

文章编号: 0253-2239(2010)06-1841-05

# 掺杂离子对介孔 TiO<sub>2</sub> 薄膜光学性能的影响

张 贇 沈 悦 顾 峰 张建成 王林军 夏义本

(上海大学材料学院电子信息材料系, 上海 200072)

**摘要** 通过溶胶-凝胶法和旋涂法成功制备了多种金属离子掺杂的介孔 TiO<sub>2</sub> 薄膜材料。小角 X 射线衍射谱和 TEM 测试结果表明 Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup> 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 薄膜均具有较有序的介孔结构; 掺入 Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> 的介孔 TiO<sub>2</sub> 薄膜孔径为 7~9 nm, 掺入 Y<sup>3+</sup> 离子后介孔孔径扩大至 10.9 nm。通过透射光谱研究了三种离子掺杂对介孔 TiO<sub>2</sub> 薄膜光学性能的影响, 并用 Swanepoel 包络法拟合了薄膜的折射率。结果表明, 掺入 Fe<sup>3+</sup> 后, 介孔 TiO<sub>2</sub> 薄膜光吸收带明显展宽, 且具有丰富的表面能态; Y<sup>3+</sup> 掺杂能抑制介孔 TiO<sub>2</sub> 纳米晶生长, 有助于得到较大孔径的介孔 TiO<sub>2</sub> 薄膜。

**关键词** 薄膜光学; 掺杂介孔 TiO<sub>2</sub>; 溶胶-凝胶; 透射光谱; 折射率

中图分类号 O614.41<sup>+</sup>1

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS20103006.1841

## Influence of Ions Doping on the Optical Properties of Mesoporous TiO<sub>2</sub> thin Films

Zhang Yun Shen Yue Gu Feng Zhang Jiancheng Wang Linjun Xia Yiben

(Electric Information Material Department of Shanghai University, Shanghai 200072, China)

**Abstract** Ion-doped mesoporous TiO<sub>2</sub> thin films with regular mesoporous structure were successfully prepared through the sol-gel method and spin-coating. The Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> thin films exhibit mesoporous structure with pore size of 7~9 nm, and the Y<sup>3+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> thin films exhibit mesoporous structure with larger pore size of 10.9 nm, which characterized by small angle X-ray diffraction patterns and TEM photographs. Optical properties were studied through the thin film transmission spectra of three kind of metal-doped mesoporous TiO<sub>2</sub> thin films, and the refractive index of the films were fitted by Swanepoel envelope method. It can be found that after doping with Fe<sup>3+</sup>, optical absorption edge of mesoporous TiO<sub>2</sub> thin-films was obviously broadened; and Y<sup>3+</sup> dopants protects the collapse of mesoporous structure from the excessive growth of TiO<sub>2</sub> nanocrystalline, offering a help to obtain mesoporous thin-films with large pore size.

**Key words** thin film optics; doped mesoporous TiO<sub>2</sub>; sol-gel; transmission spectra; refractive index

### 1 引 言

TiO<sub>2</sub> 是一种制备简单、无毒、稳定性较高的材料, 在光催化、传感器、探测器和太阳能电池<sup>[1]</sup> 方面有广泛的应用。但 TiO<sub>2</sub> 禁带宽度较宽, 仅能吸收光谱的紫外光部分, 光能利用效率低; 另外在纯 TiO<sub>2</sub> 材料中, 光生空穴-电子对(h<sup>+</sup>/e<sup>-</sup>)不能有效地分离, 易复合, 故量子效率不高, 影响了 TiO<sub>2</sub> 的光催化活性<sup>[2]</sup>。在 TiO<sub>2</sub> 材料中掺杂离子可以解决这两个问题。Lee Ancheng 等<sup>[3]</sup> 在 TiO<sub>2</sub> 中掺杂 W<sup>6+</sup>, 使材料吸收边扩展至可见光区域; 朱洁芳等<sup>[4]</sup>

