

高稳定性(EDA)(FA)₂[Pb₃I₁₀]层状钙钛矿薄膜的制备与表征

高延敏¹, 姜文龙^{1,2}, 杨铁莹², 左银泽¹

(1. 江苏科技大学 材料科学与工程学院, 镇江 212003; 2. 中国科学院 上海应用物理研究所, 上海 201204)

摘 要: 为了提高钙钛矿太阳能电池在潮湿环境中的稳定性, 采用一步法, 通过在 DMF 中混合(EDA)I₂、(FA)I 和 PbI₂, 将乙二胺离子引入钙钛矿晶格, 成功制备了一种具有较高稳定性的二维片层状的钙钛矿结构薄膜。通过原位掠入射 X 射线衍射(GIXRD)、X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)和原子力显微镜(AFM)等方法检测分析(EDA)(FA)₂[Pb₃I₁₀]在低湿度及高湿度环境下的结构、形貌以及光学性能变化。结果表明: 制备的 (EDA)(FA)₂[Pb₃I₁₀]薄膜在相同湿度环境下比当前广泛应用于钙钛矿太阳能电池的甲胺铅碘薄膜(CH₃NH₃PbI₃)稳定性更高; 薄膜的光学带隙约为 1.67 eV, 与太阳能电池最佳带隙比较接近。另外, (EDA)(FA)₂[Pb₃I₁₀]薄膜在可见光范围吸光性能较好; 薄膜的粗糙度很小, 适合制备太阳能电池, 而且, 成本较硅基太阳能电池低廉, 在分子水平较 CH₃NH₃PbI₃ 的可调谐性更大, 使钙钛矿太阳能电池在未来大面积应用成为可能。

关 键 词: 一步法; 钙钛矿; 掠入射 X 射线衍射; 乙二胺甲胺铅碘

中图分类号: TM914 文献标识码: A

Fabrication and Characterization of High Stability (EDA)(FA)₂[Pb₃I₁₀] Layered Perovskite Film

GAO Yan-Min¹, JIANG Wen-Long^{1,2}, YANG Tie-Ying², ZUO Yin-Ze¹

(1. The college of Materials Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China; 2. Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Science, Shanghai 201204, China)

Abstract: A new two-dimensional layered hybrid perovskite solar-cell absorber was synthesized by one-step method, using (EDA)I₂, (FA)I, and PbI₂ with a 1 : 2 : 3 stoichiometric ratio in a solvent mixture of N, N-dimethylformamide(DMF). Ethylenediamine(EDA) cation was introduced into the perovskite lattice to synthesize a layered structure with improved resistance to the degradation by humidity in air. The effects of humidity and time on crystal structure, composition, morphology, and absorption spectra of (EDA)(FA)₂[Pb₃I₁₀] and CH₃NH₃PbI₃ were analyzed by *in situ* grazing incidence X-ray diffraction(GIXRD), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), atomic force microscope(AFM), and UV-Vis spectroscopy. The results reveal that the prepared (EDA)(FA)₂[Pb₃I₁₀] film is more moisture resistant than the CH₃NH₃PbI₃ film which is widely used in the perovskite solar cell. SEM analysis reveals that the (EDA)(FA)₂[Pb₃I₁₀] film has a layered structure, which can reduce the degradation caused by moisture. What's more, UV-Vis light absorption spectroscopy and atomic force microscopy(AFM) results show that the layered structure film is also a suitable absorber for perovskite solar cells. Photoluminescence spectrum(PL) reveals that bandgap of the (EDA)(FA)₂[Pb₃I₁₀] film is 1.67 eV, which is close to

收稿日期: 2016-03-21; 收到修改稿日期: 2016-04-13

基金项目: 江苏科技大学研究生科研创新基金(YCX11S-24); 国家自然科学基金(U1332205)

Scientific Research Foundation of Graduate School of Jiangsu University of Science and Technology(YCX11S-24); National Natural Science Foundation of China(U1332205)

作者简介: 高延敏(1964-), 男, 教授. E-mail: 957661528@qq.com

the optimum value for solar photoelectric conversion. As compared to $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ film, the low-cost perovskite structure offers greater tunability on a molecular level for further material optimization and possibility for widely used in the future.

