

单分子液晶添加剂在甲脒铅碘钙钛矿太阳能电池中的应用

韩旭, 姚恒大, 吕梅, 陆红波, 朱俊

(合肥工业大学 仪器科学与光电工程学院, 测量理论与精密仪器安徽省重点实验室, 合肥 230009)

摘要: 溶液制备的钙钛矿薄膜通常含有大量晶界, 会降低薄膜结晶质量, 导致缺陷复合, 不利于提升器件性能。因此, 制备更高结晶质量的薄膜来进一步提升能量转化效率是钙钛矿太阳能电池面临的挑战。液晶分子具有强的自组装能力和形貌调节能力, 本研究引入一种向列型单分子液晶 4-氰基-4'-戊基联苯(5CB)作为甲脒铅碘($\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$, FAPbI_3)钙钛矿前驱液的添加剂, 可以增大钙钛矿晶粒尺寸, 减少晶界。此外, 5CB 的氰基能钝化钙钛矿晶粒表面未配位的 Pb^{2+} , 降低缺陷态密度, 从而抑制非辐射复合。经过优化, 添加 0.2 mg/mL 5CB 的钙钛矿太阳能电池的能量转化效率达到 21.27%, 开路电压为 1.086 V, 电流密度为 24.17 mA/cm², 填充因子为 80.96%。本研究证明使用单分子液晶作为添加剂是提升 FAPbI_3 钙钛矿电池性能的有效策略。

关键词: 钙钛矿太阳能电池; 甲脒铅碘; 液晶; 4-氰基-4'-戊基联苯; 缺陷钝化

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

Application of Single-molecule Liquid Crystal Additives in $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ Perovskite Solar Cells

HAN Xu, YAO Hengda, LYU Mei, LU Hongbo, ZHU Jun

(Anhui Province Key Laboratory of Measuring Theory and Precision Instrument, School of Instrument Science and Optoelectronics Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Solution-processed perovskite films usually contain a large quantity of grain boundaries, which decrease the film crystalline quality and introduce severe defect recombination, hindering performance of the devices based on them. Therefore, preparation of high-quality films to achieve high power conversion efficiencies remains a great challenge for perovskite solar cells. Due to high abilities of self-assembly and morphology-tuning for liquid crystal molecules, a single-molecule liquid crystal 4-cyano-4'-pentyl biphenyl (5CB) was employed as additive in $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ (FAPbI_3) precursor solution to increase the perovskite grain size and decrease the grain boundaries. In addition, the cyano group in 5CB passivates the uncoordinated Pb^{2+} in the perovskite films, which reduces the trap density concentration and inhibits the nonradiative recombination. The resulting perovskite solar cells with 0.2 mg/mL 5CB in the precursor achieve an efficient power conversion efficiency of 21.27% with an open circuit voltage of 1.086 V, a current density of 24.17 mA/cm², and a fill factor of 80.96%. In conclusion, introducing single-molecule liquid crystal as additive is a facile and efficient strategy for improving the performance of FAPbI_3 solar cells.

收稿日期: 2022-12-29; 收到修改稿日期: 2023-03-08; 网络出版日期: 2023-04-10

基金项目: 国家重点研发计划(2019YFE0101300); 中央高校基本科研专项资金(JZ2022HGTA0327, JZ2021HGQA0264)
National Key R&D Program of China (2019YFE0101300); Fundamental Research Funds for the Central Universities (JZ2022HGTA0327, JZ2021HGQA0264)

作者简介: 韩旭(1999-), 男, 硕士研究生. E-mail: hanxu0050@163.com

HAN Xu (1999-), male, Master candidate. E-mail: hanxu0050@163.com

通信作者: 朱俊, 教授. E-mail: jzhu@hfut.edu.cn

ZHU Jun, professor. E-mail: jzhu@hfut.edu.cn

Key words: perovskite solar cell; FAPbI₃; liquid crystal; 4-cyano-4'-n-pentyl-biphenyl; defect passivation

