

УДК 546.824-3154.03538.958544.653.1

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ ПЛЕНОК АНОДНОГО ОКСИДА ТИТАНА

© 2022 г. Н. А. Саполетова¹, С. Е. Кушнир^{1, 2, *}, Ю. М. Черепанова¹, К. С. Напольский^{1, 2, 3}

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, Ленинские горы, 1, стр. 73, Москва, 119991 Россия

³Московский физико-технический институт (Национальный исследовательский университет), Институтский пер., 9, Долгопрудный, Московская обл., 141701 Россия

*e-mail: kushnir@elch.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 19.08.2021 г.

После доработки 25.10.2021 г.

Принята к публикации 26.10.2021 г.

Исследовано влияние напряжения анодирования на оптические свойства и структуру пленок анодного оксида титана до и после отжига. Установлено, что в результате отжига при температурах от 400 до 550°C происходит кристаллизация исходно аморфного анодного оксида титана в анатаз, сопровождающаяся увеличением пористости, диаметра пор и показателя преломления стенок пор, а также уменьшением толщины пленок и среднего расстояния между центрами нанотрубок.

Ключевые слова: анодный оксид титана, отжиг, показатель преломления, пленка, пористость, нанотрубки

DOI: 10.31857/S0002337X22010109

ВВЕДЕНИЕ

Пленки анодного оксида титана (АОТ) благодаря уникальной пористой структуре, полупроводниковым свойствам и высокому показателю преломления перспективны для применения в фотокатализе, солнечной энергетике, сенсорике и оптоэлектронике [1, 2]. Структура пористых пленок анодного оксида титана представляет собой массив плотноупакованных нанотрубок, расположенных перпендикулярно поверхности титановой подложки. Синтез таких структур методом анодирования титана зачастую проводят при постоянном потенциале или плотности тока во фторидсодержащих неводных электролитах [3, 4]. Формирующиеся в процессе анодирования пленки АОТ являются рентгеноаморфными [5]. Для практических применений необходимо проводить последующий кристаллизационный отжиг [6].

Известно, что отжиг в диапазоне температур 400–600°C не разрушает массив плотноупакованных нанотрубок АОТ [7]. Кристаллизация АОТ в анатаз начинается при $t = 230\text{--}280^\circ\text{C}$, в интервале температур 500–900°C в пленках сосуществуют две кристаллические фазы – анатаз и рутил, выше 900°C остается только фаза рутила [7]. Темпера-

тура фазового перехода анатаз–рутил зависит от ряда факторов, таких как наличие примесей, текстуры и механических напряжений в анатазе [8]. Более высокое содержание фтора в пленках АОТ замедляет этот процесс [7]. Важно отметить, что свойства пленок АОТ, включая фазовый состав, зависят от условий отжига [6, 7, 9–13]. Было показано, что адгезия АОТ к титановой подложке существенно улучшается после отжига, что связано с образованием связей Ti–O между оксидным слоем и титановой подложкой [14]. Имеются сведения, что проводимость пленок АОТ уменьшается при увеличении температуры отжига от 400 до 600°C, коррелируя с уменьшением содержания фтора [6].

Одним из важных параметров, характеризующих оптические свойства пористых пленок, является эффективный показатель преломления n_{eff} [15, 16], который в модели эффективной среды [17] может быть рассчитан по формуле

$$n_{eff} = \sqrt{n_p^2 p + n_w^2 (1 - p)}, \quad (1)$$

где n_p и n_w – показатели преломления вещества, заполняющего поры, и стенок пор соответственно, p – пористость (объемная доля пор).

Недавно была изучена зависимость эффективного показателя преломления пленок АОТ от напряжения анодирования [15]. Показано, что эффективный показатель преломления пленок АОТ увеличивается с 1.78 до 1.84 при увеличении напряжения от 35 до 50 В.

К сожалению, в литературе отсутствуют значения эффективного показателя преломления и пористости закристаллизованного АОТ, что необходимо для направленного синтеза фотонно-кристаллических материалов на его основе [18].

Цель настоящей работы – исследование влияния температурной обработки и напряжения анодирования в диапазоне 40–80 В на оптические свойства (n_w , n_{eff}) и структуру (расстояние между центрами нанотрубок D_{int} , толщину h , пористость) пленок АОТ, полученных в потенциостатическом режиме.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения пористых пленок АОТ использовали титановую фольгу чистотой $\geq 99.6\%$ с толщиной 0.4 мм. Перед анодированием ее поверхность подвергали электрохимической полировке в водном растворе, содержащем 15.6 М CH_3COOH и 1.0 М HClO_4 , при температуре менее 30°C [19]. Полировку осуществляли в импульсном режиме: 40 В в течение 10 с, затем 60 В в течение 10 с, цикл повторяли 12 раз.

Анодирование титана проводили в двухэлектродной ячейке с титановым катодом в электролите на основе этиленгликоля (99.6%), содержащем 0.09 М NH_4F , 0.09 М $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ и 1.2 М H_2O [20, 21]. Был использован потенциостатический режим анодирования при напряжениях в интервале 40–80 В с шагом 10 В. Расстояние между электродами составляло 2 см. В процессе анодирования электролит интенсивно перемешивали, его температуру поддерживали равной $30 \pm 0.3^\circ\text{C}$. Площадь Ti-фольги, подвергаемая анодированию, составляла $0.95 \pm 0.01 \text{ см}^2$, а электрический заряд, пропускаемый в процессе анодирования, – 3.8 Кл. После завершения экспериментов образцы последовательно промывали этиленгликолем и этанолом, после чего высушивали потоком воздуха.

