

不同制备参数对多孔TiO₂薄膜光学性能的影响

贺文凡 徐均琪 李阳

Effects of different preparation parameters on optical properties of porous TiO₂ thin films

HE Wenfan, XU Junqi, LI Yang

引用本文:

贺文凡, 徐均琪, 李阳. 不同制备参数对多孔TiO₂薄膜光学性能的影响[J]. 应用光学, 2024, 45(6): 1277–1283. DOI: 10.5768/JAO202445.0605002

HE Wenfan, XU Junqi, LI Yang. Effects of different preparation parameters on optical properties of porous TiO₂ thin films[J]. Journal of Applied Optics, 2024, 45(6): 1277–1283. DOI: 10.5768/JAO202445.0605002

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.5768/JAO202445.0605002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

PEG含量对多孔膜光学带隙及激光损伤特性的影响

Influence of PEG content on optical band gap and laser damage characteristics of porous films

应用光学. 2024, 45(4): 841–848 <https://doi.org/10.5768/JAO202445.0407002>

薄膜光学锥形光栅的制备与光学特性分析

Fabrication and optical properties analyses of thin film optical tapered grating

应用光学. 2019, 40(2): 342–348 <https://doi.org/10.5768/JAO201940.0208001>

近红外车载激光雷达高耐磨双层减反膜

High wear resistant double-layer antireflection coatings for near-infrared vehicular lidar

应用光学. 2024, 45(1): 192–198 <https://doi.org/10.5768/JAO202445.0105003>

螺旋形塑料光纤表面等离子体共振折射率传感器

Plasmon resonance refractive index sensor of spiral-shaped plastic optical fiber surface

应用光学. 2023, 44(1): 226–233 <https://doi.org/10.5768/JAO202344.0108002>

多组分复合薄膜的光学、电学、机械性能及其应用

Optical, electrical and mechanical properties and applications of multicomponent composite films

应用光学. 2020, 41(2): 405–420 <https://doi.org/10.5768/JAO202041.0205005>

基于少模-无芯-少模光纤结构的高灵敏度折射率传感器

High-sensitivity refractive index sensor based on FMF-CLF-FMF optical fiber structure

应用光学. 2023, 44(2): 462–468 <https://doi.org/10.5768/JAO202344.0208002>



关注微信公众号，获得更多资讯信息

文章编号: 1002-2082 (2024) 06-1277-07

不同制备参数对多孔 TiO₂ 薄膜光学性能的影响

贺文凡, 徐均琪, 李 阳

(西安工业大学 陕西省薄膜技术与光学检测重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘 要: 多孔薄膜的制备工艺是其实现光学特性的重要环节。采用溶胶-凝胶法, 以石英玻璃为基底, 在不同工艺条件下制备出了多孔 TiO₂ 薄膜, 并通过椭偏仪、分光光度计和白光干涉仪对薄膜光学性能进行了表征和分析, 研究了原料配比、盐酸浓度、致孔剂聚乙二醇 (polyethylene glycol, PEG) 添加量等工艺参数对多孔 TiO₂ 薄膜折射率、孔隙率、透射率以及表面形貌的影响, 并最终确定出制备多孔 TiO₂ 薄膜的优化工艺参数。结果表明, 在 300 nm~700 nm 光谱范围内, 采用钛酸丁酯、盐酸 (20%)、去离子水 and 无水乙醇以 3 : 1 : 10 : 8 的比例, 且溶液中 PEG 添加量为 0.03 g·ml⁻¹, 涂膜 2 次时, 可将 TiO₂ 薄膜的折射率调低为 1.496 0 (波长 550 nm); 膜层孔穴分布较均匀, 孔隙率为 48.3%; 薄膜光学带隙值为 3.77 eV。

关键词: 多孔 TiO₂ 薄膜; 溶胶-凝胶法; 折射率; 孔隙率; 透射率; 光学带隙

中图分类号: TN249; O484.4

文献标志码: A

DOI: 10.5768/JAO202445.0605002

Effects of different preparation parameters on optical properties of porous TiO₂ thin films

HE Wenfan, XU Junqi, LI Yang

(Shaanxi Province Thin Film Technology and Optical Test Open Key Laboratory,
Xi'an Technological University, Xi'an 710021, China)

Abstract: The preparation process of porous thin films is an important part of their optical properties. The porous TiO₂ films were prepared by sol-gel method and quartz glass substrate under different process conditions, the optical properties of the films were characterized and analyzed by ellipsometer, spectrophotometer and white light interferometer, and the effects of raw material ratio, hydrochloric acid concentration, the addition of porous agent (polyethylene glycol, PEG) and other process parameters on the refractive index, porosity, transmittance and surface morphology of porous TiO₂ films were studied. Finally, the optimal process parameters for the preparation of porous TiO₂ films were determined. The results show that in the spectral range of 300 nm~700 nm, the refractive index of TiO₂ film can be reduced to 1.496 0 (wavelength 550 nm) when butyl titanate, hydrochloric acid (20%), deionized water and absolute ethanol are used in the ratio of 3 : 1 : 10 : 8, the amount of PEG in the solution is 0.03 g·ml⁻¹, and the film is coated twice. The pores of the film layer are evenly distributed, and the porosity is 48.3%. The optical bandgap value of the thin film is 3.77 eV.