钙钛矿太阳能电池是当前光伏领域的研究热点之一^[1-3]。到目前为止,钙钛矿太阳能电池的能量转化效率已经从最初报道的 3.8% 提高到 25.7%^[4-5],接近了单晶硅太阳能电池的最高能量转化效率(26.8%)^[6]。钙钛矿太阳能电池的能量转化效率提升有多种策略,例如器件结构优化、化学组分工程、界面工程和添加剂工程等^[7-10]。其中,添加剂工程是提高钙钛矿薄膜结晶度、优化形貌和钝化缺陷的相对简单的方法^[11-13]。大多数添加剂工程所使用的钝化剂是通过官能团上的路易斯酸或路易斯碱钝化钙钛矿薄膜内的缺陷^[14]。未配位的铅离子(Pb²⁺)是一种常见的缺陷类型,其一方面会诱导非辐射复合,另一方面可以提供离子迁移的途径,从而加速钙钛矿太阳能电池降解^[15]。因此,选择合适的添加剂钝化钙钛矿表面和晶界缺陷有助于提高其能量转化效率和稳定性。

液晶分子具有较强的自组装能力和调节微观形貌的能力^[13,16]。2018 年,Arivunithi 等^[17]将含有 N、O、S 等原子的侧链液晶聚合物 SCLCP 加入到钙钛矿前驱液中,这些原子所带的孤电子对能够有效钝化 CH₃NH₃PbI₃ 钙钛矿薄膜缺陷,增强电荷转移,太阳能电池的能量转化效率从 18.0% 提高到 20.63%。之后,该研究组^[18]进一步改性该液晶聚合物的化学结构,发现它们能够控制溶剂挥发速率,增大晶粒尺寸并减少晶界,从而抑制电荷复合并减缓电池降解。2021 年,Xia 等^[19]将 π 共轭的离子液晶 4'-(N,N,N-三甲基溴化铵己氧基)-4-氰基联苯作为添加剂用于制备 CH₃NH₃PbI₃ 电池,氰基(C≡N)基团和棒状 π 共轭联苯介晶单元有效调节了钙钛矿薄膜的晶体生长,太阳能电池能量转化效率从 18.07% 提高到 20.45%。甲脒阳离子(CH(NH₂)₂⁺, FA⁺)的湿热稳定性比甲基铵阳离子(CH₃NH₃⁺)更好^[20],更适用于作为 ABX₃ 钙钛矿结构的 A 位阳离子,并增强器件的能量转化效率和稳定性^[21]。2019 年,Tao 等^[22]在组分为(FAPbI₃)_x(MAPbBr₃)_{1-x} 的钙钛矿太阳能电池中引入 4'-庚基-4-联苯腈液晶分子作为“黏结剂”,液晶分子锚定在钙钛矿晶界表面,可防止水或氧侵入。并且,液晶分子的形貌调节能力使钙钛矿晶粒择优取向,能量转化效率达到 20.19%。2022 年,Du 等^[23]提出一种动态液晶转变策略,通过热致液晶分子 CBO6SS6OCB 与钙钛矿结合形成中间加合物来延

缓结晶。在退火过程中,液晶分子发生动态转变,流向电子传输层,释放残余应力。最终组分为 Cs_{0.05}FA_{0.85}MA_{0.10}Pb(I_{0.97}Br_{0.03})₃ 的钙钛矿太阳能电池能量转化效率达到 24.38%。然而,液晶分子在甲脒钙钛矿太阳能电池中的应用仍然有限,迄今未见相关报道。

本研究引入一种向列型单分子液晶,4-氰基-4'-戊基联苯(5CB)作为前驱液的添加剂来控制甲脒钙钛矿结晶。选择 5CB 基于如下考虑,首先它是单一分子结构的液晶材料,便于分析其对钙钛矿薄膜结晶的影响机制;其次分子包含的氰基能够与钙钛矿中具有空轨道的 Pb²⁺ 进行路易斯酸碱络合作用,从而调控成膜动力学。本研究着力于探索 5CB 对甲脒钙钛矿薄膜的结晶性、表面形貌、电荷传输过程和对器件的光电性能的影响。

1 实验方法

1.1 实验试剂

氧化锡胶体溶液(SnO₂, Alfa Aesar); 碘化铅(PbI₂, Sigma-Aldrich); 甲苯(国药集团化学试剂有限公司); 氯苯(Sigma-Aldrich); 二甲基亚砜(DMSO, 百灵威); N,N-二甲基甲酰胺(DMF, 百灵威); 氯化铯(CsCl, 西安宝莱特科技有限公司); 2,2',7,7'-四[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二苈(Spiro-OMeTAD, 宁波博润); 双三氟甲烷磺酰亚胺锂(Li-TFSI, Aladdin); 4-叔丁基吡啶(TBP, Aladdin); PEDOT: PSS(西安宝莱特科技有限公司); 4-氰基-4'-戊基联苯(麦克林)。