Отжиг пленок АОТ проводили на воздухе в муфельной печи в интервале температур 400–600 $^\circ\text{C}$ с шагом 50 $^\circ\text{C}$ и скоростью нагрева 1 $^\circ\text{C}/\text{мин}$. Продолжительность изотермической выдержки составляла 2 и 12 ч.

Термогравиметрический анализ пленки АОТ, полученной при напряжении 70 В, выполняли на воздухе в интервале температур от комнатной до 1100 $^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева 5 $^\circ\text{C}/\text{мин}$ с использованием синхронного термоанализатора STA 409 PC Luxx (Netzsch, Германия). Масса навески составляла 5 мг. Для анализа использовали алундо-

вый тигель. Исследование выделяющихся газообразных продуктов проводили при помощи квадрупольного масс-спектрометра QMS 403C Aeolos (Netzsch, Германия).

Структуру образцов изучали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Supra 50VP (LEO, Германия). Перед съемкой на образцы методом магнетронного распыления на установке Q150T ES (Quorum Technologies, Великобритания) наносили слой хрома (7 нм), толщину которого контролировали непосредственно в процессе напыления при помощи кварцевых микровесов, встроенных в прибор.

Рентгенофазовый анализ (РФА) пленок АОТ проводили на дифрактометре D/MAX-2500V/PC (Rigaku, Япония). Перед исследованием пленку АОТ механически отделяли от титановой подложки, перетирали в агатовой ступке и смешивали с навеской измельченного кристаллического кремния, выступающего в качестве внутреннего стандарта, в массовом соотношении АОТ : Si = 10 : 1.

Спектры зеркального отражения образцов в диапазоне длин волн 600–2000 нм регистрировали на спектрофотометре Lambda 950 (Perkin Elmer, США). Угол падения варьировали от 8 $^\circ$ до 65 $^\circ$ (относительно нормали к поверхности образца). Площадь облучаемой области составляла $4 \times 4 \text{ мм}^2$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам термогравиметрии (рис. 1), для пленки АОТ, полученной при 70 В, основная потеря массы (~15%) наблюдается в интервале температур до 400 $^\circ\text{C}$. Дальнейший нагрев до 1100 $^\circ\text{C}$ приводит к двухступенчатой потере еще около 2% массы при температурах около 600 и 1000 $^\circ\text{C}$. Данные масс-спектрометрии отходящих газов свидетельствуют, что в интервале 100–360 $^\circ\text{C}$ наблюдается потеря воды (ионы с массовым числом (МЧ) = 17 (OH^+), 18 (H_2O^+)) с максимумом ионного тока при $t = 275^\circ\text{C}$. Удаление органических примесей из структуры анодного оксида (МЧ = 12 (C^+), 44 (CO_2^+)) происходит преимущественно при 270–420 $^\circ\text{C}$. Потеря фтора (МЧ = 19 (F^+)) наблюдается в диапазоне температур 280–1000 $^\circ\text{C}$, причем его основная часть удаляется в интервале 280–550 $^\circ\text{C}$.

Полученные данные свидетельствуют, что оптимальным диапазоном температур отжига для кристаллизации АОТ является 450–550 $^\circ\text{C}$. Нагрев до 450 $^\circ\text{C}$ необходим для удаления основной массы примесей из структуры АОТ. При температурах отжига выше 550 $^\circ\text{C}$ химический состав пленки АОТ уже практически не изменяется, в то время как процесс спекания будет приводить к

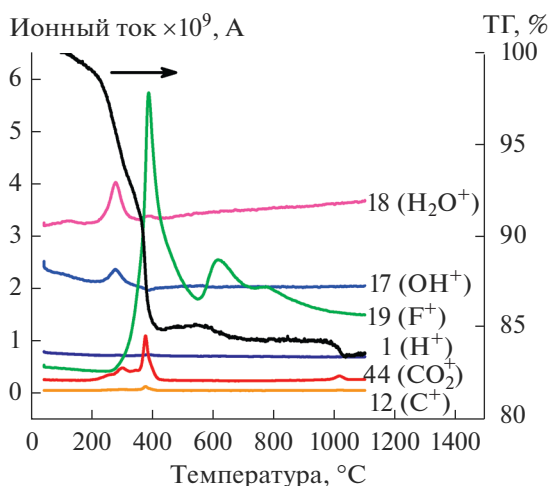


Рис. 1. Результаты термогравиметрии с масс-спектральным анализом отходящих газов для пленки АОТ, полученной при напряжении 70 В (скорость нагрева 5°C/мин).

разрушению массива плотноупакованных нанотрубок, образованных в процессе анодирования.

По данным РФА, пленки АОТ после анодирования являются рентгеноаморфными (рис. 2). Дифрактограммы образцов, отожженных при температуре 450°C в течение 2 и 12 ч, практически идентичны, а размеры областей когерентного рассеяния (ОКР), рассчитанные по формуле Шеррера [22],

составляют 40 и 45 нм соответственно. Отжиг при температурах в интервале 400–600°C в течение 2 ч (рис. 2) приводит к кристаллизации аморфного оксида титана в фазу анатаза. Средний размер ОКР, рассчитанный из дифрактограмм всех образцов, составляет 44 ± 3 нм.

РЭМ-изображения верхней поверхности пленок АОТ после отжига при различных температурах в течение 2 ч приведены на рис. 3. Пористая структура сохраняется после отжига в интервале температур 400–550°C. Однако во всех образцах, отожженных на титановой подложке, наблюдаются трещины (рис. 3б), которые возникают из-за усадки АОТ в процессе температурной обработки.

