

氧掺杂石墨相氮化碳改性钙钛矿薄膜的制备和性能

李志义, 侯寅, 魏炜, 刘凤霞, 许晓飞, 刘志军*

(大连理工大学 流体与粉体工程研究设计所, 辽宁 大连 116024)

摘要: 将氧掺杂石墨相氮化碳 ($g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-O}$) 作为界面修饰层对甲基碘化铵 (MAPbI_3) 进行改性, 制备了 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-O}$ 改性甲胺碘基钙钛矿薄膜 ($g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-O}/\text{MAPbI}_3$)。通过 XPS、SEM、XRD、UV-Vis 吸收光谱和稳态光致发光光谱 (PL) 对 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-O}/\text{MAPbI}_3$ 进行了表征。结果表明, $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-O}/\text{MAPbI}_3$ 高光电性能(110)晶面优先取向, 与 MAPbI_3 相比, 其结晶度从 75.11° 提高至 78.62° , 半峰宽减少了 37.73%; $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-O}/\text{MAPbI}_3$ 表面更加平整、均匀致密、无针孔; $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-O}/\text{MAPbI}_3$ 的界面荧光寿命较 MAPbI_3 减少了 32.52%, 电荷传输和提取能力显著增加。 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-O}$ 中的 N 原子与钙钛矿薄膜中未配位的 Pb 离子成键, 有效钝化了钙钛矿薄膜界面处深能级缺陷, 改善了钙钛矿薄膜界面处电荷的传输和提取。

关键词: 钙钛矿薄膜; 掺杂; 石墨相氮化碳; 晶面取向; 钝化缺陷; 电子传输; 功能材料

中图分类号: TM914; TB34 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 04-0811-07

Preparation and properties of oxygen-doped graphitic phase carbon nitride-modified perovskite film

LI Zhiyi, HOU Yin, WEI Wei, LIU Fengxia, XU Xiaofei, LIU Zhijun*

(Research & Design Institute of Fluid and Powder Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China)

Abstract: Oxygen-doped graphite-phase carbon nitride ($g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-O}$) modified methylammonium iodide perovskite film ($g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-O}/\text{MAPbI}_3$) was prepared using $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-O}$ as an interfacial modification layer to modify ammonium methyl iodide (MAPbI_3), and characterized by XPS, SEM, XRD, UV-Vis absorption spectrum and steady-state photoluminescence spectrum (PL). The results showed that the modification of $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-O}$ resulted in preferential orientation of the (110) facets of $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-O}/\text{MAPbI}_3$. Compared with those of MAPbI_3 , the crystallinity increased from 75.11° to 78.62° , and the half-peak width decreased by 37.73%. The surface of $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-O}/\text{MAPbI}_3$ was flatter, more uniformly dense, and free of pinholes. The interfacial fluorescence lifetime of $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-O}/\text{MAPbI}_3$ was reduced by 32.52% compared with that of MAPbI_3 , and the charge transport and extraction capacity significantly increased. The N atoms in $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-O}$ bonded with the under-coordinated Pb ions in the perovskite film, which passivated the deep energy level defects at the interface and improved charge transport and extraction.

Key words: perovskite thin films; doping; graphitic carbon nitride; crystal orientation; defect passivation; electron transport; functional materials

有机-无机杂化卤化物钙钛矿电池 (PSCs) 光电性能优异、制备工艺简单、成本较低, 为挑战硅太阳能电池的商业地位提供了无限可能性^[1-3]。近些年来, 研究人员致力于提高 PSCs 的光电转化效率 (PCE), WU 等^[4]最新报道了单结 PSCs 的认证 PCE 达到了 26.14%。高性能 PSCs 普遍采用基于溶液处

理法的介孔结构和平面异质结结构, 其制备工艺简单, 且能满足多晶钙钛矿薄膜良好的表面形貌和高结晶质量的要求^[5-6]。此外, 保证光生载流子在各功能层的良好运输是实现高光电性能 PSCs 的必要条件^[7-8]。然而, PSCs 的电子传输层 (ETL) 与钙钛矿层 (PVK) 存在晶格失配等问题, 导致 PVK 界面处

的缺陷态密度远高于体相^[9-10]。钙钛矿薄膜缺陷密度变高会加剧界面处电荷聚集,致使非辐射复合增加,阻碍光生载流子运输,严重危害 PSCs 的光电性能及稳定性^[11-12]。

界面工程是解决上述问题的有效策略^[13-14],通常是通过在 PVK 与 ETL 中间添加修饰层或对 ETL 掺杂改性的方式来实现。一些富含官能团的小分子作为界面改性材料已广泛应用到 PSCs 中^[15]。WANG 等^[16]在 PVK/氧化铟锡(ITO)界面处添加三噻吩并[3,2-*b*]噻吩和 2-(5,6-二氟-3-氧代-2,3-二氢-1*H*-茚-1-亚基)丙二腈(6TIC-4F)作为修饰层,6TIC-4F 中的 N 原子具有孤电子对,通过与 PVK 界面处的 Pb 离子配位成键,有效降低了钙钛矿膜的陷阱密度。LIU 等^[17]在 PVK/ETL 界面引入了一种双功能分子,硫代乙酰胺(TAA),TAA 中的 N 原子和 S 原子分别与 ETL 中的 Ti 原子和 PVK 中的 Pb 离子结合,有效改善了界面处电荷的传输和提取。

