

Наноструктурированные оксидные плёнки, формируемые анодированием вентильных металлов через матрицу пористого анодного оксида алюминия

Аннотация

Представлен краткий обзор работ, посвящённых исследованию процессов получения, морфологии, структуры, состава, свойств и применений наноструктурированных оксидных плёнок, формируемых электрохимическим анодированием многослойных систем состоящих из одного или более слоёв вентильных металлов, таких, как титан, цирконий, гафний, ниобий, тантал, молибден, вольфрам, сплавов тантал-ниобий, вольфрам-титан, цирконий-вольфрам и находящегося над ними слоя алюминия

Введение

Одним из широко применяемых подходов для формирования наночастиц и наноструктурированных материалов является синтез с помощью матриц или шаблонов [1] (так называемый темплатный синтез — *template synthesis* или *template-based synthesis*). В качестве шаблона часто используют пористый анодный оксид алюминия (ПАОА) [2]. Нет особой нужды подробно описывать его характеристики и способы получения — опубликовано большое количество работ, посвящённых его формированию, изучению свойств и морфологии, способов модификации и управления параметрами [2–3]. В порах ПАОА возможно формировать различного рода трубчатые [4] и палочковидные частицы [5] различной природы, заполнять поры

различными материалами [6–7], синтезировать углеродные нанотрубки [8] и формировать различные нанокомпозиты [7], [9–11]. Одним из возможных применений матрицы ПАОА является синтез массивов столбиковых структур, образованных оксидами ряда тугоплавких вентильных металлов (ВМ), путём электрохимического анодного окисления последовательно нанесённых на подложку слоёв ВМ – алюминий. Ранее была предпринята попытка краткого обзора и систематизации данных [12], данная работа дополняет опубликованные данные.

Историческая справка

Первые известные публикации, связанные с анодированием двухслойных систем ВМ – алюминий, датируются концом 80-х годов прошлого века [13–14]. Эти работы были опубликованы в СССР на русском языке и не были известны широкой мировой общественности. Первая работа, ставшая доступной для научного сообщества, была опубликована лишь спустя десятилетие в 1998 году [15]. Следует также отметить статьи, опубликованные на рубеже 80-х–90-х годов, в которых были предприняты попытки формализовать исследование морфологии формируемых наноструктур [16] с помощью алгоритмов компьютерной обработки. Следует отметить, что с последней публикацией, вышедшей в советском переводном журнале, уже мог ознакомиться и западный читатель. Неоспоримый приоритет в анодном окислении многослойных структур вентильных металлов, таким образом, принадлежит белорусским исследователям из МРТИ – БГУИР, но за более чем 40 лет исследований география значительно расширилась. В настоящее время исследования проводят научные группы не только в БГУИР, но и в Чехии [17], Испании [18], Японии [19] и др. В дальнейшем появились работы, посвящённые анодированию систем, в которых под слоем алюминия располагались более одного слоя ВМ, например, [20]. На примере некоторых из упомянутых, а также и других работ, кратко рассмот-

рим различные аспекты формирования, морфологии и возможных применений наноструктурированных оксидных материалов, формируемых электрохимическим анодированием двух- и многослойных систем вентильных металлов.

Анодируемые системы

Итак, речь идёт об анодировании многослойных систем, состоящих из одного или более подслоёв ВМ, напыленных на подложку, и находящегося сверху слоя алюминия. Нам известно о применении в качестве подслоя следующих металлов: тантал [14], ниобий [21–23], вольфрам [24], гафний [25], титан [18], цирконий [17], сплав вольфрам–титан [26], а также об анодировании трёхслойных систем алюминий–вольфрам–титан [20], алюминий–титан–ниобий [27–28], алюминий–гафний–ниобий [28] и, наконец, «многоэтажные» двухслойные системы [29], которые подробнее будут рассмотрены ниже.

Общая характеристика методик анодирования. Многослойные системы вентильных металлов анодируют, как правило, путём осуществления двухстадийного электрохимического окисления. На примере работы [21] рассмотрим процесс формирования наноструктурированных композиционных материалов анодным окислением двухслойной структуры Al(1000 нм)–Nb(50 нм), нанесённой магнетронным напылением на полированную стеклянную подложку. Временные зависимости силы тока и напряжения при двухстадийном анодировании показаны на рисунке 1.

