

水热工艺对 TiO₂ 薄膜形貌结构及光学性能的影响

薛丹林, 黄金亮*, 宁向梅, 李丽华, 顾永军, 李新利

(河南科技大学材料科学与工程学院, 河南 洛阳 471023)

摘要:以 Ti(OC₄H₉)₄ 为钛源, 盐酸和蒸馏水为溶剂, 改变水热温度、Ti(OC₄H₉)₄ 浓度, 采用水热法在掺 F-SnO₂ 玻璃基板上制备 TiO₂ 纳米棒薄膜。通过 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、紫外-可见分光光度计(UV-Vis)对样品的晶型结构、微观形貌和光吸收强度等进行表征。结果表明, 制得的 TiO₂ 薄膜由均匀排列的金红石相一维纳米棒阵列组成。温度的升高有利于 TiO₂ 纳米棒的生长, 160℃ 时 TiO₂ 薄膜纳米棒之间空隙适中, 具有较好的均一性和分散性。Ti(OC₄H₉)₄ 浓度为 0.05 mol/L 时, 纳米棒直径大, 有高的结构密度、适宜的孔隙率, 垂直生长性好, 薄膜与衬底接触良好, 样品在紫外光区和可见光区都有良好的光吸收性; Ti(OC₄H₉)₄ 浓度为 0.03 mol/L 时, 禁带宽度最小为 2.78 eV。

关键词: TiO₂ 薄膜; 金红石; 纳米棒; 光吸收; 水热法

中图分类号: TB321

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)07-0098-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.07.022

Effect of hydrothermal process parameters on morphological structure and optical properties of TiO₂ thin film

XUE Dan-lin, HUANG Jin-liang*, NING Xiang-mei, LI Li-hua, GU Yong-jun, LI Xin-li

(School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, China)

Abstract: Using tetrabutyl titanate as titanium source, hydrochloric acid and distilled water as solvents, TiO₂ nanorod film is grown on F-SnO₂ doped glass substrate by hydrothermal method through controlling reaction temperature and Ti(OC₄H₉)₄ concentration. The crystal structure, microstructure and light absorption strength of the samples are analyzed and characterized via X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), respectively. The optical properties of the samples are measured by ultraviolet visible spectrophotometer (UV-Vis). The results show that the prepared TiO₂ film consists of uniformly arranged rutile one-dimension nanorods arrays. The increase of temperature is beneficial to the growth of TiO₂ nanorods. At 160℃, the gap between TiO₂ film nanorods is moderate and the film has a good homogeneity and dispersion property. When the concentration of Ti(OC₄H₉)₄ is 0.05 mol·L⁻¹, the nanorods prepared have larger diameter, high structural density, moderate porosity, good vertical growth ability, and good contact performance with substrate. The samples exhibit good optical absorption performance both in the ultraviolet and visible regions. The minimum band gap is 2.78 eV when the concentration of Ti(OC₄H₉)₄ is 0.03 mol·L⁻¹.

Key words: TiO₂ thin film; rutile; nanorod; light absorption; hydrothermal method

太阳能电池是将太阳能转变为电能的装置, 1839 年, Becquerel 发现了光伏效应, 证实了光电转换的可能性^[1]。随着科技的快速发展, 太阳能的开发和利用引起了人们的重视, 一种钙钛矿结构有机太阳能电池的转化效率从 2.1% 提高到 22.1%^[2]。TiO₂(间接带隙半导体) 纳米材料具有化学稳定性强、介电效应、光电转化等特点, 是光电化学中最有应用潜力的材料。由一维有序的 TiO₂ 纳米棒阵列组成的薄膜拥有较大的比表面积等特点, 可以为电荷传输提供更加直接快速的通道^[3]。TiO₂ 纳米棒的制备方法包括水热法^[4]、模板法^[5]、原位化学还原法^[6]、溶胶-凝胶法^[7-8]等, 水热法制备 TiO₂ 薄膜产物结晶度好、成本低且工艺简单, 可通过控制实验参数得到形貌与结构良好的 TiO₂ 纳米棒薄膜。