石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)主要是由共面三均三嗪环为基本结构单元构成的多聚类化合物,是氮化碳中最稳定的二维聚合物半导体。由于其无毒、成本低、储量丰富、热稳定性和化学稳定性高等优点,已被引入到了 PSCs 领域^[18]。JIANG 等^[19]将 $g-C_3N_4$ 掺杂进 PVK 来钝化钙钛矿结晶,研究发现, $g-C_3N_4$ 能有效降低钙钛矿晶界处缺陷密度,延缓晶体生长速度,提高 PVK 的电导率和载流子迁移率。但纯 $g-C_3N_4$ 电导率不高,掺杂 O 元素可有效提高电子迁移率^[20]。为了进一步提高 $g-C_3N_4$ 在 PSCs 中促进载流子传输和提取的作用,LEI 等^[21]以氧掺杂石墨相氮化碳($g-C_3N_4-O$)作为 SnO_2 ETL 的添加剂,可有效减少 SnO_2 ETL 中 Sn 离子和—OH 基团等缺陷,抑制载流子在 ETL 中的非辐射复合,提高 PSCs 的光伏性能和稳定性。但目前报道应用于 PSCs 的 $g-C_3N_4-O$ 的合成原料均为具有生物毒性的三聚氰胺^[22]。

本文拟以生物惰性的尿素为原料,采用绿色低成本^[23]的方式来制备 $g-C_3N_4-O$,将碳基改性材料 $g-C_3N_4-O$ 作为 PVK 和 ETL 界面处的修饰层,对钙钛矿薄膜进行改性。通过 XRD、FTIR、SEM 和 UV-Vis 等表征手段探究 $g-C_3N_4-O$ 修饰层对钙钛矿薄膜结晶质量和界面处电荷传输的影响。以期为高光电性能和稳定性的 PSCs 制备提供参考。

1 实验部分

1.1 材料、试剂与仪器

导电玻璃(FTO),益阳湘城华南光电有限公司;碘化铅(PbI_2)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砜(DMSO)、甲基碘化铵($MAPbI_3$, CH_3NH_3I),双(乙酰丙酮基)二异丙基钛酸酯、丙酮(AC)、异丙

醇(IPA)、尿素、草酸、氯苯(CB),分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。以上试剂使用时无需进一步提纯。

UV-1800SPC 型双光束紫外-可见分光光度计(UV-Vis),美析(中国)仪器有限公司;D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD),德国 Bruker 公司;AXIS Supra+型 X 射线光电子能谱仪(XPS),英国 Kratos 公司;FLS1000 型稳态/瞬态荧光光谱仪,天美仪拓实验室设备(上海)有限公司;JSM-7610F 型场发射扫描电子显微镜(SEM),日本电子株式会社;Nicolet 6700 Flex 傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),美国 Thermo Fisher Scientific 公司。

1.2 方法

1.2.1 $g-C_3N_4-O$ 溶液的制备

按 $n(\text{尿素}):n(\text{草酸})=1:0.1336$ 分别称取 40.0 g 尿素和 8.0 g 草酸于氧化铝坩埚中,在空气氛围下以 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从室温($25\text{ }^\circ\text{C}$)升温至 $550\text{ }^\circ\text{C}$,保温 4 h 后,自然冷却至室温,得到褐红色固体 10.0 g,记为 $g-C_3N_4-O$,研磨至粉末。将 $g-C_3N_4-O$ 粉末按料液比($g:L$) $0.6:1$ 分散在 DMF 中。将配制好的分散液在 $45\text{ }^\circ\text{C}$ 下超声 3 h,得到褐红色 $g-C_3N_4-O$ 分散液备用。

1.2.2 钙钛矿前驱体溶液和 TiO_2 前驱体溶液的制备

将 2.385 g (0.015 mol) CH_3NH_3I 、6.915 g (0.015 mol) PbI_2 、1.063 mL DMSO 和 9.484 mL DMF 放入试管中混合,室温下在手套箱中搅拌 12 h,配制成钙钛矿前驱体溶液。将 0.668 mL 双(乙酰丙酮基)二异丙基钛酸酯和 5 mL 异丙醇放入试管中振荡混合,以每次 1 min 的频率重复混合 4 次,配制成 TiO_2 前驱体溶液。

1.2.3 ETL 的制备

依次使用含有洗涤剂的去离子水、去离子水、丙酮和异丙醇超声清洗 FTO 导电玻璃,清洗完后干燥备用;随后,将 100 μL TiO_2 前驱体溶液用旋涂仪以 3000 r/min 的转速、3000 r/min 的加速度在 FTO 基底上旋涂 30 s;然后放置于马弗炉中退火,在 $125\text{ }^\circ\text{C}$ 下退火 10 min,随后,梯度升温至 $500\text{ }^\circ\text{C}$,再退火 30 min,自然冷却至室温。

1.2.4 $g-C_3N_4-O$ 修饰层的制备

将 100 μL 配制好的 $g-C_3N_4-O$ 分散液以 3000 r/min 的转速、3000 r/min 的加速度在 TiO_2 基底上旋涂 30 s;然后,置于烘箱中在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下退火 5 min,冷却至室温,得到 $g-C_3N_4-O$ 修饰层。

1.2.5 PVK 的制备

采用一步法在 $g-C_3N_4-O$ 修饰层上旋涂钙钛矿薄膜,取 50 μL 钙钛矿前驱体溶液用旋涂仪以 4000 r/min 的转速、4000 r/min 的加速度旋涂 30 s,并在 25 s 时快速滴加 120 μL 氯苯反溶剂,然后放入