1.2 器件制备

FTO 基片用洗涤剂、去离子水和乙醇各清洗 20 min 后用氮气枪吹干,紫外臭氧处理 30 min。然后将质量分数 2.4% 的 SnO₂ 胶体溶液在处理后的 FTO 基底上铺满,3000 r/min 下旋涂 30 s,然后在 200 °C 的热台上退火 30 min。

在 1 mL 混合溶剂(V_{DMF}:V_{DMSO}=10:1)中加入 FAI、PbI₂、MAI、MACl、CsCl(质量分别为 0.1634、0.5070、0.0078、0.0134 和 0.0084 g),以及不同浓度的 5CB(0、0.1、0.2、0.3 mg/mL)。将 18 μ L 钙钛矿前驱体溶液滴在 SnO₂/FTO 基底或玻璃基底上,1000 r/min 旋涂 10 s,5000 r/min 旋涂 25 s,在旋涂结束前 10 s 滴加 170 μ L 的甲苯,之后在 150 °C 退火 20 min,获

得钙钛矿薄膜(不同浓度 5CB 掺杂的钙钛矿薄膜的步骤相同)。将 72.3 mg 的 Spiro-MeOTAD, 28 μL 的 TBP 和 17.5 μL 520 mg/mL 的 Li-TFSI 乙腈溶液溶于 1 mL 氯苯中, 旋涂 18 μL 上述溶液, 4000 r/min 下旋涂 30 s 制备空穴传输层。最后真空蒸镀制备银电极, 电极厚度为 60 nm。

1.3 测试表征

采用 X 射线衍射仪(PANalytical X-Rert PRO MPD)进行晶相分析; 采用紫外-可见分光光度计(UV-2550)测试样品的紫外-可见吸收(UV-Vis absorption)光谱图; 采用荧光光谱仪(Horiba FluoroMax-4)测试样品的荧光(PL)光谱图; 采用场发射扫描电子显微镜(SEM, Gemini 500)观察样品形貌; 采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB250Xi)测试样品的电子结合能; 采用原子力显微镜(Dimension icon)测试样品的表面平整度; 采用电化学工作站(CHI660D)进行器件的电化学阻抗谱测试, 测试频率为 $10^{-1}\sim 10^6$ Hz; 在太阳光模拟光源(Newport)下测试太阳能电池的 $J-V$ 曲线。

2 结果与讨论

2.1 5CB 对钙钛矿薄膜结晶形貌及光学性质的影响

5CB 分子结构如图 1 所示, 由联苯、氰基和烷基链组成。将不同浓度的 5CB(0、0.1、0.2 和 0.3 mg/mL)添加到 FAPbI₃ 钙钛矿前体溶液中, 相应的薄膜和器件简称为 Control、5CB- x ($x=0.1, 0.2, 0.3$)。图 2 给出了在 FTO 基底上制备的各薄膜的 XRD 谱图。对比发现, 经 5CB 处理的薄膜在 $2\theta=13.9^\circ$ 和 28.1° 处存在更强的衍射峰, 分别对应钙钛矿的(001)和(002)晶面。图 2 插图为(001)峰与(011)峰的强度之比, 添加适量的 5CB 有利于钙钛矿晶粒的择优取向, 且显著增大了薄膜的结晶度。在 $2\theta=12.8^\circ$ 的特征峰归属于 PbI₂, 已有研究表明适量的 PbI₂ 残余可以钝化钙钛矿薄膜的晶界^[24-25]。

如图 3(a~d)所示, 采用扫描电镜研究了液晶分子添加剂对钙钛矿薄膜形貌的影响。经统计, 随着 5CB 添加量增大, Control、5CB-0.1、5CB-0.2 和

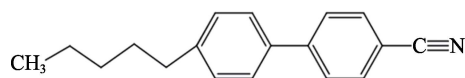


图 1 单分子液晶态添加剂 5CB 的分子结构
Fig. 1 Molecular structure of single-molecule liquid crystal additive 5CB