РЭМ-изображения нижней поверхности (барьерный слой) пленок АОТ, полученных при различных напряжениях анодирования, после отжига при $t = 450^\circ\text{C}$ в течение 2 ч показаны на рис. 4. На РЭМ-изображениях видны закрытые барьерным слоем концы нанотрубок. Таким образом, после отжига барьерный слой не разрушается.

На рис. 5 приведены распределения расстояния между центрами нанотрубок (D_{int}) АОТ после отжига при 450°C в течение 2 ч и зависимость характерного D_{int} (положение максимума гауссианы, аппроксимирующей распределение D_{int}) до и после отжига АОТ от напряжения анодирования. При построении этих графиков было проанализировано от 3 до 10 тысяч нанотрубок на РЭМ-изображениях нижней поверхности каждого образца.

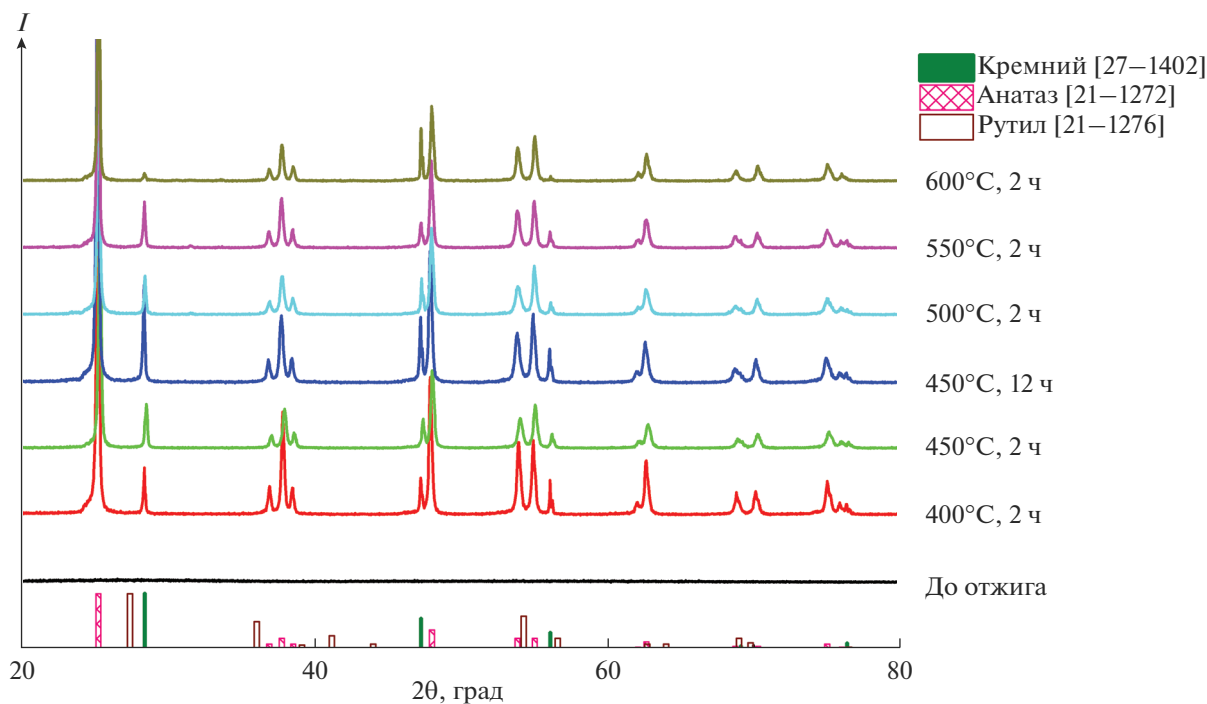


Рис. 2. Данные РФА для пленок АОТ, полученных при напряжении 70 В, до и после отжига на воздухе.

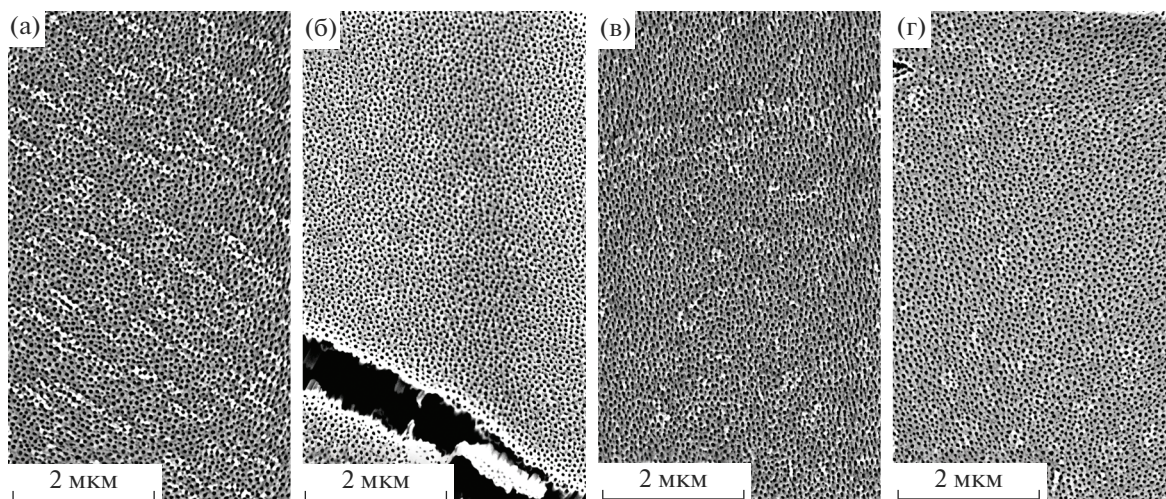


Рис. 3. Данные РЭМ (вид сверху) пленок АОТ на титановых подложках, полученных при напряжении 40 В и отожженных на воздухе в течение 2 ч при 400 (а), 450 (б), 500 (в), 550°С (г).