В данном случае первая стадия анодирования происходила в смешанном потенциодинамически-потенциостатическом режиме. Это означает, что в начале процесса напряжение, во избежание резкого скачка тока, разворачивают, а затем стабилизируют на выбранном значении вплоть до спада тока при полном анодировании алюминия и при достижении фронтом анодирования подслоя ниобия и начала его анодирования. Затем следует сменить электролит анодирования для формирования в матрице ПАОА столбиков окси-

да ниобия, высота которых определяется максимальным напряжением на второй стадии. На этой стадии вначале задаётся и поддерживается такая скорость развёртки напряжения, которая обеспечивает необходимое оптимальное постоянное значение тока, при этом по мере роста высоты столбиков происходит увеличение анодного напряжения, затем, после достижения напряжением значения 230 В, процесс переводится в режим стабилизации напряжения, а весь слой ниобия оказывается проаноодированным, что на кинетике выражается в одновременном с ростом напряжения падением силы тока.

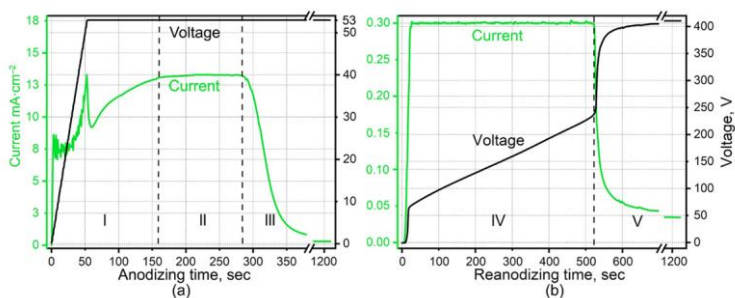


Рис. 1. Кинетики анодирования двухслойной системы Al–Nb в 0.2 М щавелевой кислоте (а) с последующим реаноодированием (б) в растворе 0.5 М борной кислоты и 0.05 М тетрабората натрия [21]

На рисунке 1 отмечены следующие этапы: I — зарождение и начало устойчивого роста ПАОА в слое алюминия; II — стационарный рост пор (при 53 В) во время анодирования (рис. 1 а); III — полное окисление алюминия, зарождение и развитие зародышей ниобия (рис. 1 а); IV — гальваностатическое реаноодирование подслоя Nb до 230 В (рис. 1 б); V — гальванодинамическая-потенциостатическая поляризация при 410 В (спадание тока).

Морфология формируемых наноструктур. На примере столбиковых оксид-ниобиевых наноструктур (СОННС), формируемых анодированием двухслойных систем Al (1500 нм)–Nb (200 нм), рассмотрим некоторые варианты морфологии подобных оксидных

слоёв [30]. Электрохимическое анодирование всех экспериментальных образцов проводили в потенциостатическом режиме при температуре 291 ± 0.5 К в следующих электролитах при напряжениях: в водных растворах кислот: 0.4 М щавелевой при 37 В; 0.4 М H_3PO_4 при 150 В; 0.2 М винной при 250 В и 0.2 М лимонной при 300 В. Реанодирование подслоя ниобия через поры ПАОА, сформированного в указанных условиях, проводили в водных растворах кислот: 0.2 М лимонной при напряжениях 100, 150, 200, 250, 300 В и в 0.5 М борной при 450 В. После окончания процесса электрохимической обработки удаляли матрицу ПАОА в 50 % водном растворе H_3PO_4 при температуре 323 К. СЭМ изображения сформированных таким образом структур, показаны на рисунке 2.

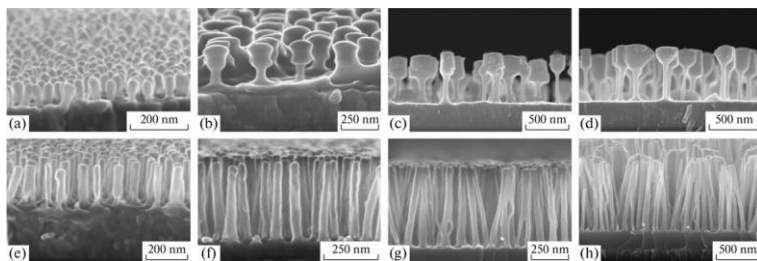


Рис. 2. СЭМ изображения поперечных сечений СОННС, сформированных: а — в 0.4 М растворе щавелевой кислоты при напряжении 37 В; б — в 0.4 М растворе ортофосфорной кислоты при напряжении 150 В; в — в 0.2 М растворе винной кислоты при напряжении 250 В; д — в 0.2 М растворе лимонной кислоты при напряжении 300 В; а также СОННС, сформированных в 0.4 М растворе щавелевой кислоты при напряжении 37 В и реанодированных при напряжениях: е — 100, ф — 200, г — 300, h — 450 В [30]

Анализ изображений показал, что природа электролита и электрические режимы анодирования определяют процесс зарождения, форму и размер образовавшихся СОННС. Замечено, что особенностью ниобиевых наноструктур в начальный период роста является их бокалообразная форма. Очевидно, что высота ножек бокала соответствует толщине барьерного оксидного слоя (БОС) ПАОА, а диа-

метр «чаши» на треть превосходит диаметр поры. Высота столбиков и толщина нижнего сплошного оксидно-ниобиевого слоя увеличиваются пропорционально росту напряжения реанодирования. Видно также, что с увеличением высоты столбиков усиливается тенденция к их объединению под действием сил Ван-дер-Ваальса.