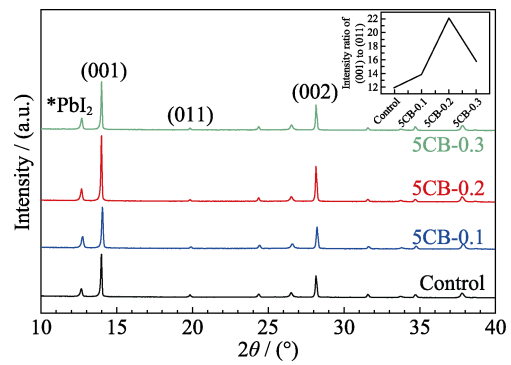


图 2 Control 和 5CB- x FAPbI₃ 薄膜的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns for FAPbI₃ films of 5CB- x
Inset is the intensity ratio of (001) peak to (011) peak

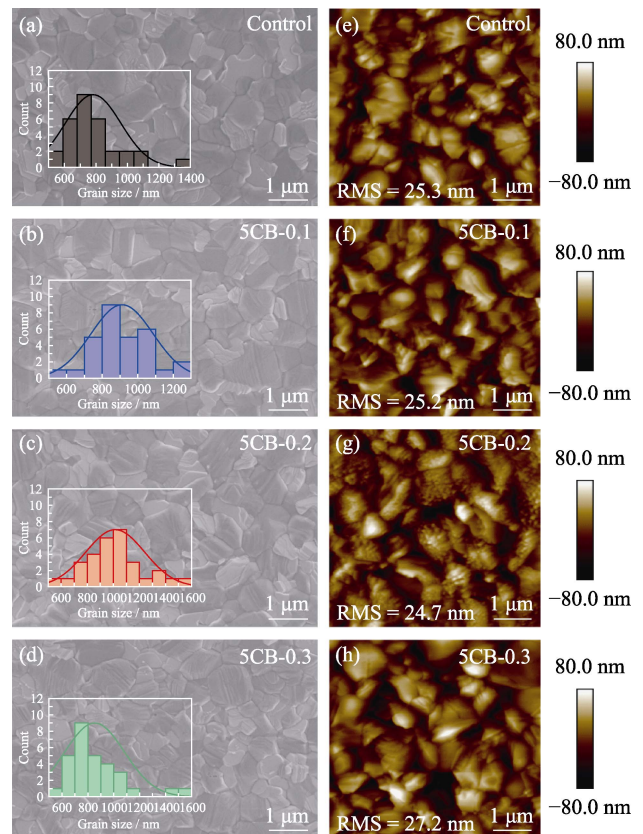


图 3 Control 和 5CB- x FAPbI₃ 薄膜的 SEM 以及 AFM 照片
Fig. 3 SEM and AFM images for FAPbI₃ films of Control and 5CB- x

5CB-0.3 薄膜的平均晶粒尺寸分别为 782、911、1114 和 852 nm, 表明添加适量的 5CB 可增大钙钛矿晶粒尺寸, 进而减少薄膜的晶界和缺陷。图 3(e~h)为原子力显微镜的高度测试结果, 5CB-0.2 薄膜的粗糙度最小, 为 24.7 nm, 薄膜表面更加平整。添加 5CB 既有利于提升薄膜结晶质量, 也有利于钙钛矿层与后续沉积的空穴传输层的界面接触, 从而改善空穴转移^[26]。

为了进一步分析 5CB 与 FAPbI₃ 薄膜之间的相互化学作用, 对钙钛矿薄膜进行了 X 射线光电子能谱(XPS)测试。如图 4(a)所示, 原始钙钛矿薄膜的

Pb4f XPS 谱图在 138.3 和 143.1 eV 处有两个特征峰, 分别对应 $\text{Pb}4f_{7/2}$ 和 $\text{Pb}4f_{5/2}$ 。前驱液中加入 5CB 分子后钙钛矿薄膜的峰位均向高结合能移动了 0.1 eV。此外, I3d 的峰位几乎没有移动(图 4(b)), 表明 5CB 中含有的官能团仅与 Pb^{2+} 发生化学作用。图 4(c) 为 N1s XPS 谱图, 400.4 eV 的特征峰对应 FA^+ 中 N。而掺入 5CB 后, 在 402.1 eV 处出现了一个属于氰基 N 的结合能峰, 证实钙钛矿薄膜中存在 5CB。此外, FA^+ 的特征峰向更高的结合能移动, 表明它周围的电子云密度发生了变化。上述结果证明 5CB 中的氰基可以通过路易斯酸碱作用与游离的 Pb^{2+} 配位, 从而抑制陷阱态的形成。

