

УДК 544.70.023.2

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И ГИДРОФИЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ TiO_x и Cu_xO/TiO_x

© 2022 г. М. Х. Гаджиев^{1, *}, А. Э. Муслимов²

¹Объединенный институт высоких температур РАН,
ул. Ижорская, д. 13, стр. 2, Москва, 125412 Россия

²Федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография
и фотоника” РАН, Ленинский пр., д. 59, Москва, 119333 Россия

*e-mail: makhach@mail.ru

Поступила в редакцию 31.03.2022 г.

После доработки 15.05.2022 г.

Принята к публикации 18.05.2022 г.

В работе изучены процессы формирования, структурно-фазовый, элементный состав и гидрофильные свойства азотсодержащих покрытий TiO_x , Cu_xO/TiO_x , формируемых обработкой пленок титана в потоке низкотемпературной азотной плазмы в открытой атмосфере с использованием медного анода. Показано, что скорость эрозии медного анода и режим обработки напрямую влияют на процессы синтеза и структурно-фазовый состав покрытия, его элементный состав и гидрофильные свойства. Полученные результаты демонстрируют возможности плазменной технологии формирования композитных покрытий с заданными свойствами путем варьирования материалом и скоростью эрозии анода.

Ключевые слова: плазмотрон, азотная плазма, гидрофильность, гидрофобность, рутил, оксид титана, оксид меди, композит

DOI: 10.31857/S002329122204005X

ВВЕДЕНИЕ

Успехи стремительной индустриализации неминуемо привели к таким проблемам современности, как загрязнение окружающей среды и сокращение ресурсов углеводородной энергетики. Следствием повсеместного использования углеводородного топлива является повышение концентрации токсичных соединений в атмосфере. В этой связи, важность разработки эффективных фотокатализаторов, как и фотокаталитических систем в целом, трудно переоценить. Основными преимуществами применения фотокатализаторов являются низкие энергозатраты и высокая чувствительность даже к малым дозам загрязнителей. Несмотря на широкий спектр исследуемых сегодня материалов, коммерчески доступными и эффективными остаются фотокатализаторы на основе диоксидов титана. В частности, наиболее распространенным фотокатализатором является порошок марки Degussa (“Evonik”) P25, представляющий собой смесь анатаза и рутила, в соотношении 3 : 1 [1].

В общем случае, в основе процесса фотокатализа лежит фотогенерация электрон-дырочных пар носителей, которые в отдельности проявляют исключительную фотоактивность. В силу этого,

эффективность фотокатализатора напрямую связана с снижением скорости обратной рекомбинации носителей и их переносом в реакционную зону. Кроме того, все используемые фотокатализаторы наиболее эффективны в ультрафиолетовом диапазоне и задача повышения fotocувствительности в видимой области сегодня является наиболее актуальной. Для фотокатализаторов на основе диоксидов титана важную роль в переносе носителей заряда играют межзеренные границы и структурно-фазовый состав. В целом [2], аморфная фаза диоксида титана обладает низкой фотокаталитической активностью, однако имеются результаты [3], позволяющие считать аморфизацию частиц рутила перспективным способом повышения эффективности фотокатализатора. В целях снижения скорости обратной рекомбинации носителей и повышения чувствительности в видимой области предлагается использование гетероструктур TiO_2/Fe_2O_3 [4], Au/TiO_2 [5], CuO/TiO_2 [6], Cu_2O/TiO_2 [7] и т.д. Наиболее интересными являются гетероструктуры на основе семейства соединений Cu_xO [8, 9], поскольку в зависимости от состава и стехиометрии имеется возможность варьировать энергетическими параметрами зонной структуры.

Здесь важно отметить, что для материала фотокатализатора желательнее иметь непрямую запрещенную зону. Из-за невозможности прямых переходов между зоной проводимости и валентной зоной увеличивается время жизни фотогенерированных электронов и дырок [10]. Среди оксидов меди Cu_2O является прямым, а Cu_4O_3 , CuO – непрямые полупроводники [8], и эти их характеристики могут иметь сильное влияние на фотокаталитические свойства гетероструктур на основе семейства соединений Cu_xO . Еще одним немаловажным фактором является состояние поверхности фотокатализатора: гидрофильное или гидрофобное. В случае применения гетероструктурного типа фотокатализатора, в котором разделение заряда происходит внутри структуры, важна площадь контакта с реакционной средой. Обычно поллютанты используются в растворенном виде и важна высокая гидрофильность поверхности фотокатализатора. Однако разделять (снимать) заряд с поверхности можно с использованием кислородной прослойки. Достаточное количество кислорода в реакционной зоне может [11] эффективно захватывать электроны и образовывать радикалы, минимизируя таким образом рекомбинацию электрон-дырок. В этой связи, важным направлением исследований является влияние гидрофобности на фотокаталитические свойства материалов.