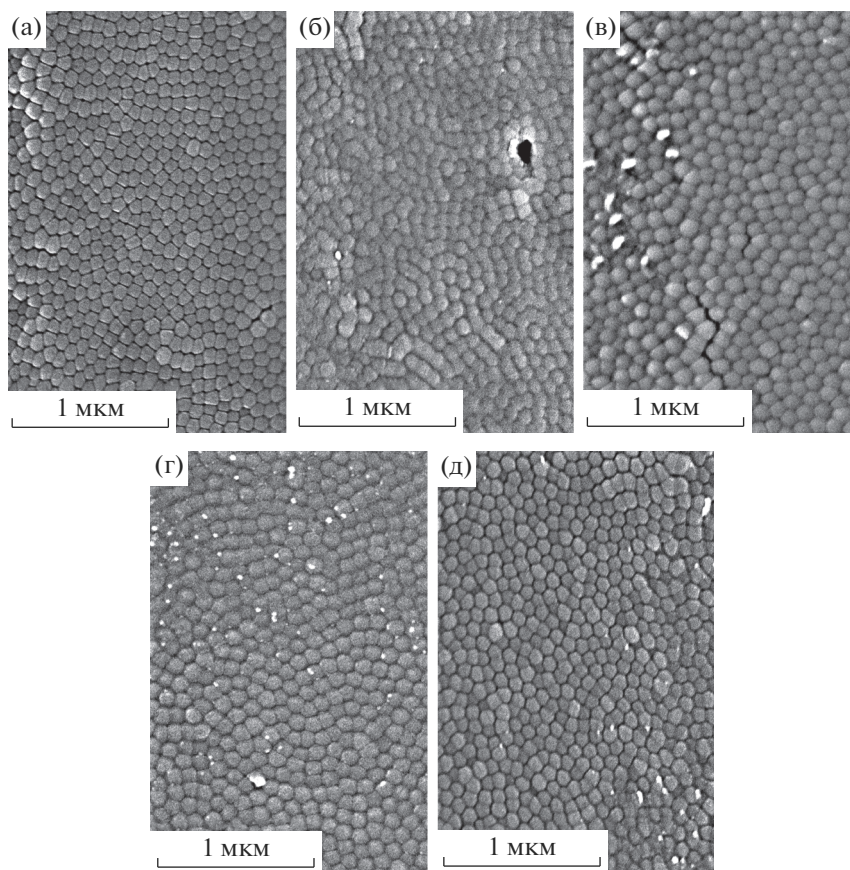


Рис. 4. РЭМ-изображения нижней поверхности пленок АОТ, полученных при напряжениях 40 (а), 50 (б), 60 (в), 70 (г), 80 В (д), после отжига при 450°С в течение 2 ч.

Зависимости демонстрируют схожий характер (рис. 5б): D_{int} возрастает с увеличением напряжения до 60 В, а затем понижается. После отжига расстоя-

ние между центрами нанотрубок уменьшается независимо от напряжения анодирования, что связано с термической усадкой АОТ.

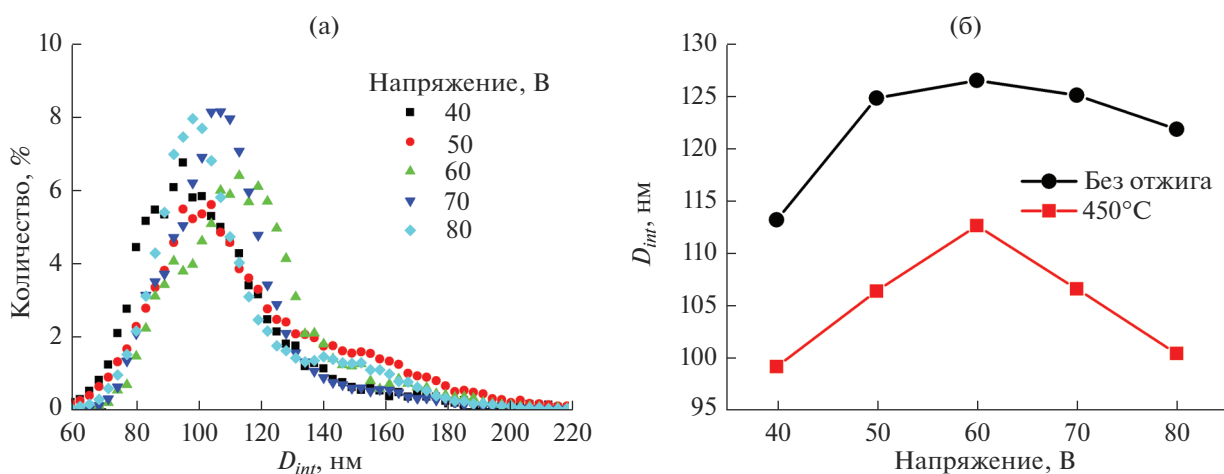


Рис. 5. Расстояния между центрами нанотрубок (D_{int}) для пленок АОТ, полученных при различных напряжениях: распределение D_{int} после отжига при температуре 450°C в течение 2 ч (а); положение максимума гауссианы, аппроксимирующей распределение D_{int} , до и после отжига при 450°C в течение 2 ч (б).