Key words: one-step method; perovskite; GIXRD; $(\text{EDA})(\text{FA})_2[\text{Pb}_3\text{I}_{10}]$

随着人类社会的迅速发展, 环境污染和能源短缺问题日益突出, 这引起了人们对于可再生能源的迫切需求。太阳能作为一种安全、清洁、广泛应用的可再生能源, 成为解决上述问题的有效手段之一。近几年来, 薄膜太阳能电池因其成本低廉, 制备简单, 易实现大规模商业生产等优点, 发展迅速^[1-2], 其中, 钙钛矿结构 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X 代表卤族元素) 薄膜太阳能电池引起了全世界的关注, 自 2009 年 Miyasaka 等^[3]制备出第一块基于钙钛矿材料的太阳能电池开始, 其效率一直在提高, 从最开始的 3.8% 到最高效率达到 20.8%^[4-10]。钙钛矿太阳能电池的效率先后超越有机太阳能电池 (11%) 和染料敏化电池 (13%), 有望达到单晶硅太阳能电池 (25.6%) 的水平^[11]。但是, 目前广泛使用的钙钛矿材料存在着两大缺陷: 所含的铅元素对环境有污染和在湿度较大的环境下不稳定, 容易降解, 这两点缺陷极大地限制了钙钛矿太阳能电池的大规模商业化应用^[12]。

为了提高钙钛矿材料在潮湿环境中的稳定性, 科学家们进行了大量探索。虽然, 钙钛矿太阳能电池的稳定性在一定程度上得到了改善, 但是, 这些工作都没有从根本上解决问题, 即研究出或者寻找到更为稳定的钙钛矿光吸收层。与 ABO_3 的三维正八面体结构相比, 二维层状结构不必遵循“容忍因子”, 能够吸纳半径更大、更为复杂的离子, 因此, 可供其选择的离子范围更大、数量更多^[13]。GANOSE 等^[14]通过引入 SCN^- , 制备出一种新型 2-D 层状钙钛矿材料, 稳定性较甲胺铅碘得到大幅度提高。Karunadasa 等^[15]制备了一种新型二维体系的层状钙钛矿吸收层 $(\text{PEA})_2(\text{MA})_2[\text{Pb}_3\text{I}_{10}]$, 并进行了电池封装, 得到 4.73% 的电池效率, 并且封装以后的钙钛矿结构在低湿度环境下放置 20 d 不发生分解。

本工作采用反应条件温和、成本低廉的一步法, 通过在 N, N-二甲基甲酰胺中混合比例为 1 : 2 : 3 的 $(\text{EDA})\text{I}_2$, $(\text{FA})\text{I}$ 和 PbI_2 , 旋涂退火后得到层状 $(\text{EDA})(\text{FA})_2[\text{Pb}_3\text{I}_{10}]$ ($\text{EDA} = ^+\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3^+$, $\text{FA} = \text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$) 钙钛矿薄膜材料, 并对其结构、形貌、光学性能进行了表征。

1 实验方法

1.1 样品制备

乙二醇碘 $(\text{EDA})\text{I}_2$: 分别量取乙二醇溶液 (0.1 mol)

和 57wt% 的过量氢碘酸 HI (0.2 mol), 将三口烧瓶置于冰浴中, 使用注射器依次将乙二醇溶液和氢碘酸溶液缓慢注入含有 10 mL 甲醇溶液的三口烧瓶内, 并持续搅拌 3 h。反应过程中持续通入 N_2 以保证瓶内的惰性气氛, 反应完全后, 溶液呈淡黄色。将溶液转移至旋转蒸发仪, 使用 65℃ 水浴旋蒸。旋蒸过程中会析出黄白色晶体, 持续旋蒸至瓶内有大量黄白色晶体生成。产物不可完全蒸干, 当瓶内有极少量溶剂残余时, 结束旋蒸。使用大量的无水乙醚抽滤清洗旋蒸产物, 至黄白色产物变成白色。将白色产物放入 65℃ 真空烘箱烘干 10 h, 得到白色乙二醇碘粉末。

甲脒碘 $(\text{FA})\text{I}$, 甲胺碘 $(\text{MA})\text{I}$: 99%, 分析纯, 上海迈拓威化工新材料科技有限公司。

乙二醇甲脒铅碘 $(\text{EDA})(\text{FA})_2[\text{Pb}_3\text{I}_{10}]$: 称取摩尔比为 1 : 2 : 3 的 $(\text{EDA})\text{I}_2$, $(\text{FA})\text{I}$ 和 PbI_2 , 加入到一定量的 DMF 溶液并在 70℃ 的热台上搅拌 6 h, 获得 40wt% 的含乙二醇甲脒铅碘 DMF 溶液。

