

# P-I-N 역구조 페로브스카이트 태양전지 응용을 위한 Nickel oxide 홀전달층의 열처리 온도 연구

김기성<sup>1,2)</sup> · 김미정<sup>1)</sup> · 김효정<sup>3)\*</sup> · 양정엽<sup>1,3)\*</sup>

<sup>1)</sup>물리학과, 국립군산대학교, 군산, 54150

<sup>2)</sup>플라즈마기술연구소, 한국핵융합에너지연구원, 군산, 54004

<sup>3)</sup>기초과학연구소, 국립군산대학교, 군산, 54150

## Annealing Temperature of Nickel Oxide Hole Transport Layer for p-i-n Inverted Perovskite Solar Cells

Gisung Kim<sup>1,2)</sup> · Mijoung Kim<sup>1)</sup> · Hyojung Kim<sup>3)\*</sup> · JungYup Yang<sup>1,3)\*</sup>

<sup>1)</sup>Department of Physics, Kunsan National University, Gunsan, 54150, Korea

<sup>2)</sup>Korea Institute of Fusion Energy (KFE), Gunsan, 54004, Korea

<sup>3)</sup>The Institute of Basic Science, Kunsan National University, Gunsan, 54150, Korea

Received October 31, 2023; Revised November 24, 2023; Accepted November 24, 2023

**ABSTRACT:** A Nickel oxide (NiO<sub>x</sub>) thin films were prepared via sol-gel process on a transparent conductive oxide glass substrate. The NiO<sub>x</sub> thin films were spin-coated in ambient air and subsequently annealed for 30 minutes at temperatures ranging from 150°C to 450°C. The structural and optical characteristics of the NiO<sub>x</sub> thin films annealed at various temperatures were measured using X-ray diffraction, field emission scanning electron microscopy, and ultraviolet-visible spectroscopy. After optimizing the NiO<sub>x</sub> coating conditions, perovskite solar cells were fabricated with p-i-n inverted structure, and its photovoltaic performance was evaluated. NiO<sub>x</sub> thin films annealed at 350°C exhibited the most favorable characteristics as a hole transport layer, resulting in the highest power conversion efficiency of 17.88 % when fabricating inverted perovskite solar cells using this film.

**Key words:** Sol-gel process, NiO<sub>x</sub> thin film, p-i-n inverted perovskite solar cells, Annealing temperature, Inorganic hole transport layer

### Subscript

PSCs : Perovskite solar cells

PCE : power conversion efficiency

ETL : electron transport layer

HTL : hole transport layer

XRD : x-ray diffraction

FE-SEM : field emission scanning electron microscope

UV-Vis : Ultraviolet-visible

EQE : external quantum efficiency

### 1. 서론

할라이드 페로브스카이트 태양전지(perovskite solar cells,

PSCs)의 전력 변환 효율(power conversion efficiency, PCE)이 전례 없이 발전함에 따라 새로운 태양광 발전기술은 미래 태양전지 시장에서 발전단가가 낮고 유연한 태양전지를 제공할 가능성이 매우 높아졌다<sup>1-3)</sup>. 일반적으로 할라이드 PSCs은 n-type 전자 전달층(electron transport layer, ETL), p-type 정공 전달층(hole transport layer, HTL) 사이에 있는 페로브스카이트 광 흡수층으로 구성된다. 태양전지에 빛이 들어오면 할라이드 페로브스카이트 층에서 생성된 exciton이 분리되어 전자는 ETL을 통해 정공은 HTL을 통해 외부 전극으로 운반된다. 이러한 소자의 성능은 할라이드 페로브스카이트 흡수층의 화학량론(stoichiometry)과 ETL, HTL의 구성<sup>4-7)</sup> 및 소자 형태에 따라 크게 좌우된다. 페로브스카이트 활성층의 제작은 저비용 용액공정을 통하여 얻을 수 있는 반면에, HTL과 ETL의 제작은 진공 공정이나 원가가 높은 소재가 많이 사용된다. 특히 HTL은 지금까지 유기물 기반 소재가 많이 알려져 있고, 원가 또한 ETL보다 더 높은 소재를 이용하고 있다<sup>8,9)</sup>. 게다가 유기물 기반의 HTL