На спектрах отражения пленок АОТ до и после отжига наблюдаются максимумы и минимумы интенсивности отражения — осцилляции Фабри–Перо, которые возникают в результате интерференции света в пленке (рис. 6а). Положение экстремумов на спектрах отражения тонких пленок АОТ на металлической подложке описывает формула Брэгга–Снелла [23]

$$m\lambda_m = 2h\sqrt{n_{eff}^2 - \sin^2\theta}, \quad (2)$$

где h — толщина пленки, θ — угол падения света на образец (относительно нормали), m — порядок интерференции (целый для максимумов и полуцелый для минимумов), λ_m — длина волны, соответствующая m -му экстремуму в спектре отражения. Наличие осцилляций Фабри–Перо свидетельствует об однородной толщине пленок до и после отжига, по крайней мере на масштабе облучаемой области ($4 \times 4 \text{ мм}^2$). Анализ осцилляций на спектрах отражения образцов при различных углах падения позволяет рассчитать эффективный показатель преломления и толщину пленок [24]. Значения толщины, полученные этим способом, отличаются от значений, измеренных с помощью РЭМ, не более чем на 1% [24]. Аппроксимацию положения экстремумов проводили одновременно для всех измеренных углов падения света, при этом уточняемыми параметрами были: два параметра дисперсии Коши [25], описывающей дисперсию эффективного показателя преломления АОТ [18]; толщина пленки и порядок интерференции одного из экстремумов. Экспериментальные зависимости длин волн максимумов и минимумов отражения от m при различных углах падения и результат аппроксимации экспериментальных данных показаны на рис. 6б. Значения толщины и показателя преломления пленок,

полученные в результате аппроксимации, показаны на рис. 7.

Относительное изменение толщины сформированной пленки $\delta h = (h_{\text{после отжига}}/h_{\text{до отжига}} - 1) \times 100\%$ имеет отрицательное значение и уменьшается с увеличением напряжения анодирования (рис. 7а). Данный факт свидетельствует о том, что в результате отжига толщина пленки уменьшается, при этом наибольшее изменение наблюдается в случае образцов, полученных при большем напряжении. Эффективный показатель преломления пленок АОТ незначительно увеличивается (на 2–8%) после отжига при 450°C в течение 2 ч для образцов, полученных при напряжениях в диапазоне 50–80 В (рис. 7б).

Показатель преломления стенок пор и пористость (объемная доля пор) рассчитывали из положений экстремумов, соответствующих осцилляциям Фабри–Перо, на спектрах отражения при угле падения 8° для пленок АОТ с порами, заполненными воздухом и этиленгликолем (рис. 8), аналогично тому, как это было показано в статье [26]. Так как спектры АОТ с порами, заполненными этиленгликолем, снимали только при одном угле падения, то сначала определяли порядок интерференции экстремума (m_i) под номером i по формуле [24]

$$m_i = i + \left[\frac{b}{a} \right], \quad (3)$$

где a и b — наклон и свободный член линейной аппроксимации зависимости обратной длины волны ($1/\lambda_i$) от i (рис. 8б). Затем, используя значения толщины пленки, порядка интерференции, длины волны и угла падения, рассчитывали из формулы (2) эффективный показатель преломления пленки АОТ с порами, заполненными воздухом и

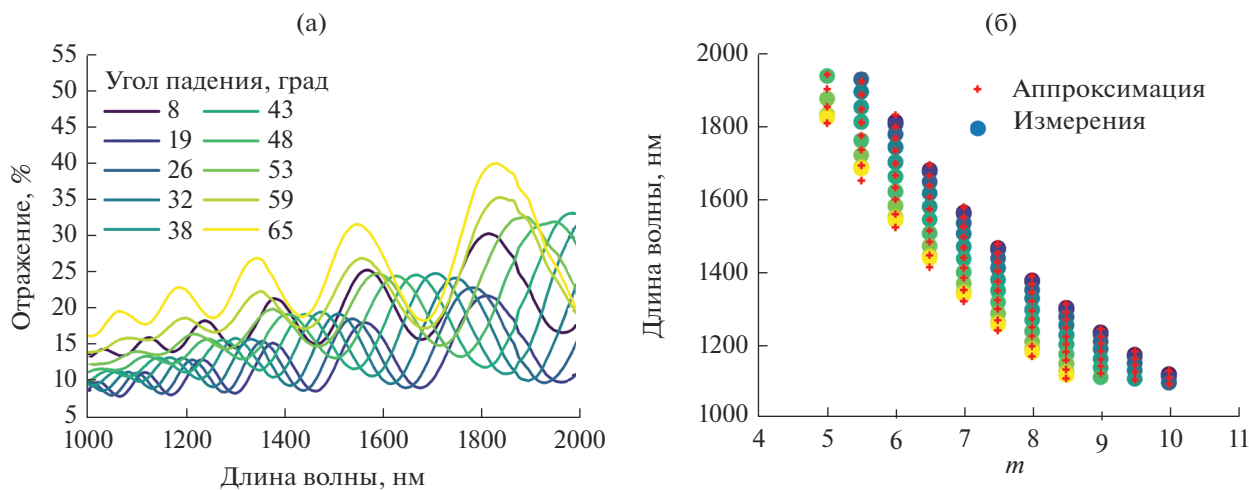


Рис. 6. Оптические свойства пленки АОТ, полученной при напряжении 40 В, после отжига при 450°C в течение 2 ч: спектры зеркального отражения при различных углах падения света (а); зависимости длин волн максимумов (целые m) и минимумов (полуцелые m) отражения от порядка интерференции (m) при различных углах падения (кружки показаны экспериментальные данные, цвет круга соответствует углу падения света на рис. 6а, красными крестами обозначены значения, полученные в результате аппроксимации экспериментальных данных) (б).

