

Fabrication and Properties of Titanium Based Flexible Organic Perovskite Solar Cells

Hong Guo¹, Lin Wang¹, Xu Wang¹, Pingxiong Yang¹, Chengbin Jing^{1,2*}, Junhao Chu^{1,3}

¹Key Laboratory of Polar Materials and Devices, Ministry of Education, Department of Electronic Engineering, School of Information Science Technology, East China Normal University, Shanghai

²Institute of Functional Materials, Department of Materials, School of Physics and Materials Science, East China Normal University, Shanghai

³State Key Laboratory of Infrared Physics, Shanghai Institute of Technology and Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai

Email: *51131213028@stu.ecnu.edu.cn, *cbjing@ee.ecnu.edu.cn

Received: Nov. 1st, 2016; accepted: Nov. 26th, 2016; published: Nov. 29th, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Titanium foil is flexible and electroconductive, and a compact titanium dioxide layer can be generated by thermal oxidation of it. The titanium dioxide layer can be served as the electron transport layer of an organic perovskite solar cell. A flexible perovskite solar cell was designed and fabricated by using the titanium foil as the substrate in this work. A titanium dioxide electron transport layer was formed by sintering the foil in air, then a perovskite organic active layer, a hole transport layer and a transparent electrode layer were deposited in sequence on the titanium dioxide layer via spin coating method. The as-prepared solar cell exhibits a photovoltage and photocurrent of 0.55 V and 4.5 mA/cm², respectively. A hollow fiber structured organic perovskite solar cell is possibly established based on the flexible titanium foil solar cell.

Keywords

Titanium Foil, Organic Perovskite Cell, Metal Battery, Hollow Fiber Structured Battery

基于钛金属的柔性有机钙钛矿太阳能电池的制备及特性研究

郭洪¹, 王琳¹, 王旭¹, 杨平雄¹, 敬承斌^{1,2*}, 褚君浩^{1,3}

*通讯作者。

文章引用: 郭洪, 王琳, 王旭, 杨平雄, 敬承斌, 褚君浩. 基于钛金属的柔性有机钙钛矿太阳能电池的制备及特性研究[J]. 材料科学, 2016, 6(6): 378-385. <http://dx.doi.org/10.12677/ms.2016.66048>

¹华东师范大学, 信息科学技术学院, 电子工程系, 极化材料与器件教育部重点实验室, 上海

²华东师范大学, 物理与材料科学学院, 材料系, 功能材料研究所, 上海

³中国科学院, 上海技术物理研究所, 红外物理国家重点实验室, 上海

Email: *51131213028@stu.ecnu.edu.cn, *cbjing@ee.ecnu.edu.cn

收稿日期: 2016年11月1日; 录用日期: 2016年11月26日; 发布日期: 2016年11月29日

摘要

钛箔具有柔韧性和导电性, 致密二氧化钛层可通过钛箔热氧化生成, 而二氧化钛层在有机钙钛矿太阳能电池中可以作为电子传输层。本文通过使用钛箔作为支撑材料, 设计并制备了柔性有机钙钛矿太阳能电池。其中通过在空气中热氧化钛箔制备致密二氧化钛电子传输层, 然后利用溶液旋涂法依次在致密二氧化钛层上制备有机钙钛矿活性层、空穴传输层、透明电极层。研究表明, 钛金属有机钙钛矿太阳能电池光生电压可达0.55 V, 光生电流4.5 mA/cm², 该研究为制备基于柔性钛箔有机钙钛矿太阳能电池的空芯光纤太阳能电池奠定了基础。

关键词

钛箔, 有机钙钛矿电池, 金属电池, 空芯光纤结构电池

1. 引言

自有机钙钛矿太阳能电池研究首次报道以来, 有机钙钛矿薄膜太阳能电池[1] [2] [3] [4]的光电转化效率在6年的时间内自3.8%迅速提高到经过认证的20.1% [1], 其光电转化效率的提高速度远远超过了染料敏化太阳能电池等新型薄膜电池。近年来, 加利福尼亚大学的Jingbi You曾报道了基于PET/ITO电极的柔性有机钙钛矿太阳能电池[2], 其以ITO (氧化铟锡薄膜)为电极, PET为支撑材料, 该太阳能电池可弯曲但不能弹性恢复原状; 上海复旦大学Hisheng Peng领导的团队研制出基于钙钛矿的柔性纤维太阳能电池, 其是在不锈钢丝外面制备有机钙钛矿太阳能电池, 用于电子纺织品中, 太阳光照射外壁进行光电转化, 但受光面积只有整个光纤电池的一半。在有机钙钛矿太阳能电池的各层材料中, 其电子传输层为致密二氧化钛层, 且致密二氧化钛层可通过钛箔热氧化生成[5], 因此理论上可基于钛箔热氧化生成致密二氧化钛层, 且钛箔同时作为电极和支撑材料, 以此来制备钛金属有机钙钛矿太阳能电池。基于钛箔的柔韧性, 该结构钛金属有机钙钛矿太阳能电池可进行一定的弯曲, 为制备柔性、光纤状太阳电池奠定了基础。

