. 43, No. 9. – P. 2173–2176. DOI: 10.2320/matertrans.43.2173.

References

1. Su, Y., Liu, T., Zhang, P., Zheng, P. CuO nanowire arrays synthesized at room temperature as a high-performance anode material for Li/Na-ion batteries. *Thin Solid Films*, 2019, no. 690, pp. 137522. DOI: 10.1016/j.tsf.2019.137522.

2. Butt, F. A., Anwar, M., Unal, U. Synthesis of metallic copper nanowires using dielectric barrier discharge plasma and their application in hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, no. 46, pp. 18866–18877. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.03.020.

3. Steinhauer, S. Gas Sensors Based on Copper Oxide Nanomaterials: A Review. *Chemosensors*, 2021, no. 9, article no. 51. DOI: 10.3390/chemosensors9030051.

4. Abd-Elnaiem, A. M., Abdel-Rahim, M. A., Abdel-Latief, A. Y., Mohamed, A. A.-R., Mojsilovic, K., Stepniowski, W. J. Fabrication, Characterization and Photocatalytic Activity of Copper Oxide Nanowires Formed by Anodization of Copper Foams. *Materials*, 2021, no. 14, article no. 5030. DOI: 10.3390/ma14175030.

5. Shao, F., Hernández-Ramírez, F., Prades, J. D., Fàbrega, C., Andreu, T., Morante J. R. Copper (II) oxide nanowires for p-type conductometric NH₃ sensing. *Applied Surface Science*, 2014, no. 311, pp. 177–181. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.05.038.

6. Yang, F., Guo, J., Liu, M., Yu, S., Yan, N., Li, J., Guo, Z. Design and understanding of a high-performance gas sensing material based on copper oxide nanowires exfoliated from a copper mesh substrate. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, no. 3, pp. 20477–20481. DOI: 10.1039/C5TA06806A.

7. Zhong, M. L., Zeng, D. C., Liu, Z. W., Yu, H. Y., Zhong, X. C., Qiu, W. Q. Synthesis, growth mechanism and gas-sensing properties of large-scale CuO nanowires. *Acta Materialia*, 2010, no. 58, pp. 5926–5932. DOI: 10.1016/j.actamat.2010.07.008.

8. Duc, L. D., Le, D. T. T., Duy, N. V., Hoa, N. D., Hieu, N. V. Single crystal cupric oxide nanowires: Length- and density-controlled growth and gas-sensing characteristics. *Physica E: Low-dimensional Systems*

and Nanostructures, 2014, no. 58, pp. 16–23. DOI: 10.1016/j.physe.2013.11.013.

9. Steinhauer, S., Brunet, E., Maier, T., Mutinati, G.C., Köck, A., Freudenberg, O., Gspan, C., Grogger, W., Neuhold, A., Resel, R. Gas sensing properties of novel CuO nanowire devices. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, no. 187, pp. 50–57. DOI: 10.1016/j.snb.2012.09.034.

10. Feng, Y., Zheng, X. Plasma-enhanced catalytic CuO nanowires for CO oxidation. *Nano Letters*, 2010, no. 10, pp. 4762–4766. DOI: 10.1021/nl1034545.

11. Scuderi, V., Amiard, G., Boninelli, S., Scalse, S., Miritello, M., Sberna, P. M., Impellizzeri, G., Privitera, V. Photocatalytic activity of CuO and Cu₂O nanowires. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2016, no. 42, pp. 89–93. DOI: 10.1016/j.mssp.2015.08.008.

12. Wang, W., Wang, L., Shi, H., Liang, Y. A room temperature chemical route for large scale synthesis of sub-15 nm ultralong CuO nanowires with strong size effect and enhanced photocatalytic activity. *CrystEngComm*, 2012, no. 14, pp. 5914–5922. DOI: 10.1039/C2CE25666E.

13. Wang, W. N., Wu, F., Myung, Y., Niedzwiedzki, D. M., Im, H. S., Park, J., Banerjee, P., Biswas, P. Surface Engineered CuO Nanowires with ZnO Islands for CO₂ Photoreduction. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, no. 7, pp. 5685–5692. DOI: 10.1021/am508590j.