Здесь следует иметь в виду процессы фотоиндуцированного изменения свойств поверхности тонких пленок, наиболее полно представленные в обзоре [12]. Касаемо конкретно системы $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$, интересный результат был получен в недавнем исследовании [13]. Продемонстрировано, что формирование планарной гетероструктуры $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ способствует фотоиндуцированному ухудшению гидрофильности поверхности фотокатализатора TiO_2 . Такое поведение объяснено переносом электронов с Cu_2O и увеличением их концентрации на поверхности TiO_2 , что, в свою очередь, способствует разрушению структуры адсорбированной воды. Вероятно, эффект можно усилить путем увеличения площади интерфейса гетероструктуры $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$, что обычно реализуется в композитных гетероструктурах. Эффективным способом формирования композитных структур $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ является обработка покрытия титана в потоке низкотемпературной азотной плазмы в открытой атмосфере с использованием медного анода [14]. Учитывая высокую реакционную способность кислорода, технологически удобно проводить процесс в открытой атмосфере. Использование азотной плазмы обусловлено необходимостью азотного легирования фотокатализатора TiO_2 для повышения его фоточувствительности в видимой области. Известно [15], легирование азотом TiO_2 приводит к формированию энергетического со-

стояния в запрещенной зоне и сдвигу оптического поглощения в видимую часть спектра.

В представленной работе исследуются процессы формирования, структурно-фазовый, элементный состав и гидрофильные свойства покрытий TiO_x и $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_x$, формируемых обработкой пленок титана в потоке низкотемпературной азотной плазмы в открытой атмосфере с использованием медного анода.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Пленка титана наносилась на подложку сапфира методом магнетронного напыления. На следующем этапе образцы обрабатывались потоком низкотемпературной высокоэнтальпийной плазмы азота в открытой атмосфере с применением медного анода. Элементный состав плазмы определялся методом спектрального анализа. Применялся трехканальный оптоволоконный спектрометр AvaSpec 2048 (спектральный диапазон 220–850 нм) со спектральным разрешением 0.2–0.5 нм. Для данной конструкции плазматрона была исследована [14] скорость эрозии электродов при штатном режиме работы (150 А, 1–3 г/с), которая составляла порядка 10^{-9} – 10^{-10} г/Кл и могла быть увеличена до 10^{-7} – 10^{-8} г/Кл при токах дуги 500 А. Было получено два типа образцов: тип I – при штатном режиме работы плазматрона (скорость эрозии анода 10^{-9} – 10^{-10} г/Кл); тип II – в условиях увеличенной скорости эрозии и испарения материала анода (скорость эрозии анода 10^{-7} – 10^{-8} г/Кл). В качестве источника азотной плазмы использовался плазматрон постоянного тока с вихревой стабилизацией и расширяющимся каналом выходного электрода, генерирующий на выходе слабо расходящуюся плазменную струю азота диаметром $D = 8$ – 10 мм [14]. Определение параметров потока высокоэнтальпийной плазмы проводилось спектральными методами с использованием трехканального оптоволоконного спектрометра AvaSpec 2048 со спектральным разрешением 0.2–0.5 нм, который выполнял мониторинг излучения (с периодичностью 3–4 спектр/с) вдоль оси потока плазмы в спектральном диапазоне 240–1000 нм. Наличие в спектрах плазмы азота (рис. 1) большого числа линий атомарного азота NI позволяло использовать метод “больцмановской экспоненты” [15, 16] для определения T.

Образцы обрабатывались в двух областях плазмы: L – со среднемассовой температурой плазмы 4–5 кК; H – со среднемассовой температурой плазмы 8–10 кК. Следует учитывать неоднородность распределения атомов и ионов, термически распыляемых с анода в плазму. В пределах размеров обрабатываемого образца плен-

ки титана $0.6 \times 0.6 \text{ см}^2$ состав плазмы принимали однородным.

Микроскопические исследования проводились на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JEOL (Япония) оснащенном энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором (ЭРМ) и атомно-силовом микроскопе Solver-Pro-M (Россия). Среднеквадратичная шероховатость определялась с использованием программного обеспечения “Nova”, входящего в комплект прибора Solver-Pro-M. Картины рентгеновской дифракции (РД) снимались на дифрактометре Empyrean фирмы PANalytical (Нидерланды) в геометрии Брэгга-Брентано. Использовалось излучение от медного анода ($\text{CuK}_{\alpha 2} = 1.54 \text{ \AA}$). Для определения химического состава методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) использовался РФЭС-спектрометр SPECS (Specs, Германия), оснащенный Al и Mg анодами. Спектры записывались в диапазоне энергий связи от 0 до 1200 эВ. При необходимости, проводилось травление образцов ионами аргона Ar^+ с энергией 4 кэВ. Анализ гидрофобности поверхности (измерение контактного угла θ) образцов проводился по методике сидящей капли. Измерения проводились при относительной влажности 40–45%. Оптическая визуализация осуществлялась с помощью цифровой фотокамеры. Наносилась капля воды объемом 5 мм^3 . Измерения проводились через 30 с после нанесения, для достижения стабильного состояния капли. Ось объектива камеры размещалась на уровне границы раздела капля воды–поверхность образца. Контактный угол определялся по методике, описанной в [17].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Образцы типа I