В работе [22] показан более широкий спектр возможных образований, формируемых путём анодирования двухслойных систем Al-Nb (рисунки 3 и 4). В частности, в статье рассмотрены зародыши, образующиеся на первой стадии анодирования (до реанодирования) при различных напряжениях. В частности, на рисунке 3 показаны кегле- и медузовидные оксид-ниобиевые зародыши, сформированные при потенциостатическом анодировании в 0.4 М водном растворе щавелевой кислоты при 37 и 53 В, а на рис. 4 — медузо- и бокаловидные зародыши оксид-ниобиевых наноструктур, сформированные в 0.4 М водном растворе ортофосфорной кислоты при напряжениях 100 и 150 В.

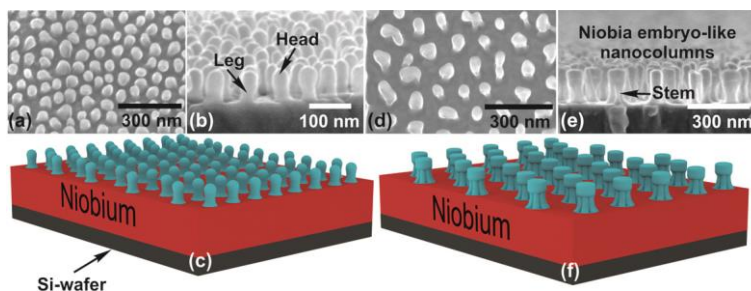


Рис. 3. СЭМ изображения поверхности и поперечного сечения, схематические 3D изображения кегле- (a, b и c) и медузовидных (d, e и f) зародышей, сформированных анодированием двухслойных систем Al-Nb в 0.4 М водном растворе щавелевой кислоты при 37 и 53 В. Изображения получены после растворения матрицы ПАОА [22]

У кеглеобразных зародышей голова имеет форму эллипсоида и имеется одна нога. У медузоподобных зародышей форма головы ближе к цилиндру, а ноги состоят из группы «щупалец». У зародыша

бокаловидного типа нога без «щупалец», а голова похожа на цилиндр. Около 37 В формируются эмбрионы типа кегли, в области от 53 до 100 В — медузоподобные, отличающиеся формой, а выше 150 В — бокаловидные. Полученные результаты позволяют управлять морфологией зародышей и формировать на их основе столбчатые массивы ниобия с заданными морфологическими и электрофизическими характеристиками для перспективного использования в нанoeлектронике.

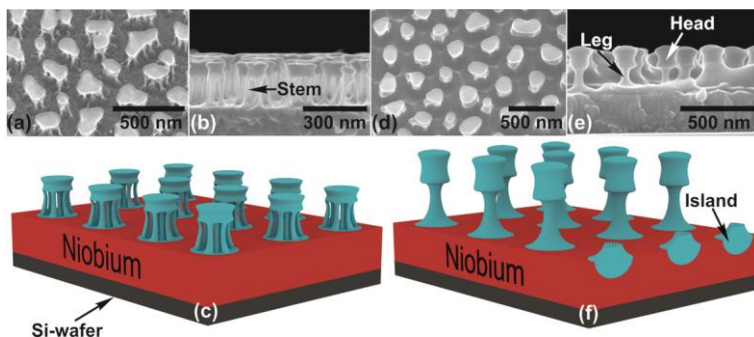


Рис. 4. СЭМ изображения поверхности и поперечного сечения, схематические 3D изображения медузо- (a, b и c) и бокаловидных (d, e и f) зародышей, сформированных анодированием двухслойных систем Al–Nb в 0.4 М водном растворе фосфорной кислоты при 100 и 150 В. Изображения получены после растворения матрицы ПАОА [22]

Эти варианты морфологии весьма любопытны, но есть анодные оксидные плёнки, отличающиеся необычным, «изысканным» структурированием [28], (рисунки 5 и 6). В этой работе наноструктурированные оксид ниобия, легированный Hf, и оксид ниобия, легированный Ti, были получены путем анодирования трёхслойных систем Al–Hf–Nb и Al–Ti–Nb (толщиной 1200/20/200 нм для обеих систем) на кремниевой подложке. Эти наноструктурированные оксиды формировали путем анодирования образцов Al–Hf–Nb в 0.6 М водном растворе малоновой кислоты при плотности тока $6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ и Al–Ti–Nb