为研究 5CB 对钙钛矿薄膜光电性质的影响, 测试了未添加和添加不同浓度 5CB 的钙钛矿薄膜的紫外-可见光吸收光谱。如图 5(a) 所示, 加入 5CB 并没有改变钙钛矿薄膜吸收截止边的位置, 由此推断 5CB 不会改变 FAPbI_3 的带隙。吸收强度略微增大是由于 5CB 改性的钙钛矿薄膜的晶粒尺寸较大, 结晶质量更高。图 5(b) 对比了钙钛矿薄膜的荧光光谱, 添加 5CB 的钙钛矿薄膜光致荧光强度大幅度增强。由于测试样品是在绝缘的玻璃基底上沉积的, 不存在其它的电子或空穴转移过程, 因此钙钛矿薄膜发

光强度增强可以归因于 5CB 添加剂改性使得薄膜内部的缺陷浓度降低, 发生 Shockley-Read-Hall 非辐射复合的可能性显著降低^[5, 11]。

2.2 5CB 对电池性能的影响

在对薄膜结晶及光学性质研究的基础上, 进一步讨论 5CB 添加剂对 FAPbI_3 太阳能电池光伏性能影响。电池为传统的 n-i-p 构型($\text{FTO}/\text{SnO}_2/\text{FAPbI}_3/\text{Spiro-OMeTAD}/\text{Ag}$), $J-V$ 曲线如图 6 所示, 具体参数见表 1。前驱液中未添加 5CB 的 Control 太阳能电池的开路电压(V_{OC})为 1.056 V, 短路电流密度(J_{SC})为 $23.73 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 填充因子(FF)为 80.07%, 能量转化效率为 20.08%。随着 5CB 含量增大, 器件的能量转化效率逐渐升高。特别是 5CB-0.2 太阳能电池的能量转化效率达到最佳, 为 21.27%, 这时的 V_{OC} 为 1.086 V, J_{SC} 为 $24.17 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, FF 为 80.96%。5CB 改性后钙钛矿晶粒的择优取向以及尺寸增大, 结晶度提升, 这些因素促进了薄膜中电子传输和提取, 提高了 J_{SC} 和 FF。另外, 晶界减少以及表面缺陷钝化使电池内部非辐射复合受到抑制, 从而改善了 V_{OC} 。

为了定量研究 5CB 添加剂对 FAPbI_3 钙钛矿薄膜内部陷阱密度和电荷输运的影响, 分析了单电荷器件的电流电压特性和电化学交流阻抗谱。首

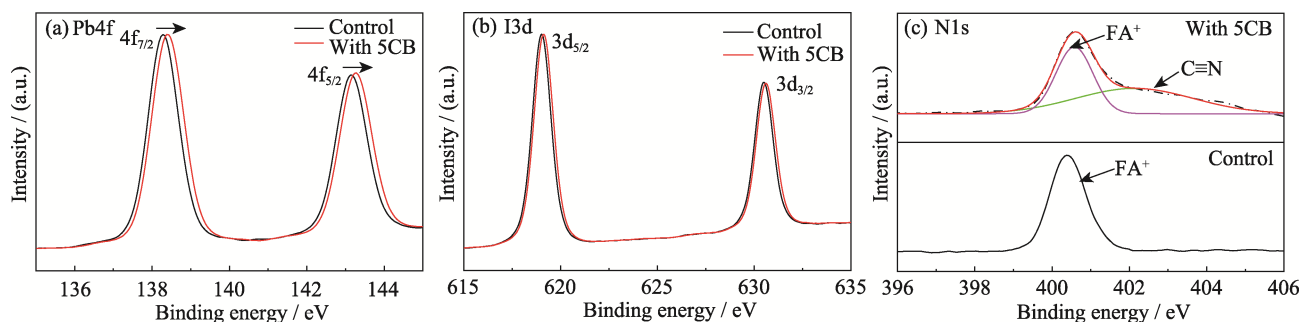


图 4 5CB-0.2 和 Control FAPbI_3 薄膜的(a) Pb4f, (b) I3d 和(c) N1s XPS 谱图

Fig. 4 (a) Pb4f, (b) I3d and (c) N1s XPS spectra for FAPbI_3 films of 5CB-0.2 and Control
Colorful figures are available on website