烘箱中在 100 °C 下退火 30 min, 完成钙钛矿薄膜的制备。上述旋涂过程均在 0.01 μL/L 水含量和 0.01 μL/L 氧含量的手套箱中进行。

1.3 表征和测试

UV-Vis 测试: 测试钙钛矿薄膜的吸光性能, 波长范围 300~900 nm。XRD 测试: Cu 靶, 2θ=10°~45°。XPS 测试: 射线源为 Al/Ag 双阳极, Ag 3d_{5/2}, 0.6 eV@2.5 Mcps, 使用 Avantage 软件 (5.9931) 对 XPS 数据拟合分峰, 以 C 1s 为 284.8 eV 为校准基线。使用稳态/瞬态荧光光谱仪表征钙钛矿薄膜界面处的电子传输性能。SEM 测试: 使用 SEM 对钙钛矿薄膜的形貌进行表征。FTIR 测试: 波数 4000~500 cm⁻¹, 使用 KBr 压片法表征 g-C₃N₄ 和 g-C₃N₄-O 的官能团。

2 结果与讨论

2.1 g-C₃N₄-O 的表征

2.1.1 XRD 分析

图 1 为 g-C₃N₄-O 分子结构示意图。图 2 为 g-C₃N₄-O 和 g-C₃N₄ 的 XRD 谱图。

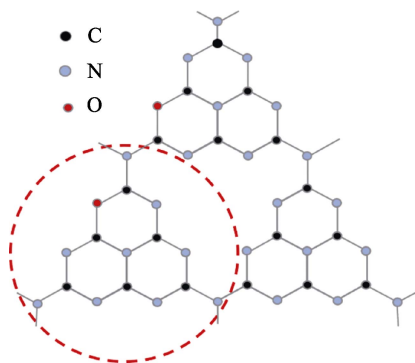


图 1 g-C₃N₄-O 分子结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of molecular structure of g-C₃N₄-O

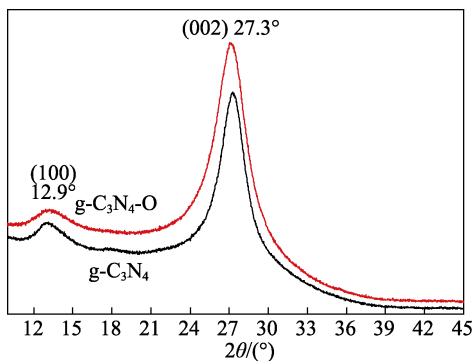


图 2 g-C₃N₄-O 和 g-C₃N₄ 的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of g-C₃N₄-O and g-C₃N₄

从图 1 可见, g-C₃N₄ 由 C 原子和 N 原子通过 sp² 杂化形成的离域 π 键共轭面组成, 其单分子层主要由三均三嗪环 C₆N₇ 组成。从图 2 可见, 在 g-C₃N₄-O 和 g-C₃N₄ 的两个特征峰中, 2θ=12.9° 处的衍射峰对

应于(100)晶面, 此晶面与三均三嗪环单元的平面内结构填充基序有关, 2θ=27.3° 处的强衍射峰对应于(002)晶面, 这是由芳香族网络的层间堆叠造成的^[24]。

2.1.2 FTIR 分析

图 3 为 g-C₃N₄-O 和 g-C₃N₄ 的 FTIR 谱图。

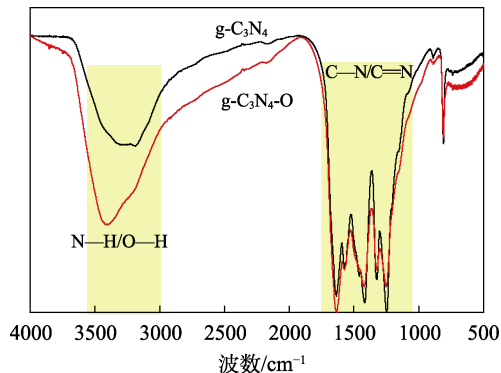


图 3 g-C₃N₄-O 和 g-C₃N₄ 的 FTIR 谱图

Fig. 3 FTIR spectra of g-C₃N₄-O and g-C₃N₄

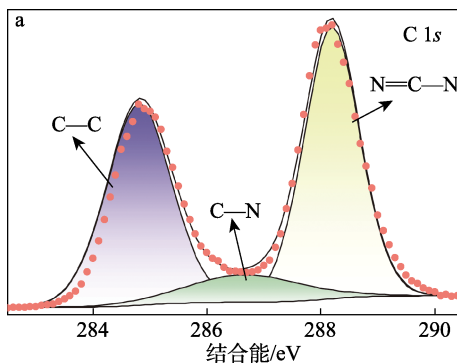
从图 3 可以看出, 810 cm⁻¹ 处为 g-C₃N₄ 中七嗪环的特征峰, 1247、1323、1417、1571 和 1634 cm⁻¹ 处分别对应 C—N 和 C=N 键的伸缩振动吸收峰; 2900~3500 cm⁻¹ 处的宽峰是由 N—H 和 O—H 键的伸缩振动引起的^[24]。据报道, C—O 和 C—O—C 键的伸缩振动吸收峰分别位于 1410 和 1200 cm⁻¹ 处, 意味着 g-C₃N₄-O 内 C—O、C—OH 和 C—O—C 键的低强度吸收峰被 C—N/C=N 键的伸缩振动吸收峰所覆盖^[21]。