2. 钛金属有机钙钛矿太阳能电池的设计与制备

2.1. 钛金属有机钙钛矿太阳能电池的设计

在有机钙钛矿太阳能电池的研究中, 绝大部分研究者都以ITO玻璃或FTO (掺氟的SnO₂(SnO₂:F))玻璃作为支撑材料、电极和受光面[4], 基于该类结构的有机钙钛矿太阳能电池不能卷曲, 仅能制作成为平面结构。再考虑有机钙钛矿太阳能电池的电子传输层为致密TiO₂, TiO₂可以通过热氧化钛箔来实现[5], 与此同时钛箔还可以作为导电电极和支撑材料, 且钛箔具有柔韧性, 可进行弯曲等特点, 因此本文提出了基于钛箔的钛金属有机钙钛矿太阳能电池的设计思路。有机钙钛矿太阳能电池具有非常明显的优势, 比如它使用的有机钙钛矿是物美价廉的化学组合衍生物, 钙钛矿太阳能电池只需要3~6层的介质薄膜,

钙钛矿洁净度好、工艺简单等,因此制备具有柔韧性的有机钙钛矿太阳能电池具有重要的意义。在制备钛金属有机钙钛矿太阳能电池时,钛箔作为金属电极及支撑材料,这要求钛箔具有稳定的结构,因此钛箔的厚度应该大于 0.05 mm,且有机钙钛矿太阳能电池的厚度一般约为 1~4 μm ,远小于钛箔的厚度,则对钛箔进行一定的弯曲时,理论上不会影响有机钙钛矿太阳能电池的特性。

在有机钙钛矿太阳能电池的基本结构中,致密 TiO_2 电子传输层具有重要作用,在优先选择金属作为空芯光纤结构电池支撑和电极材料的思想指导下[6] [7],提出钛金属空芯光纤结构有机钙钛矿太阳能电池的设计思路。因此,本课题研究中自制了金属空芯光纤有机钙钛矿太阳能电池样品,其电池结构为钛箔/致密 TiO_2 /介孔 TiO_2 +有机钙钛矿活性层/Spiro-OMeTAD/PEDOT:PSS 电极层。

2.2. 钛金属有机钙钛矿太阳能电池的制备

2.2.1. 致密二氧化钛层的制备

在钛金属有机钙钛矿太阳能电池中,采用致密 TiO_2 薄膜作为电子传输层, TiO_2 具有半导体的性能,其导带能级低于有机钙钛矿材料,能够分离出空穴-电子对中的电子。为阻挡有机钙钛矿材料直接与电极相连,这里要求 TiO_2 薄膜具有致密结构。 TiO_2 具有锐钛矿、板钛矿和金红石三种晶型[8],其中板钛矿型因其结构不稳定而未得到应用,主要使用锐钛矿型和金红石型作光催化,由于锐钛矿型的催化活性高于金红石型[8],故要求致密 TiO_2 薄膜具有锐钛矿晶型。目前制备晶态 TiO_2 薄膜的方法有磁控溅射法、电化学沉积法、化学气相沉积法、液相沉积法、热分解法、溶胶-凝胶法等[9],上述方法大都需要大型设备或涉及复杂的化学反应过程,有些方法还容易引入各种有机或无机杂质。

试验所用钛箔,厚度 0.05 mm,通过能谱分析确定其具体元素组成为(wt%):钛 99.8,铁 0.08,碳 0.05,氧 0.045,氮 0.02,氢 0.005。基于钛金属的热氧化方法,可在原位生长出致密二氧化钛,因此本论文拟采用热氧化法直接在钛金属衬底表面形成致密 TiO_2 层。事实上这也是本文设计钛金属空芯光纤有机钙钛矿太阳能电池结构优势之一。在一定的温度对钛金属进行快速热氧化,可以形成 TiO_2 的锐钛矿型晶体结构。研究表明,锐钛矿 TiO_2 形成温度大约为 300 $^{\circ}\text{C}$ ~600 $^{\circ}\text{C}$,且氧化层厚度随温度的升高而增加,可通过改变热氧化温度而得到期望的致密 TiO_2 层厚度[9]。本研究工作中使用钛箔,利用快速热氧化法制备出致密二氧化钛层。利用 RTP 退火炉在空气氛围中、500 $^{\circ}\text{C}$ 热氧化 15 分钟形成致密 TiO_2 层,这些致密 TiO_2 层的表面呈金黄色。