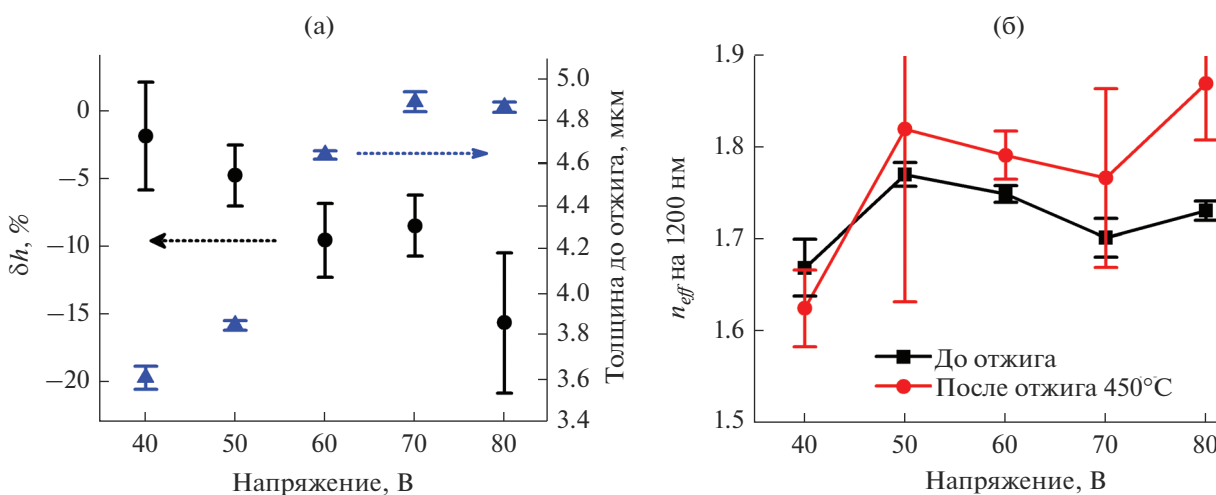


Рис. 7. Зависимости толщины пленок АОТ до отжига и относительного изменения толщины пленки АОТ после отжига при 400–550°C в течение 2 ч от напряжения анодирования (а) и эффективного показателя преломления на длине волны 1200 нм от напряжения анодирования для пленок АОТ до и после отжига при температуре 450°C в течение 2 ч.

этиленгликолем. Возведя уравнение (1) в квадрат, получим, что квадрат эффективного показателя преломления линейно зависит от квадрата показателя преломления вещества (воздуха или этиленгликоля), заполняющего поры, причем угловой коэффициент этой зависимости равен пористости:

$$n_{eff}^2 = n_p^2 p + n_w^2 (1 - p). \quad (4)$$

Поэтому значения эффективного показателя преломления пленок АОТ с порами, заполненными воздухом и этиленгликолем, позволяют рассчитать пористость и показатель преломления стенок пор.

Показатель преломления стенок пор и пористость практически одинаковы для пленок АОТ, отожженных при температурах 450 и 500°C в течение 2 ч (табл. 1). При этом средние значения показателя преломления стенок пор и пористости

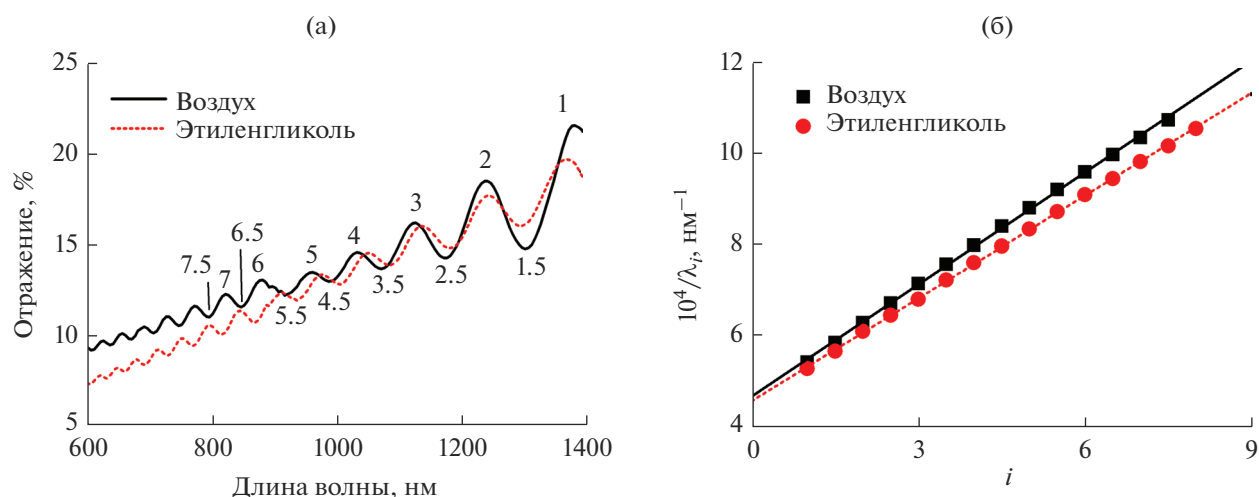


Рис. 8. Спектры отражения при угле падения 8° (а) и зависимости обратной длины волны экстремума ($1/\lambda_i$) от номера экстремума для отожженной при 450°C в течение 2 ч пленки АОТ, полученной при напряжении 40 В, с порами, заполненными воздухом и этиленгликолем (прямые линии являются линейной аппроксимацией экспериментальных данных) (б).