На рис. 2. представлены картины РД и результаты ЭРМ образцов типа I, обработанных в режимах L и H. Согласно данным ЭРМ, состав покрытия содержал титан и кислород, что говорит о формировании покрытия оксида титана TiO_x на подложках сапфира в результате плазменной обработки. Полученные данные подтверждают высокую активность кислорода окружающей атмосферы, быстро разогревающегося и диффундирующего в область горения плазмы. В составе покрытия кроме оксидов титана обнаружено также незначительное содержание примеси азота. Содержание меди в пределах погрешности измерения. Образцы значительно отличались по величине шероховатости R_q : шероховатость образца типа L была в 2 раза выше шероховатости образца типа H, 136.4 и 71.4 нм соответственно. По данным РД (рис. 2а), покрытие, полученное обработкой в режиме L, представляет собой рентге-

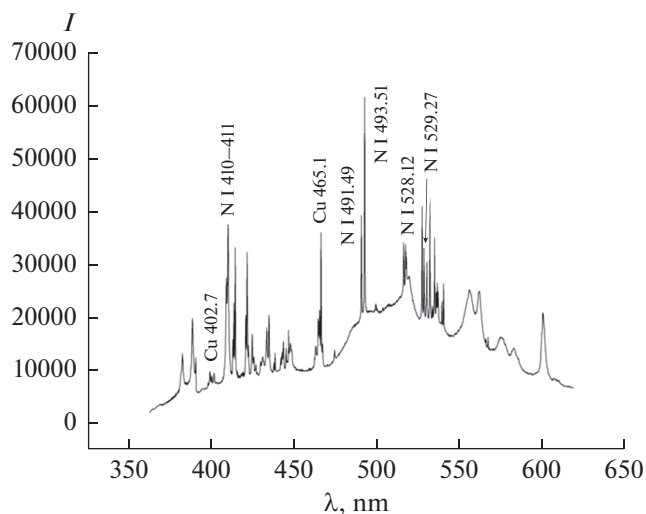


Рис. 1. Характерные спектры излучения плазмы азота.

ноаморфный осадок. Напротив, при обработке в режиме H (рис. 2б) формируется осадок поликристаллической монофазы рутила. Поскольку кислород и алюминий содержатся в подложке сапфира, анализ зависимости состава покрытия от режима обработки проводился по данным содержания азота и титана. Сравнение содержания элементов по данным ЭРМ (рис. 2в, 2г) в образцах, обработанных в режиме L и H, продемонстрировало двукратное увеличение примеси азота при увеличении среднемаассовой температуры плазмы. В соответствии с кинетической моделью, предложенной в [18], атомарная и ионизованная (атомы) составляющая азотной плазмы увеличивается на несколько порядков при переходе от режима L к H.

Для объяснения структурных особенностей получаемых покрытий следует учитывать, что фронт окисления в условиях воздействия плазмы с среднемаассовой температурой более 4 кК распространяется вглубь покрытия с большой скоростью и все процессы протекают в резко неравновесных условиях. Важным фактором является диффузионная активность атомизированных газообразных элементов, таких как кислород и азот. Молекулярные азот и кислород, из-за низкой диффузионной подвижности, на формирование кристаллического осадка влияют в меньшей степени. В случае обработки в режиме H значительна доля атомарного азота и кислорода. Вместе с фактором более высокой температуры их можно считать причиной инициирования кристаллизационных процессов.

Образец аморфизированного покрытия оксида титана на сапфире демонстрировал (рис. 3а) гид-