乙二醇甲脒铅碘薄膜 $(\text{EDA})(\text{FA})_2[\text{Pb}_3\text{I}_{10}]$: 在 FTO 玻璃基底上制备乙二醇甲脒铅碘薄膜, 基底使用锌粉和 3% 的盐酸水溶液刻蚀, 然后依次使用去离子水、丙酮和无水乙醇超声清洗并干燥。采用文献 [16] 方法制备 TiO_2 凝胶, 然后在 550℃ 空气中煅烧 0.5 h 制得约 30 nm 厚的 TiO_2 致密层。在致密层上旋涂稀释商业 TiO_2 浆料 (用无水乙醇稀释 2.5 倍), 在 550℃ 空气中煅烧 30 min 制得约 450 nm 厚的 TiO_2 介孔层。在 TiO_2 介孔层上以 3000 r/min 速度旋涂乙二醇甲脒铅碘的 DMF 溶液, 并在手套箱内 100℃ 退火 0.5 h 得到黑色的钙钛矿薄膜。

甲胺铅碘 $(\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3)$: 称取等摩尔比的 PbI_2 和 $(\text{MA})\text{I}$, 加入到一定量的 DMF 溶液并在 70℃ 的热台上搅拌 6 h, 获得 40wt% 的含甲胺铅碘的 DMF 溶液。

甲胺铅碘薄膜: 甲胺铅碘薄膜旋涂制备方法同乙二醇铅碘。

1.2 样品表征

掠入射 X 射线衍射 (GIXRD) 分析: 上海光源 BL14B1 衍射光束线站, 波长为 0.124 nm, 使用 Si(111) 双晶单色器, 通过 0.2° 的入射角, MArCCD 探测器

位于离样品 364 mm 的位置搜集二维衍射信号;

使用扫描电子显微镜 JSM6480 观察样品形貌; U3010 紫外可见分光光度计测试样品光学性能; DSA30 接触角测量仪测试水滴与样品表面的接触角; 布鲁克 PT011575 原子力显微镜测试样品表面粗糙度。

2 结果与讨论

2.1 微观形貌分析

图 1 为 (EDA)(FA)₂[Pb₃I₁₀]和 CH₃NH₃PbI₃ 两种薄膜形貌的 SEM 照片, (EDA)(FA)₂[Pb₃I₁₀]薄膜形貌呈明显的片层状结构, 层与层之间结合紧密 形状规则, 尺寸均匀 紧密结合在表面的片层类似“保护罩”, 能够起到保护作用, 减少内部的(EDA)(FA)₂[Pb₃I₁₀]与空气中水分的接触, 从而能够在潮湿环境下稳定存在而甲胺铅碘 (CH₃NH₃PbI₃)薄膜是由很多均匀的谷粒状小晶体组成, 晶体各自独立存在, 不能像片层状结构那样具有保护作用, 因此遇到水和氧气, 极易分解。

2.2 结构及稳定性分析

为了进一步分析制备的薄膜的微观结构, 同时验证 (EDA)(FA)₂[Pb₃I₁₀]薄膜在高湿度情况下具有

较好的稳定性, 在 80%的相对湿度环境下对样品进行原位掠入射 X 射线衍射 采用自建的加湿及湿度检测装置(如图 2 所示), 可连续控制所需湿度并及时检测出试验中的湿度是否符合实验需要 将高纯氮通入一个装有热水的两口烧瓶, 氮气从烧瓶出来之后携带水蒸气, 进入所制备薄膜的反应室, 同时反应室与一个湿度检测器相连, 实时监测反应室的湿度, 调节氮气的输入速度可以及时将湿度调整到所需要的湿度图 2(b)是原位掠入射 X 射线衍射装置, 调整光的入射角度, 可以得到不同的衍射信号, 通过实验不断摸索, 得到最佳信号的设装置条件为光子能量为 10 keV, 入射角度为 0.2°。

原位掠入射 X 射线衍射的结果(图 3)表明, 所有图片都出现了 $q=10\sim 25\text{ nm}^{-1}$ 的信号, 根据公式 $q=4\pi\sin(\theta)/\lambda$, 入射角 $\theta=0.2^\circ$, 入射光波长 $\lambda=0.124\text{ nm}$, 通过校准, 钙钛矿材料的衍射峰位于 $q\approx 10.04\text{ nm}^{-1}$ 和 22.21 nm^{-1} , 分别代表钙钛矿晶体的(110), (220)和(310)晶面^[17]另外, 参考 PDF 07-0235 卡片, $q\approx 9\text{ nm}^{-1}$ 代表碘化铅(PbI₂)的(001)晶面, 可通过是否出现钙钛矿晶体和碘化铅的特征面来判断钙钛矿晶体是否