Таблица 1. Показатель преломления стенок пор для длины волны 1200 нм и пористость пленок АОТ до и после отжига при 450 и 500°C

Условия отжига	Показатель преломления стенок пор	Средний показатель преломления стенок пор	Пористость, %	Среднее значение пористости, %	Средний диаметр пор, нм
Без отжига	1.82–2.01	1.91 ± 0.06	15–32	25 ± 6	63 ± 8
450°C , 2 ч	2.11–2.40	2.29 ± 0.09	52–66	60 ± 4	85 ± 5
500°C , 2 ч	2.16–2.39	2.30 ± 0.10	49–62	55 ± 5	—

Примечание. Пленки получены при напряжениях анодирования 40–80 В.

пленок АОТ после отжига увеличиваются с 1.91 до 2.30 и с 25 до 55–60% соответственно.

В случае гексагонально упорядоченных пор их диаметр D_p можно вычислить из пористости пленки и D_{int} :

$$D_p = D_{int} \sqrt{\frac{2p\sqrt{3}}{\pi}}. \quad (5)$$

Рассчитанные по формуле (5) значения позволяют оценить средний диаметр пор по всей толщине пленки АОТ. В результате отжига при 450°C диаметр пор АОТ увеличивается, несмотря на общую усадку пленки.

Резюмируя вышесказанное, хотелось бы подчеркнуть, что впервые было исследовано влияние условий температурной обработки на оптические свойства (n_{eff} , n_w) и параметры пористой структу-

ры пленок АОТ, полученных при различных напряжениях анодирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние температурной обработки и напряжения анодирования на оптические свойства и структуру пленок АОТ. В интервале $400\text{--}550^\circ\text{C}$ отжиг пористых пленок АОТ в течение 2 ч приводит к кристаллизации материала стенок пор в фазу анатаза с сохранением пористой структуры, сформированной в процессе анодирования. Расстояние между центрами нанотрубок и толщина пленок АОТ уменьшаются после отжига на 11–18% и 2–16% соответственно. Большее напряжение анодирования приводит к большему изменению толщины пленок АОТ после отжига. Пористость и показатель преломления стенок пор пленок АОТ после отжига увеличиваются с 25

до 55–60% и с 1.91 до 2.30 соответственно. Эффективный показатель преломления пленок АОТ незначительно увеличивается (на 2–8%) после отжига и составляет 1.77–1.87 для пленок, сформированных в диапазоне напряжений 50–80 В.

Полученные данные об эффективных показателях преломления и показателях преломления стенок пор закристаллизованных пленок АОТ позволят получать фотонно-кристаллические материалы на их основе с контролируемым положением фотонной запрещенной зоны.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-03-00946).

Авторы благодарят Междисциплинарную научно-образовательную школу Московского университета “Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды”.