在 TiO<sub>2</sub> 中掺杂 Fe<sup>3+</sup> 离子, 引入了杂质能级和晶格缺陷, 形成捕获中心, 抑制电子空穴对的复合, 提高了材料的光催化性能; Lee 等<sup>[5]</sup> 研究了金属离子对量子化 TiO<sub>2</sub> 粒子的掺杂, 结果表明适量掺杂 Fe<sup>3+</sup> 使反应速率提高了近 18 倍。

介孔 TiO<sub>2</sub> 材料<sup>[6~8]</sup> 由于具有较规整的孔道结构和高比表面积, 具有比普通 TiO<sub>2</sub> 更优越的吸附性能和光吸收性能, 近年来成为研究的热点。但掺杂型介孔 TiO<sub>2</sub> 材料的报导国内外并不多见。本文选择了 Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup> 三种外层电子结构、离子半

收稿日期: 2009-06-22; 收到修改稿日期: 2009-09-04

基金项目: 国家大学生创新项目(CZGJ08-12), 上海市教委创新项目(08YZ08), 上海市科委 AM 基金(08520741600), 上海市重点学科(S30107)资助课题。

作者简介: 张 贇(1984—), 女, 硕士研究生, 主要从事介孔材料方面的研究。E-mail: yunzhang@shu.edu.cn

导师简介: 沈 悦(1969—), 女, 博士, 副教授, 主要从事低维功能材料方面的研究。E-mail: yueshen@staff.edu.cn

径完全不同的离子,通过溶胶-凝胶法和旋涂法制备了具有介孔结构的掺杂型  $\text{TiO}_2$  薄膜,并比较不同掺杂离子对材料光学性能和反应活性的影响。

## 2 实 验

### 2.1 离子掺杂的 $\text{TiO}_2$ 溶胶的制备

将一定量双亲性三嵌段共聚物(P123)溶于无水乙醇(EtOH)搅拌至澄清;在上述溶液中加入少量乙酰丙酮(AcAc)和 1 mol/L 稀盐酸(HCl),低速搅拌 2 h,记为溶液①,备用;将一定量的金属盐化合物(氯化铁、硝酸钇、醋酸锌)溶于 EtOH 搅拌至澄清,记为溶液②;将溶液②倒入溶液①,再加入一定量的钛酸正丁酯(TBOT),高速搅拌 0.5 h;在上述溶液中滴加一定量的去离子水,再搅拌数小时,得到澄清的离子掺杂  $\text{TiO}_2$  溶胶;将离子掺杂  $\text{TiO}_2$  溶胶静置 1 天,备用。各原料的摩尔分数比满足  $x(\text{P123}):(\text{TBOT} + \text{金属盐化合物}):x(\text{EtOH}):x(\text{H}_2\text{O}):x(\text{AcAc}):x(\text{HCl})=0.015:1:28.5:30:0.67:0.005$ ,其中钛离子的摩尔分数为 0.05。制得的离子掺杂介孔  $\text{TiO}_2$  薄膜样品分别命名为 M- $\text{TiO}_2$ -5%Fe, M- $\text{TiO}_2$ -5%Y, M- $\text{TiO}_2$ -5%Zn 同时命名未掺杂的纯介孔  $\text{TiO}_2$  薄膜样品为(M- $\text{TiO}_2$ )。

### 2.2 离子掺杂介孔 $\text{TiO}_2$ 薄膜的制备

采用旋涂法将 2.1 中制备的溶胶在超声清洗过的氧化铟锡(ITO)导电玻璃基片上均匀成膜,转速为 2000 r/min,旋转时间为 20 s。将薄膜放置于温度为 40  $^\circ\text{C}$  的烘箱中,陈化数小时,再于 120  $^\circ\text{C}$  的烘箱中晶化 4 h,然后放入马弗炉中以 1  $^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率升温至 350  $^\circ\text{C}$  并保温 4 h 焙烧,以去除表面活性剂并进一步晶化得到透明的均匀的掺杂型介孔  $\text{TiO}_2$  薄膜。

### 2.3 表征手段

样品的介观孔隙结构采用小角 X 射线衍射 [XRD, Rigaku D/Max 2500,  $\lambda(\text{Cu K}\alpha)=1.5406 \times 10^{-10} \text{ m}$ ] 进行分析。并以透射电镜(TEM, JEM-200CX)对样品的形貌进行表征。样品的光透射性能采用紫外-可见光谱仪(Jasco 570 UV/VIS/NIR spectrophotometer)进行测定。