FTIR 和 XRD 谱图均表明, O 元素掺杂并不会影响 g-C₃N₄ 的分子结构。

2.1.3 XPS 分析

图 4 和图 5 分别为 g-C₃N₄ 和 g-C₃N₄-O 的 XPS 谱图。

从图 4 可以看出, C 1s 高分辨 XPS 谱图中有 3 个反卷积峰, 结合能 284.80、286.64 和 288.18 eV 分别代表 C—C 键、C—N 键和 N—C=N 键^[25] (图 4a); N 1s 高分辨 XPS 谱图中有 4 个反卷积峰, 结合能 398.31、398.85、400.51 和 404.16 eV 分别代表 C=N—C 键、N—(C)₃ 键、N—H 键和 π-π 键^[26] (图 4b); O 1s 高分辨 XPS 谱图中有 2 个反卷积峰, 结合能 532.12 和 533.47 eV。分别代表 O—H 键和 O—N 键^[27]。



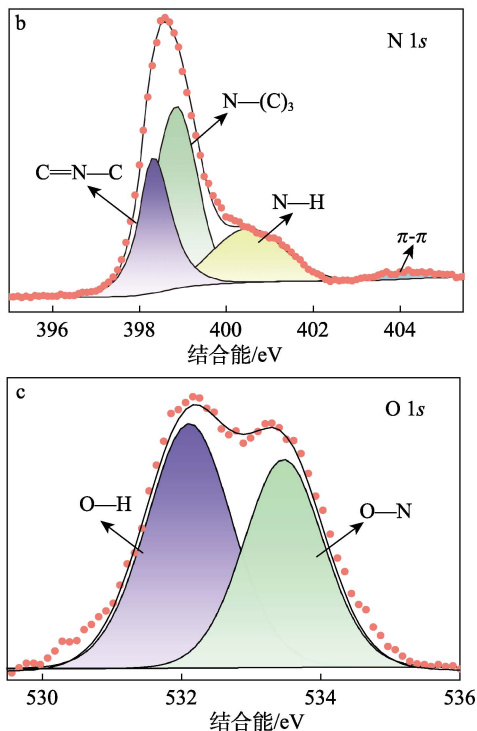


图 4 g-C₃N₄ 的 C 1s (a)、N 1s (b) 和 O 1s (c) 高分辨 XPS 谱图

Fig. 4 High-resolution XPS spectra of g-C₃N₄ C 1s (a), N 1s (b), O 1s (c)

从图 5a 可以看出, C 1s 高分辨 XPS 谱图中有 4 个反卷积峰, 结合能 284.80、286.60、287.96 和 288.62 eV 分别代表 C—C 键、C—N 键、N—C=N 键和 C—O 键。改性后的 g-C₃N₄-O 出现了 C—O 键, 说明 O 元素成功掺杂^[20]。图 5b 中 N 的反卷积峰与图 4b 中的一致。

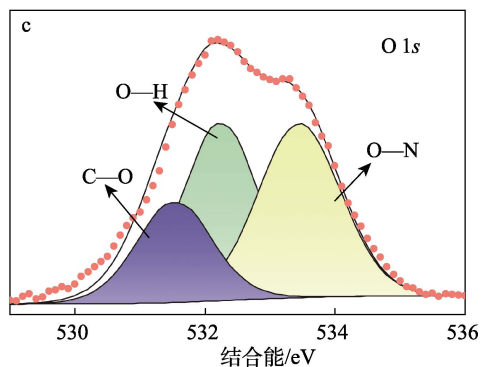
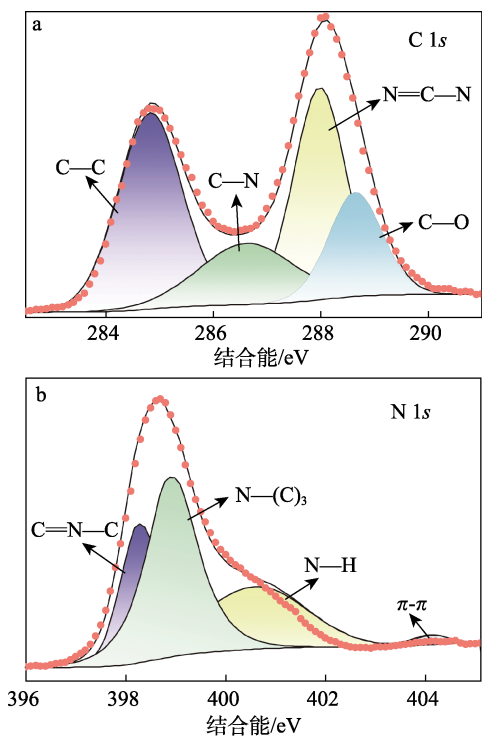


图 5 g-C₃N₄-O 的 C 1s (a)、N 1s (b) 和 O 1s (c) 高分辨 XPS 谱图

Fig. 5 High-resolution XPS spectra of g-C₃N₄-O C 1s (a), N 1s (b), O 1s (c)

O 1s 高分辨 XPS 谱图中有 3 个反卷积峰, 对应的结合能位置为 531.50、532.20 和 533.50 eV, 分别代表 C—O、O—H 键和 O—N 键 (图 5c)。新出现的 C—O 键也印证了 O 元素的成功掺杂。

2.1.4 SEM 分析

图 6 为 g-C₃N₄-O 和 g-C₃N₄ 的 SEM 图。表 1 为 g-C₃N₄-O 和 g-C₃N₄ 的比表面积和微孔孔体积。

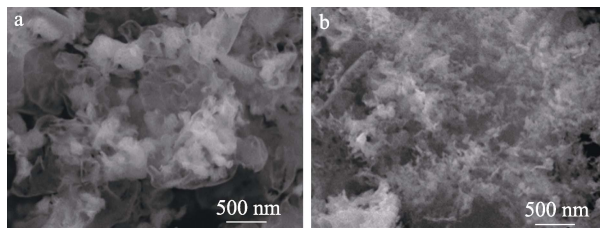


图 6 g-C₃N₄ (a) 和 g-C₃N₄-O (b) 的 SEM 图

Fig. 6 SEM images of g-C₃N₄ (a) and g-C₃N₄-O (b)