Key words: porous TiO₂ thin film; sol-gel method; refractive index; porosity; transmittance; optical bandgap

引言

多孔薄膜因其纳米多孔网状骨架结构, 具有孔

隙率高、折射率低、介电常数小、密度小等特点, 使其在光学、电学、热学、化学以及材料学等诸多

收稿日期: 2023-11-14; 修回日期: 2024-02-21

基金项目: 陕西省国际科技合作项目 (2018KWZ-02)

作者简介: 贺文凡 (2000—), 女, 硕士研究生, 主要从事薄膜与等离子体研究。E-mail: 2493046517@qq.com

通信作者: 徐均琪 (1973—), 男, 博士, 教授, 主要从事薄膜技术研究。E-mail: jqxu2210@163.com

领域具有广阔的应用前景。 TiO_2 是一种重要的宽禁带半导体氧化物材料,因其价格低廉以及优异的物理和化学特性,使其在光催化^[1-4]、光电转换^[5-9]材料、气体/湿度敏感材料^[10-11]等方面有着广泛的应用。当 TiO_2 作为光学薄膜材料时,一般来说具有较高的折射率和介电常数,在传统分层介质减反膜和新型折射率渐变薄膜结构中,具有不可替代的优势^[12]。由于 TiO_2 的许多应用都与光吸收有关,因此,需要使用纳米多孔薄膜来增大其比表面积^[13]。

国内外有很多种制备多孔 TiO_2 薄膜的方法,总结起来主要分为液相法、气相沉积法和电化学法等。其中,液相法包括溶胶-凝胶法、溶剂挥发诱导自组装机法、水热法和模板法等;气相沉积法一般包括磁控溅射法、电子束蒸发法和化学气相沉积法等;电化学法包括阳极氧化法、微弧氧化法和电沉积法等^[14]。通常来说,各种方法制备的膜层性能存在较大差异,即使采用同一种方法,在不同的工艺参数下,制备的膜层性能也不尽相同。目前已有学者对多孔 TiO_2 薄膜进行了相关研究。AZPIROZ R 等^[15]采用磁控溅射法,通过斜角沉积在钠钙玻璃上成功制备了多孔 TiO_2 薄膜,探究了相对于靶材的角度、施加功率、总压力、氧气压力和沉积时间等沉积参数对薄膜形态的影响。ROY S 等^[16]采用浸渍提拉法在硅基底上制备了多孔 TiO_2 薄膜,探究了添加不同浓度结构导向剂 F127 对薄膜形貌和电学特性的影响。LANDOLSI Z 等^[17]利用聚乙二醇(polyethylene glycol, PEG)通过溶胶-凝胶法成功制备了多孔 TiO_2 薄膜,并对 Fe_2O_3 纳米颗粒修饰的多孔 TiO_2 薄膜的电学和光催化性能进行了研究。VERNARDOU D 等^[18]利用水热合成法制备了多孔 TiO_2 薄膜,原料采用钛酸四异丙酯、异丙醇和去离子水,探究了沉积时间对薄膜的影响。赵转清等^[19]采用溶胶-凝胶法制备了多孔 TiO_2 薄膜修饰的镍基电极,探究了烧结温度和聚乙二醇的含量对纳米薄膜表面形貌的影响。陆飞等^[20]采用两步电压氧化法,在不同的条件下制备了多孔 TiO_2 薄膜,探究了阳极氧化的最佳制备条件。王化平等^[21]采用溶胶-凝胶法,以玻璃作为基底制备了多孔 TiO_2 薄膜,探究了溶胶的粘度和稳定性对薄膜性能的影响。张兰等^[22]利用溶胶-凝胶法制备了掺铁纳米多孔 TiO_2 薄膜,研究了薄膜的表面形貌和晶体结构,获得了光催化性能最佳的掺杂量和退火温度。从查阅的文献资料来看,尚未见到对多孔 TiO_2 薄膜光学特性进行系统研究,以及对制备