## 3 结果与讨论

### 3.1 样品的结构与形貌分析

掺杂不同离子的介孔  $\text{TiO}_2$  薄膜的小角 XRD 图谱如图 1 所示。4 个样品在  $2\theta$  为 0.78 $^\circ$ ~1.18 $^\circ$  的

范围内均出现了小角 XRD 特征峰,对应的孔径  $d$  为 8.3~10.6 nm,说明材料中都存在介孔孔隙结构,但掺杂离子种类对材料孔径大小有一定的影响。

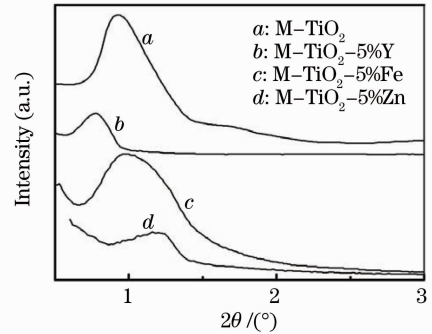


图 1 样品的小角 XRD 衍射图

Fig. 1 Small angle XRD patterns of the samples

表 1 为小角特征峰的具体数据,样品 M- $\text{TiO}_2$ -5%Y 薄膜的特征峰出现在  $2\theta=0.78^\circ$ ,相对 M- $\text{TiO}_2$  的特征峰  $2\theta=0.93^\circ$  明显左移,对应的孔径  $d$  由 9.6 nm 扩大至 10.9 nm。根据文献[9],  $\text{Y}^{3+}$  的半径为 0.089 nm 远大于  $\text{Ti}^{4+}$  半径,  $\text{Y}^{3+}$  不易取代  $\text{Ti}^{4+}$  的位置进入晶格。因此,  $\text{Y}^{3+}$  大多存在于晶粒表面,有效防止晶粒生长过大而引起介孔结构的坍塌,掺杂  $\text{Y}^{3+}$  有助于得到较大孔径的介孔  $\text{TiO}_2$  薄膜。样品 M- $\text{TiO}_2$ -5%Fe 在特征峰位上的变化不明显,  $2\theta=0.97^\circ$ ,孔径  $d$  略微缩小,但半峰全宽(FWHM)明显扩大,说明介孔材料的规整性受到了掺入的 Fe 离子的影响。根据文献[6]和本文的测试结果,当 Fe 的掺入量大于 1% 时,主要以  $\text{Fe}^{3+}$  的形式存在。  $\text{Fe}^{3+}$  的半径为 0.064 nm,与  $\text{Ti}^{4+}$  的 0.068 nm 十分接近,故能与  $\text{TiO}_2$  晶格匹配良好,对材料的规整性无明显影响。样品 M- $\text{TiO}_2$ -5%Zn 的小角衍射峰位置明显向大角方向偏移,移至  $2\theta=1.18^\circ$ ,对应的孔径缩小至 8.3 nm,且特征峰半峰全宽较大,说明二价离子的引入降低了  $\text{TiO}_2$  介孔结构的规整性、缩小了介孔孔径。

表 1 小角 XRD 详细数据

Table 1 Data of small angle XRD

Sample	$2\theta / (^\circ)$	$d / \text{nm}$	FWHM $/ (^\circ)$
M- $\text{TiO}_2$	0.93	9.6	0.32
M- $\text{TiO}_2$ -5%Y	0.78	10.9	0.22
M- $\text{TiO}_2$ -5%Fe	0.97	9.3	0.44
M- $\text{TiO}_2$ -5%Zn	1.18	8.3	0.56

calculated by:  $2d\sin\theta = n\lambda, n=1, \lambda=0.154 \text{ nm}$

三种离子掺杂的介孔  $\text{TiO}_2$  薄膜的 TEM 照片如图 2 所示,从图上可以看到薄膜表面呈类蜂窝状介孔结构。M- $\text{TiO}_2$ -5%Zn 薄膜[图 2(a)]的孔径在