TiO₂ 主要有 Anatase ($E_g = 3.2 \text{ eV}$)、Rutile ($E_g = 3.0 \text{ eV}$)、Brookite ($E_g = 2.36 \text{ eV}$) 3 种晶型, Rutile 型 TiO₂ 是最稳定的晶型结构形式^[9], 具有较好的晶态, 缺陷少。Wang 等^[10] 通过多步法合成了一种由 TiO₂ 纳米棒组装而成的多级复杂纳米结构(TNRC/TNR), 该结构具有良好的电子传输特性和光学特性。Li 等^[11] 通过电纺丝和水热法制备了 TiO₂/SnO₂ 异质结纳米结构, 提供了高载流子迁移率的内部电子传输通道。Gratzel 等^[12] 制备了 TiO₂ 纳米棒和纳米颗粒的分级组装复合结构, 该复合结构的太阳极的电子传输速率与纯纳米棒相似, 但比纯纳米颗粒速率快, 延长了电子寿命, 提高了电子传输效率。

笔者采用水热法制备了 TiO₂ 纳米棒薄膜, 通过

收稿日期: 2017-11-27; 修回日期: 2018-05-07

基金项目: 河南省自然科学基金(162300410088); 河南省教育厅科技攻关项目(15A430023); 国家自然科学基金子课题(51332003-1)

作者简介: 薛丹林(1992-), 女, 硕士研究生, 主要从事纳米材料的研究, 1072348224@qq.com; 黄金亮(1963-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事功能材料的研究, 通讯联系人, huangjl@haust.edu.cn。

XRD、TEM、UV-Vis 手段分析研究水热温度、Ti(OC₄H₉)₄ 浓度对合成具有定向排列的金红石相 TiO₂ 纳米棒阵列薄膜的晶型结构、微观形貌及光吸收性等的影响。为制备电子传输效率高的钙钛矿太阳能电池电子传输材料提供实验依据。

1 实验

1.1 样品的制备

将 15 mL 蒸馏水和 15 mL 盐酸混合,在恒温磁力搅拌器上搅拌 20 min,将 0.3 mL (浓度为 0.03 mol/L) Ti(OC₄H₉)₄ 通过移液剂滴入混合溶液中,磁力搅拌 1 h。将配好的溶液倒入放在 FTO 导电玻璃的高压反应釜 (50 mL,内衬为聚四氟乙烯) 中,FTO 导电玻璃与高压反应釜呈一定角度且导电面朝下,随后将密闭的反应釜放在鼓风干燥箱中,使水热时间为 5 h,温度分别为 140、150、160、170℃。反应完全后将反应釜取出自然冷却,再将导电玻璃用无水乙醇冲洗,并在室温下晾干,最后将导电玻璃在升温速度为 2℃/min 的管式炉中进行煅烧,煅烧温度为 450℃,保温 1 h 后随炉冷却。在温度为 150℃、水热时间为 5 h 条件下,使 Ti(OC₄H₉)₄ 浓度分别为 0.03、0.04、0.05、0.06、0.07 mol/L,其他条件与上述实验完全相同。

1.2 薄膜表征

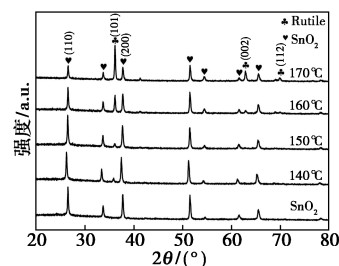
利用德国电子公司生产的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪分析样品的相结构,Cu 靶 K α 射线 ($\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$),管电流为 40 mA,管电压为 40 kV,扫描步长为 0.02°,扫描范围 (2θ) 为 20~80°。利用捷克电子 VEGA3 SB 型扫描电镜分析样品的形貌。利用日本岛津 UV-2700 紫外-可见分光光度计测定薄膜在 200~900 nm 的紫外光吸收强度。

2 结果与讨论

2.1 水热法制备 TiO₂ 薄膜 XRD 分析

在水热时间为 5 h、Ti(OC₄H₉)₄ 浓度为 0.03 mol/L 时,不同水热温度 (140、150、160、170℃) 条件下制备的 TiO₂ 薄膜的 XRD 图谱如图 1 所示。与标准 PDF 卡片对比可以看出,在 20~80° 测试范围内,衍射角 2θ 为 36.2、62.9、69.8° 时出现 Rutile 型 TiO₂ (JCPDS No. 2-494, $a=b=4.58\ \text{nm}$, $c=2.95\ \text{nm}$) 衍射峰,对应的晶面分别为 (101)、(002) 和 (112),没有出现多晶 TiO₂ 粉体的衍射峰位,表明生成的纳米棒是单晶且具有定向排列性。在 26.6、33.7、37.9、51.5、61.6、65.6° 均为 SnO₂ (JCPDS