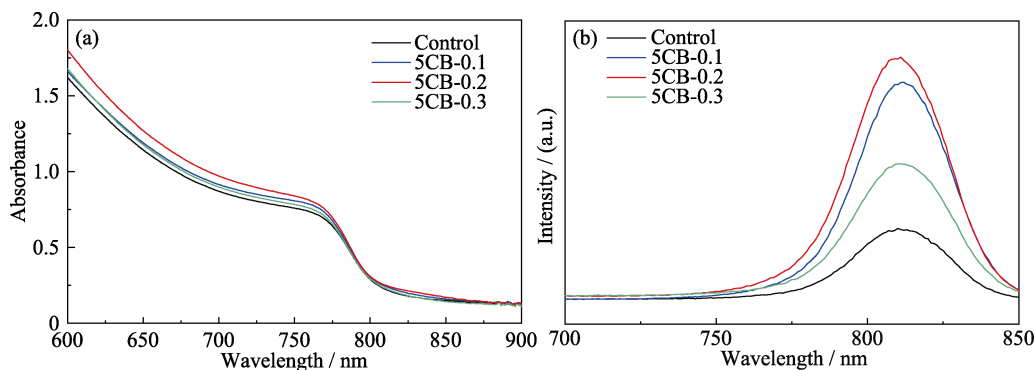


图 5 Control 和 5CB-x FAPbI_3 薄膜的(a)紫外-可见吸收光谱和(b)荧光光谱

Fig. 5 (a) UV-Vis absorption spectra, (b) PL spectra for FAPbI_3 films of Control and 5CB-x
Colorful figures are available on website

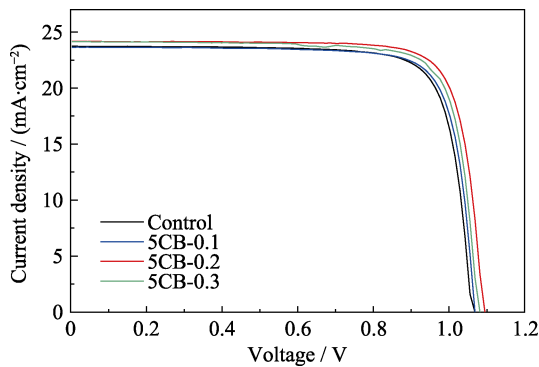


图6 Control和5CB-*x* FAPbI₃太阳能电池的*J-V*曲线
Fig. 6 *J-V* curves for FAPbI₃ solar cells of Control and 5CB-*x*
Colorful figures are available on website

表1 前驱液中添加不同浓度5CB的FAPbI₃太阳能电池的光伏参数

Table 1 Photovoltaic parameters of FAPbI₃ solar cells with different concentrations of 5CB in the precursor

Sample	V_{OC}/V	$J_{SC}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	FF/%	PCE/%
Control	1.056	23.73	80.07	20.08
5CB-0.1	1.065	23.64	80.61	20.29
5CB-0.2	1.086	24.17	80.96	21.27
5CB-0.3	1.069	24.09	80.69	20.83

先制备了结构为 FTO/PEDOT:PSS/FAPbI₃/Spiro-OMeTAD/Ag 的单空穴器件,采用空间限制电流法测量^[27]电流-电压曲线,如图7(a)所示。低偏置电压的线性区域对应欧姆响应,区域内的电流明显上升,直到偏置电压超过拐点,这表明该区域所有陷阱态都被注入的电子完全填充。钙钛矿薄膜中相应的陷阱态密度(N_t)可以通过以下公式(1)计算^[28]

$$N_t = \frac{V_{TFL} \epsilon \epsilon_0}{eL^2} \quad (1)$$

其中, V_{TFL} 是极限填充电压(V), ϵ 是钙钛矿的相对介电常数, ϵ_0 是真空介电常数($\text{F}\cdot\text{m}^{-1}$), L 是钙钛矿薄膜厚度(nm), e 是基本电荷(C)。经计算, Control、5CB-0.1、5CB-0.2和5CB-0.3的 N_t 依次为 8.31×10^{16} 、 9.16×10^{16} 、 4.51×10^{16} 和 $5.13 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 。5CB-0.2 钙钛矿薄膜的陷阱态密度远低于对照组薄膜,表明5CB有效抑制了缺陷的形成,可减少载流子传输过程中的能量损失。另外,为进一步研究完整太阳能电池内部的电荷复合和传输过程,图7(b)给出了太阳能电池的电化学阻抗谱图。低频区域的半圆代表复合电阻(R_{rec})^[29], 5CB-0.2 钙钛矿太阳能电池的 R_{rec} 为 1794Ω , 大于 Control 器件(672Ω), 这表明5CB改性的钙钛矿太阳能电池中,电荷复合得到抑制,有利于提升电池开路电压以及能量转化效率。