7~8 nm 左右, M-TiO<sub>2</sub>-5%Y 薄膜[图 2(b)]的孔径在 10~11 nm 左右, M-TiO<sub>2</sub>-5%Fe 薄膜[图 2(c)]

的孔径在 9 nm 左右。TEM 照片显示的孔径大小与小角 XRD 的数据基本一致。

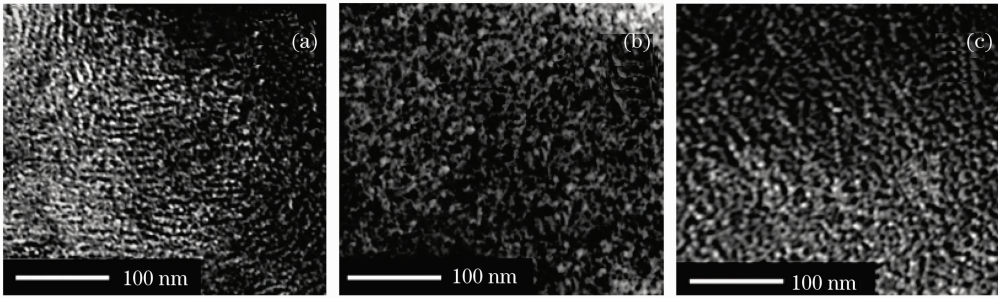


图 2 样品的 TEM 照片, 200,000X。(a) M-TiO<sub>2</sub>-5%Zn;(b) M-TiO<sub>2</sub>-5%Y;(c) M-TiO<sub>2</sub>-5%Fe

Fig. 2 TEM image, 200,000X. (a) M-TiO<sub>2</sub>-5%Zn; (b) M-TiO<sub>2</sub>-5%Y; (c) M-TiO<sub>2</sub>-5%Fe

### 3.2 样品透射光谱和能带结构分析

样品的透射光谱如图 3 所示, 由图 3 可见, 与未掺杂的介孔 TiO<sub>2</sub> 薄膜相比, Fe<sup>3+</sup> 掺杂引起薄膜吸收边的红移, Zn<sup>2+</sup> 掺杂引起薄膜吸收边的蓝移, 而 Y<sup>3+</sup> 掺杂对薄膜的吸收边影响不明显。对于半导体薄膜材料透射光谱或吸收光谱, 在带边区域的光吸收值满足  $ah\nu \propto (h\nu - E_g)^n$ , 式中  $\alpha$  为吸收系数。对于直接带隙跃迁的半导体材料 TiO<sub>2</sub>,  $n = 1/2$ 。因此, 可以根据薄膜材料的透射光谱或吸收光谱确定材料的带隙宽度, 通过  $(ah\nu)^{1/2}$  对  $h\nu$  作图来计算薄膜的  $E_g$ 。依据此方法, 对介孔薄膜的透射光谱进行处理, 结果如图 3 插图所示, 得 M-TiO<sub>2</sub>-5%Zn, M-TiO<sub>2</sub>, M-TiO<sub>2</sub>-5%Y 和 M-TiO<sub>2</sub>-5%Fe 薄膜的禁带宽度依次为: 3.85, 3.45, 3.42 和 3.2 eV。在相同的掺杂浓度下, Fe<sup>3+</sup> 对介孔 TiO<sub>2</sub> 薄膜光吸收带展宽的影响最明显, 对应的 M-TiO<sub>2</sub>-5%Fe 薄膜的禁带宽度最小。

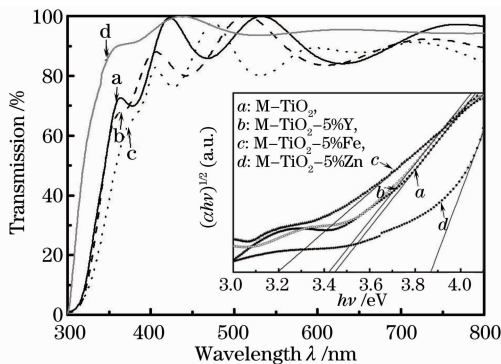


图 3 样品的紫外-可见透射光谱[插入图为

$(ah\nu)^{1/2}$  与  $h\nu$  关系图]