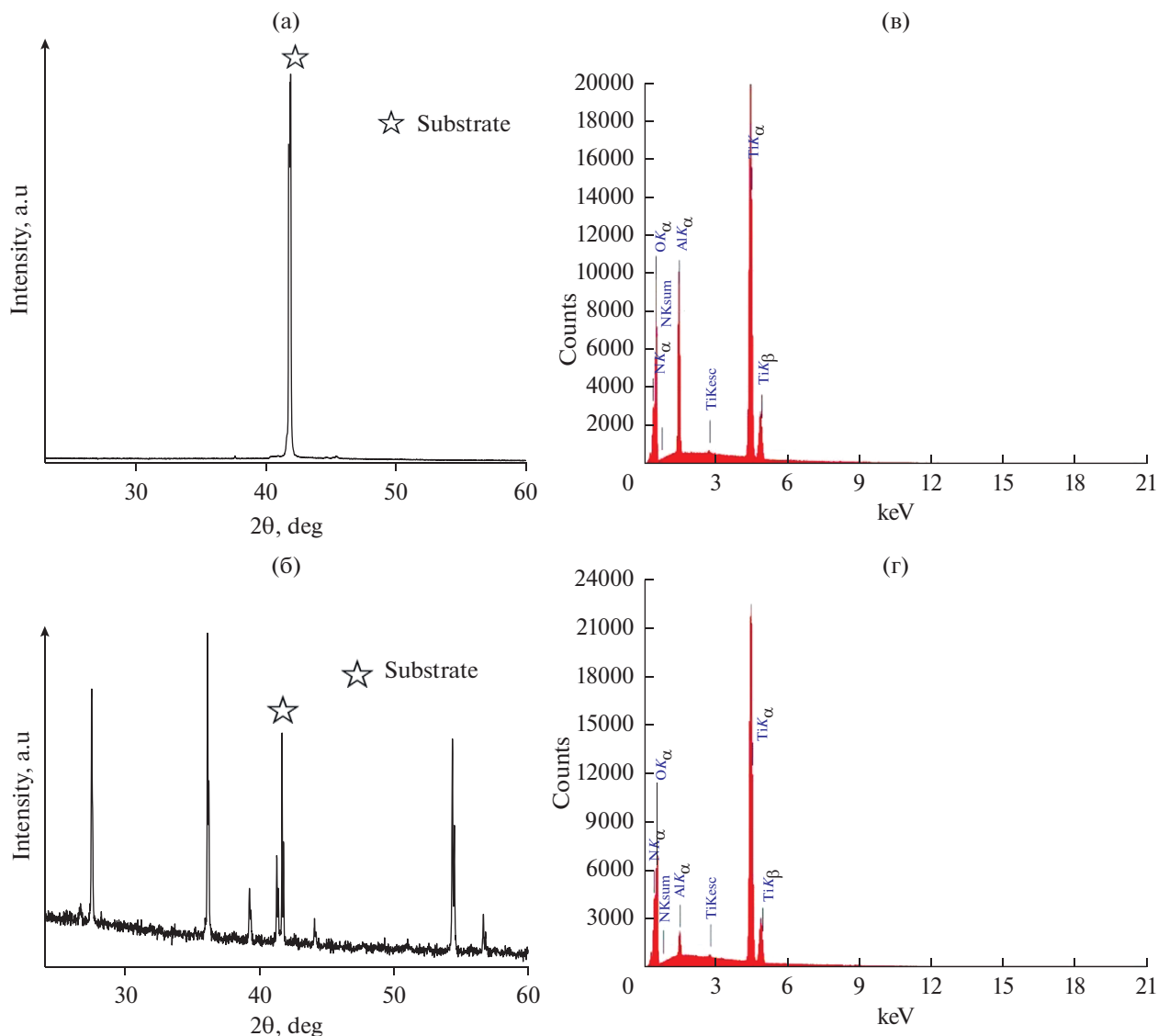


Рис. 2. Картины РД (а,б) и соответствующие им данные ЭРМ(в, г) покрытия TiO_x на сапфире синтезированных обработкой в плазме типа **L** (а, в) и **H** (б, г). Номер карточки рутила 98-002-4277.

рофильные свойства (угол смачивания $\theta = 79^\circ$), в то время как обработка в режиме **H** (рис. 3б) привела к гидрофобизации ($\theta = 132^\circ$) поверхности образца. Учитывая сложность микрорельефа поверхности образцов, провести корреляцию между изменением топографии, снижением шероховатости поверхности и одновременным повышением гидрофобности затруднительно. Ранее в исследовании [19] была продемонстрирована структурная зависимость смачиваемости покрытий диоксидов титана: гидрофобностью обладали монофазные покрытия анатаза и рутила, в то время как смешанные фазы проявляли гидрофильные свойства. Это было объяснено формированием на монофазной кристаллической поверхности диоксида титана

упорядоченного молекулярного монослоя карбоновых кислот [20]. Такой слой обладает ярко выраженными гидрофобными свойствами.

Образцы типа II

Образец типа II покрытия оксида титана на сапфире после обработки в режиме **L** демонстрировал (рис. 4а) свойства смачиваемости, близкие к промежуточной фазе ($\theta = 108^\circ$), в то время как обработка в режиме **H** (рис. 4б) приводит к гидрофобизации поверхности образца (угол смачивания $\theta = 51^\circ$). Вероятной причиной радикального изменения свойств поверхности образцов являлось присутствие примеси меди [12]. Поскольку