в потенциодинамически-потенциостатическом режиме в 0.2 М водных растворах щавелевой, ортофосфорной и винной кислот при 100 и 200 В соответственно, до полного окисления металлического алюминия. Затем процесс переходил в режим стабилизации напряжения, при котором ток начинал падать. Далее следовало традиционное реанодирование в электролите, содержащем 0.5 М борной кислоты и 0.05 М тетрабората натрия, в потенциодинамически-потенциостатическом режиме путем повышения напряжения до 250 В для Al–Hf–Nb и 400 В для Al–Ti–Nb. Для удаления ПАОА использовали водный 50% раствор ортофосфорной кислоты.

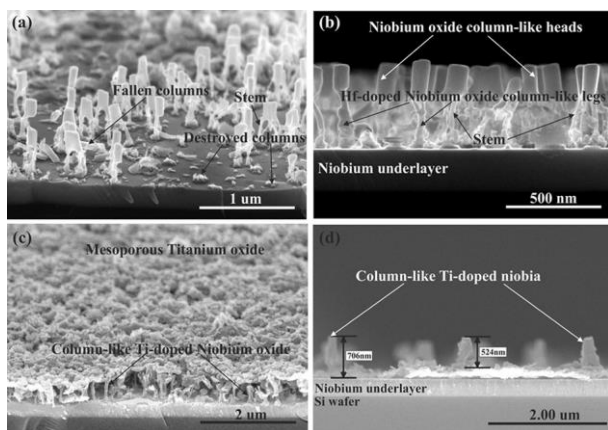


Рис. 5. СЭМ-изображения (a, b) наноструктурированных оксида ниобия, легированного Hf, полученного анодированием в малоновой кислоте и реанодированием в боратном растворе; (c, d) и оксида ниобия, легированного Ti, полученного анодированием в растворе ортофосфорной кислоты и реанодированием, после удаления ПАОА [28]

Состав описываемых наноструктурированных оксидов далее был охарактеризован методом EDX-анализа, но нас интересует морфология сформированных оксидных плёнок. Микрофотографии полученных структур приведены на рисунке 5, а на рисунке 6 показана 3D модель строения наноструктурированного оксида ниобия, легиро-

ванного Ti [28]. Сформированная описанным способом наноструктура напоминает лес, состоящий из деревьев со стволами из оксида ниобия V и смыкающимися кронами, образованными оксидом титана IV.

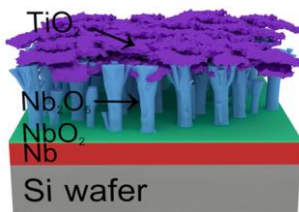


Рис. 6. 3D модель наноструктурированного оксида ниобия, легированного Ti [28]

Дальнейшим развитием темы является работа [29], посвящённая формированию двухуровневой столбчатой структуры, в которой представлены аналогичные описанным ранее 3D многослойные наноструктуры беспрецедентной сложности. Схематическое представление основных этапов получения такого материала на основе наноструктурированных оксидов ниобия и тантала, сформированных сквозь соответствующие матрицы ПАОА, показаны на рис. 7. Двухуровневые 3D столбчатые наноплёнки были синтезированы путём анодирования двухслойной структуры Al (1200 нм)–Nb (300 нм) (рис. 7 а) в водном 0.4 М растворе щавелевой кислоты при 53 В (рис. 7 б) и последующего реанодирования сформированной системы в 0.5 М H_3BO_3 и 0.05 М $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ водном растворе (pH 7.4) путём изменения напряжения с постоянной скоростью $0.1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ от нуля до максимально достижимого значения $\sim 450 \text{ В}$ для формирования первого уровня со столбиками малого диаметра и высоты, расположенными на небольшом расстоянии друг от друга (рис. 7 с). Затем первый уровень путём частичного травливания как матрицы ПАОА, так и наностолбиков анодного оксида ниобия (рис. 7 d) был подготовлен для последующего напыления тантала (500 нм) и алюминия (2000 нм) (рис. 7 e), и формирования второго уровня наностолбчатой структуры.