工艺参数进行优化的报道。而制备工艺则是决定光学特性的关键,可以对膜层的折射率和消光系数进行精准地调控。

基于上述考虑,本文采用溶胶-凝胶法制备了多孔 TiO_2 薄膜。溶胶-凝胶法是将易于水解的各种金属物质(无机化学盐或各种金属醇盐),在溶剂中发生水解,再经过缩合等过程,使之逐渐形成透明溶胶体系^[23],其具有成本低、制备工艺简单、化学计量比易控等优点^[24]。本文主要研究原料配比、盐酸浓度、致孔剂 PEG 添加量等工艺参数对多孔薄膜折射率、孔隙率、透射率以及光学带隙的影响,最后明确制备工艺与光学性能的关系,并确定出制备多孔 TiO_2 薄膜的优化工艺参数。

1 实验

本实验选择钛酸丁酯、盐酸(体积质量分数为 15%/L 和 20%/L)、去离子水和无水乙醇作为原材料,PEG(1 000)为致孔剂(PEG 是一种高分子添加剂,经高温灼烧后可去除,并在薄膜中留下许多小孔洞^[25])来制备薄膜。

具体实验流程如图 1 所示。详细介绍可参考文献 [25],分别采用钛酸丁酯、盐酸(15%)、去离子水和无水乙醇以 3 : 2 : 9 : 8 的比例,钛酸丁酯、盐酸(20%)、去离子水和无水乙醇以 3 : 1 : 10 : 8 的比例配制溶液。首先,向 2 个干净的烧杯中倒入去离子水,一个加入盐酸(15%)形成混合液 A_1 ,一个加入盐酸(20%)形成混合液 A_2 ,然后将钛酸丁酯和无水乙醇在另一个烧杯中形成混合液 B。用搅拌机高速搅拌混合液 A_1 和 A_2 ,再将混合液 B 用滴管低速加入到混合液 A_1 和 A_2 中,在室温下搅拌 1 h 后,形成透明溶液。其次,在溶液中添加不同含量 PEG,在室温下再搅拌 1 h,获得透明溶胶,用保鲜膜封口,放在阴凉处静置一定时间后,将透明溶胶通过旋涂法涂膜。将经过预处理的石英玻璃基片固定在 KW-4A 匀胶机上,设定低速为 $500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,旋转时间为 7 s;高速为 $3000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,旋转时间为 15 s。采用刻度滴管每次吸取 0.5 ml 溶胶滴在石英玻璃基片上,然后启动匀胶机,使其在石英玻璃基片上形成一层厚度均匀的薄膜。接下来,将其放在干燥箱中设置温度为 100°C ,干燥 15 min 后再继续旋涂下一层,确保每层薄膜都是均匀的。最后,将石英玻璃基片置入高温炉中,设置高温炉以 $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度升温至 500°C ,然后以

500 ℃ 的温度保温 2 h, 自然冷却至室温后, 即制得多孔 TiO₂ 薄膜。

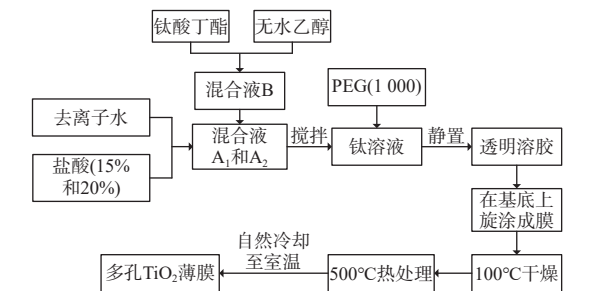


图 1 溶胶-凝胶法制备多孔 TiO₂ 薄膜的基本工艺过程框图
Fig. 1 Block diagram of basic process flow of preparation of porous TiO₂ thin films by sol-gel method

实验中共制备了 8 种多孔 TiO₂ 薄膜的石英玻璃样品, 原料配比和 PEG 添加量如表 1 所示。样品 S1~S4 是钛酸丁酯、盐酸(15%)、去离子水和无水乙醇以 3 : 2 : 9 : 8 的比例, 并采用不同 PEG(1000) 添加量下制备的薄膜样品, 涂膜 2 次; 样品 S5~S8 是钛酸丁酯、盐酸(20%)、去离子水和无水乙醇以 3 : 1 : 10 : 8 的比例, 在不同 PEG(1000) 添加量条件下制备的薄膜样品, 涂膜 2 次。

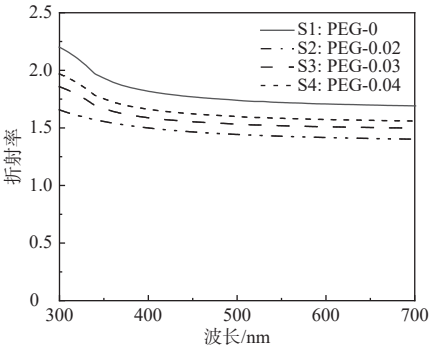
表 1 实验样品制备参数

样品号	原料配比	PEG(1 000)添加量/(g·ml ⁻¹)
S1	3 : 2(15%HCL) : 9 : 8	0
S2	3 : 2(15%HCL) : 9 : 8	0.02
S3	3 : 2(15%HCL) : 9 : 8	0.03
S4	3 : 2(15%HCL) : 9 : 8	0.04
S5	3 : 1(20%HCL) : 10 : 8	0
S6	3 : 1(20%HCL) : 10 : 8	0.02
S7	3 : 1(20%HCL) : 10 : 8	0.03
S8	3 : 1(20%HCL) : 10 : 8	0.04