从图 6 可以看出, 相较于 g-C₃N₄, g-C₃N₄-O 向薄的多孔形貌转变; 从表 1 可以看出, g-C₃N₄-O 的比表面积从 g-C₃N₄ 的 1.8279 m²/g 增至 8.1388 m²/g, 微孔孔体积也从 g-C₃N₄ 的 0.0010 cm³/g 增至 0.0049 cm³/g, 这与文献^[20]报道的结果一致。

表 1 g-C₃N₄-O 和 g-C₃N₄ 的比表面积和微孔孔体积
Table 1 Specific surface area and microporous volume of g-C₃N₄-O and g-C₃N₄

样品	比表面积/(m ² /g)	孔体积/(cm ³ /g)
g-C ₃ N ₄	1.8279	0.0010
g-C ₃ N ₄ -O	8.1388	0.0049

2.2 g-C₃N₄-O 修饰层对钙钛矿薄膜的影响

2.2.1 元素化学状态分析

图 7 为 g-C₃N₄-O 修饰层改性前后的钙钛矿薄膜的 XPS 全谱, MAPbI₃ 和 g-C₃N₄-O/MAPbI₃ 的元素摩尔分数和结合能见表 2 和表 3。

从图 7 可以看出, 相较于改性前的 MAPbI₃, 改性后的钙钛矿薄膜 (g-C₃N₄-O/MAPbI₃) 出现了 O

元素的特征峰 (532.38 eV)。从表 2 和表 3 可以看出, 改性后的钙钛矿薄膜出现了 O 元素。证实 g-C₃N₄-O 修饰层成功作用于钙钛矿薄膜表面。MAPbI₃ 和 g-C₃N₄-O/MAPbI₃ 的 I 3d 的结合能没有发生明显变化, 与此同时, N 1s 结合能从 MAPbI₃ (401.10 eV) 到 g-C₃N₄-O/MAPbI₃ (401.24 eV), 出现了 0.14 eV 的位移, 这可能是因为, O 元素掺杂 g-C₃N₄ 时部分取代了 N 的位置。Pb 4f 的结合能从 MAPbI₃ (137.68 eV) 到 g-C₃N₄-O/MAPbI₃ (137.34) 减小了 0.34 eV, 这是因为, g-C₃N₄-O 中 N 原子含有孤对电子对, 能够与钙钛矿薄膜中未配位的 Pb 离子成键 [28-29]。

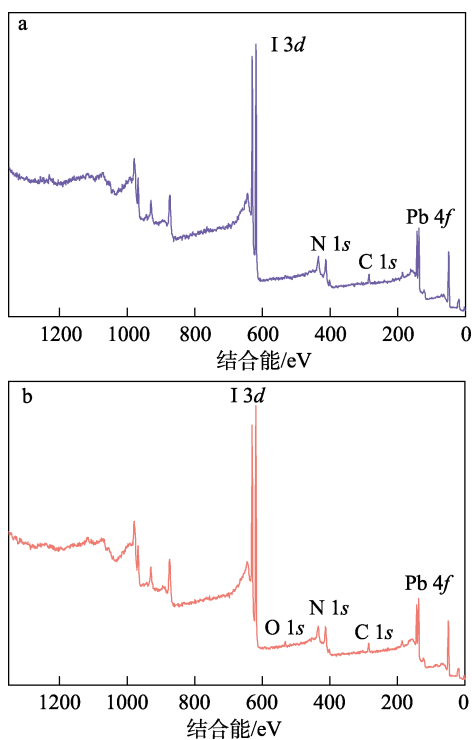


图 7 MAPbI₃ (a) 和 g-C₃N₄-O/MAPbI₃ (b) 的 XPS 全谱
Fig. 7 Full XPS spectra of MAPbI₃ (a) and g-C₃N₄-O/MAPbI₃ (b)

表 2 MAPbI₃ 和 g-C₃N₄-O/MAPbI₃ 的元素摩尔分数
Table 2 Element molar fraction of MAPbI₃ and g-C₃N₄-O/MAPbI₃

样品	摩尔分数/%				
	C	N	O	Pb	I
MAPbI ₃	48.67	19.69	无	8.40	20.96
g-C ₃ N ₄ -O/MAPbI ₃	42.03	12.66	12.66	8.44	21.86

表 3 MAPbI₃ 和 g-C₃N₄-O/MAPbI₃ 的元素结合能
Table 3 Binding energies of of MAPbI₃ and g-C₃N₄-O/MAPbI₃

样品	结合能/eV				
	C 1s	N 1s	O 1s	Pb 4f	I 3d
MAPbI ₃	284.80	401.10	无	137.68	618.28
g-C ₃ N ₄ -O/MAPbI ₃	284.80	401.24	532.38	137.34	618.35

2.2.2 微观形貌分析

PVK 是 PSCs 的核心功能层, 主要功能是吸收入射光子, 生成和传输光生载流子。PSCs 的 PCE 和稳定性直接取决于薄膜晶体质量好坏。光滑平整、均匀致密、无针孔的薄膜表面具有更强的吸光性能, 界面处电子和空穴的非辐射复合更少。图 8 为 g-C₃N₄-O 修饰前后钙钛矿薄膜的 SEM 图。