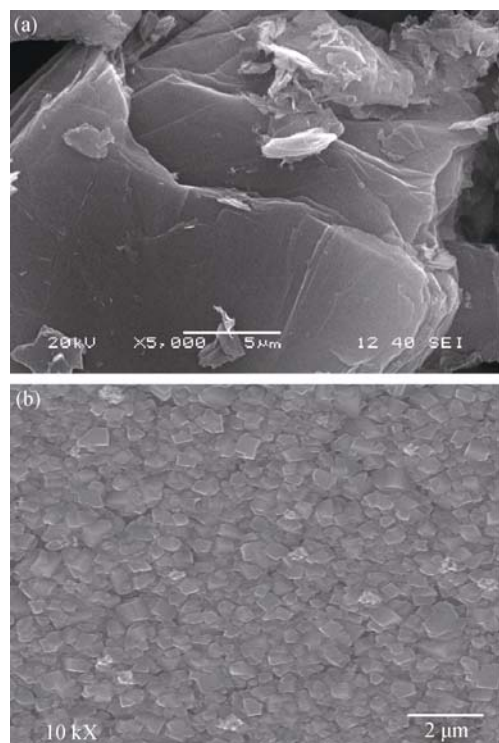


图 1 (a) (EDA)(FA)₂[Pb₃I₁₀]和(b)CH₃NH₃PbI₃薄膜的SEM照片
Fig. 1 SEM images of (a) (EDA)(FA)₂[Pb₃I₁₀] and (b) CH₃NH₃PbI₃ films

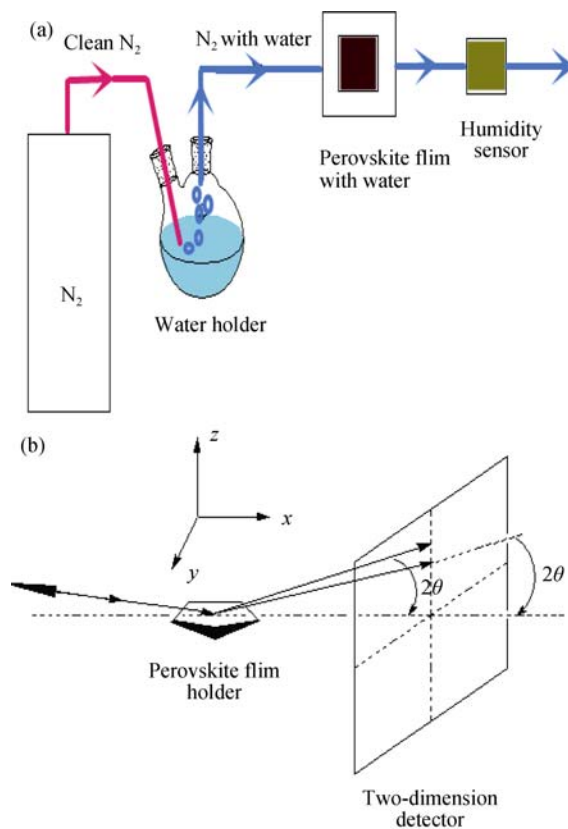


图 2 (a)湿度控制及检测装置示意图和(b)掠入射 X 射线衍射示意图

Fig. 2 (a) Schematic of the humidity control apparatus and (b) the GIXRD experimental setup for perovskite films on glass