2.2.2. 有机钙钛矿的溶液的制备

钙钛矿材料是有机钙钛矿太阳能电池获得高效率的关键步骤。本研究拟采用液相一步法工艺制备有机钙钛矿活性层。制备有机钙钛矿旋涂溶液的工艺如下:将 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}:\text{PbCl}_2$ 以摩尔比 1:1 混合;然后将混合物溶解在 Y-butyrolactone (4-丁内酯 4-羟基丁酸内酯 1,4-丁内酯)(或者 DMF),溶液浓度 40 wt%;再将溶液密封放在磁力搅拌机上,在 60 $^{\circ}\text{C}$ 连续搅拌 12 个小时;然后待溶液冷却后,使用 0.45 μm PTFE(聚四氟乙烯薄膜)过滤两次,收集过滤液即得到有机钙钛矿旋涂液。其中 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 试剂规格为 GR,浓度 $\geq 99.5\%$; PbCl_2 试剂规格为 GR,浓度为 99.99%;无水 DMF 试剂规格为 GR,浓度 $> 99\%$;磁力搅拌机型号为 C-MAG HS 7。

2.2.3. 空穴传输层溶液的制备

有机钙钛矿太阳能电池所使用的空穴传输层溶液通过以下方法配制。使用电子分析天平量取 72.3 mg 固体 Spiro-OMeTAD;然后使用 100 μL 移液枪取 28.8 μL TBP (4-tert-butylpyridine (4-叔丁基吡啶))溶液;再取 17.5 μL LiTFSI (双三氟甲烷磺酰亚胺锂) (bis (trifluoromethylsulphonyl)imide) (N-[(三氟代甲基)磺酰基]-1,1,1-三氟代-甲烷磺酰胺),其中 LiTFSI 溶液通过将 520 mg LiTFSI 溶解于 1 ml 乙腈(又名甲基腈)中获

得；最后将上述三种材料溶解在 1 ml 氯苯溶液中，使用磁力搅拌器搅拌 2 小时，使溶液充分混合，即获得空穴传输层旋涂溶液。其中 Spiro-OMeTAD 试剂规格为 GR，纯度为 99.8%，米白色粉末；4-叔丁基吡啶试剂规格为 GR，浓度 > 98%；双三氟甲烷磺酰亚胺锂试剂规格为 GR，浓度 > 99%；无水乙腈试剂规格为 GR，浓度 > 99.5%；无水氯苯试剂规格为 GR，浓度 > 99.5%。

2.2.4. PEDOT:PSS 电极溶液的制备

PEDOT((3,4-乙撑二氧噻吩单体)的聚合物):PSS(聚苯乙烯磺酸盐)是由 PEDOT 和 PSS 两种物质构成的高分子聚合物的水溶液，其具有导电率高的特点，且根据不同的配方，可以得到具有不同导电性质和透光性的溶液。本研究工作中制备 PEDOT:PSS 溶液的工艺流程如下。取 14.5 g 异丙醇溶液和 0.3 g 无水乙醇溶液，混合后搅拌 5 分钟。再取 PEDOT:PSS = 1:1 (共 1 g)溶于异丙醇和无水乙醇的有机物混合溶液中。然后利用 NETZSCH MINIZETA 仪器以 12000 转每分钟的转速将上述固液混合物搅拌打碎，前后共进行搅拌打碎 10 次操作，每次 5 分钟。利用超声波振荡仪对搅拌打碎溶液进行振荡，维持水温低于 25 度，连续振荡三小时得到较透明的 PEDOT:PSS 溶液备用。值得注意的是，每次使用该溶液前需使用超声振荡仪振荡 30 分钟后才能使用。其中 PEDOT 试剂规格为高纯；PSS 试剂规格为 GR，浓度 88%；无水异丙醇试剂规格为 GR，浓度 99%；无水乙醇试剂规格为 AR，浓度为 99.8%；超声振荡仪为 KQ-250DF。

2.3. 金属钛箔上构筑平面有机钙钛矿太阳能电池多层结构

在配置好制备金属有机钙钛矿太阳能电池所需的各层镀膜溶液以后，则可在钛箔上构筑平面有机钙钛矿太阳能电池器件结构，主要制作步骤如下：

1) 使用 12,000 目超细砂纸打磨钛箔表面，经打磨后可形成洁净金属表面。使用 12,000 目超细砂纸打磨钛金属片表面的目的是为了去除钛片长时间暴露在空气中形成的不规则且具有杂质的氧化膜层，为形成较均质锐钛矿 TiO_2 (电子传输层)做准备。