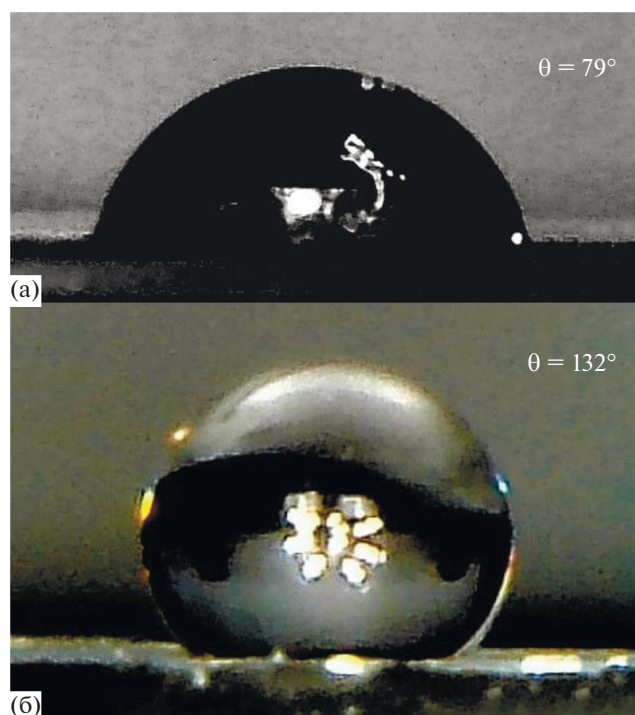


Рис. 3. Формы капель воды и величины контактных углов на поверхности образцов TiO_x типа I синтезированных плазменной обработкой в режимах **L** (а) и **H** (б). Наносилась капля воды объемом 5 мм^3 .

повышенное содержание меди может наблюдаться только в приповерхностных слоях, для исследования применялся поверхностно-чувствительный метод РФЭС.

При увеличенной скорости эрозии поверхности медного анода и сравнительно низкой температуре обработки (режим **L**), согласно данным РФЭС (рис. 5), в покрытии оксида титана действительно наблюдается значительное присутствие примеси меди. Количественный анализ показывает, что концентрация титана и меди непосредственно в приповерхностном слое практически одинакова, 8.9 и 7.3 ат. % соответственно. По мере погружения в образец отношение концентраций титана и меди увеличивается. Медь (врезка, рис. 5) в приповерхностной области присутствует преимущественно в окисленном виде. После травления в течение 1 минуты и более увеличивается концентрация меди, находящейся в металлическом состоянии ($E_{\text{св}} = 935 (2p_{3/2})$ и $954.2 (2p_{1/2})$ эВ). Энергетическое расстояние между $2p_{1/2}$ и $2p_{3/2}$ имеет табличное значение 19.8 эВ. На спектре поверхности наблюдаются 2 “двойных” максимума, отнесенные к оксидам меди. Таким образом, данные РФЭС подтверждают формирование композитной структуры Cu_xO/TiO_x в приповерхностных слоях покрытия в результате плазменной обработки в открытой атмосфере с применением

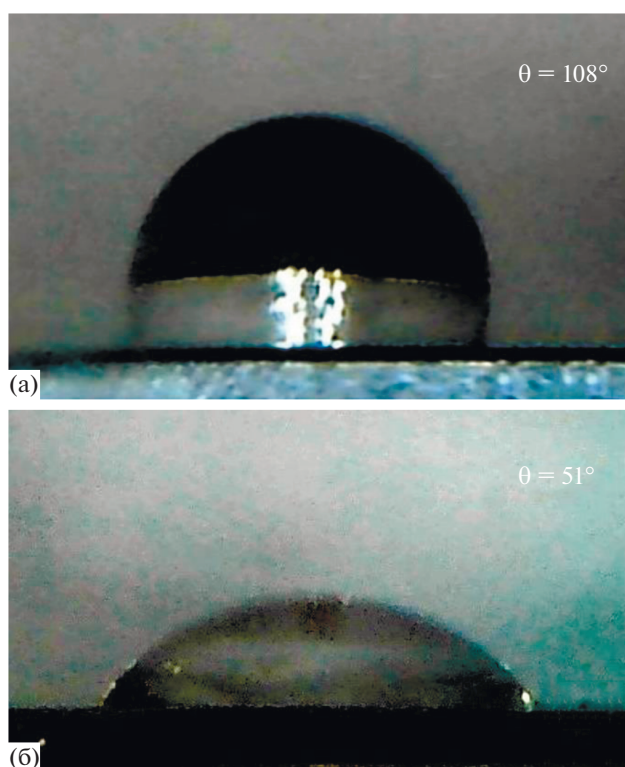


Рис. 4. Формы капель воды и величины контактных углов на поверхности образцов типа II, синтезированных плазменной обработкой в режимах **L** (а) и **H** (б). Наносилась капля воды объемом 5 мм^3 .

медного анода с увеличенной скоростью эрозии. Количественный анализ, по данным РФЭС, демонстрирует переменность фазы оксида меди при углублении в приповерхностные слои: от CuO до Cu_2O .

На $2p$ спектрах Ti до травления наблюдается только одно зарядовое состояние Ti^{4+} , отнесенное к оксиду TiO_2 , после травления появляются перегибы, связанные с наличием зарядовых состояний Ti^{3+} и Ti^{2+} . Интенсивность спектра углерода достаточно большая. Присутствие большого количества углерода связано, в первую очередь, с появлением загрязнений при долгом нахождении образцов в атмосферных условиях и транспортировке.

Положение линии $1s$ азота ($E_{\text{св}} = 399.2$ эВ) говорит о наличии связи типа $Me-N$, то есть образуются нитриды металла (в первую очередь, титана). Также следует отметить, что на поверхности имеется как адсорбированный кислород (наличие связи $O-O$ с $E_{\text{св}} = 531.2$ эВ), так и связанный с углеродом ($C=O$, $E_{\text{св}} = 532.0$ эВ) и металлом ($E_{\text{св}} = 529.7$ эВ). После травления интенсивность спектра $1s$ кислорода, связанного с металлом (титаном или медью), увеличивается, линия адсорбированного кислорода исчезает.