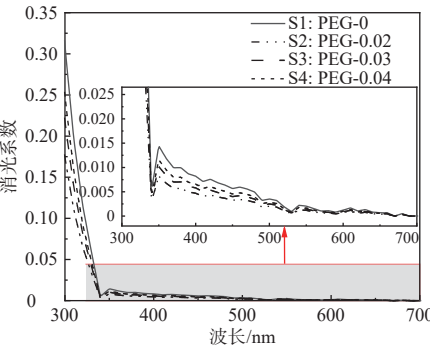
2 结果及分析

2.1 多孔 TiO₂ 薄膜的光学常数

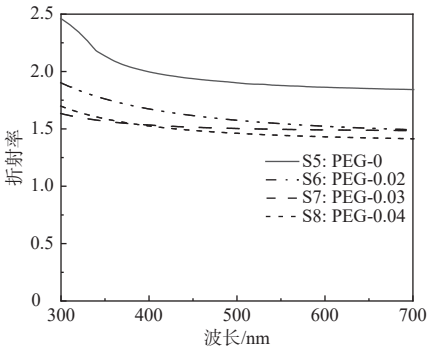
采用 M-2000UI 椭偏仪测量了不同条件下制备的多孔 TiO₂ 薄膜的折射率、消光系数和膜层厚度。从光学角度上看, 可以将多孔 TiO₂ 看作是由 TiO₂ 和孔隙组成, 因此可以通过在椭偏仪中建立有效介质近似 (effective medium approximation, EMA) 模型来拟合多孔薄膜的孔隙率。8 种薄膜样品的折射率和消光系数色散曲线如图 2 所示。



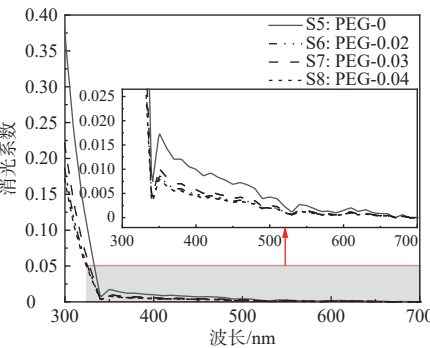
(a) 组分比 3 : 2(15% HCL) : 9 : 8 的样品折射率



(b) 组分比 3 : 2(15% HCL) : 9 : 8 的样品消光系数



(c) 组分比 3 : 1(20% HCL) : 10 : 8 的样品折射率



(d) 组分比 3 : 1(20% HCL) : 10 : 8 的样品消光系数

图 2 不同原料配比下制备的多孔 TiO₂ 薄膜折射率及消光系数色散曲线

Fig. 2 Dispersion curves of refractive index and extinction coefficient of porous TiO₂ thin films prepared under different raw material ratios

从图 2 中可以看出, 在 300 nm ~ 700 nm 光谱范围内, 8 种薄膜样品的折射率和消光系数均呈现

出典型的色散特性,表明 TiO_2 为正常色散材料,这与文献 [26] 的研究结果一致。

从图 2(a)、2(c)可以看出,加入 PEG 的薄膜折射率普遍低于未加入 PEG 的薄膜,这是因为当加入致孔剂 PEG 形成多孔结构后,降低了薄膜的致密性。但是当采用不同比例、不同盐酸浓度时,其对折射率的影响程度和效果不同,具体表现在:对于图 2(c)中采用钛酸丁酯、盐酸(20%)、去离子水和无水乙醇以 3 : 1 : 10 : 8 的比例制备的薄膜,其折射率随着 PEG 添加量的增加而逐渐降低;而对于图 2(a)中采用钛酸丁酯、盐酸(15%)、去离子水和无水乙醇以 3 : 2 : 9 : 8 的比例制备的薄膜,其折射率随着 PEG 的加入而降低,但当 PEG 添加到一定程度时,折射率呈现上升的趋势。由此可知,在不同条件下,可通过调整 PEG 的含量进行多孔 TiO_2 薄膜折射率的调控。

从图 2(b)、2(d)中可以看出,在制备的 8 种薄膜样品中,无论是否加入 PEG,薄膜都具有较小的消光系数,并且在可见光范围内趋于 0。由于材料的消光系数可直接反映其吸收强度 [26],由此可见,加入 PEG 后,几乎不会对多孔 TiO_2 薄膜的吸收产生影响。