2) 对打磨后的钛箔在空气氛围中进行快速 RTP 热退火，退火过程后可在其表面生成致密二氧化钛层。

3) 在手套箱内利用匀胶机在氧化后的金属片表面旋涂介孔二氧化钛层。所使用的匀胶机转速为 3000 转/分钟。经验证，在该条件下制备的介孔二氧化钛层具有较为均匀的平滑表面。旋涂介孔二氧化钛层后，将样品放入 RTP 退火炉中以 100℃和 30 秒、200℃和 30 秒、500℃和 10 分钟、100℃和 5 分钟退火，使用该温度退火，可使介孔二氧化钛膜层更加均匀，并去除膜层中杂质等缺陷。

4) 在手套箱内利用匀胶机旋涂有机钙钛矿层，匀胶机转速为 3000 转/分钟。实验表明，使用该转速可使有机钙钛矿溶液均匀的进入介孔二氧化钛层中。旋涂有机钙钛矿溶液后将样品放入真空干燥恒温箱干燥，温度为 100℃~120℃，干燥时间为 30 分钟，使用该温度和时间可以对有机钙钛矿层中的有机溶剂充分去除，并促使有机钙钛矿饱和析出。

5) 在手套箱内利用匀胶机旋涂 Spiro-OMeTAD 空穴传输层。旋涂转速为 2000 转/分钟，维持手套箱内相对干燥环境(湿度 \leq 30%)。旋涂 Spiro-OMeTAD 空穴传输层后将样品放入真空恒温干燥箱中干燥，温度为 50℃~70℃，干燥时间为 30 分钟。

6) 在手套箱内利用匀胶机旋涂 PEDOT:PSS 透光电极层。因在未旋涂 PEDOT:PSS 透光层(含少量无水乙醇)之前的 Spiro-OMeTAD 对无水乙醇敏感，少量无水乙醇便会使 Spiro-OMeTAD 失效，因此在旋涂 PEDOT:PSS 透光层时，首先使样品以 2000 转/分钟的转速旋转，然后再在其上方 1 cm 处滴加 PEDOT:PSS 溶液，前后滴加三次。滴三次溶液的目的是提高 PEDOT:PSS 透光层(电极层)的导电率，经试验验证，在其他条件不变时，滴三次溶液时所产生的光生电流最大。

基于以上步骤制备的有机钙钛矿太阳能电池样品如图 1(a)所示，在具体实验过程中，首先在热氧化原位生长锐钛矿型二氧化钛的钛箔基片四周贴上绝缘胶带，中间部位留出一定区域用于旋涂钙钛矿电池