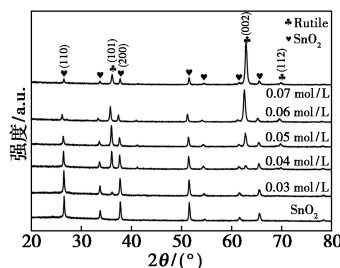
No. 2-1337, $a=b=4.72\ \text{nm}$, $c=3.17\ \text{nm}$) 的衍射峰,符合 FTO 导电玻璃表面涂有 SnO₂ 导电层的特征。低温时, TiO₂ 薄膜 Rutile 相衍射峰很弱,说明水热温度较低时不利于 Rutile 相 TiO₂ 的形成。随着温度的升高, Rutile 相 TiO₂ (101) 晶面的衍射峰强度明显增强,说明升高温度能够有效促进水热反应的进行, TiO₂ 纳米棒直径不断增大。但 SnO₂ (110) 晶面的衍射峰强度逐渐降低,这是因为 TiO₂ 结晶度变高,使基底 SnO₂ 涂层被覆盖的程度增大。



1—SnO₂; 2—140℃; 3—150℃; 4—160℃; 5—170℃

图 1 不同水热温度的 TiO₂ 薄膜 XRD 图谱

在温度为 150℃,水热时间为 5 h, Ti(OC₄H₉)₄ 浓度分别为 0.03、0.04、0.05、0.06、0.07 mol/L 时制备的 TiO₂ 薄膜 XRD 图谱如图 2 所示。由图 2 可以看出,制得的样品为 Rutile 相 TiO₂, Ti(OC₄H₉)₄ 浓度低于 0.05 mol/L 时,反应釜中发生的反应不充足, Rutile 相的衍射峰很弱。随着 Ti⁴⁺ 浓度的增加, Rutile 相 TiO₂ 在 (002) 晶面的衍射峰强度明显增强,而 (101) 晶面的衍射峰强度先增加后降低,说明 TiO₂ 纳米棒薄膜沿 (002) 晶面择优取向生长,原因是 SnO₂ ($a=b=4.72\ \text{nm}$, $c=3.17\ \text{nm}$) 与 Rutile 相 TiO₂ ($a=b=4.58\ \text{nm}$, $c=2.95\ \text{nm}$) 的晶格相匹配,使 TiO₂ 纳米棒沿 SnO₂ (001) 方向外延生长^[13]。随着 Ti⁴⁺ 浓度的增加, SnO₂ 各晶面衍射峰强度逐渐降低,这是因为浓度高时 TiO₂ 纳米晶体成核率高,且形成的 TiO₂ 纳米棒直径大,使 SnO₂ 涂层被覆盖的程度增大导致的。



1—SnO₂; 2—0.03 mol/L; 3—0.04 mol/L; 4—0.05 mol/L; 5—0.06 mol/L; 6—0.07 mol/L

图 2 Ti(OC₄H₉)₄ 浓度不同时的 TiO₂ 薄膜 XRD

2.2 水热法制备 TiO₂ 薄膜 SEM 分析

在水热时间为 5 h、Ti(OC₄H₉)₄ 浓度为 0.03 mol/L 时,温度分别为 140、150、160、170℃ 时制备的 TiO₂ 纳米棒阵列的 SEM 形貌分别如图 3(a)~图 3(d) 所示。160、170℃ 时的 TiO₂ 薄膜截面图分别如图 3(e)、图 3(f) 所示。由图 3 可以看出,温度低时,TiO₂ 薄膜由稀疏的纳米线组成,长径比较大,但形成率低,分布散乱,垂直生长性不好,说明生长初期 TiO₂ 在 FTO 基底随机成核,生长方向不一致,或是形成的纳米颗粒尺寸小,由于纳米线较细,在重力作用下斜倒在 FTO 玻璃基底上;随着温度的升高,TiO₂ 纳米棒直径增大,温度升高,原子之间相互碰撞几率增大,最初的晶核容易长大,随后开始生长纳米棒时,晶核尺寸较大,另外在高温下,纳米材料本身的生长速率较快,生成的纳米棒直径也就增大。温度升高,使原子有更高的能量沿着生长速度较快,即能量低的晶相生长,最后长成一定的形貌,排列变得均匀有序,垂直生长性变好。160℃ 时纳米棒之间空隙适中,具有较好的均一性和分散性,有利于对光的吸收。由图 3(e)、图 3(f) 可以看出,纳米棒的高度随温度的升高而增加,由 160℃ 时的 2 μm 增加到 170℃ 时的 4.6 μm。