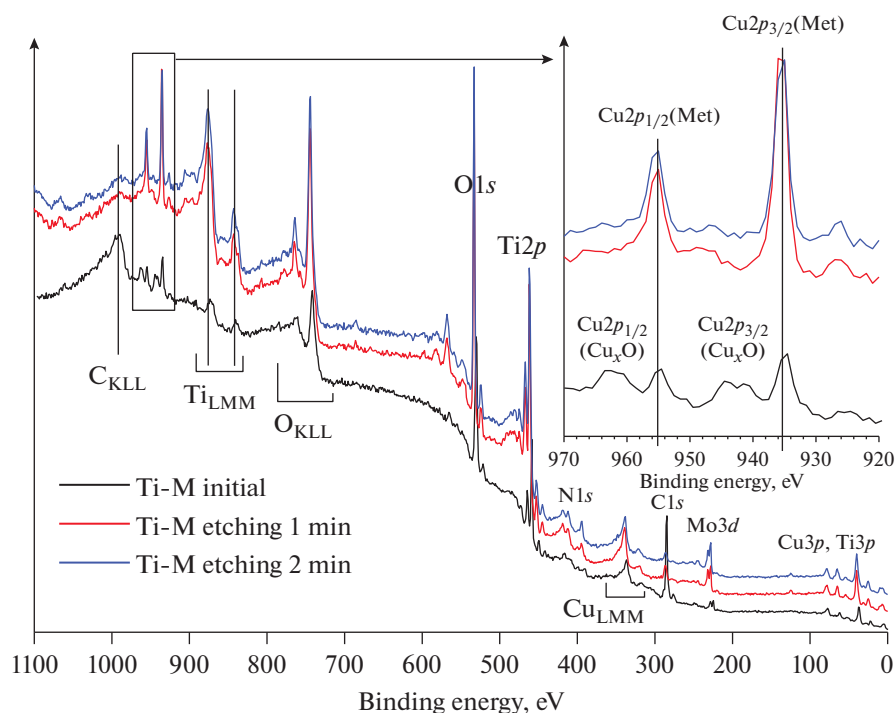


Рис. 5. Обзорные спектры образца покрытия оксида титана типа II, синтезированного плазменной обработкой в режиме L. Во врезке область Cu2p.

В целом, при исследовании методом РФЭС (рис. 6) образца типа II, обработанного в режиме H, были получены результаты, аналогичные обработке при более низкой температуре (рис. 5). Отличием является увеличение количества азота и кислорода, не связанного с другими химическими элементами на поверхности образца. Ионизованные атомы азота и кислорода, ассоциируя, образуют неактивный молекулярный азот и кислород при попадании на “холодную” поверхность образца. Также быстро разлагаются оксиды азота, образование которых возможно в плазме. В обоих образцах содержание кислорода по глубине приповерхностного слоя увеличивается, в то время как содержание азота уменьшается. Данные результаты подтверждают высокую химическую и диффузионную активность кислорода.

В образце, обработанном в режиме H, наблюдается значительное уменьшение содержания меди. В приповерхностном слое преимущественно присутствует окисленная медь Cu_xO . По мере углубления в образец преобладает металлизированная медь, что может быть связано с сильной окислительной способностью титана, который оттягивает кислород к себе.

Полученные результаты содержания меди в образцах коррелируют с конструктивными особенностями плазмотрона [14]. В области с средне-массовой температурой плазмы 8–10 кК, располагающейся на расстоянии до 10 мм от среза

сопла плазмотрона, наблюдается пониженное содержание меди, т.к. пары меди располагаются на периферии и не успевают проникнуть в центр безтоковой плазменной струи. В области с средне-массовой температурой плазмы 4–5 кК (30–40 мм от среза сопла) пары меди проникают в центр струи.

Согласно результатам, полученным для образцов типа I, гидрофобность ($\theta = 132^\circ$) в покрытиях диоксида титана достигается при обработке в плазме с средне-массовой температурой 8–10 кК. Обработка приводит к изменениям структурно-фазового состава покрытия, таким как переход к монофазности и кристалличности. В дальнейшем, за счет осаждения упорядоченного молекулярного монослоя карбоновых кислот [19, 20] поверхность приобретает гидрофобные свойства.

В случае образцов типа II, при обработке в плазме с средне-массовой температурой 8–10 кК, мы наблюдаем обратный переход в гидрофильное состояние ($\theta = 51^\circ$). Сложно проанализировать влияние примеси азота на поверхностные свойства образцов. Примесь азота присутствует, в достаточном для модифицирования свойств поверхности количестве, во всех образцах, обработанных при высокой температуре. При этом свойства диаметрально противоположны. Вероятнее всего, основную роль играет присутствие атомов и ионов меди в плазме азота. Во-первых, значительное содержание меди тормозит процессы кристаллизации покрытия диоксида титана.