为了便于分析,将 8 种薄膜样品的折射率、厚度以及孔隙率分别列举出来,如表 2 所示。可以发现,添加 PEG 后的薄膜样品,其孔隙率增加,折射率明显降低。

表 2 薄膜样品的折射率、厚度以及孔隙率
Table 2 Refractive index, thickness and porosity of thin film samples

样本号	折射率(波长550 nm)	厚度/nm	孔隙率/%
S1	1.7207	127.6	—
S2	1.4278	441.2	50.2
S3	1.5191	79.0	41.2
S4	1.5833	40.6	34.7
S5	1.8783	71.9	—
S6	1.5454	141.5	42.4
S7	1.4960	83.9	48.3
S8	1.4438	291.0	51.3

表 2 中,样本 S5~S8 为钛酸丁酯、盐酸(20%)、去离子水和无水乙醇以 3 : 1 : 10 : 8 的比例制备的薄膜,随着 PEG 添加量的增加,其孔隙率逐渐增大,折射率逐渐降低,由此可见,多孔 TiO_2 薄膜的折射率可以通过调节孔隙率来控制折射率,这与

文献 [13] 所述一致;而样本 S1~S4 则为钛酸丁酯、盐酸(15%)、去离子水和无水乙醇以 3 : 2 : 9 : 8 的比例制备的薄膜,其折射率和孔隙率不完全随 PEG 添加量的增加而发生变化。

2.2 多孔 TiO_2 薄膜的光学带隙

采用 U-3501 分光光度计测量薄膜样品在 300 nm ~ 700 nm 光谱范围内的透射光谱,如图 3 所示。

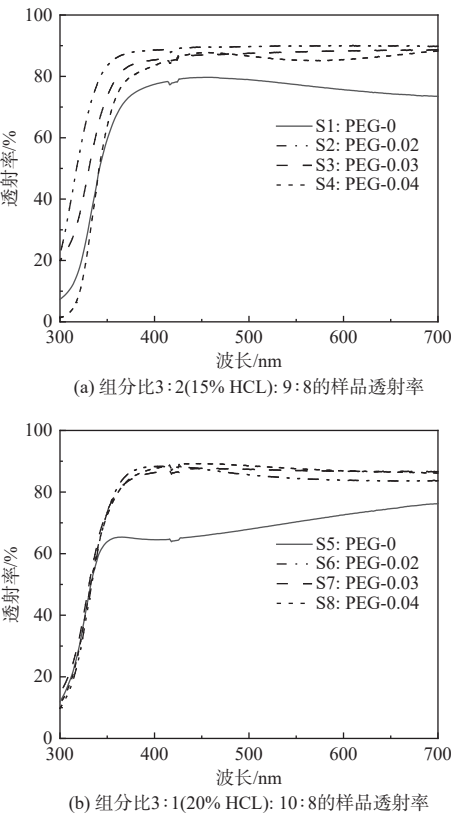


图 3 多孔 TiO_2 薄膜透射光谱
Fig. 3 Transmission spectrum of porous TiO_2 thin films

从图 3 可以看出,无论哪种组分比,在 300 nm ~ 700 nm 光谱范围内,未加入致孔剂 PEG 的薄膜透射率较低,而加入 PEG 的薄膜透射率相对较高,对于多孔 TiO_2 薄膜来说,未加入致孔剂 PEG 时膜层折射率较大,加入 PEG 后可有效降低膜层的折射率,这与图 2 的测量结果保持一致。但是随着 PEG 添加量的变化,透射率也表现出不同的变化,说明 PEG 可以对膜层的折射率进行有效调控。

根据薄膜样品的透射光谱,基于 Tauc 关系,可做出 $\alpha E^2 - h\nu$ 曲线,如图 4 所示。然后采用外延法通过反向延长 αE^2 曲线的线性部分,在光子能量 $h\nu$ 轴的截距就是薄膜的光学带隙,有关光学带隙的相关计算参考文献 [27]。图 5 是不同 PEG 添加量的多孔 TiO_2 薄膜的光学带隙。从图 5 中可以看

出,采用钛酸丁酯、盐酸(15%)、去离子水和无水乙醇以 3 : 2 : 9 : 8 的比例制备的薄膜,其光学带隙在 3.52 eV ~ 3.68 eV 之间;采用钛酸丁酯、盐酸(20%)、去离子水和无水乙醇以 3 : 1 : 10 : 8 的比例制备的薄膜,其光学带隙在 3.51 eV ~ 3.77 eV 之间。并且随着 PEG 添加量的增加,多孔 TiO₂ 薄膜的光学带隙先增加后减小,说明 PEG 对光学带隙具有一定的调控作用。