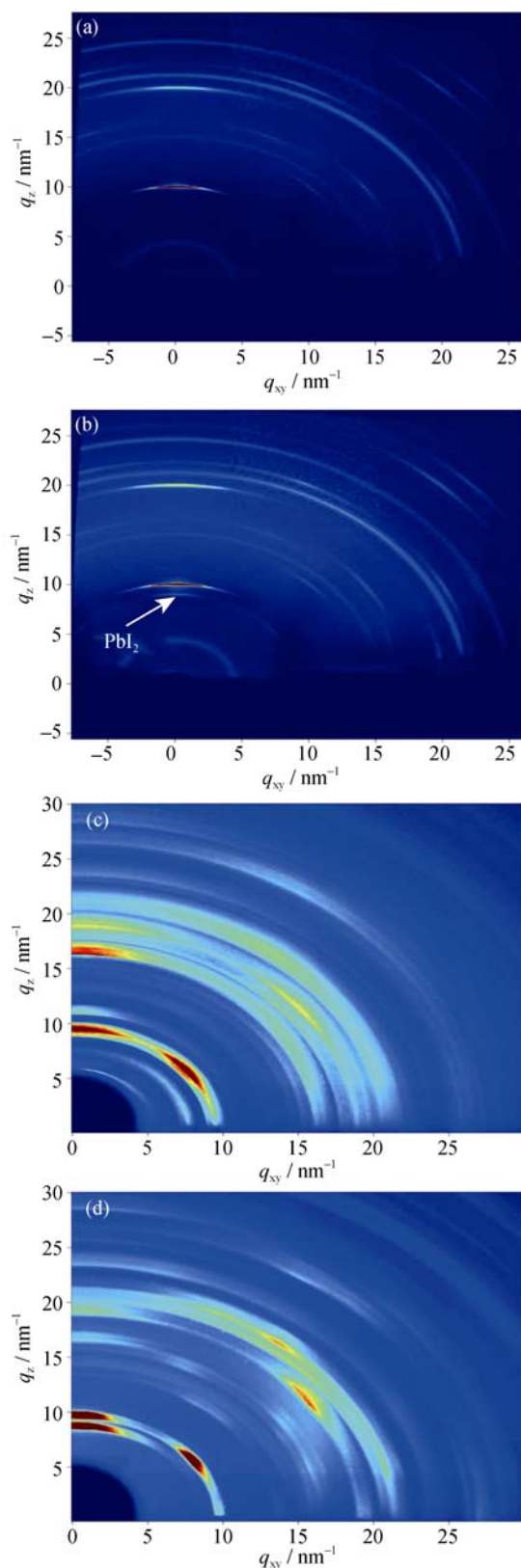


图 3 在 $(80 \pm 1)\%$ 的相对湿度下, $(\text{EDA})(\text{FA})_2[\text{Pb}_3\text{I}_{10}]$ 薄膜放置(a) 0 min, (b) 120 min; 甲胺铅碘($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) 薄膜放置(c) 0 min, (d) 15 min 之后的掠入射 X 射线衍射图

Fig. 3 2D GIXRD patterns of $(\text{EDA})(\text{FA})_2[\text{Pb}_3\text{I}_{10}]$ film on glass after (a) 0 min, (b) 120 min; and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ film on glass after (c) 0 min, (d) 15 min exposure to $(80 \pm 1)\%$ RH

分解, 以此来衡量其稳定性 图 3(c, d) 显示了甲胺铅碘($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) 薄膜在 80% 湿度环境下的结构变化, 可以看出, 刚开始时, $q \approx 10.04, 19.74 \text{ nm}^{-1}$ 衍射环很清楚, 说明钙钛矿结构很好 而 80% 湿度环境下放置 15 min 时, $q \approx 9 \text{ nm}^{-1}$ 已经很明显, 说明 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜已迅速分解为 PbI_2 , 稳定性不好 而由图 3(a, b) 可以看出, $(\text{EDA})(\text{FA})_2[\text{Pb}_3\text{I}_{10}]$ 薄膜在 80% 湿度环境下刚放置时, $q \approx 10.04, 19.74 \text{ nm}^{-1}$ 衍射环很明显, 说明所制备的 $(\text{EDA})(\text{FA})_2[\text{Pb}_3\text{I}_{10}]$ 薄膜为钙钛矿结构, 在 80% 湿度环境下放置 120 min 时, 会看到 $q \approx 9 \text{ nm}^{-1}$ 的碘化铅(PbI_2) 的衍射环, 但不是很明显 上述结果表明, 在 80% 的湿度环境下, $(\text{EDA})(\text{FA})_2[\text{Pb}_3\text{I}_{10}]$ 的稳定性远大于甲胺铅碘($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) 的稳定性。

从分子结构来看, 乙二胺有两个氨基, 这两个氨基能通过氢键同时与无机层相连接, 而且连接得更牢固, 相比于单氨基物质, 具有更好的稳定性, 如图 4, 这与掠入射 X 射线衍射试验结果也很符合。