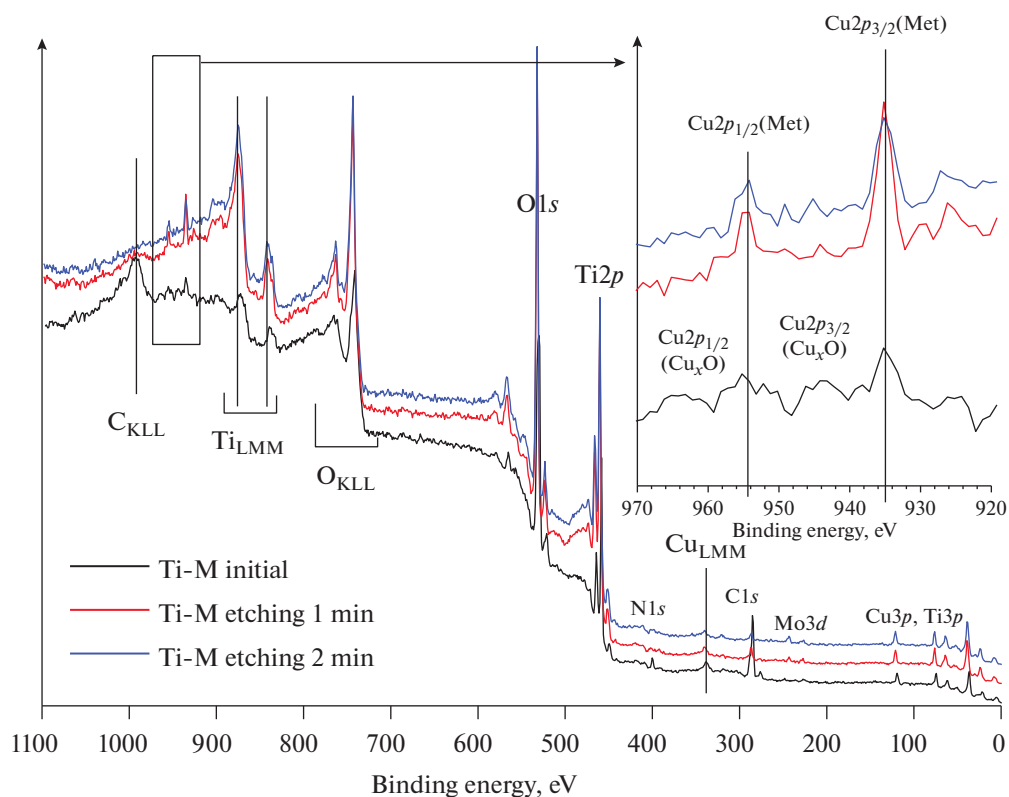


Рис. 6. Обзорные спектры образца покрытия оксида титана типа II, синтезированного плазменной обработкой в режиме Н. Во врезке область Cu_{2p} .

Во-вторых, присутствие оксида меди, в соответствии с результатами [13] способствует фотоиндуцированному ухудшению гидрофильности поверхности фотокатализатора TiO_2 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной работе изучены процессы формирования, структура, элементный состав и свойства покрытий TiO_x , Cu_xO/TiO_x , формируемых обработкой пленок титана в потоке низкотемпературной азотной плазмы в открытой атмосфере с использованием медного анода. Показано, что скорость эрозии медного анода и условия обработки напрямую влияют на процессы синтеза и структурно-фазовый состав покрытия, его элементный состав и гидрофильные свойства. При использовании медного анода с минимизированным термическим распылением материала анода, в зависимости от температуры обработки пленок титана, формируется либо азотсодержащая поликристаллическая фаза рутила TiO_2 с ярко выраженными гидрофобными свойствами, либо аморфизированная фаза оксида титана TiO_x с уменьшенным содержанием азота, обладающая гидрофильными свойствами. При использовании медного анода с большой скоростью эрозии