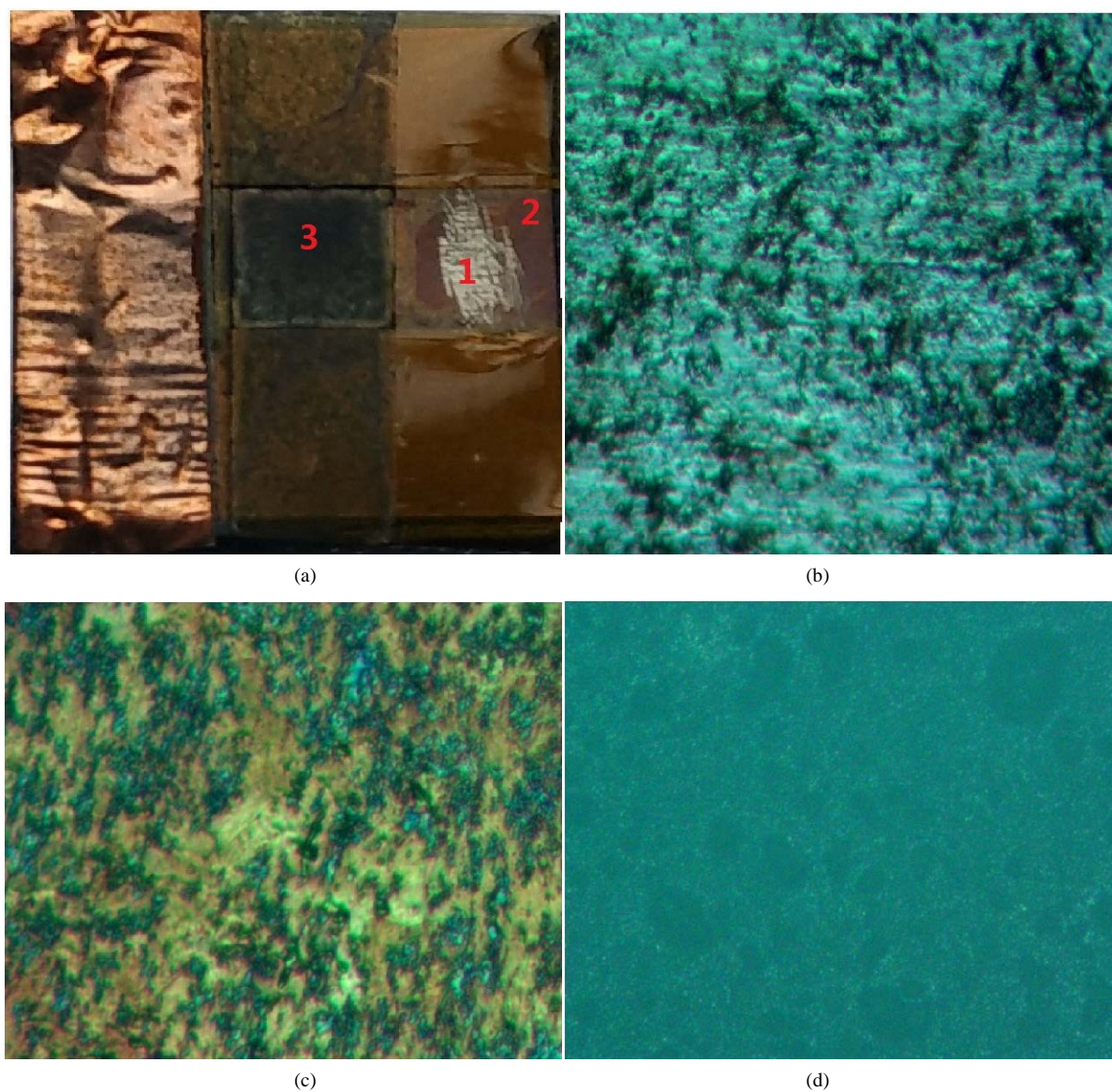


Figure 1. The sample & surface characterization of titanium perovskite solar cells: (a) sample, (b) surface of titanium foil, (c) surface of titanium oxide, (d) surface of PEDOT:PSS

图 1. 钛金属钙钛矿太阳能电池样品及其表面表征: (a) 实验样品, (b) 钛箔表面, (c) 氧化钛表面, (d) PEDOT:PSS 表面

各功能层。依据以上实验过程制备样品, 制备好后去除某一边的绝缘胶带, 并使用砂纸打磨掉表面的二氧化钛, 用于电极连接。图 1(b)为实验所购得的钛金属片光学显微镜下放大 50 倍的数码照片, 即图 1(a)样品标记 1 电极位置, 由图可知, 该钛金属含有部分杂质, 理论上增加了电极上的电阻。图 1(c)为通过热氧化后再钛金属表面生成的二氧化钛在光学显微镜下放大 200 倍的数码照片, 即图 1(a)样品标记 2 位置, 钛金属热氧化后, 根据氧化温度及时间的不同, 其表面颜色由淡黄色、金黄色到紫色渐变, 则产生的二氧化钛的厚度也逐渐增厚[10]。图 1(d)为表面 PEDOT:PSS 透光电极层在光学显微镜下放大 50 倍的数码照片, 即图 1(a)中标记 3 位置, 图中可见颗粒状固体, 此为未完全打碎的 PEDOT 固体, 理论上会造成太阳光线的散射, 不利于太阳光入射。考虑各层材料对电池的影响, 选用高纯度金属钛箔、均匀热氧化和高度打碎的 PEDOT:PSS 材料, 理论上可以进一步提高钛金属有机钙钛矿太阳能电池的光电转化效率。