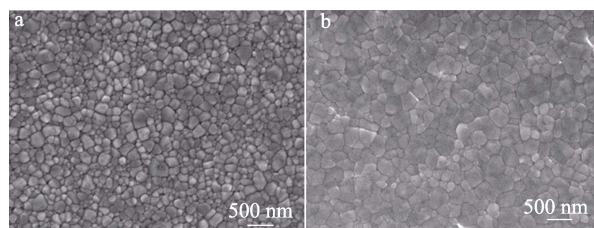


图 8 MAPbI₃ (a) 和 g-C₃N₄-O/MAPbI₃ (b) 的 SEM 图
Fig. 8 SEM images of MAPbI₃ (a) and g-C₃N₄-O/MAPbI₃ (b)

从图 8 可以看出, MAPbI₃ 表面晶粒间有缝隙, 致密性较差 (图 8a); 而 g-C₃N₄-O/MAPbI₃ 表面明显无针孔, 晶界明显减少, 致密性更好 (图 8b), 表明其结晶质量高, 这可能是因为, g-C₃N₄-O 衬底具有疏水性, 并且能够为钙钛矿晶体提供成核位点 [30]。

2.2.3 晶体质量分析

图 9 为 MAPbI₃ 和 g-C₃N₄-O/MAPbI₃ 的 XRD 谱图。

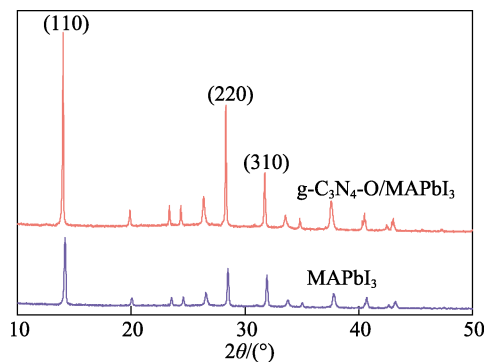


图 9 MAPbI₃ 和 g-C₃N₄-O/MAPbI₃ 的 XRD 谱图
Fig. 9 XRD patterns of MAPbI₃ and g-C₃N₄-O/MAPbI₃

从图 9 可以看出, MAPbI₃ 的 3 个主要特征衍射峰 2θ=14.22°、28.54°和 32.00° 与钙钛矿的(110)、(220)和(310)晶面一一对应, 这与文献 [31] 报道的钙钛矿 α 相结构一致。钙钛矿薄膜的 3 个特征晶面也未出现特征衍射峰的偏移, 表明 g-C₃N₄-O 改性并不影响钙钛矿的晶体结构。另外, 可以明显观察到, g-C₃N₄-O/MAPbI₃ 的 XRD 衍射峰的衍射强度显著增强。文献 [32-33] 报道, 钙钛矿晶体不同晶面具有光电各向异性的特征和不同的缺陷密度, (110) 晶面具有较低的缺陷密度, 可增强光吸收, 能有效增加光电流, 其原子的排列也限制了离子迁移, 可增强钙钛矿薄膜的稳定性。并且, 由于(110)晶面上浅表面态

可作为空穴传输到 HTMs 的有效中间态，有利于光生载流子的传输。g-C₃N₄-O/MAPbI₃ 的(110)晶面较 MAPbI₃ 峰强明显增强，表明(110)晶面优先取向。

图 10 为 MAPbI₃ 和 g-C₃N₄-O/MAPbI₃ 不同晶面的结晶度和半峰宽 (FWHM)。

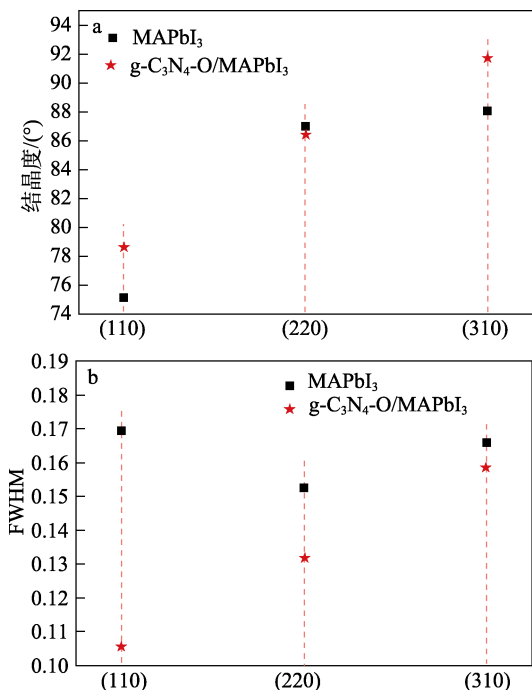


图 10 MAPbI₃ 和 g-C₃N₄-O/MAPbI₃ 晶面结晶度 (a) 和半峰宽 (b)

Fig. 10 Crystal face crystallinity (a) and half-peak width (b) of MAPbI₃ and g-C₃N₄-O/MAPbI₃

从图 10 可以看出，(110)、(310)晶面的结晶度分别从 MAPbI₃ 的 75.11°、88.01°增加到 g-C₃N₄-O/MAPbI₃ 的 78.62°、91.71° (图 10a)，说明钙钛矿薄膜的结晶质量得到了明显改善。相较于 MAPbI₃，g-C₃N₄-O/MAPbI₃ 的(110)、(220)和(310)晶面的半峰宽分别减小了 37.73%、13.57%和 4.43%。(110)晶面的半峰宽减少幅度最大，说明 g-C₃N₄-O/MAPbI₃ 的(110)晶面变多，这与 XRD 谱图分析(110)晶面优先取向是一致的。