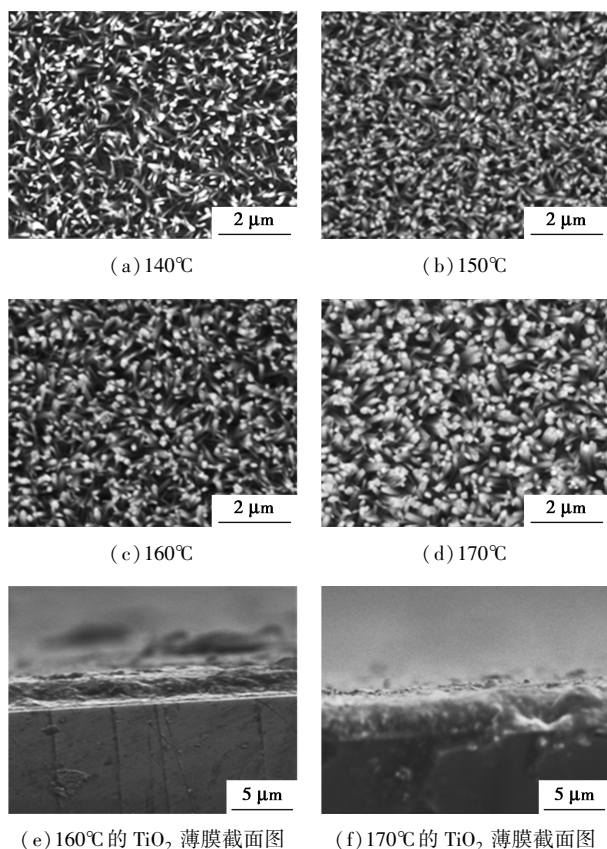


图 3 不同水热温度的 TiO₂ 薄膜 SEM 照片

在 150℃ 条件下保温 5 h,不同浓度 Ti(OC₄H₉)₄ 制备的 TiO₂ 薄膜 SEM 照片如图 4(a)~图 4(e) 所示,0.05 mol/L Ti(OC₄H₉)₄ 时 TiO₂ 薄膜截面图如图 4(f) 所示。当 Ti(OC₄H₉)₄ 浓度为 0.03 mol/L 时[如图 4(a) 所示],TiO₂ 薄膜由纳米线组成,因为浓度较低时,生成的 TiO₂ 晶体在 FTO 基底上生长不完全。随着 Ti(OC₄H₉)₄ 浓度的增加,TiO₂ 薄膜呈多孔纳米棒结构,Ti⁴⁺ 浓度为 0.05 mol/L[如图 4(c) 所示]时,纳米棒的取向增强,结构和直径均匀一致,直径增大,因较高浓度时反应初期形成的纳米颗粒较大,生长时首先形成了直径比较大的纳米棒,并垂直于基底表面有序生长,有利于光的进入和电荷直接快速的传输。Ti⁴⁺ 浓度为 0.06 mol/L[如图 4(d) 所示]时,由于浓度增大,水热反应速率加快,使纳米棒各个方向的合成速率不同,在纳米棒的顶端会有比较多的位错、缺陷,从而形成新的生长点,这些新的生长点又会会长出直径更小的纳米棒,出现了团簇花状纳米棒。因为 TiO₂ 在(002)晶面的衍射峰强度显著增强,说明在(001)晶面生长速率比其他方向快,使纳米棒仍沿 C 轴生长,这和 ZnO 纳米棒的