3. 钛金属有机钙钛矿太阳能电池的特性

3.1. 平面结构钛金属有机钙钛矿太阳能电池的效率特性

对所制备的平面结构钛金属有机钙钛矿太阳能电池,采用标准光照条件(AM1.5G)进行效率测试,其光电转化效率结果如图2所示。图2(a)给出了平行制备的#1、#2、#3、#4钛金属平面有机钙钛矿太阳能电池的I-V曲线,其中四个样品均是依照以上步骤制备的相同结构钛金属有机钙钛矿太阳能电池,其中#1、#2、#3、#4各样品之间在制备时间上相差2个星期,从图2(a)中四个样品的光电转化效率可以看出,该结构钛金属有机钙钛矿太阳能电池具有可靠性、可重复性等特点。由图可知,该结构的平面电池的光生电压为0.5~0.55 V,光生电流为3~4.5 mA/cm²。和ITO/FTO结构的有机钙钛矿太阳能电池相比,该结构的电池样品的效率不高。主要原因一是受人力和物力的限制,有些镀膜实验及其工艺参数还没有能够做到最优化;二是有机钙钛矿太阳电池材料本身敏感脆弱性和不稳定性,这是目前全球研究者都有共同认知的一个问题。比如,有机钙钛矿电池受天气、季节、地域的影响较大,晴天和阴雨天、冬季和夏季、北方和南方所制备的电池效率都有较大差异,该类不稳定性问题的机理及对策也正在全球范围内研讨中。为研究不同金属材料作为支撑材料及电极,我们依据钛金属有机钙钛矿太阳能电池的结构,研究了不锈钢金属有机钙钛矿太阳能电池,其中不锈钢表面致密二氧化钛层采用溶胶凝胶法制备,平行制备了#5、#6两个样品,所测得样品的I-V曲线如图2(b)所示。从图中可以看出,不锈钢有机钙钛矿电池的光生电压约为0.3 V,相应的光生电流为1.8 mA/cm²,与钛金属太阳能电池相比,有大幅度降低。由此也证实本课题所设计并制备的钛金属太阳能电池结构有其自身的合理性和优点。

3.2. 钛平面结构有机钙钛矿太阳能电池随光照度改变的特性

图3(a)为#1至#4号钛金属平面有机钙钛矿太阳能电池样品在不同光照强度(1900~130,000 lux)下的光照度-光生电压曲线。测试时让光线垂直入射样品受光面,由图可知,随着光照度的增加,其光生电压曲线随光照度近似对数函数增加。这可能与制备有机钙钛矿太阳能电池所选用的材料的能级匹配有关,光生电压随光照度呈对数函数增加的趋势有待进一步研究。当光照强度增大到某一值时,其光生电压不在增大,这可能是由于空穴-电子对的增加导致电子传输层和空穴传输层拉开的电势增大,由于能级限制,当达到某一电势时则不会继续增加。图3(b)为钛平面有机钙钛矿电池样品在不同光照强度下的光生电流曲线。从图中可以看出,在0-130,000 lux范围内光生电流大小与光照强度近似成正比。对于光生电

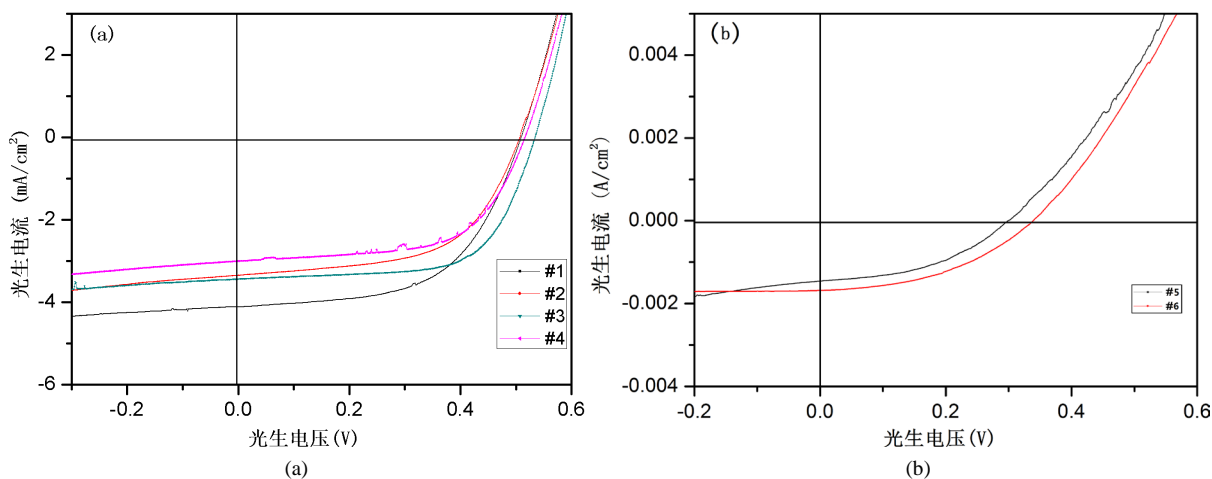


Figure 2. (a) Titanium perovskite solar cells I-V curve, (b) stainless steel perovskite solar cells I-V curve