Некоторые эксперименты проведены с использованием научного оборудования, приобретенного за счет средств программы развития Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Авторы благодарят Т.Б. Шаталову за проведение термогравиметрии с масс-спектральным анализомходящих газов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Roy P., Berger S., Schmuki P. TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011. V. 50. № 13. P. 2904–2939. <https://doi.org/10.1002/anie.201001374>
- Hou X., Aitola K., Lund P.D. TiO₂ Nanotubes for Dye-Sensitized Solar Cells—A Review // *Energy Sci. Eng.* 2021. V. 9. № 7. P. 921–937. <https://doi.org/10.1002/ese3.831>
- Tsuchiya H., Schmuki P. Less Known Facts and Findings About TiO₂ Nanotubes // *Nanoscale.* 2020. V. 12. № 15. P. 8119–8132. <https://doi.org/10.1039/D0NR00367K>
- Небольсин В.А., Спиридонов Б.А., Дунаев А.И., Богданович Е.В. Получение нанопористых пленок оксида титана электрохимическим анодным окислением // *Неорган. материалы.* 2017. Т. 53. № 6. С. 607–613. <https://doi.org/10.7868/S0002337X17060136>
- Regonini D., Bowen C.R., Jaroenworarluck A., Stevens R. A Review of Growth Mechanism, Structure and Crystallinity of Anodized TiO₂ Nanotubes // *Mater. Sci. Eng., R.* 2013. V. 74. № 12. P. 377–406. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2013.10.001>
- Syrek K., Sennik-Kubiec A., Rodríguez-López J., Rutkowska M., Żmudzki P., Hnida-Gut K.E., Grudzień J., Chmielarz L., Sulka G.D. Reactive and Morphological Trends on Porous Anodic TiO₂ Substrates Obtained at Different Annealing Temperatures // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2020. V. 45. № 7. P. 4376–4389. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.11.213>
- Jarosz M., Syrek K., Kapusta-Kołodziej J., Mech J., Małek K., Hnida K., Łojewski T., Jaskała M., Sulka G.D. Heat Treatment Effect on Crystalline Structure and Photoelectrochemical Properties of Anodic TiO₂ Nanotube Arrays Formed in Ethylene Glycol and Glycerol Based Electrolytes // *J. Phys. Chem. C.* 2015. V. 119. № 42. P. 24182–24191. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b08403>
- Mor G.K., Varghese O.K., Paulose M., Shankar K., Grimes C.A. A Review on Highly Ordered, Vertically Oriented TiO₂ Nanotube Arrays: Fabrication, Material Properties, and Solar Energy Applications // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 2006. V. 90. № 14. P. 2011–2075. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2006.04.007>
- Acevedo-Peña P., Carrera-Crespo J.E., González F., González I. Effect of Heat Treatment on the Crystal Phase Composition, Semiconducting Properties and Photoelectrocatalytic Color Removal Efficiency of TiO₂ Nanotubes Arrays // *Electrochim. Acta.* 2014. V. 140. P. 564–571. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.06.056>
- Albu S.P., Tsuchiya H., Fujimoto S., Schmuki P. TiO₂ Nanotubes – Annealing Effects on Detailed Morphology and Structure // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2010. № 27. P. 4351–4356. <https://doi.org/10.1002/ejic.201000608>
- AlHoshan M.S., BaQais A.A., Al-Hazza M.I., Al-Mayouf A.M. Heat Treatment and Electrochemical Activation of Titanium Oxide Nanotubes: The Effect of Hydrogen Doping on Electrochemical Behavior // *Electrochim. Acta.* 2012. V. 62. P. 390–395. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.12.048>
- Jaroenworarluck A., Regonini D., Bowen C.R., Stevens R. A Microscopy Study of the Effect of Heat Treatment on the Structure and Properties of Anodized TiO₂ Nanotubes // *Appl. Surf. Sci.* 2010. V. 256. № 9. P. 2672–2679. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.09.078>
- Mazare A., Paramasivam I., Schmidt-Stein F., Lee K., Demetrescu I., Schmuki P. Flame Annealing Effects on Self-Organized TiO₂ Nanotubes // *Electrochim. Acta.* 2012. V. 66. P. 12–21. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.01.001>
- Xiong J., Wang X., Li Y., Hodgson P.D. Interfacial Chemistry and Adhesion between Titanium Dioxide Nanotube Layers and Titanium Substrates // *J. Phys. Chem. C.* 2011. V. 115. № 11. P. 4768–4772. <https://doi.org/10.1021/jp111651d>
- Sapoletova N.A., Kushnir S.E., Napolskii K.S. Effect of Anodizing Voltage and Pore Widening Time on the Effective Refractive Index of Anodic Titanium Oxide // *Nanosystems: Phys., Chem., Math.* 2019. V. 10. № 2. P. 154–157. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2019-10-2-154-157>
- Садыхов А.И., Леонтьев А.П., Кушнир С.Е., Лукашин А.В., Напольский К.С. Кинетика формирования и растворения анодного оксида алюминия в электролитах на основе серной и селеновой кислот // *Журн. неорган. химии.* 2021. Т. 66. № 2. С. 265–273. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21020185>
- Choy T.C. *Effective Medium Theory: Principles and Applications.* 2nd ed. Oxford: Oxford University Press, 2016. 241 p.

18. *Ermolaev G.A., Kushnir S.E., Sapoletova N.A., Napolskii K.S.* Titania Photonic Crystals with Precise Photonic Band Gap Position via Anodizing with Voltage versus Optical Path Length Modulation // *Nanomaterials*. 2019. V. 9. № 4. P. 651.
<https://doi.org/10.3390/nano9040651>
19. *Sapoletova N.A., Kushnir S.E., Napolskii K.S.* Anodic Titanium Oxide Photonic Crystals Prepared by Novel Cyclic Anodizing with Voltage versus Charge Modulation // *Electrochem. Commun.* 2018. V. 91. P. 5–9.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2018.04.018>
20. *Sadykov A.I., Kushnir S.E., Sapoletova N.A., Ivanov V.K., Napolskii K.S.* Anodic Titania Photonic Crystals with High Reflectance within Photonic Band Gap via Pore Shape Engineering // *Scr. Mater.* 2020. V. 178. P. 13–17.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.10.044>
21. *Садьков А.И., Кушнир С.Е., Саполетова Н.А., Напольский К.С.* Одномерные фотонные кристаллы на основе анодного оксида титана с высокой добротностью // *Поверхность. Рентген-, синхротр. и нейтрон. исслед.* 2020. № 1. С. 49–54.
<https://doi.org/10.31857/S1028096020010136>
22. *Patterson A.L.* The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination // *Phys. Rev.* 1939. V. 56. № 10. P. 978–982.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>
23. *Ozjn G.A., Arsenault A.* *Nanochemistry: a Chemical Approach to Nanomaterials*. London: Royal Society of Chemistry, 2015. 972 p.
24. *Kushnir S.E., Napolskii K.S.* Thickness-Dependent Iridescence of One-Dimensional Photonic Crystals Based on Anodic Alumina // *Mater. Des.* 2018. V. 144. P. 140–150.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.02.012>
25. *Singh J.* *Optical Properties of Condensed Matter and Applications*. The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex, United Kingdom: Wiley, 2006. 451 p.
26. *Sadykov A.I., Kushnir S.E., Roslyakov I.V., Baranchikov A.E., Napolskii K.S.* Selenic Acid Anodizing of Aluminium for Preparation of 1D Photonic Crystals // *Electrochem. Commun.* 2019. V. 100. P. 104–107.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.01.027>