Fig. 3 UV-vis transmission spectra of the samples

[Inset is the plot of  $(ah\nu)^{1/2}$  versus  $h\nu$ ]

根据固体化学的相关原理, 对金属离子掺杂引起的介孔 TiO<sub>2</sub> 薄膜吸收边的变化作如下解释: 三

价金属离子的掺入会引入氧空穴, 相关固体化学方程为<sup>[10]</sup>



式中 M 为金属离子,  $M'_{Ti}$  为占据钛离子位置带正一价电的金属离子,  $V_{\bar{O}}$  为带负二价电的氧空位,  $O_o$  为电中性氧原子。

在掺杂量较低的情况下, 金属离子 M 将替换晶格中 Ti<sup>4+</sup> 离子, 同时改变了晶格内的化学能态, 价电子有向晶格外流动的趋势, 相当于对 Ti<sup>4+</sup> 离子充电, 由此使 TiO<sub>2</sub> 导带降低, TiO<sub>2</sub> 的禁带宽度缩小, 光吸收带向可见光区域展宽。掺杂 Fe<sup>3+</sup> 离子除了能引入表面氧空穴外, Fe<sup>3+</sup> 离子的半空的 3d 电子轨道还能与 Ti<sup>4+</sup> 离子最外层轨道形成大  $\Pi$  键, 从而能有效降低能级, 缩小材料禁带宽度<sup>[5]</sup>, 在透射谱上表现出的光吸收带展宽十分明显。由于 Y<sup>3+</sup> 离子的半径大于 Ti<sup>4+</sup> 离子, 替换入 TiO<sub>2</sub> 晶格的 Y<sup>3+</sup> 离子的数量有限, 所以 M-TiO<sub>2</sub>-5%Y 薄膜吸收边的红移并不明显。ZnO 体材料的禁带宽度为 3.4 eV, 略大于锐钛矿结构的 TiO<sub>2</sub> 体材料的禁带宽度, 所以掺入 Zn<sup>2+</sup> 离子时, 吸收边蓝移, 吸收带宽变小。

缺陷能级或表面态的存在会造成的材料能带的弯曲被称为乌拉尔带尾, 能带的弯曲量被定义为乌拉尔能量。为了完整地分析掺杂型介孔薄膜的能带结构, 作吸收系数  $\alpha$  与  $h\nu$  的对数关系图, 如图 4 所示。在禁带的低能量边, 吸收系数  $\alpha$  随  $h\nu$  变化十分剧烈的区域,  $\ln(\alpha)$  与  $h\nu$  满足线性关系<sup>[11,12]</sup>

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_u}, \quad (2)$$

式中  $\alpha_0$  是常数,  $E_u$  为乌拉尔能量。表 2 列出了通过图 4 中线性关系斜率的倒数求得的样品乌拉尔能量。三种离子掺杂的介孔薄膜的乌拉尔能量在 0.2~0.3 eV 左右, 均大于文献<sup>[13]</sup>中非介孔 TiO<sub>2</sub>

薄膜的 0.1~0.2 eV,说明介孔结构的薄膜有相对较多表面能态。其中 M-TiO<sub>2</sub>-5%Fe 薄膜的乌拉尔能量最大,说明 Fe<sup>3+</sup> 掺杂比 Y<sup>3+</sup> 与 Zn<sup>2+</sup> 掺杂引入了更多的晶格缺陷或表面态,这与掺杂的 Fe<sup>3+</sup> 在晶格或 TiO<sub>2</sub> 的表面引入的氧空位有关。由于氧空位能有效分离光生电子空穴对,提高材料光活性;也能吸附水分子形成表面羟基提高材料的吸附能力<sup>[6]</sup>,因此,Fe<sup>3+</sup> 掺杂的介孔薄膜具有最明显的提高薄膜反应活性的作用。

表 2 样品乌拉尔能量

Table 2 Urbach energy of samples

Sample	Slope	Urbach energy /eV
M-TiO <sub>2</sub>	4.96	0.20
M-TiO <sub>2</sub> -5%Y	4.68	0.21
M-TiO <sub>2</sub> -5%Fe	3.39	0.29
M-TiO <sub>2</sub> -5%Zn	4.48	0.22