2.2.4 吸光性能分析

图 11 为 MAPbI₃ 和 g-C₃N₄-O/MAPbI₃ 的 UV-Vis 吸收光谱和 Tauc 曲线。

从图 11a 可以看出，750 nm 处的紫外吸收边表明 MAPbI₃ 的形成。g-C₃N₄-O/MAPbI₃ 的光吸收明显增强，这归因于其低缺陷态密度的(110)晶面增多，增强了光吸收^[34]。

采用式 (1) 计算 MAPbI₃ 和 g-C₃N₄-O/MAPbI₃ 的禁带宽度：

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

式中： α 为吸收系数，cm⁻¹； A 为常数； E_g 为禁带宽度，eV； h 为普朗克常量，6.626×10⁻³⁴ J·s； ν 为入射

光频率，Hz。

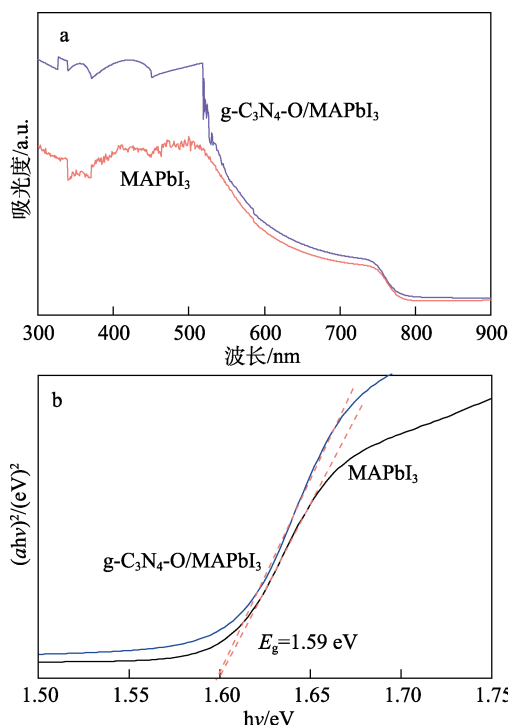


图 11 MAPbI₃ 和 g-C₃N₄-O/MAPbI₃ 的 UV-Vis 吸收光谱 (a) 和 Tauc 曲线 (b)

Fig. 11 UV-Vis absorption spectra (a) and Tauc plots (b) of MAPbI₃ and g-C₃N₄-O/MAPbI₃

从图 11b 可以看出，MAPbI₃ 和 g-C₃N₄-O/MAPbI₃ 的禁带宽度均为 1.59 eV，表明 g-C₃N₄-O 改性不会影响钙钛矿薄膜的禁带宽度。

2.2.5 电子传输性能分析

当钙钛矿太阳能电池受到光照时，光子通过 FTO 导电玻璃和 ETL (TiO₂ 层) 被 PVK 吸收，从而激发出包括电子和空穴在内的光生载流子，光生载流子在传输过程中因为钙钛矿薄膜体内和界面处缺陷会发生复合，其中非辐射复合为最主要的能量损失形式，非辐射复合强度与其产生的荧光峰峰强和钙钛矿缺陷密度成正比。图 12 为 MAPbI₃ 和 g-C₃N₄-O/MAPbI₃ 的稳态光致发光光谱 (PL) 谱图。

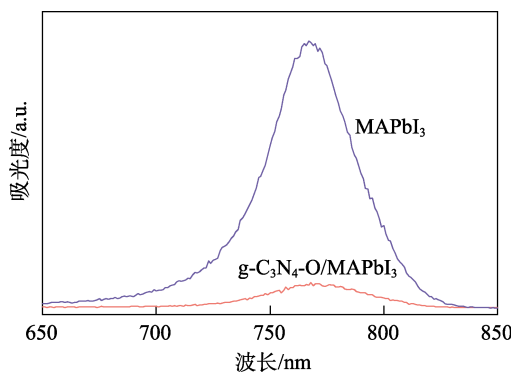


图 12 MAPbI₃ 和 g-C₃N₄-O/MAPbI₃ 的 PL 谱图
Fig. 12 PL spectra of MAPbI₃ and g-C₃N₄-O/MAPbI₃

从图 12 可以看出, 与 MAPbI₃ 相比, g-C₃N₄-O/ MAPbI₃ 的荧光峰强更低, PL 猝灭得更快更有效。这是因为, 一方面, g-C₃N₄-O/ MAPbI₃ 界面处缺陷态密度减少, 载流子非辐射复合造成的电荷损失减少; 另一方面, PVK/ETL 界面处光生电荷的萃取能力更强, 改善了电子的传输情况^[35-36]。

图 13 为 MAPbI₃ 和 g-C₃N₄-O/ MAPbI₃ 的瞬态光致发光光谱 (TRPL) 谱图。

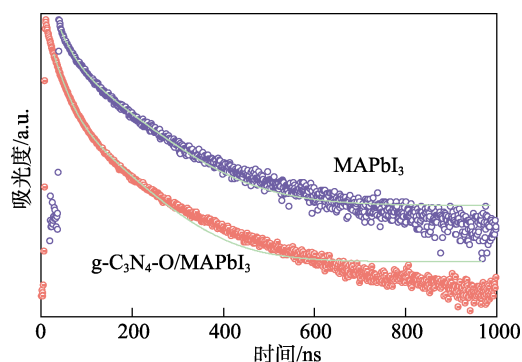


图 13 MAPbI₃ 和 g-C₃N₄-O/ MAPbI₃ 的 TRPL 谱图
Fig. 13 TRPL spectra of MAPbI₃ and g-C₃N₄-O/ MAPbI₃