为了进一步探究薄膜在高湿度环境下稳定性较高的原因, 对制备的 $(\text{EDA})(\text{FA})_2[\text{Pb}_3\text{I}_{10}]$ 薄膜和甲胺铅碘($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) 薄膜进行接触角测试 图 5(a) 是水与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜所形成的接触角, 可以看出角度较小 ($\text{CA} = 40^\circ$), 而在相同条件下 $(\text{EDA})(\text{FA})_2[\text{Pb}_3\text{I}_{10}]$ 薄膜与水形成的接触角 $\text{CA} = 73^\circ$ (如图 5(b) 所

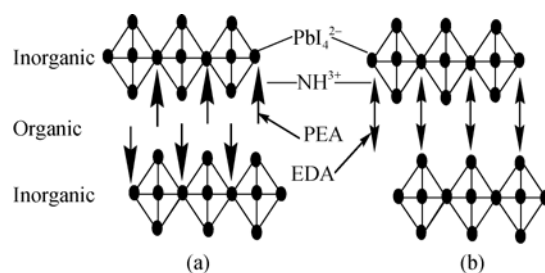


图 4 $\langle 100 \rangle$ 方向的单层钙钛矿结构示意图

Fig. 4 Schematic representation of single-layer $\langle 100 \rangle$ -oriented perovskites

(a) monoammonium ($\text{PEA} = \text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3^+$) or (b) diammonium ($\text{EDA} = ^+\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3^+$) organic cations

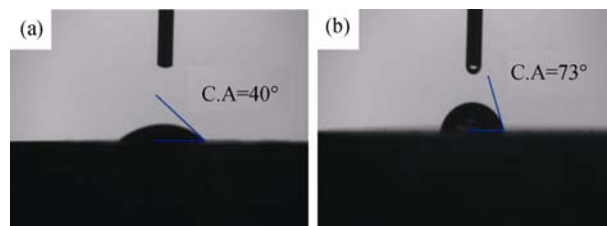


图 5 水滴与(a) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 和(b) $(\text{EDA})(\text{FA})_2[\text{Pb}_3\text{I}_{10}]$ 薄膜形成的接触角

Fig. 5 Photograph of contact angles of a water drop on (a) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ and (b) $(\text{EDA})(\text{FA})_2[\text{Pb}_3\text{I}_{10}]$ film surfaces

示), 明显大于 $CA=40^\circ$, 说明水对其润湿性较差所以, 在相同情况下, (EDA)(FA)₂[Pb₃I₁₀]受湿度的影响明显小于 CH₃NH₃PbI₃ 薄膜, 稳定性更高。

2.3 光学性能分析

图 6 是在 35%相对湿度下两种薄膜的紫外-可见吸收光谱 如图 6(a)所示, (EDA)(FA)₂[Pb₃I₁₀]薄膜在 35%较低的相对湿度下, 分别放置 0 5 10 15 20 30 d 后进行紫外-可见吸收谱测试, 可以看出在 20 d 以前, 其在可见光范围内有较高的吸收, 并且变化不是很大, 说明(EDA)(FA)₂[Pb₃I₁₀]薄膜的光学性能和稳定性非常优秀而刚制备出来的 CH₃NH₃PbI₃ 薄膜, 在可见光范围也有较高的吸收, 但是 2 d 以后, 在可见光范围的衰减幅度很大, 直至吸收值接近于零, 说明其在 35%的相对湿度下发生了分解, 衰减较大, 稳定性差。

另外, 从(EDA)(FA)₂[Pb₃I₁₀]薄膜的光致发光谱可以得出, 约在 740 nm 处出现了峰值, 根据公式 $EG = 1240/\lambda_{\text{onset}}$, 可以粗略地估算所制备的(EDA)(FA)₂[Pb₃I₁₀]薄膜的光学带隙约为 1.67 eV, 比较接近最佳带隙 1.5 eV^[2], 可以用来制备太阳能电池。