(распыления материала анода) и низкой температуре обработки (4–5 кК), в приповерхностных слоях покрытия формируется композитная структура Cu_xO/TiO_x с промежуточным состоянием, близким к гидрофобному. При среднемассовой температуре плазмы 8–10 кК формируется азотсодержащая фаза TiO_x с уменьшенным до нескольких атомных процентов содержанием меди и поверхность приобретает гидрофильные свойства, за счет снижения кристаллического качества. Полученные результаты демонстрируют возможности плазменной технологии формирования композитных покрытий с заданными свойствами путем варьирования материалом и скоростью распыления материала анода. Предложенная методика может быть весьма перспективной в технологии изготовления фотокатализаторов как ультрафиолетового, так и видимого диапазона.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят ЦКП Умниц УрО РАН “Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий” и лично Р.Г. Валева за помощь в проведении исследования методом РФЭС.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена с использованием оборудования ФГБУ ОИВТ РАН и ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника”, в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФГБУ ОИВТ РАН и по государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части воздействия плазмы азота, а также при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-08-00598 А и 20-08-00224 А), в части исследования структуры и свойств образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ohno T., Sarukawa K., Tokieda K., Matsumura M.* Morphology of a TiO₂ photocatalyst (Degussa, P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phases // *J. Catal.* 2001. V. 203. I. 1. P. 82.
2. *Ohtani B., Ogawa Y., Nishimoto S.-I.* Photocatalytic activity of amorphous-anatase mixture of titanium(IV) oxide particles suspended in aqueous solutions // *J. Phys. Chem. B.* 1997. V. 101. № 19. P. 3746.
3. *Kim Y., Hwang H.M., Wang L., Kim I., Yoon Y., Lee H.* Solar-light photocatalytic disinfection using crystalline/amorphous low energy bandgap reduced TiO₂ // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. P. 25212.
4. *Tahir K., Ahmad A., Li B., Khan A.U., Nazir S., Khan S., Khan S.U.* Preparation, characterization and an efficient photocatalytic activity of Au/TiO₂ nanocomposite prepared by green deposition method // *Materials Letters.* 2016. V. 178. P. 56.
5. *Nuo Peh C.K., Wang X.-Q., Ho G.W.* Increased photocatalytic activity of CuO/TiO₂ through broadband solar absorption heating under natural sunlight // *Procedia Engineering.* 2017. V. 215. P. 171.
6. *Aguirre M.E., Zhou R., Eugene A.J., Guzman M.I., Grella M.A.* Cu₂O/TiO₂ heterostructures for CO₂ reduction through a direct Z-scheme: protecting Cu₂O from photocorrosion // *Applied Catalysis B: Environmental.* 2017. V. 217. P. 485.
7. *Li G., Huang J., Chen J., Deng Z., Huang Q., Liu Z., Cao R.* Highly active photocatalyst of Cu₂O/TiO₂ octahedron for hydrogen generation // *ACS Omega.* 2019. V. 4 (2). P. 3392.
8. *Wang Y., Lany S., Ghanbaja J., Fagot-Revurat Y., Chen Y.P., Soldera F., Pierson J.F.* Electronic structures of Cu₂O, Cu₄O₃ and CuO: a joint experimental and theoretical study // *Physical Review B.* 2016. V. 94 (24). P. 245418.
9. *Zheng W., Chen Y., Peng X., Zhong K., Lin Y., Huang Z.* The phase evolution and physical properties of binary copper oxide thin films prepared by reactive magnetron sputtering // *Materials.* 2018. V. 11 (7). P. 1253.
10. *Zhang J., Zhou P., Liu J., Yu J.* New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂ // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. V. 16 (38). P. 20382.
11. *Liu J., Ye L., Wooh S., Kappl M., Steffen W., Butt H.-J.* Optimizing hydrophobicity and photocatalytic activity of PDMS-coated titanium dioxide // *ACS Applied Materials & Interfaces.* 2019. V. 11 (30). P. 27422.
12. *Рудакова А.В., Емелин А.В.* Фотоиндуцированное изменение гидрофильности поверхности тонких пленок // *Коллоидный журнал.* 2021. Т. 83. № 1. С. 3–34.
13. *Maevskaya M.V., Rudakova A.V., Emeline A.V., Bahnemann D.W.* Effect of Cu₂O substrate on photoinduced hydrophilicity of TiO₂ and ZnO nanocoatings // *Nanomaterials.* 2021. V. 11. P. 1526.
14. *Isakaev E.Kh., Sinkevich O.A., Tyufityaev A.S., Chinnov V.F.* Investigation of low-temperature plasma generator with divergent channel of the output electrode and some applications of this generator // *High Temp.* 2010. V. 48. P. 97.
15. *Очкин В.Н.* Спектроскопия низкотемпературной плазмы. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2006. 472 с.
16. *Биберман Л.М., Воробьев В.С., Якубов И.Т.* Кинетика неравновесной низкотемпературной плазмы. М.: Наука, 1982. 378 с.
17. *Yuan Y., Lee T.R.* // *Surface science techniques / Eds G. Bracco, B. Holst.* Springer Ser. in Surface Sciences. Berlin–Heidelberg: Springer, 2013. V. 51. P. 3–34.
18. *Md. Ziaur Rahman, Mohammed Mynuddin.* Kinetic modelling of atmospheric pressure nitrogen plasma // *American Journal of Modern Physics.* 2018. V. 7 (5). P. 185.
19. *Shirolkar M.M., Phase D., Sathe V., Rodríguez-Carvajal J., Choudhary R.J., Kulkarni S.K.* Relation between crystallinity and chemical nature of surface on wettability: a study on pulsed laser deposited TiO₂ thin films // *Journal of Applied Physics.* 2011. V. 109 (12). P. 123512.
20. *Balajka J., Hines M.A., DeBenedetti W.J.I., Komora M., Pavelec J., Schmid M., Diebold U.* High-affinity adsorption leads to molecularly ordered interfaces on TiO₂ in air and solution // *Science.* 2018. V. 361 (6404). P. 786.