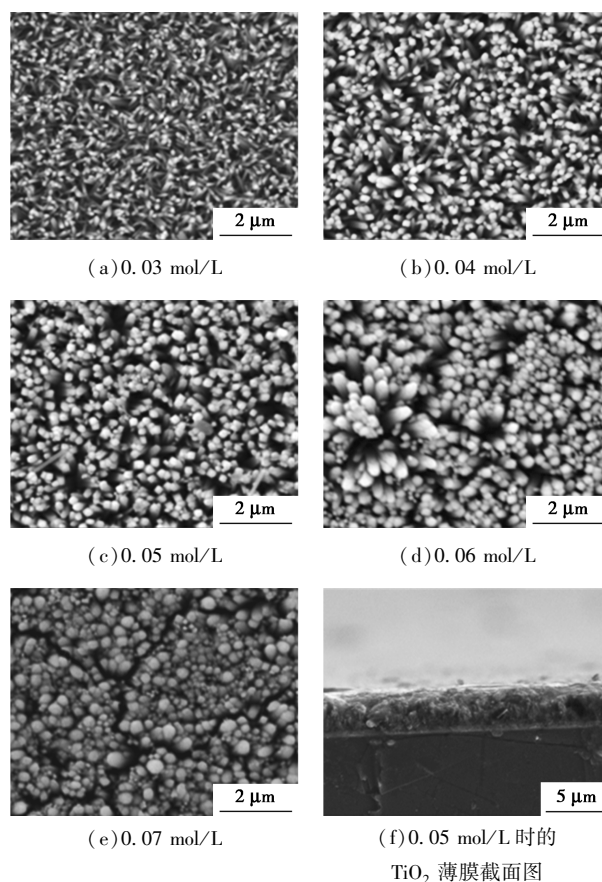


图 4 不同浓度 Ti(OC₄H₉)₄ 的 TiO₂ 薄膜 SEM 照片

形成机理相似^[14]。Ti⁴⁺浓度越大,生成的纳米棒越多,间隙变小,TiO₂薄膜越致密,浓度为0.07 mol/L时[如图4(e)所示],纳米棒出现粘连现象,由于各向异性,对周围TiO₂晶胞产生一定的应力,使薄膜开裂。由图4(f)可以看出,Ti⁴⁺浓度为0.05 mol/L时,TiO₂薄膜的厚度为4.8 μm,与图3(e)相比厚度增加,说明Ti⁴⁺浓度的增加使反应速度加快,纳米棒的高度增加。

Ti(OC₄H₉)₄浓度对Rutile相TiO₂阵列薄膜在FTO基底上生长的形貌影响很大,直接或间接影响了纳米棒晶体的初期成核和后期生长过程,由于不同表面的表面能不同,从而引发各向异性生长^[15]。Ti⁴⁺浓度为0.05 mol/L时,纳米棒结晶度好,直径大,有高的结构密度(占空比),适宜的孔隙率,且薄膜与衬底接触良好。

2.3 TiO₂ 纳米棒阵列的生长机理分析

Kumar等^[16]对TiO₂纳米棒的生长机理进行了解释:

(1)Ti(OC₄H₉)₄在水溶液中水解,形成作为生长基元的Ti(IV)复合离子,其形成关键因素是生长溶液的酸度和配位场。

(2)Rutile型TiO₂各晶面生长速度的顺序为:(110)<(100)<(101)<(001),这是由配位多面体可利用的边和顶点的数目所决定的。

(3)对于Rutile型TiO₂,每个Ti原子和6个O原子形成TiO₆八面体,TiO₆八面体之间共边共顶点连接形成链状(chainlike)结构,晶体通过TiO₆八面体形成的链状结构逐渐长大成为纳米棒,而且单个纳米棒的端面是(001)晶面,侧面是(110)晶面。

由于FTO导电玻璃表面有一层SnO₂,作为种子层给TiO₂提供了生长位置。TiO₂晶体的晶面分为正极面和非正极面2种,与正极面相比,非正极面(002)的表面只吸附了少量的Cl⁻,正极面(110)往往吸附大量Cl⁻,这可以促进非正极面(002)的生长速率,最后成为棒状结构^[9]。

2.4 TiO₂ 薄膜光吸收性质

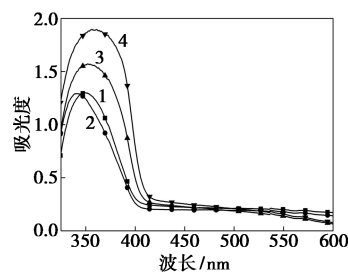
水热温度不同时TiO₂薄膜紫外-可见光吸收图及其禁带宽度图如图5所示。由图5可以看出,所有样品的薄膜在325~375 nm之间出现吸收峰,随着温度的升高,TiO₂薄膜的紫外吸收边带表现出不同程度的红移,曲线的轮廓形状一致,说明生成的薄膜相结构是一样的,只有吸光度不一样,吸光度随着水热温度的升高先减小后增大,170℃时吸光度最强为1.89。样品的光学禁带宽度通过下面计算式