14. Wang, L., Zhang, K., Hu, Z., Duan, W., Cheng, F., Chen, J. Porous CuO nanowires as the anode of rechargeable Na-ion batteries. *Nano Research*, 2014, no. 7, pp. 199–208. DOI: 10.1007/s12274-013-0387-6.

15. Su, Y., Liu, T., Zhang, P., Zheng, P. CuO nanowire arrays synthesized at room temperature as a high-performance anode material for Li/Na-ion batteries. *Thin Solid Films*, 2019, no. 690, pp. 137522. DOI: 10.1016/j.tsf.2019.137522.

16. Hansen, B. J., Kouklin, N., Lu, G., Lin, I. K., Chen, J., Zhang, X. Transport, analyte detection, and opto-electronic response of p-type CuO nanowires. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, no. 114, pp. 2440–2447. DOI: 10.1021/jp908850j.

17. Tang, C., Liao, X., Zhong, W., Yu, H., Liu, Z. Electric field assisted growth and field emission properties of thermally oxidized CuO nanowires. *RSC Advances*, 2017, no. 7, pp. 6439–6446. DOI: 10.1039/C6RA27426A.

18. Majumdar, D., Ghosh, S. Recent advancements of copper oxide based nanomaterials for supercapacitor applications. *Journal of Energy Storage*, 2021, no. 34, pp. 101995. DOI: 10.1016/j.est.2020.101995.

19. Lee, C. S., Bae, J. Room-temperature growth (“farming”) and high-performance supercapacitor applications of highly crystalline CuO nanowires/graphene nanoplatelet nanopowders. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018, vol. 29, no. 17, pp. 15097–15105. DOI: 10.1007/s10854-018-9650-7.

20. Xu, K., Yan, H., Tan, C. F., Lu, Y., Li, Y., Ho, G. W., Ji, R., Hong, M. Hedgehog Inspired CuO Nan-

owires/Cu₂O Composites for Broadband Visible-Light-Driven Recyclable Surface Enhanced Raman Scattering. *Advanced Optical Materials*, 2018, vol. 6, no. 7, pp. 1701167. DOI: 10.1002/adom.201701167.

21. Gonçalves, A. M. B., Campos, L. C., Ferlauto, A. S., Lacerda, R. G. On the growth and electrical characterization of CuO nanowires by thermal oxidation. *Journal of Applied Physics*, 2009, vol. 106, no. 3, article no. 034303. DOI: 10.1063/1.3187833.

22. Filipic, G., Baranov, O., Mozetic, M., Cvelbar, U. Growth dynamics of copper oxide nanowires in plasma at low pressures. *Journal of Applied Physics*, 2015, no. 117, article no. 043304. DOI: 10.1063/1.4906501.

23. Yuan, L., Wang, Y., Mema, R., Zhou, G. Driving force and growth mechanism for spontaneous oxide nanowire formation during the thermal oxidation of metals. *Acta Materialia*, 2011, no. 59, pp. 2491–2500. DOI: 10.1016/j.actamat.2010.12.052.

24. Filipic, G., Baranov, O., Mozetic, M., Ostrikov, K., Cvelbar, U. Uniform surface growth of copper oxide nanowires in radiofrequency plasma discharge and limiting factors. *Physics of Plasmas*, 2014, no. 21, article no. 113506. DOI: 10.1063/1.4901813.

25. Baranov, O., Filipič, G., Cvelbar, U. Towards a highly-controllable synthesis of copper oxide nanowires in radio-frequency reactive plasma: fast saturation at the targeted size. *Plasma Sources Science and Technology*, 2019, no. 28, article no. 084002. DOI: 10.1088/1361-6595/aae12e.

26. Altaweel, A., Filipič, G., Gries, T., Belmonte, T. Controlled growth of copper oxide nanostructures by atmospheric pressure micro-afterglow. *Journal of Crystal Growth*, 2014, no. 407, pp. 17–24. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2014.08.029.