图2. (a) 钛金属钙钛矿太阳能电池 I-V 曲线, (b) 不锈钢钙钛矿太阳能电池 I-V 曲线

流, 当光照强度增大时, 钙钛矿中空穴-电子对增加, 同时空穴与电子的运动更加剧烈, 这也使更多的空穴-电子对复合湮灭, 因此随着光照增加, 光生电流的增加速度变缓。

3.3. 钛金属有机钙钛矿太阳能电池用于制备空芯光纤结构太阳能电池

基于钛箔的柔性有机钙钛矿太阳能电池可基于其柔性制备空芯光纤结构太阳能电池, 空芯光纤结构太阳能电池在光捕获方面具有优于平面结构太阳能电池的特点。对直线型波导结构来说(如图 4(a)所示), 入射进入空芯光纤结构太阳能电池的太阳能光可在内表面进行多次反射与吸收。虽然直线形态的空芯波导电池较平面形态的电池来说可以具有更高的光捕获能力, 但仍存在一部分入射光从波导末端逃逸的可能, 特别是在波导壁内各层的吸收系数较低的情况下。为了克服这个问题, 经过思考和分析, 在本课题研究中对空芯光纤结构太阳能电池, 提出了一种近似环形的工作形态[11], 如图 4(b)所示。在该种形态下, 空芯光纤电池近似首尾连接, 入射光被限制在环形空芯波导腔体内循环反射并被吸收, 具有很高的

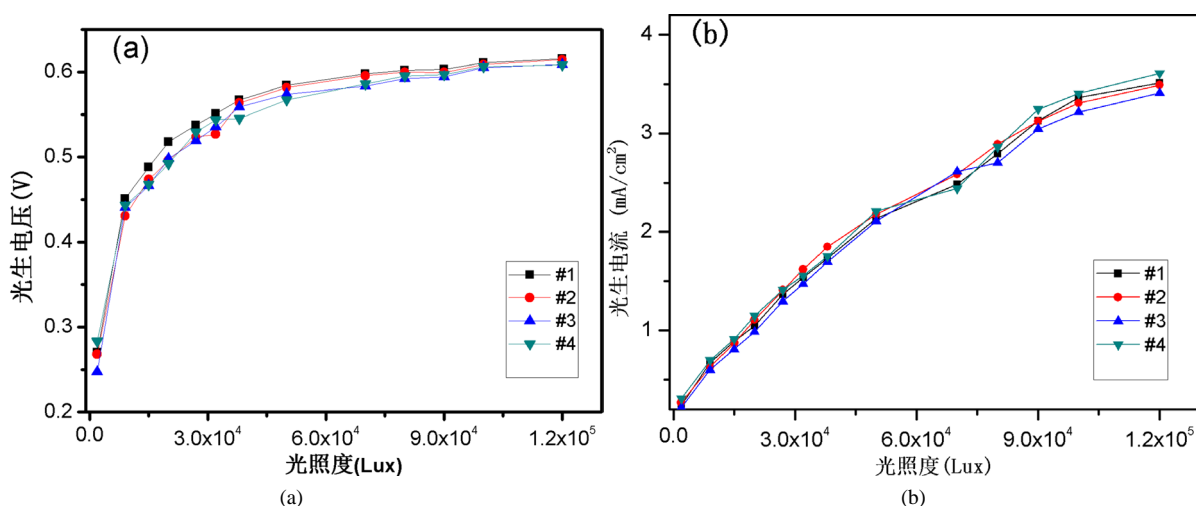


Figure 3. The light intensity-photo-voltage and intensity-photo-current curves of titanium perovskite solar cells under 0 - 130,000 lux; (a) the photo-voltage curve, (b) the photo-current curve

图 3. 钛金属有机钙钛矿太阳能电池在 0~130,000 lux 下的光强度 - 光生电压和光强度 - 光生电流曲线; (a) 光强度 - 光生电压曲线, (b) 光强度 - 光生电流曲线