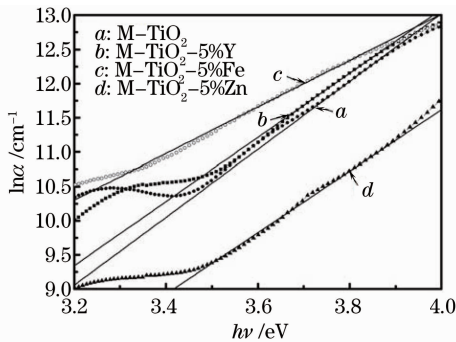


图 4 样品的乌拉尔能量

Fig. 4 Urbach energy width of the samples

### 3.3 薄膜折射率拟合与分析

有关薄膜的电子收集和传输性能的研究中薄膜的折射率  $n$  是一个关键参数<sup>[13]</sup>, P. Sudhagar<sup>[13]</sup> 和 M. Ni<sup>[14]</sup> 等利用透射光谱数据通过包络法拟合得到了 TiO<sub>2</sub> 薄膜的折射率  $n$ 。在透射光谱中扣去了 ITO 衬底的数据,发现掺杂型介孔二氧化钛薄膜与 P. Sudhagar 等制备的纯介孔 TiO<sub>2</sub> 薄膜的透射性能

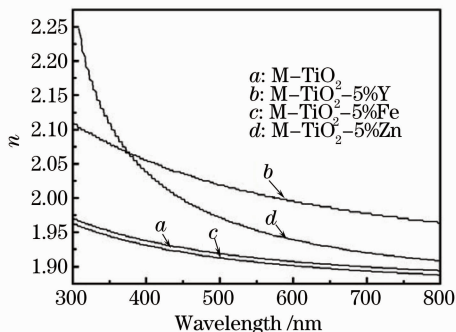
图 5 样品的折射率  $n$ 

Fig. 5 Refractive index of the samples

相近,都有较大的透射率,采用 Swanepoel 包络法拟合得到了薄膜样品的折射率<sup>[15~17]</sup>,如图 5 所示。从图中可以看到波长为 600 nm 时,M-TiO<sub>2</sub>-5%Fe, M-TiO<sub>2</sub>, M-TiO<sub>2</sub>-5%Y 和 M-TiO<sub>2</sub>-5%Zn 薄膜的折射率分别为 1.90, 1.91, 1.94 和 2.0,均小于文献<sup>[13]</sup>报导的多孔 TiO<sub>2</sub> 薄膜( $\lambda=600$  nm,  $n=2.1$ ),说明介孔薄膜有较大孔隙率。

## 4 结 论

通过溶胶-凝胶法和旋涂法成功制备了 Y<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> 和 Zn<sup>2+</sup> 掺杂的介孔 TiO<sub>2</sub> 薄膜材料,介孔孔径范围在 7~10 nm,掺入 Y<sup>3+</sup> 后介孔 TiO<sub>2</sub> 薄膜的介孔孔径扩大至 10.9 nm,掺入 Y<sup>3+</sup> 有助于得到较大孔径的介孔 TiO<sub>2</sub> 薄膜。掺杂 Fe<sup>3+</sup> 可以有效扩大介孔 TiO<sub>2</sub> 薄膜的光吸收范围;掺杂型介孔 TiO<sub>2</sub> 薄膜的乌拉尔能量均大于纯的介孔 TiO<sub>2</sub> 薄膜,掺杂起到提高薄膜反应活性的作用。通过透射光谱数据和 Swanepoel 包络法拟合得到了介孔薄膜的折射率,波长为 600 nm 时, M-TiO<sub>2</sub>-5%Fe, M-TiO<sub>2</sub>, M-TiO<sub>2</sub>-5%Y 和 M-TiO<sub>2</sub>-5%Zn 薄膜的折射率分别为 1.9, 1.91, 1.94 和 2.0。