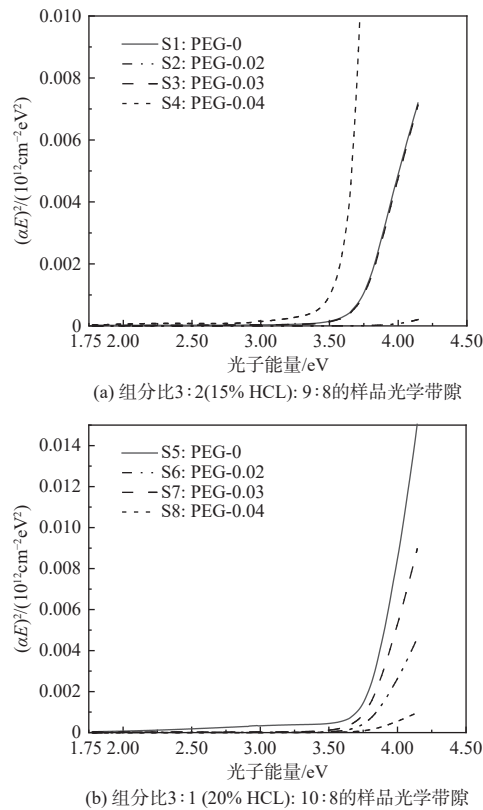


图 4 多孔 TiO₂ 薄膜的光学带隙
Fig. 4 Optical bandgap of porous TiO₂ thin films

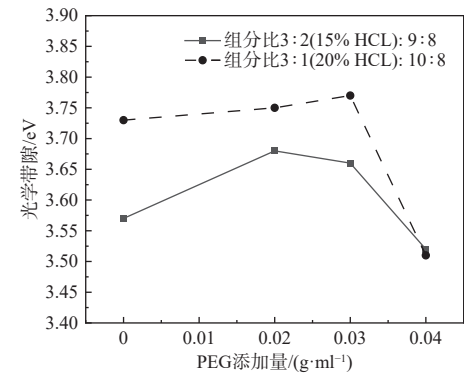


图 5 PEG 添加量对光学带隙的影响
Fig. 5 Effect of PEG addition on optical bandgap

2.3 多孔薄膜表面形貌

经旋转涂膜后,制备的多孔 TiO₂ 薄膜表面平

整,且呈透明状。图 6 为利用 Zygo 干涉仪观察到的多孔 TiO₂ 薄膜不同样品的表面形貌。

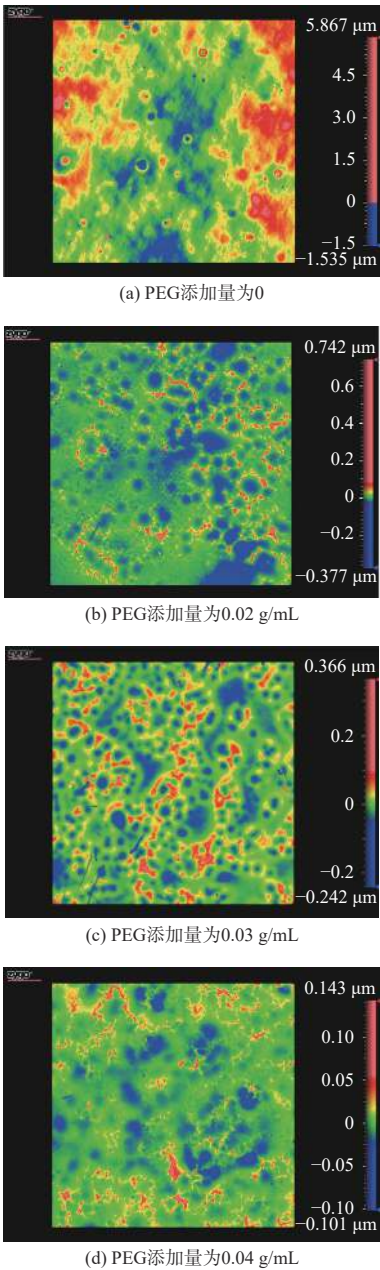


图 6 不同 PEG 添加量制备的多孔 TiO₂ 薄膜
Fig. 6 Porous TiO₂ thin films prepared with different PEG additions

从图 6 可以看出,在 TiO₂ 溶胶中加入一定的 PEG,有利于薄膜形成多孔结构。图 6(b)、6(c)、6(d)的平均孔穴大小分别为 30 μm、50 μm、70 μm,由此可以看出,随着 PEG 添加量的增加,孔隙尺寸逐渐增大,孔穴逐渐加深。并且当添加适量的 PEG(1000)时,如图 6(c),其孔穴分布比较均匀;而当 PEG 添加到一定程度时,如图 6(d),会对孔的

尺寸大小和孔穴的均匀分布产生一定的影响,这与文献[25]的结果一致。经对比可发现,当钛酸丁酯、盐酸(20%)、去离子水和无水乙醇以 3 : 1 : 10 : 8 的比例制备薄膜时,溶液中 PEG(1000)添加量为 $0.03 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$,涂膜 2 次时,薄膜孔穴分布较均匀,孔密度大,此时其孔隙率为 48.3%。