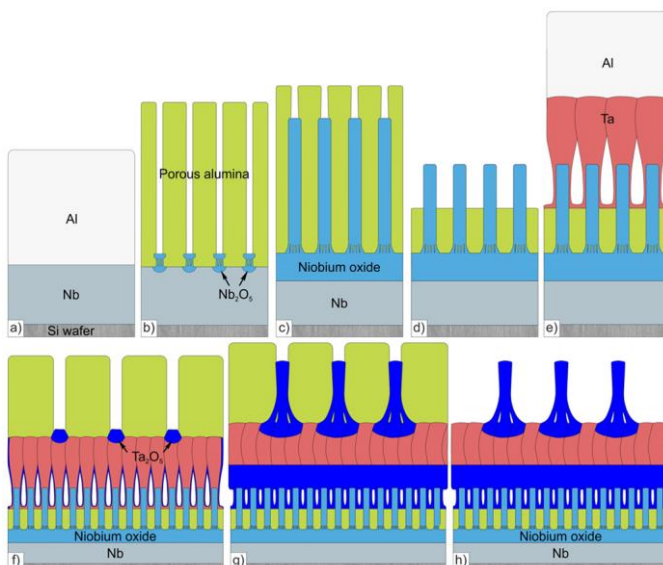


Рис. 7. Схема, показывающая основные этапы формирования двухуровневых столбиковых гексагонально упакованных оксидных наноструктур, формируемых путем анодирования металлических двухслойных систем Al–Nb и Al–Ta на Si пластине: (а) напыление системы Al–Nb, (б) анодирование слоя Al для формирования ПАОА с малым размером пор, (с) реанодирование Nb сквозь матрицу ПАОА с малым размером пор, (d) химическое удаление части наностолбиков оксида ниобия и ПАОА, (е) напыление системы Al–Ta, (f) анодирование слоя Al для формирования ПАОА с большим размером пор, (g) реанодирование подслоя Ta сквозь матрицу ПАОА с большим размером пор, (h) селективное растворение верхнего ПАОА [29]

Слой металлического Ta, нанесённый на частично растворённый ПАОА первого уровня, с выступающими вершинами столбиков оксида ниобия, приобрёл уникальную гексагонально-упакованную структуру. Наноструктура второго уровня была сформирована путём анодирования в 0.2 М водном растворе винной кислоты в гальваностатическом режиме при плотности тока $6 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$, напряжение на стадии стационарного роста при этом составляло

около 200 В (рис. 7 *ф*). Далее следовала традиционная операция локального реанодирования танталового подслоя через матрицу ПАОА при постоянной плотности тока порядка 400–600 мкА·см⁻² в 0.5 М Н₃ВО₃ и 0.05 М Na₂В₄О₇ при значении рН, равном 7.4, так что оксид тантала продолжал расти вдоль пор до достижения напряжением значения 450 В (рис. 7 *г*). После формирования наностолбиков оксидов ниобия и тантала ПАОА селективно растворяли в 50%-ном водном растворе Н₃РО₄ при 50 °С в течение 10 мин (рис. 7 *h*). При этом верхняя матрица ПАОА, в которой рос массив столбиков оксида тантала, растворялась при традиционной кратковременной «горячей» обработке достаточно быстро, а нижний слой ПАОА практически не растворялся. Поэтому, для полного удаления ПАОА, проводили длительное травление в том же растворе при 23 °С в течение 24 ч.

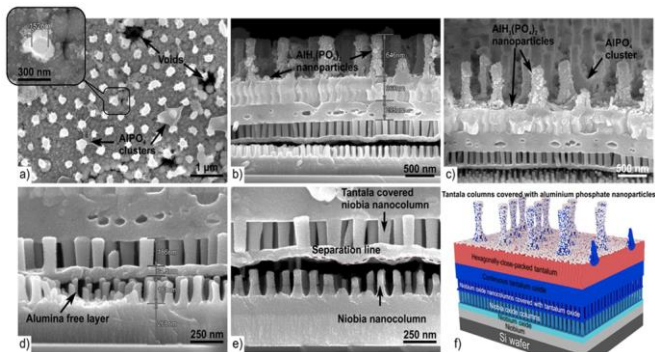


Рис. 8. СЭМ изображение поверхности (*a*), поперечного среза (*b–e*) и схематические 3D изображения (*f*) анодной двухуровневой столбчатой 3D-наноплёнки с гексагонально упакованным танталом после 24 ч длительного «холодного» (23 °С) химического травления в 50%-м водном растворе ортофосфорной кислоты [29]

На рис. 8 показаны двухуровневые столбчатые 3D-наноплёнки после этого этапа. На поперечном срезе двухуровневой системы, подвергнутой длительному «холодному» травлению (рис. 8 *b–e*),

видно, что анодный ПАОА под танталом полностью растворился. Сплошная плёнка оксида тантала, лежащая на ПАОА первого уровня, отслоилась от нижней части столбиков ниобия, а вершины отдельно стоящих столбиков оксида ниобия хорошо различимы в образовавшихся трещинах. Кроме того, в результате длительного травления на поверхности столбиков оксида тантала верхнего слоя появилась небольшая сыпь наночастиц (рис. 8 *a–c*), представляющих собой нерастворимые фосфаты алюминия, образовавшиеся в результате взаимодействия оксида алюминия с травителем, которые не смываются при тщательной промывке в дистиллированной воде.