得到^[17]:

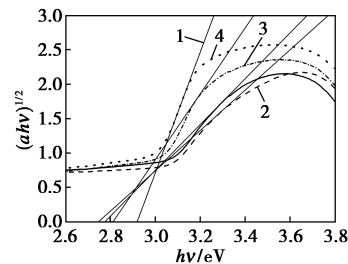
$$(\alpha h\nu)^{1/2} = A(h\nu - E_g) \quad (1)$$

$$E_g = 1240/\lambda \quad (2)$$

式中: α 、 h 、 ν 、 E_g 、 A 和 λ 分别代表薄膜的吸光度、普朗克常量、光的频率、禁带宽度、比例系数和半导体光吸收边所对应的波长。由式(1)和式(2)计算可得水热温度为140、150、160、170℃时禁带宽度分别为2.77、2.78、2.81、2.92 eV,温度升高,禁带宽度逐渐增大,140℃时禁带宽度最小为2.77 eV。薄膜在410~600 nm区间的吸光度较低是TiO₂薄膜对UV的特征吸收^[18],吸光度有波动是由于薄膜与基底FTO玻璃之间的光干涉引起^[19]。



(a) TiO₂ 薄膜紫外-可见光吸收图



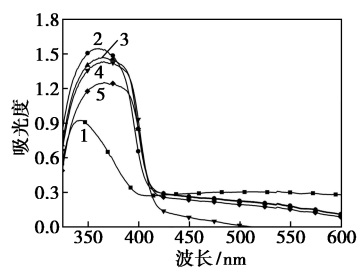
(b) TiO₂ 薄膜禁带宽度图

1—140℃; 2—150℃; 3—160℃; 4—170℃

图5 水热温度不同的TiO₂薄膜紫外-可见光吸收图和其禁带宽度图

Ti(OC₄H₉)₄浓度不同时TiO₂薄膜紫外-可见光吸收图和其禁带宽度图如图6所示。由图6可以看出,随着Ti⁴⁺浓度的增加,薄膜样品的紫外吸收边带明显红移,在325~400 nm波长范围内出现吸收峰,波长大于420 nm时吸光度不强,是由于TiO₂本身的禁带宽度较宽决定的,Ti⁴⁺浓度的增加,使波长小于420 nm范围的TiO₂薄膜吸光度明显提高,在400 nm左右有吸收边带重合的现象。Ti⁴⁺浓度为0.03 mol/L时出现蓝移现象,这是由于浓度低生成的纳米线较细,比表面积大,能产生显著的量子尺寸效应而增大薄膜的禁带宽度,从而使吸收边蓝移^[20]。通过式(1)和式(2)计算可得Ti(OC₄H₉)₄浓度为0.03、0.05、0.07 mol/L时,对应的禁带宽度

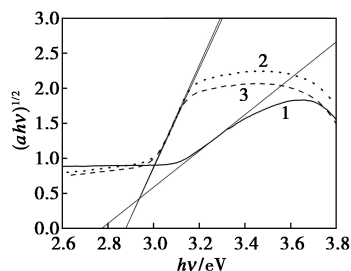
分别为 2.78、2.88、2.89 eV。浓度为 0.03 mol/L 时,禁带宽度最小,吸光度最强。



1—0.03 mol/L; 2—0.04 mol/L; 3—0.05 mol/L;

4—0.06 mol/L; 5—0.07 mol/L

(a) TiO₂ 薄膜紫外-可见光吸收图



1—0.03 mol/L; 2—0.05 mol/L; 3—0.07 mol/L

(b) TiO₂ 薄膜禁带宽度图

图 6 Ti(OC₄H₉)₄ 浓度不同的 TiO₂ 薄膜紫外-可见光吸收图和其禁带宽度图

3 结论

(1) 以 Ti(OC₄H₉)₄ 为钛源, 改变水热温度及 Ti(OC₄H₉)₄ 浓度, 采用水热法在 FTO 玻璃基底上制备出了 Rutile 相 TiO₂ 纳米棒薄膜。

(2) 温度升高有利于 TiO₂ 纳米棒的生长, 在 160℃ 条件下 TiO₂ 薄膜纳米棒之间空隙适中, 具有较好的均一性和分散性; Ti(OC₄H₉)₄ 浓度为 0.05 mol/L 时, 纳米棒结晶度好、直径大, 有高的结构密度(占空比)、适宜的孔隙率, 垂直生长性好, 且薄膜与衬底接触良好。