27. Baranov, O., Košiček, M., Filipič, G., Cvelbar, U. A deterministic approach to the thermal synthesis and growth of 1D metal oxide nanostructures. *Applied Surface Science*, 2021, vol. 566, no. 15, article no. 150619. DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.150619.

28. Breus, A., Abashin, S., Serdiuk, O., Baranov, O. Linking Dynamics of Growth of Copper Oxide Nanostructures in Air. *Lecture Notes in Networks and Systems*, 2022, vol. 367, pp. 555–564. DOI: 10.1007/978-3-030-94259-5_47.

29. Bazaka, K., Baranov, O., Cvelbar, U., Podgornik, B., Wang, Y., Huang, S., Xu, L., Lim, J. W. M., Levchenko, I., Xu, S. Oxygen plasmas: a sharp chisel and handy trowel for nanofabrication. *Nanoscale*, 2018, no. 10, pp. 17494–17511. DOI: 10.1039/C8NR06502K.

30. Sun, S., Li, Ch., Zhang, D., Wang, Y. Density functional theory study of the adsorption and dissociation of O₂ on CuO(111) surface. *Applied Surface Science*, 2015, no. 333, pp. 229–234. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.02.018.

31. Hu, J., Li, D., Lu, J. G., Wu, R. Effects on Electronic Properties of Molecule Adsorption on CuO Surfaces and Nanowires. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, vol. 114, no. 40, pp. 17120–17126. DOI: 10.1021/jp1039089.

32. Zhang, R., Liu, H., Zheng, H., Ling, L., Li, Z., Wang, B. Adsorption and dissociation of O₂ on the Cu₂O (111) surface: thermochemistry, reaction barrier. *Applied Surface Science*, 2011, no. 257, pp. 4787–4794. DOI: 10.1016/j.apsusc.2010.12.040.

33. Peterson, N. L. Diffusion and Point Defects in Cu₂O. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1984, vol. 45, no. 3, pp. 281–294. DOI: 10.1016/0022-3697(84)90033-7.

34. Zhu, Y., Mimura, K., Lim, J.-W., Isshiki, M., Jiang, Q. Brief Review of Oxidation Kinetics of Copper at 350 °C to 1050 °C. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2006, no. 37, pp. 1231–1237. DOI: 10.1007/s11661-006-1074-y.

35. Zhu, Y., Mimura, K., Isshiki, M. Oxidation Mechanism of Copper at 623–1073 K. *Materials Transactions*, 2002, vol. 43, no. 9, pp. 2173–2176. DOI: 10.2320/matertrans.43.2173.

Поступила в редакцію 18.03.2022, рассмотрена на редколлегии 15.04.2022

ФОРМИРОВАНИЕ ОДНОМЕРНЫХ ОКСИДНЫХ НАНОСТРУКТУР ПУТЕМ ПРОМЕЖУТОЧНОГО ОСАЖДЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