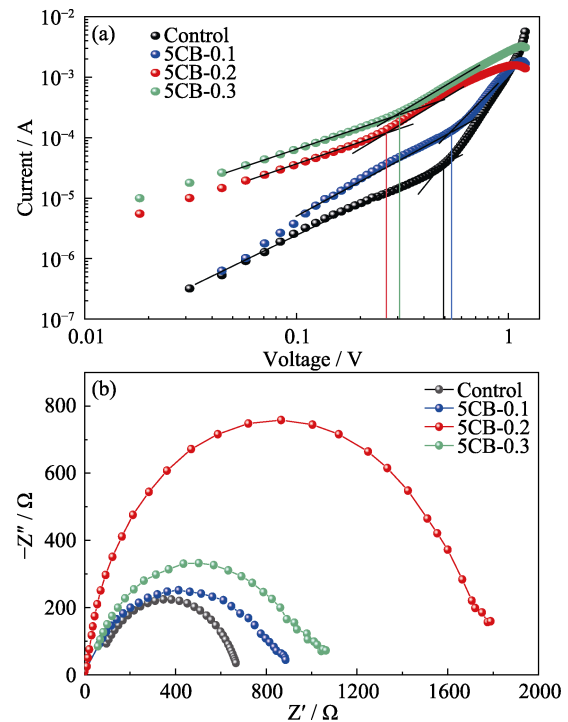


图7 Control和5CB-*x* (a)单空穴器件的暗态*J-V*曲线和(b)FAPbI₃太阳能电池的电化学阻抗谱
Fig. 7 (a) Dark *J-V* curves of hole-only devices, and (b) Nyquist plots for FAPbI₃ solar cells of Control and 5CB-*x*
Colorful figures are available on website

3 结论

本研究将单分子液晶5CB作为添加剂引入到FAPbI₃前驱体溶液中,由于5CB分子独特的取向排序,钙钛矿晶体沿着(001)晶面择优取向,结晶度增强,表面形貌改善。同时5CB还能有效钝化钙钛矿薄膜晶界和表面的未配位的Pb²⁺缺陷,降低了陷阱态密度,显著抑制了非辐射复合。添加5CB后太阳能电池的电流、电压及填充因子都获得改善,能量转化效率从20.08%提高到21.27%。鉴于液晶具有多种排列相的特点,其对钙钛矿结晶取向的影响将是后续的研究重点。本工作为控制晶体取向和制备高性能钙钛矿太阳能电池提供了一种新的策略。

参考文献:

- [1] LUO X, LIN X, GAO F, *et al.* Recent progress in perovskite solar cells: from device to commercialization. *Sci. China Chem.*, 2022, **65**(12): 2369.
- [2] RONG Y, HU Y, MEI A, *et al.* Challenges for commercializing perovskite solar cells. *Science*, 2018, **361**(6408): eaat8235.
- [3] DONG Y, ZOU Y, SONG J, *et al.* Recent progress of metal halide perovskite photodetectors. *J. Mater. Chem. C*, 2017, **5**(44): 11369.
- [4] KOJIMA A, TESHIMA K, SHIRAI Y, *et al.* Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *J. Am.*