## 参 考 文 献

- 1 M. Grätzel. Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells [J]. *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.*, 2004, **164**(3): 3~14
- 2 W. Yue, X. Xu, J. T. S. Irvine *et al.*. Mesoporous monocrytalline TiO<sub>2</sub> and its solid-state electrochemical properties [J]. *Chem. Mater.*, 2009, **21**(12): 2540~2546
- 3 L. Ancheng, L. Ronghsien, C. Yang *et al.*. Preparations and characterization of novel photocatalysts with mesoporous titanium dioxide via a sol-gel method [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2008, **109**(2): 275~280
- 4 J. Zhu, F. Chen, J. Zhang *et al.*. Fe<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> photocatalysts prepared by combining sol-gel method with hydrothermal treatment and their characterization [J]. *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.*, 2006, **180**(3): 196~240
- 5 J. Zhu, J. Ren, Y. Huo *et al.*. Nanocrystalline Fe/TiO<sub>2</sub> visible photocatalyst with a mesoporous structure prepared via a nonhydrolytic sol-gel route [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**(51): 18965~18969
- 6 Liu Yueming, Wu Haihong, Wu Peng. Synthesis of mesoporous titania with anatase framework [J]. *Acta. Chimica. Sinica*, 2005, **63**(24): 2241~2244  
刘月明,吴海虹,吴鹏等.具有锐钛矿骨架结构 TiO<sub>2</sub> 介孔分子筛的合成 [J]. *化学学报*, 2005, **63**(24): 2241~2244
- 7 S. Bernd, G. David, B. Torsten *et al.*. Highly crystalline cubic mesoporous TiO<sub>2</sub> with 10 nm pore diameter made with a new block copolymer template [J]. *Chem. Mater.*, 2004, **16**(15): 2948~2952
- 8 C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by liquid-crystal template mechanism [J]. *Nature*, 1992, **359**: 710~712
- 9 C. P. Sibin, S. R. Kumar, P. Mukundan *et al.*. Structure

- modifications and associated properties of lanthanum oxide doped sol-gel nanosized titanium oxide [J]. *Chem. Mater.*, 2002, **14**(7): 2876~2881
- 10 X. Zhang, H. Yang, A. Tang. Optical, electrochemical and hydrophilic properties of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped TiO<sub>2</sub> nanocomposite films [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2008, **112**(51): 16271~16279
- 11 D. Dimova-Malinovska, H. Nichev, O. angelov. Correlation between the stress in ZnO thin films and the Urbach band tail width[J]. *Phys. Stat. Sol.*, 2008, **205**(10): 3353~3357
- 12 Wang Yanling, Dai Shixun, Xu Tiefeng *et al.*. Thermal characteristics and optical band gap properties of TeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(9): 1751~1756  
王艳玲,戴世勋,徐铁峰等. TeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系统玻璃的热学特性及光学带隙研究[J]. *光学学报*, 2008, **28**(9): 1751~1756
- 13 P. Sudhagar, R. Sathyamoorthy, S. Chandramohan. Influence of porous morphology on optical dispersion properties of template free mesoporous titanium dioxide films[J]. *App. Surf. Sci.*, 2008, **254**(4): 1919~1928
- 14 N. Meng, M. K. H. Leung, Y. C. Dennis *et al.*. An analytical study of the porosity effect on dye-sensitized solar cell performance[J]. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 2006, **90**(9): 1331~1344
- 15 R. Swanepoel. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon[J]. *J. Phys. E:Sci. Instrum.*, 1983, **16**(1): 1214~1222
- 16 Hou Qingyu, Zhang Yue, Zhang Tao. Study on first principle of optical property of oxygen vacancy-doped anatase TiO<sub>2</sub>[J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(7): 1347~1352  
侯清玉,张 跃,张 涛. 含氧空位锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 光学性质的第一性原理研究[J]. *光学学报*, 2008, **28**(7): 1347~1352
- 17 Zhang Fuchun, Deng Zhouhu, Yan Junfeng *et al.*. First principles calculation of elect ronic st ruct ure and optical properties of ZnO [J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(8): 1203~1207  
张富春,邓周虎,阎军锋等. ZnO 电子结构与光学性质的第一性原理计算[J]. *光学学报*, 2006, **26**(8): 1203~1207