(3) 温度为 170℃ 时, TiO₂ 薄膜吸光度最强为 1.89; Ti(OC₄H₉)₄ 浓度为 0.03 mol/L 时, 禁带宽度最小为 2.78 eV。

参考文献

[1] Becquerel A. Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires [J]. Comptes Rendus des Séances Hebdomadaires, 1839, 9: 561-567.
[2] Maniarasu S, Korukonda T B, Manjunath V, et al. Recent advancement in metal cathode and hole-conductor-free perovskite solar cells for low-cost and high stability: A route towards commercialization [J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2018, 82(8): 45-

57.

[3] Lee J W, Lee T Y, Yoo P J, et al. Rutile TiO₂-based perovskite solar cells [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(24): 9251-9259.
[4] Chen K Y, Chen Y W. Preparation of barium titanate ultrafine particles from rutile titania by a hydrothermal conversion [J]. Powder Technology, 2004, 141(1-2): 69-74.
[5] Gundiah G, Rao C N R. Macroporous oxide materials with three-dimensionally interconnected pores [J]. Solid State Sciences, 2000, 2(8): 877-882.
[6] Song C, Wang D, Gu G, et al. Preparation and characterization of silver/TiO₂ composite hollow spheres [J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2004, 272(2): 340-344.
[7] Zhang J, Wang B J, Ju X, et al. New observations on the optical properties of PPV/TiO₂ nanocomposites [J]. Polymer, 2001, 42(8): 3697-3702.
[8] Maira A J, Yeung K L, Lee C Y, et al. Size effects in gas-phase photo-oxidation of trichloroethylene using nanometer-sized TiO₂ catalysts [J]. Journal of Catalysis, 2000, 192(1): 185-196.
[9] Wang X, Li Z, Shi J, et al. One-dimensional titanium dioxide nanomaterials: nanowires, nanorods, and nanobelts [J]. Chemical Reviews, 2014, 114(19): 9346.
[10] Wang Z, Ran S, Liu B, et al. Multilayer TiO₂ nanorod cloth/nanorod array electrode for dye-sensitized solar cells and self-powered UV detectors [J]. Nanoscale, 2012, 4(11): 3350.
[11] X L, C G, H D, et al. High-performance photoelectrochemical-type self-powered UV photodetector using epitaxial TiO₂/SnO₂ branched heterojunction nanostructure [J]. Small, 2013, 9(11): 2005-2011.
[12] Sauvage F, Di F F, Li B A, et al. Hierarchical TiO₂ photoanode for dye-sensitized solar cells [J]. Nano Letters, 2010, 10(7): 2562.
[13] 袁占强, 庞山, 程轲, 等. 种子层对 TiO₂ 纳米棒阵列取向生长及界面态的影响 [J]. 高等学校化学学报, 2011, 32(4): 828-833.
[14] Xu C X, Sun X W. Characteristics and growth mechanism of ZnO whiskers fabricated by vapor phase transport [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2003, 42(8): 4949-4952.
[15] Han Y, Wu G, Wang M, et al. The growth of a c-axis highly oriented sandwiched TiO₂ film with superhydrophilic properties without UV irradiation on SnO: F substrate [J]. Nanotechnology, 2009, 20(23): 235605.
[16] Kumar A, Madaria A R, Zhou C. Growth of aligned single-crystalline rutile TiO₂ nanowires on arbitrary substrates and their application in dye-sensitized solar cells [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(17): 7787-7792.
[17] Liu X Y, Zheng H W, Zhang Z L, et al. Effect of energy level matching on the enhancement of photovoltaic response about oxide/Zn₂SnO₄ composites [J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(12): 4108-4116.
[18] Zhao B, Zhou J, Chen Y, et al. Effect of annealing temperature on the structure and optical properties of sputtered TiO₂ films [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2011, 509(9): 4060-4064.
[19] Usha K, Mondal B, Sengupta D, et al. Development of multilayered nanocrystalline TiO₂ thin films for photovoltaic application [J]. Optical Materials, 2014, 36(6): 1070-1075.
[20] Khanna P K, Singh N, Charan S. Synthesis of nano-particles of anatase-TiO₂ and preparation of its optically transparent film in PVA [J]. Materials Letters, 2007, 61(25): 4725-4730. ■