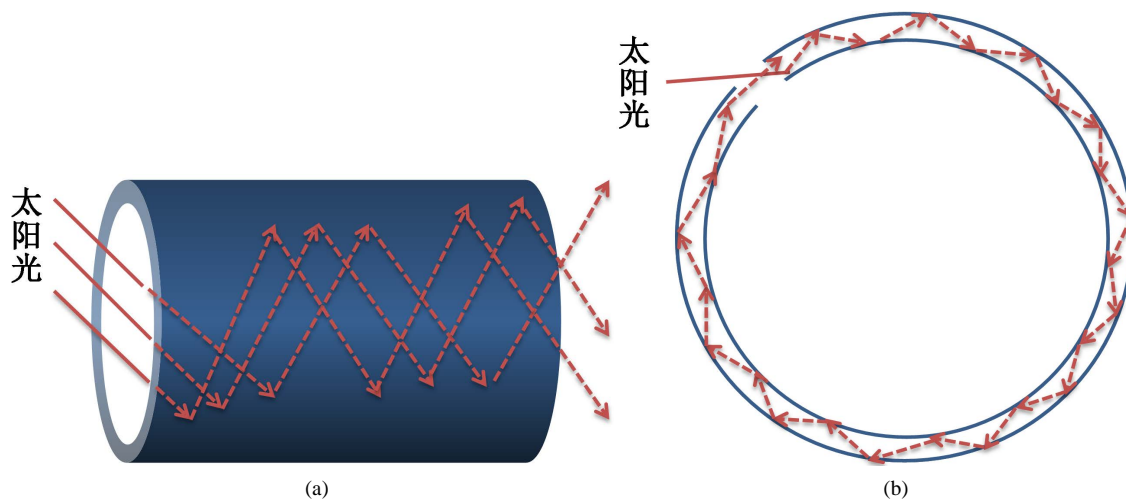


Figure 4. The solar cells of linear (a) and ring (b) hollow-core fibre structure

图 4. 直线型(a)和环形(b)空芯光纤结构太阳能电池示意图

光捕获能力。该工作形态的另一个优点是不需制备超长的空芯光纤电池。即使是较短的电池只要能弯成环状就可以实现对光的高捕获能力。

4. 结论

钛箔热氧化生成致密二氧化钛层可作为有机钙钛矿太阳能电池的电子传输层，且钛箔可同时作为太阳能电池的支撑材料和电极。通过配制有机钙钛矿太阳能电池各层材料的溶液，可通过溶液旋涂法等简易的工艺制备钛金属有机钙钛矿太阳能电池。经研究，钛金属有机钙钛矿太阳能电池在标准光照条件下可达到光生电压 0.55 V，光生电流 4.5 mA/cm²。钛金属有机钙钛矿太阳能电池为制备空芯光纤太阳能电池及环形工作形态的空芯光纤太阳能电池奠定了基础。

基金项目

国家自然科学基金资助项目(No. 61275100)。

参考文献 (References)

- [1] Yang, W.S., Noh, J.H., Jeon, N.J., Kim, Y.C., Ryu, S., Seo, J. and Seok, S.I. (2015) High-Performance Photovoltaic Perovskite Layers Fabricated through Intramolecular Exchange. *Science*, **348**, 1234-1237. <https://doi.org/10.1126/science.aaa9272>
- [2] You, J.B., Hong, Z.R., Yang, Y. (Michael), *et al.* (2014) Low-Temperature Solution-Processed Perovskite Solar Cells with High Efficiency and Flexibility. *ACS Nano*, **8**, 1674-1680. <https://doi.org/10.1021/nn406020d>
- [3] Zhou, H.P., Chen, Q., Li, G., *et al.* (2014) Interface Engineering of Highly Efficient Perovskite Solar Cells. *Science*, **345**, 542-548.
- [4] Jeon, N.J., Noh, J.H., Yang, W.S., *et al.* (2015) Compositional Engineering of Perovskite Materials for High- Performance Solar Cells. *Research Letter*, **517**, 476-481.
- [5] 吴进明, 甘澍霆, 甘宪. 金属钛表面制备二氧化钛薄膜的方法[P]. 国家发明专利. 申请号: 200310106400.2.
- [6] 符慧德. 热管式光伏光热综合利用系统的理论和实验研究[D]: [博士学位论文]. 合肥: 中国科学技术大学, 2012: 12-36.
- [7] Jing, C.-B., Guo, H., Hu, Z.-G., *et al.* (2014) Metallic Attenuated Total Reflection Infrared Hollow Fibers for Robust Optical Transmissionsystems. *Applied Physics Letters*, **105**, 011102. <https://doi.org/10.1063/1.4887002>
- [8] 杨建军, 郭泉辉, 毛立群, 李庆霖, 张治军, 汪汉卿. 商品二氧化钛的光催化性能比较[J]. 化学研究, 2001(2): 12-14.
- [9] 张保丰, 刘德波, 周亚军, 蒋爱云. TiO₂ 薄膜制备技术研究进展[J]. 热加工工艺, 2012(22): 153-156.
- [10] 黄伯云, 李成功, 石力开, 等. 有色金属材料手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 300-625.
- [11] 郭洪, 梁赅, 花修春, 马海生, 郭文锋, 敬承斌, 褚君浩. 全反射氧化铪空芯光纤弹性弯曲半径的计算与验证[J]. 光电子·激光, 2015, 26(2): 392-396.