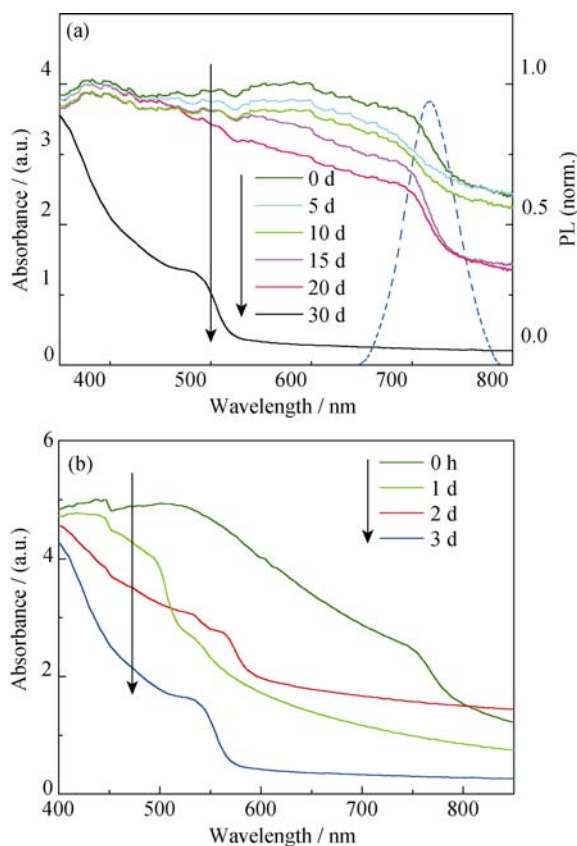


图 6 35%相对湿度下的(a) (EDA)(FA)₂[Pb₃I₁₀]和 (b) CH₃NH₃PbI₃ 的紫外-可见吸收光谱图

Fig. 6 UV-Vis absorption spectra for (a) (EDA)(FA)₂[Pb₃I₁₀] and (b) CH₃NH₃PbI₃ films in a 35% RH environment after different storage times

2.4 粗糙度分析

图 7 是两种薄膜的 AFM 形貌照片, 如图 7(a)所示, (EDA)(FA)₂[Pb₃I₁₀]薄膜的均方根粗糙度(R_q)为 20.9 nm, 略小于 CH₃NH₃PbI₃ 薄膜的均方根粗糙度(R_q)为 28.1 nm 从 AFM 结果来看, 在相同条件下制备的(EDA)(FA)₂[Pb₃I₁₀]薄膜具有较小的粗糙度, 比较光滑, 可以与电池的其它层形成很好的关联, 能够与 CH₃NH₃PbI₃ 薄膜一样应用到太阳能电池中。

3 结论

采用简单易操作的一步法, 通过在 N, N-二甲基甲酰胺溶液中混合比例为 1 : 2 : 3 的(EDA)I₂ (FA)I 和 PbI₂, 旋涂退火后得到一种新型层状钙钛矿薄膜材料 掠入射 X 射线衍射实验表明: 乙二胺离子被引入钙钛矿结构之后得到的薄膜相比于甲胺铅碘薄膜, 在高湿度环境下稳定性更好接触角实验也说明在相同环境下, 水对(EDA)(FA)₂[Pb₃I₁₀]薄膜的影响较小 UV-Vis 和 PL 光致发光结果表明, (EDA)(FA)₂[Pb₃I₁₀]薄膜在可见光具有良好的吸收性

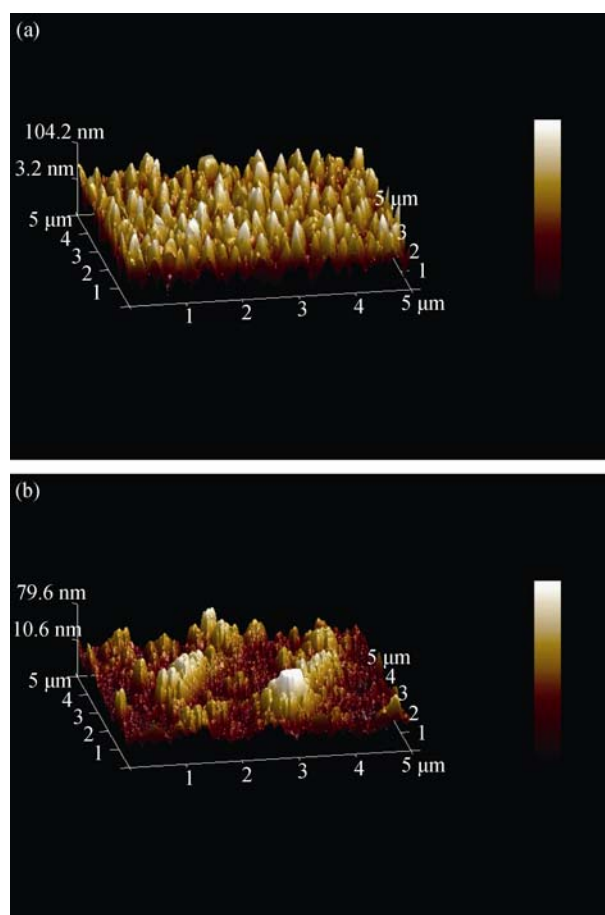


图 7 (a)(EDA)(FA)₂[Pb₃I₁₀]和(b)CH₃NH₃PbI₃ 的 AFM 图片
Fig. 7 AFM images of (a) (EDA)(FA)₂[Pb₃I₁₀] and (b) CH₃NH₃PbI₃ films