3 结 论

本文采用溶胶-凝胶法以旋转涂膜工艺制备了多孔 TiO_2 薄膜。利用椭偏仪、分光光度计和白光干涉仪对多孔 TiO_2 薄膜进行表征后,发现当多孔薄膜添加致孔剂 PEG 后,改变了薄膜的纳米孔径尺寸,从而影响了薄膜的折射率和透射性。研究表明,在不同条件下,可通过调控 PEG 的含量获得不同折射率的多孔 TiO_2 薄膜。

经对比分析,确定了采用溶胶-凝胶法制备多孔 TiO_2 薄膜的优化工艺参数,即钛酸丁酯、盐酸(20%)、去离子水和无水乙醇以 3 : 1 : 10 : 8 的比例制备薄膜,使溶液中 PEG(1000)的浓度为 $0.03 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$,涂膜 2 次。采用此工艺参数在石英基底上制备的多孔 TiO_2 薄膜,在 $300 \text{ nm} \sim 700 \text{ nm}$ 光谱范围内折射率可以降低至 1.496 0,薄膜光学带隙值为 3.77 eV,孔穴大小分布较均匀,孔隙率为 48.3%。

参考文献:

- [1] 郭俊雄,李奕奕,李尚栋,等.一步法制备 TiO_2 /石墨烯复合多孔薄膜应用于增强光催化活性及光伏性能[J]. *中国催化学报*, 2020, 41(8): 1208-1216.
GUO Junxiong, LI Yiyi, LI Shangdong, et al. One-step fabrication of TiO_2 /graphene hybrid mesoporous film with enhanced photocatalytic activity and photovoltaic performance[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2020, 41(8): 1208-1216.
- [2] SADIKIN S N, RIDWAN J, ALI UMAR M I, et al. Photocatalytic activity and stability properties of porous TiO_2 film as photocatalyst for methylene blue and methylene orange degradation[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2023, 18(9): 100246.
- [3] LANDOLSI Z, BEN ASSAKER I, NUNES D, et al. Synthesis and characterization of porous TiO_2 film decorated with bilayer hematite thin film for effective photocatalytic activity[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2022, 144: 109865.
- [4] ANGULO-IBÁÑEZ A, GOITANDIA A M, ALBO J, et al. Porous TiO_2 thin film-based photocatalytic windows for an enhanced operation of optofluidic microreactors in CO_2 conversion[J]. *iScience*, 2021, 24(6): 102654.
- [5] 张翱,张春梅,吴魏霞,等.丝网印刷制备染料敏化太阳能电池[J]. *光谱学与光谱分析*, 2021, 41(7): 2321-2324.
ZHANG Ao, ZHANG Chunmei, WU Weixia, et al. Study on dye-sensitized solar cell by screen printing[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2021, 41(7): 2321-2324.
- [6] LI Q, QI J Q, SONG J, et al. The optical and electrical properties regulation of TiO_2 mesoporous thin film in perovskite solar cells[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2021, 32(1): 277-289.
- [7] SHAKIR S, ABD-UR-REHMAN H M, ZAHID R, et al. Multistep electrophoretic deposition of TiO_2 film and its surface modification for dye sensitized solar cells[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 837: 155579.
- [8] BAYAT A, SAIEVAR-IRANIZAD E, BAYATLOO E, et al. Highly porous film of TiO_2 nanoparticles synthesized using carbon nanospheres for highly efficient dye-sensitized solar cells[J]. *The European Physical Journal Plus*, 2020, 135(2): 195.
- [9] AN S Y, GAO Q Q, ZHANG X Y, et al. Introducing of MnS passivation layer on TiO_2 mesoporous film for improving performance of quantum dot sensitized solar cells[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 799: 351-359.
- [10] 张韩霞.基于半导体纳米薄膜的酒精气敏传感器构建及性能研究[D].天津:天津理工大学,2016.
ZHANG Hanxia. Construction and performance study of alcohol gas sensor based on semiconductor nano-film[D]. Tianjin: Tianjin University of Technology, 2016.
- [11] 王宇.基于硅纳米孔柱阵列的多孔 TiO_2 复合薄膜湿敏特性研究[D].哈尔滨:黑龙江大学,2019.
WANG Yu. Study on humidity-sensitive characteristics of porous TiO_2 composite film based on silicon nanoporous column array[D]. Harbin: Heilongjiang University, 2019.
- [12] 荆建行.离子束辅助低损耗 TiO_2 光学薄膜研究[D].成都:中国科学院大学(中国科学院光电技术研究所),2021.
JING Jianxing. Study on low-loss TiO_2 optical thin films assisted by ion beam[D]. Chengdu: Institute of Optics and Electronics, Chinese Academy of Sciences, 2021.
- [13] LEE J, LEE M. Effect of TiCl_4 treatment on the refractive index of nanoporous TiO_2 films[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 357: 659-665.