Описанный в работе подход может быть применен для создания 3D двух- или даже трёхуровневых столбиковых систем из различных вентильных металлов (Ta, Nb, W, Hf, V, Ti), их комбинаций и сплавов, с регулируемыми размерами и масштабированием столбиков [29].

Применение наноструктурированных оксидных материалов.

Наноструктурированные столбчатые оксидные материалы могут найти многочисленные применения, например, в качестве чувствительных слоёв для СВЧ болометров [26], антибактериальных покрытий [17], фотонных кристаллов [21]. Результаты оптического моделирования двухуровневых столбиковых 3D-нанопленок [29] демонстрируют их высокую чувствительность к биомедицинским объектам и жидкостям. Среди потенциальных применений этих двухуровневых столбиковых 3D-наноплёнок — фотонные кристаллы для полноцветных дисплеев, химические сенсоры и биосенсоры, солнечные элементы и матрицы для термочувствительных полимеров с функцией памяти. Сообщается также о создании наноструктурированных многофункциональных покрытий, сочетающих ярко выраженные супергидрофобно-олеофобные свойства с особым оптическим поведением наноагрегатов HfO_2 , включающим антиотражающие свойства и высокую прозрачность в видимой области спектра, уменьшенную прозрачность и высокое отражение в ИК диапазоне, делающих их привлекательными для применения в каче-

стве самоочищающихся прозрачных теплоотражающих диэлектрических слоёв для покрытий солнечных батарей и концентраторов фотовольтаики для солнечных панелей [25]. В статье [20] подчёркнута перспективность наностолбчатого анодного оксида вольфрама в качестве химически и физически активных слоёв для металлооксидных газовых микросенсоров, электрохромных устройств, электрооптических покрытий, а также гидрофильных или гидрофобных поверхностей для биомедицинских применений. В работе [24] предложено использование массивов наноструктурированного оксида вольфрама, сформированных анодирования сквозь матрицу ПАОА, в качестве фотоанодов для окисления воды под действием солнечной энергии. Таким образом, наноструктурированные столбчатые оксиды вентильных металлов, формируемые с использованием ПАОА в качестве матрицы, задающей морфологические параметры материала, могут иметь широкие области применения, не ограничиваемые, а включающие перечисленные в настоящем мини-обзоре.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Государственной программы научных исследования «Конвергенция-2025», подпрограмма «Междисциплинарные исследования и новые зарождающиеся технологии» (задание 3.03.3).

Авторы также благодарят Организационный комитет VI Международной школы-семинара «Наноструктурированные оксидные плёнки и покрытия» за приглашение и финансовую поддержку.

Список литературы

1. Huczko A. Template-based synthesis of nanomaterials / A. Huczko // Appl. Phys. A. – 2000. – Vol. 70, № 4. – P. 365–376. – DOI: 10.1007/s003390000440.
2. Lee W. Porous Anodic Aluminum Oxide: Anodization and Templated Synthesis of Functional Nanostructures / W. Lee, S.-J. J. Park // Chem. Rev. – 2014. – Vol. 114, № 15. – P. 7487–7556. – DOI: 10.1021/cr500002z.