О. О. Баранов

Предложен метод формирования геометрии одномерных наноструктур (нанопроволоки) оксида меди, который позволяет значительно увеличить соотношение их длины к диаметру, что является критическим для некоторых практических применений. Суть метода состоит в том, что после достижения режима насыщения зависимости длины нанопроволоки от времени его роста, реализуется этап осаждения благородного металла (золота), наночастицы которого закрепляются на боковой поверхности нанопроволоки. В режиме насыщения весь поток атомов меди, двигающихся от корешка к верхушке нанопроволоки, вступает в реакцию на боковой поверхности нанопроволоки вследствие столкновений с молекулами кислорода, которые адсорбированы этой поверхностью. Но наличие металла, не реагирующего с кислородом, значительно снижает концентрацию последнего на боковой поверхности нанопроволоки. Наличие благородного металла, покрывающего большую часть нанопроволоки, значительно снижает интенсивность реакции окисления меди на боковой стороне нанопроволоки, удлиняя таким образом путь диффузии меди от корешка до верхушки нанопроволоки, увеличивая, таким образом, его длину. Поэтому после этапа промежуточного осаждения, процесс роста нанопроволоки восстанавливается. Процесс промежуточного осаждения не реагирующего металла может быть применен более одного раза, что позволяет осуществлять гибкое управление процессом формирования нанопроволоки. С точки зрения общей продуктивности процесса, критическим является применение плазмы для реализации процесса роста нанопроволоки, ведь именно процессы в среде плазмы характеризуются быстрым достижением режима насыщения зависимости длины от времени, что доказано экспериментально. Благодаря этому общая производительность комбинированного процесса с применением этапа промежуточного осаждения благородного металла может быть ускорена до пяти раз по сравнению с распространенными в настоящее время процессами термического роста. Приведены расчеты с применением модифицированной математической модели роста одномерных наноструктур оксида меди в условиях термического реактора, которая задействована для прогнозирования роста в условиях плазмы под атмосферным давлением (радиочастотной, емкостной и т.п.), где условия схожи с условиями термического роста. Метод является общим, и может быть применен к другим процессам роста, зависящим от реакций на поверхностях наноструктур.

Ключевые слова: нанотехнологии; оксид меди; нанопроволока; плазма; моделирование.

FORMATION OF ONE-DIMENSIONAL OXIDE NANOSTRUCTURES BY INTERMEDIATE DEPOSITION OF NOBLE METALS

Oleg Baranov

A method for forming the geometry of one-dimensional nanostructures (nanowires) of copper oxide is proposed, which allows for a significant increase in the ratio of their length to diameter, which is critical for certain practical applications. The essence of the method is that after reaching the saturation regime of the dependence of the length of the nanowire on the time of its growth, the stage of deposition of precious metal (gold) is realized, the nanoparticles of which are fixed on the side surface of the nanowire. In the saturation mode, the entire flow of copper atoms moving from the root to the top of the nanowire reacts on the side surface of the nanowire due to collisions with oxygen molecules adsorbed by this surface. But the presence of a metal that does not react with oxygen significantly reduces the concentration of the latter on the side surface of the nanowire. The presence of a noble metal, which covers most of the nanowire, significantly reduces the intensity of the oxidation reaction of copper on the side of the nanowire, thus lengthening the diffusion path of copper from root to tip of the nanowire, thereby increasing its length. Therefore, after the stage of intermediate deposition, the growth process of the nanowires is restored. The process of intermediate deposition of unreacted metal can be applied more than once,

which allows for flexible control of the process of nanowire formation. From the viewpoint of the general productivity of the process, it is critical to use plasma to implement the process of nanowire growth because it is the processes in the plasma environment that are characterized by the rapid achievement of the saturation mode of time dependence, which is proven experimentally. As a result, the overall productivity of the combined process using the intermediate deposition of the noble metal can be accelerated up to five times compared to the currently common thermal growth processes. Calculations using a modified mathematical model of growth of one-dimensional nanostructures of copper oxide in a thermal reactor, which is used to predict growth in plasma under atmospheric pressure (radiofrequency, capacitive, etc.), where conditions are similar to thermal growth. The method is general and can be applied to other growth processes that depend on the reactions on the surfaces of nanostructures.

Keywords: nanotechnology; copper oxide; nanowires; plasma; modeling.

Баранов Олег Олегович – д-р техн. наук, проф., зав. каф. теоретичної механіки, машинознавства та роботомеханічних систем, Національний аерокосмічний університет ім. М. С. Жуковського «Харківський авіаційний інститут», Харків, Україна.

Oleg Baranov – DSc in Materials Science and Processing Technologies, Professor, Head of Department of Theoretical Mechanics, Engineering and Robomechanical Systems, National Aerospace University "Kharkiv Aviation Institute", Kharkiv, Ukraine,

e-mail: O.Baranov@khai.edu, ORCID: 0000-0001-5356-1125, Scopus Author ID: 7006294413,

ResearcherID: I-4066-2018,