- [14] 肖峰, 陈成, 刘莉, 等. 电化学法制备 TiO₂ 多孔薄膜专利分析[J]. *中国科技信息*, 2018(11): 38-41.
XIAO Feng, CHEN Cheng, LIU Li, et al. Patent analysis of TiO₂ porous film prepared by electrochemical method[J]. *China Science and Technology Information*, 2018(11): 38-41.
- [15] AZPIROZ R, CARRETERO E, CUEVA A, et al. In-flow photocatalytic oxidation of NO on glasses coated with nanocolumnar porous TiO₂ thin films prepared by reactive sputtering[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 606: 154968.
- [16] ROY S, GHOSH S P, PRADHAN D, et al. Morphological and electrical study of porous TiO₂ films with various concentrations of Pluronic F-127 additive[J]. *Journal of Porous Materials*, 2021, 28(1): 231-238.
- [17] LANDOLSI Z, BEN ASSAKER I, NUNES D, et al. Enhanced electrical and photocatalytic properties of porous TiO₂ thin films decorated with Fe₂O₃ nanoparticles[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2020, 31(23): 20753-20773.
- [18] VERNARDOU D, KALOGERAKIS G, STRATAKIS E, et al. Photoinduced hydrophilic and photocatalytic response of hydrothermally grown TiO₂ nanostructured thin films[J]. *Solid State Sciences*, 2009, 11(8): 1499-1502.
- [19] 赵转清, 姚素薇, 张卫国, 等. 多孔 TiO₂ 纳米薄膜的制备及 PEG 对其表面形貌的影响[J]. *材料导报*, 2002, 16(5): 75-76.
ZHAO Zhuangqing, YAO Suwei, ZHANG Weiguo, et al. Preparation of porous nanosized TiO₂ film and the effect of PEG on the morphology of it[J]. *Materials Review*, 2002, 16(5): 75-76.
- [20] 陆飞, 丁孝飞, 王赫, 等. 阳极氧化法制备 TiO₂ 多孔薄膜及其光电化学性能研究[J]. *电镀与精饰*, 2015, 37(10): 1-5.
LU Fei, DING Xiaofei, WANG He, et al. Anodic oxidation and photoelectrochemical properties of the nanoporous titania films[J]. *Plating & Finishing*, 2015, 37(10): 1-5.
- [21] 王化平, 梁小平, 任素娥, 等. 溶胶-凝胶法制备多孔 TiO₂ 薄膜的研究[J]. *徐州工程学院学报 (自然科学版)*, 2012, 27(4): 74-79.
WANG Huaping, LIANG Xiaoping, REN Sue, et al. Study on the preparation of porous TiO₂ film by Sol-gel method[J]. *Journal of Xuzhou Institute of Technology (Natural Sciences Edition)*, 2012, 27(4): 74-79.
- [22] 张兰, 马鑫, 马会中. 掺铁纳米 TiO₂ 多孔薄膜的制备及光催化性能研究[J]. *工业安全与环保*, 2019, 45(10): 83-85.
ZHANG Lan, MA Xin, MA Huizhong. Preparation and photocatalytic properties of iron doped TiO₂ porous films[J]. *Industrial Safety and Environmental Protection*, 2019, 45(10): 83-85.
- [23] ALAM M J, CAMERON D C. Optical and electrical properties of transparent conductive ITO thin films deposited by sol-gel process[J]. *Thin Solid Films*, 2000, 377: 455-459.
- [24] FUERTES M C, BARRERA M P, PLÁ J. Sorption and optical properties of sol-gel thin films measured by X-ray reflectometry and ellipsometric porosimetry[J]. *Thin Solid Films*, 2012, 520(15): 4853-4862.
- [25] 陈霞. TiO₂ 薄膜及其多孔薄膜的溶胶-凝胶法制备与表征[D]. 呼和浩特: 内蒙古师范大学, 2009.
CHEN Xia. Preparation and characterization of TiO₂ film and its porous film by sol-gel method[D]. Hohhot: Inner Mongolia Normal University, 2009.
- [26] 徐均琪, 李候俊, 李绵, 等. 热蒸发沉积 TiO₂ 薄膜的光学及激光损伤特性[J]. *真空*, 2019, 56(1): 39-44.
XU Junqi, LI Houjun, LI Mian, et al. Optical and laser damage characteristics of TiO₂ films prepared by thermal evaporation deposition technique[J]. *Vacuum*, 2019, 56(1): 39-44.
- [27] XU J Q, SU J H, HANG L X, et al. Influence of electric field on laser damage properties of DLC films by unbalanced magnetron sputtering[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 265: 234-238.