3. One-Dimensional Photonic Crystals with Nonbranched Pores Prepared via Phosphorous Acid Anodizing of Aluminium / S. E. Kushnir, N. A. Sapozhnikova, I. V. Roslyakov, K. S. Napol'skii // *Nanomaterials*. – 2022. – Vol. 12, № 9. – P. 1548. – DOI: 10.3390/nano12091548.
4. Kovtyukhova N. I. Templated surface sol-gel synthesis of SiO₂ nanotubes and SiO₂-insulated metal nanowires / N. I. Kovtyukhova, T. E. Mallouk, T. S. Mayer // *Adv. Mater.* – 2003. – Vol. 15, № 10. – P. 780–785. – DOI: 10.3390/nano12091548.
5. Wang Z. Fabrication of nanostructure via self-assembly of nanowires within the AAO template / Z. Wang, M. Brust // *Nanoscale Res. Lett.* – 2007. – Vol. 2, № 1. – P. 34–39. – DOI: 10.1007/s11671-006-9026-4
6. Синтез нанопроводов InSb в модифицированных матрицах анодного оксида алюминия / Г. Г. Горох, И. А. Обухов, А. А. Позняк [и др.] // 22-я Международная Крымская конференция «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии» (КрыМиКо'2012). Севастополь, 10–14 сентября 2012 г.: материалы конф. в 2 т. — Севастополь : Вебер, 2012. – Т. 2. – С. 655–658.
7. Lozovenko A. A. Synthesis of bismuth nanowires for thermoelectric applications / A. A. Lozovenko, A. A. Poznyak, G. G. Gorokh // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2018. – Vol. 1124, № 2. – P. 022013. – DOI: 10.1088/1742-6596/1124/2/022013.
8. Nanocomposite carbon material with ordered structure synthesized using porous aluminum oxide / A. S. Basaev, B. G. Shulitskii, A. I. Vorob'eva [и др.] // *Nanotechnologies in Russia*. – 2011. – Vol. 6, № 3–4. – P. 171–180. – DOI: 10.1134/S1995078011020029.
9. Ruiz-Clavijo A. Revisiting anodic alumina templates: From fabrication to applications / A. Ruiz-Clavijo, O. Caballero-Calero, M. Martín-González // *Nanoscale*. – 2021. – Vol. 13, № 4. – P. 2227–2265. – DOI: 10.1039/d0nr07582e.
10. Shingubara S. Fabrication of Nanomaterials Using Porous Alumina Templates / S. Shingubara // *J. Nanoparticle Res.* – 2003. – Vol. 5, № 1/2. – P. 17–30. – DOI: 10.1023/A:1024479827507.

11. Phase-matched optical second harmonic generation in a hyperbolic metamaterial based on silver nanorods / I. A. Kolmychek, I. V. Malysheva, V. B. Novikov [и др.] // *Phys. Rev. B.* – 2020. – Vol. 102, № 24. – P. 241405(R). – DOI: 10.1103/PhysRevB.102.241405.
12. Наноструктурированные материалы, формируемые электрохимическим оксидированием двухслойных композиций вентильных металлов / А. Н. Плиговка, А. А. Позняк, Т. Д. Ларин, А. П. Бусла // *Наноструктурированные оксидные пленки и покрытия: сборник статей по материалам Пятой международной молодежной научной школы-семинара. Петрозаводск — Урозеро, Россия / ред. Яковлева Н.М. Петрозаводск : Издательство ПетрГУ, 2021. – С. 250–256.*
13. Исследование процесса анодирования двухслойных структур с помощью электронной микроскопии / В. А. Лабунов, В. А. Сокол, А. И. Воробьева, В. М. Паркун // *Доклады Академии наук БССР. – 1989. – Т. 33, № 10. – С. 891–894.*
14. Сурганов В.Ф. Особенности электрохимического анодирования двухслойных тонкопленочных систем Al–Ta и AlSi(1%)–Ta / В. Ф. Сурганов, А. М. Мозалев // *Доклады Академии наук БССР. – 1990. – Т. 34, № 4. – С. 234–237.*
15. Vorobyova A. I. Study of pillar microstructure formation with anodic oxides / A. I. Vorobyova, E. A. Outkina // *Thin Solid Films.* – 1998. – Vol. 324, № 1–2. – P. 1–10. – DOI: 10.1016/S0040-6090(97)01194-2.
16. Двумерный анализ аноднообработанных слоев / Л. М. Лыньков, С. Л. Прищепа, В. А. Самохвал, Л. В. Семеняков // *Журнал технической физики.* – 1992. – Т. 62, № 4. – С. 156–161.
17. Arrays of ultra-thin selenium-doped zirconium-anodic-oxide nanorods as potential antibacterial coatings / K. Kamnev, M. Bendova, Z. Fohlerova [et al.] // *Mater. Chem. Front.* – 2025. – Vol. 9, № 5. – P. 866–883. – DOI: 10.1039/D4QM01081G.
18. Sepúlveda M. Fabrication of highly-ordered TiO₂ nanocolumns by two-step anodizing of an Al/Ti layer in etidronic acid / M. Sepúlveda,