能, 其光学带隙为 1.67 eV, 比较接近最佳太阳能带隙, 可作为太阳能电池的吸光层 经过一系列对比发现, 成本低廉的(EDA)(FA)₂[Pb₃I₁₀]薄膜综合性能要明显优于现在广泛使用的甲胺铅碘。

参考文献:

- [1] MICHAEL G. The light and shade of perovskite solar cells. *Nature Materials*, 2014, **13**: 838–842.
- [2] HENRY J S. Perovskites: the emergence of a new era for low-cost, high-efficiency solar cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, **4**(21): 3623–3630.
- [3] AKIHIRO K, KENJIRO T, YASUO S, *et al.* Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**(17): 6050–6051.
- [4] BI D Q, TRESS W G, DAR M I, *et al.* Efficient luminescent solar cells based on tailored mixed-cation perovskites. *Science Advances*, 2016, **2**(1): 1150–1170.
- [5] JENO N J, LEE H G, KIM Y C, *et al.* o-Methoxy substituents in spiro-OMeTAD for efficient inorganic-organic hybrid perovskite solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, **136**(22): 7837–7840.
- [6] KO H S, LEE J W, PARK N G. 15.76% efficiency perovskite solar cells prepared under high relative humidity: importance of PbI₂ morphology in two-step deposition of CH₃NH₃PbI₃. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3**(16): 8808–8815.
- [7] RYU S, NOH J H, JEON N J, *et al.* Voltage output of efficient perovskite solar cells with high open-circuit voltage and fill factor. *Energy & Environmental Science*, 2014, **7**: 2614–2618.
- [8] WANG Q, SHAO Y, DONG Q, *et al.* Large fill-factor bilayer iodine perovskite solar cells fabricated by a low-temperature solution-process. *Energy & Environmental Science*, 2014, **7**: 2359–2365.
- [9] WOJCIECHOWSKI K, SALIBA M, LEIJTENS T, ABATE A, *et al.* Sub-150 °C processed meso-superstructured perovskite solar cells with enhanced efficiency. *Energy & Environmental Science*, 2014, **7**: 1142–1147.
- [10] XIAO Z G, BI C, SHAO Y C, *et al.* Efficient, high yield perovskite photovoltaic devices grown by interdiffusion of solution-processed precursor stacking layers. *Energy & Environmental Science*, 2014, **7**: 2619–2623.
- [11] GREEN M A, EMERY K, HISHIKAWA Y, *et al.* Solar cell efficiency tables (version 47). *Progress in Photovoltaics*, 2016, **24**: 3–11.
- [12] HODES G, CAHEN D. Photovoltaics: perovskite cells roll forward. *Nature Photonics*, 2014, **8**(2): 87–88.
- [13] CALABRESE J, JONES N L, HARLOW R L, *et al.* Preparation and characterization of layered lead halide compounds. *Journal of the American Chemical Society*, 1991, **113**(6): 2328–2330.
- [14] GANOSE A M, SAVORY C N, SCANLON D O. (CH₃NH₃)₂Pb(SCN)₂I₂: A more stable structural motif for hybrid halide photovoltaics? *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, **6**(22): 4594–4598.
- [15] SMITH I C, HOKE E T, SOLIS-IBARRA D, *et al.* A Layered hybrid perovskite solar-cell absorber with enhanced moisture stability. *Angewandte Chemie*, 2014, **126**: 11414–11417.
- [16] PANG S P, HU H, ZHANG J L, *et al.* NH₂CH=NH₂PbI₃: an alternative organolead iodide perovskite sensitizer for mesoscopic solar cells. *Chemistry of Materials*, 2014, **26**(3): 1485–1491.
- [17] YANG J L, SIEMPELKAMP B D, LIU D Y, *et al.* Investigation of CH₃NH₃PbI₃ degradation rates and mechanisms in controlled humidity environments using in situ techniques. *ACS Nano*, 2015, **9**(2): 1955–1963.