采用式 (2) 的双指数衰减函数拟合 TRPL, 通过式 (3) 对快速衰减寿命 (τ_1 , ns) 和慢速衰减寿命 (τ_2 , ns) 进行计算, 得到 MAPbI₃ 和 g-C₃N₄-O/ MAPbI₃ 的平均荧光寿命 (τ_{ave} , ns), 数据见表 4。

$$Y = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (2)$$

$$\tau_{ave} = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2} \quad (3)$$

式中: A_1 和 A_2 为衰减分量的相对振幅分数; t 为荧光寿命, ns。

表 4 MAPbI₃ 和 g-C₃N₄-O/ MAPbI₃ 的 TRPL 拟合结果
Table 4 TRPL fitting results of MAPbI₃ and g-C₃N₄-O/ MAPbI₃

样品	τ_1 /ns	A_1	τ_2 /ns	A_2	τ_{ave} /ns
MAPbI ₃	21.95	3.06	95.22	0.51	52.65
g-C ₃ N ₄ -O/ MAPbI ₃	20.36	1.45	81.72	0.12	35.53

从表 4 可以看出, g-C₃N₄-O/ MAPbI₃ 的 τ_{ave} 比 MAPbI₃ 显著降低, 从 52.65 ns 减至 35.53 ns, 减少了 32.52%, 表明添加 g-C₃N₄-O 修饰层可有效钝化 PVK 与 ETL 界面处的缺陷, 抑制光生载流子的非辐射复合, 提高电荷在界面处的提取和传输能力^[26]。

3 结论

本文采用绿色、低成本的 g-C₃N₄-O 合成方式改性 MAPbI₃, 制备了 g-C₃N₄-O/ MAPbI₃。

(1) 与 MAPbI₃ 相比, g-C₃N₄-O/ MAPbI₃ 的(110)

晶面的结晶度从 75.11° 提高至 78.62°, 半峰宽减少了 37.73%, 薄膜形貌得到改善; 电荷在界面处的提取和传输能力得到了提高。

后续将在本文基础上探究 g-C₃N₄-O 修饰层对 PSCs 的 PCE 和稳定性的影响。未来将会围绕 g-C₃N₄-O 调控 PVK/ETL 能级匹配, 对其作为 PVK 掺杂剂抑制钙钛矿离子迁移等方向展开进一步研究。作为改性二维碳基材料, g-C₃N₄-O 还有更多应用于 PSCs 的潜力。

参考文献:

- [1] KIM H S, LEE C R, IM J H, *et al.* Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%[J]. Scientific Reports, 2012, 2: 591.
- [2] ETGAR L, GAO P, XUE Z S, *et al.* Mesoscopic CH₃NH₃PbI₃/TiO₂ heterojunction solar cells[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(42): 17396-17399.
- [3] KOJIMA A, TESHIMA K, SHIRAI Y, *et al.* Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(17): 6050-6051.
- [4] WU Z F, BI E B, ONO L K, *et al.* Passivation strategies for enhancing device performance of perovskite solar cells[J]. Nano Energy, 2023, 115: 108731.
- [5] LI J, LIANG H M, XIAO C X, *et al.* Enhancing the efficiency and longevity of inverted perovskite solar cells with antimony-doped tin oxides[J]. Nature Energy, 2024, 9: 308-315.
- [6] JIANG Q, CHU Z M, WANG P Y, *et al.* Planar-structure perovskite solar cells with efficiency beyond 21%[J]. Advanced Materials, 2017, 29(46): 1703852.
- [7] ZUO C T, BOLINK H J, HAN H W, *et al.* Advances in perovskite solar cells[J]. Advanced Science, 2016, 3(7): 1500324.
- [8] WOLFF C M, CAPRIOGLIO P, STOLTERFOHT M, *et al.* Nonradiative recombination in perovskite solar cells: The role of interfaces[J]. Advanced Materials, 2019, 31(52): 1902762.
- [9] JIANG C S, YANG M J, ZHOU Y Y, *et al.* Carrier separation and transport in perovskite solar cells studied by nanometre-scale profiling of electrical potential[J]. Nature Communications, 2015, 6: 8397.
- [10] AZPIROZ J M, MOSCONI E, BISQUERT J, *et al.* Defect migration in methylammonium lead iodide and its role in perovskite solar cell operation[J]. Energy & Environmental Science, 2015, 8(7): 2118-2127.
- [11] MIN H, LEE D Y, KIM J, *et al.* Perovskite solar cells with atomically coherent interlayers on SnO₂ electrodes[J]. Nature, 2021, 598(7881): 444-450.
- [12] CHEN J Z, PARK N G. Causes and solutions of recombination in perovskite solar cells[J]. Advanced Materials, 2019, 31(47): 1803019.
- [13] AYDIN E, DE BASTIANI M, DE WOLF S, *et al.* Defect and contact passivation for perovskite solar cells[J]. Advanced Materials, 2019, 31(25): 1900428.
- [14] HAN T H, TAN S, XUE J J, *et al.* Interface and defect engineering for metal halide perovskite optoelectronic devices[J]. Advanced Materials, 2019, 31(47): e1803515.
- [15] FENG Y Q (冯亚青), CUI H (崔宏), YAN G J (严桂俊), *et al.* Application of graphdiyne and its derivatives in perovskite solar cells[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(9): 1739-1746.
- [16] WANG J, ZHANG J, ZHOU Y Z, *et al.* Highly efficient all-inorganic perovskite solar cells with suppressed non-radiative recombination by a Lewis base[J]. Nature Communications, 2020, 11(1): 177.

(下转第 827 页)