- J. G. Castaño, F. Echeverría // Mater. Chem. Phys. – 2018. – Vol. 216. – P. 51–57. – DOI: 10.1016/j.matchemphys.2018.05.080.
19. Direct Growth of Highly Ordered Crystalline Zirconia Nanowire Arrays with High Aspect Ratios on Glass by a Tailored Anodization / S.-Z. Chu, K. Wada, S. Inoue, H. Segawa // J. Electrochem. Soc. – 2011. – Vol. 158, № 5. – P. C148. – DOI: 10.1149/1.3568997.
20. Nanostructured columnlike tungsten oxide film by anodizing Al/W/Ti layers on Si / A. Mozalev, V. Khatko, C. Bittencourt [et al.] // Chem. Mater. – 2008. – Vol. 20, № 20. – P. 6482–6493. – DOI: 10.1021/cm801481z.
21. Pligovka A. Optical Properties of Porous Alumina Assisted Niobia Nanostructured Films–Designing 2-D Photonic Crystals Based on Hexagonally Arranged Nanocolumns / A. Pligovka, A. Poznyak, M. Norek // Micromachines. – 2021. – Vol. 12, № 6. – P. 589. – DOI: 10.3390/mi12060589.
22. Formation features, morphology and optical properties of nanostructures via anodizing Al/Nb on Si and glass / A. Pligovka, A. Hoha, U. Turavets [et al.] // Mater. Today Proc. – 2021. – Vol. 37, Part 4. – P. A8–A15. – DOI: 10.1016/j.matpr.2021.05.263.
23. Anodic Composite Nanostructure: Formation, Morphology, Optical and Photoluminescent Properties / A. V. Hoha, A. A. Poznyak, S. M. Zavadski [et al.] // Dokl. BGUIR. – 2022. – Vol. 20, № 5. – P. 40–47. – DOI: 10.35596/1729-7648-2022-20-5-40-47.
24. Metal-substrate-supported tungsten-oxide nanoarrays via porous-alumina-assisted anodization: from nanocolumns to nanocapsules and nanotubes / A. Mozalev, M. Bendova, F. Gispert-Guirado [et al.] // J. Mater. Chem. A. – 2016. – Vol. 4, № 21. – P. 8219–8232. – DOI: 10.1039/c6ta02027e.
25. Superhydrophobic–Oleophobic Visible–Transparent Antireflective Nanostructured Anodic HfO₂ Multifunctional Coatings for Potential Solar Panel Applications / M. Sepúlveda, K. Kamnev, Z. Pytlicek [et

- al.] // ACS Appl. Nano Mater. – 2021. – Vol. 4, № 2. – P. 1754–1765. – DOI: 10.1021/acsnm.0c03202.
26. Thin Film Microwave Absorber-Column-like Thermistor Couple Fabricated via Anodizing of Al/WTi for Rectangle Waveguide Calorimeter Sensor / A. Hoha, U. Turavets, A. Poznyak, A. Pligovka // 2024 IEEE 24th International Conference on Nanotechnology (NANO), Gijon, Spain, 08–11 July 2024 / IEEE, 2024. – P. 302–305. – URL: <https://ieeexplore.ieee.org/document/10628810> (date of access: 10.05.2025). – DOI: 10.1109/NANO61778.2024.10628810.
27. Hoha A. Porous Alumina Assisted Anodizing of Ti/Nb Layers / A. Hoha, A. Poznyak, A. Pligovka // 2024 IEEE 24th International Conference on Nanotechnology (NANO), Gijon, Spain, 08–11 July 2024 / IEEE, 2024. – P. 570–573. – URL: <https://ieeexplore.ieee.org/document/10628746> (date of access: 10.05.2025). — DOI: 10.1109/NANO61778.2024.10628746.
28. Nanostructured Thin Films Fabricated by Anodizing of Three-Layer Systems / A. Hoha, U. Turavets, A. Poznyak, A. Pligovka // International Conference & Exhibition on Nanotechnologies, Organic Electronics & Nanomedicine «Nanotexnology 2024», Thessaloniki, Greece, 29 June–6 July 2024 / Peeref. – 2025. – URL: <https://www.peeref.com/posters/10827/nanostructured-thin-films-fabricated-by-anodizing-of-three-layer-systems> (date of access: 08.05.2025). – DOI: 10.54985/peeref.2501p7728211.
29. Two-Level 3D Column-like Nanofilms with Hexagonally-Packed Tantalum Fabricated via Anodizing of Al/Nb and Al/Ta Layers—A Potential Nano-Optical Biosensor / A. Pligovka, A. Lazavenka, U. Turavets [et al.] // Materials. – 2023. – Vol. 16, № 3. – P. 993. – DOI: 10.3390/ma16030993.
30. Gorokh G. G. Columnar Niobium Oxide Nanostructures: Mechanism of Formation, Microstructure, and Electrophysical Properties / G. G. Gorokh, A.N. Pligovka, A. A. Lozovenko // Tech. Phys. — 2019. – Vol. 64, № 11. – P. 1657–1665. – DOI: 10.1134/S1063784219110124.