- Chem. Soc.*, 2009, **131(17)**: 6050.
- [5] KIN M, JEONG J, LU H Z, *et al.* Conformal quantum dot-SnO₂ layers as electron transporters for efficient perovskite solar cells. *Science*, 2022, **375(6578)**: 302.
- [6] NREL. Best Research-cell Efficiencies[2022-12-10]. <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies-rev220630.pdf>.
- [7] HU Y, GAO L, SU H, *et al.* Amino acid-based low-dimensional management for enhanced perovskite solar cells, *Sol. RRL*, 2022, **6(7)**: 2200168.
- [8] LUO D, SU R, ZHANG W, *et al.* Minimizing non-radiative recombination losses in perovskite solar cells, *Nat. Rev. Mater.*, 2020, **5(1)**: 44.
- [9] YANG L, FENG L, LIU Z, *et al.* Record-efficiency flexible perovskite solar cells enabled by multifunctional organic ions interface passivation. *Adv. Mater.*, 2022, **34(24)**: 220168.
- [10] ZHU J, QIAN Y, LI Z, *et al.* Defect healing in FAPb(I_{1-x}Br_x)₃ perovskites: multifunctional fluorinated sulfonate surfactant anchoring enables >21% modules with improved operation stability. *Adv. Energy Mater.*, 2022, **12(20)**: 2200632.
- [11] LI X, WU X, LI B, *et al.* Modulating the deep-level defects and charge extraction for efficient perovskite solar cells with high fill factor over 86%. *Energy Environ. Sci.*, 2022, **15(11)**: 4813.
- [12] CHEN C, WANG X, LI Z, *et al.* Polyacrylonitrile-coordinated perovskite solar cell with open-circuit voltage exceeding 1.23 V. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, **61(8)**: e202113932
- [13] DENG X, XIE L, WANG S, *et al.* Ionic liquids engineering for high-efficiency and stable perovskite solar cells. *Chem. Eng. J.*, 2020, **398**: 125594
- [14] WANG S, WANG A, DENG X, *et al.* Lewis acid/base approach for efficacious defect passivation in perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. A*, 2020, **8(25)**: 12201.
- [15] CHEN J, PARK N. Materials and methods for interface engineering toward stable and efficient perovskite solar cells. *ACS. Energy Lett.*, 2020, **5(8)**: 2742.
- [16] KATO T, MIZOSHITA N, KISHIMOTO K. Functional liquid-crystalline assemblies: self-organized soft materials. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45(1)**: 38.
- [17] ARIVUNITHI V, REDDY S, SREE V, *et al.* Efficiency exceeding 20% in perovskite solar cells with side-chain liquid crystalline polymer-doped perovskite absorbers. *Adv. Energy Mater.*, 2018, **8(30)**: 1801637.
- [18] ARIVUNITHI V, PARK H, REDDY S, *et al.* A simple engineering strategy with side chain liquid crystal polymers in perovskite absorbers for high efficiency and stability. *Org. Electron.*, 2021, **88**: 105987.
- [19] XIA X, PENG J, WAN Q, *et al.* Functionalized ionic liquid-crystal additive for perovskite solar cells with high efficiency and excellent moisture stability. *ACS Appl. Mater. Interf.*, 2021, **13(15)**: 17677.
- [20] HUANG Y, LEI X, HE T, *et al.* Recent progress on formamidinium-dominated perovskite photovoltaics. *Adv. Energy Mater.*, 2021, **12(4)**: 21006.
- [21] CORREA-BAENA J, SALIBA M, BUONASSISI T, *et al.* Promises and challenges of perovskite solar cells. *Science*, 2017, **358(6364)**: 739.
- [22] TAO L, WANG Z, DUAN K, *et al.* Liquid crystal molecule as “binding agent” enables superior stable perovskite solar cells with high fill factor. *Sol. RRL* 2019, **3(8)**: 1900125.
- [23] DU X, ZHANG L, CHEN R, *et al.* Spontaneous interface healing by a dynamic liquid-crystal transition for high-performance perovskite solar cells. *Adv. Mater.*, 2022, **34(49)**: 22073632.
- [24] CHEN L, CHEN J, WANG C, *et al.* High-light-tolerance PbI₂ boosting the stability and efficiency of perovskite solar cells. *ACS Appl. Mater. Interf.*, 2021, **13(21)**: 24692.
- [25] LI Y, CUI K, XU X, *et al.* Understanding the essential role of PbI₂ films in a high-performance lead halide perovskite photodetector. *J. Phys. Chem. C*, 2020, **124(28)**: 15107.
- [26] WU Y, WANG Q, CHEN Y, *et al.* Stable perovskite solar cells with 25.17% efficiency enabled by improving crystallization and passivating defect synergistically. *Energy Environ. Sci.*, 2022, **15(11)**: 4700.
- [27] DUIJINSTE E, BALL J, CONE V, *et al.* Toward understanding space-charge limited current measurements on metal halide perovskites, *ACS Energy Lett.*, 2020, **5(2)**: 376.
- [28] BUBE R. Trap density determination by space-charge-limited currents. *J. Chem. Phys.*, 1962, **33(5)**: 1733.
- [29] MAO P, ZHOU Q, JIN Z, *et al.* Efficiency-enhanced planar perovskite solar cells via an isopropanol/ethanol mixed solvent process. *ACS Appl. Mater. Interf.*, 2016, **8(36)**: 23837.