\*Corresponding author: hyojungkim@kunsan.ac.kr (Hyojung Kim); jungyup.yang@kunsan.ac.kr (JungYup Yang)

소재는 PSCs의 PCE를 향상시키는데 큰 역할을 하였으나, 환경 조건에 대한 민감성으로 인해 안정성 측면에서 상당한 제한이 있다. 따라서 효율적이고 안정적인 뿐만 아니라 실행 가능한 확장성을 제공하고 전반적인 제조 비용을 줄이기 위해 다른 HTL 소재를 시급하게 탐색해야 한다. PSCs에 활용할 수 있는 HTL 무기물 소재 중  $\text{NiO}_x$ 는 안정성이 우수한 산화물 반도체 특성을 가지며, 높은 정공 이동성, 넓은 에너지 밴드갭(energy band gap, 3.5 eV–4.0 eV), 우수한 광학적 투명성, 우수한 열 및 화학적 안정성 및 용액공정 코팅방식 등으로 PSCs에 활용할 많은 가능성을 보여주는 후보 소재이다<sup>10, 11</sup>.

본 연구에서는 역구조(inverted structure) 페로브스카이트 태양전지 소자의 HTL 응용을 위하여 무기물 기반  $\text{NiO}_x$  박막에 대한 연구를 수행하였다.  $\text{NiO}_x$  박막은 sol-gel 공정을 이용하여 indium tin oxide (ITO) glass 위에 코팅하였고, 열처리 온도에 따라  $\text{NiO}_x$  박막의 특성 변화를 살펴보기 위하여 구조적, 광학적 분석을 수행하였다. 그 결과 350°C 열처리 된  $\text{NiO}_x$  박막이 가장 우수한 HTL 특성을 보였고, 17.88% PCE를 가지는 역구조 페로브스카이트 태양전지를 얻을 수 있었다.

## 2. 실험방법

### 2.1 페로브스카이트 태양전지 제조방법

ITO 패턴 기판(15Ω/sq)을 계면활성제인 2 vol% 희석된 Hellmanex로 희석한 증류수(DI water)로 세정 후 아세톤(Acetone), 에탄올(Ethyl alcohol) 및 isopropanol (IPA)을 이용하여 순차적으로 30분간 초음파세척기로 세척한 다음  $\text{N}_2$  가스를 불어 건조하였다. 이어서, 유기 잔류물을 제거하기 위해 30분간 자외선 오존 표면처리를 하여 기판을 준비하였다. HTL은 sol-gel법을 이용하여  $\text{NiO}_x$  층을 코팅하였다. Sol-gel 코팅을 위한 용액은 nickel (II) acetate tetrahydrate에 1 mL의 에탄올을 넣어 0.05 M의 농도로 용해시킨 후 ethanolamine 0.6 vol%를 첨가하여 50°C에서 교반하여 준비하였다. 세척된 ITO 기판에 교반된 sol-gel  $\text{NiO}_x$  용액을 3000 rpm에서 40초 동안 스핀 코팅 후 150°C, 250°C, 350°C, 450°C에서 30분간 열처리를 수행하였다. 페로브스카이트층의 전구체 용액은 CsI 66 mg, FAI 187 mg, MABr 12.2 mg,  $\text{PbI}_2$  568 mg,  $\text{PbBr}_2$  79.8 mg, dimethyl sulfoxide (DMSO) 용액 220 mg에 dimethylformamide (DMF) 용액을 755 mg을 넣고 실온에서 1시간 동안 교반하면서 혼합하였다. 페로브스카이트 광활성층 형성은 교반된 전구체 용액을  $\text{NiO}_x$  층 위에 500 rpm에서 5초, 5000 rpm에서 45초 동안 스핀 코팅하고 회전하는 기판에 박막의 핵 및 grain 크기 성장을 위해 0.3 mL의 chlorobenzene을 15초에 적하하는 반-용매 공정(Anti-solvent process)을 이용하였다. 코팅 후 hot plate를 이용하여 100°C에서 45분 동안 열처리하여 고품질의 조밀한  $\text{Cs}_{0.17}(\text{FA}_{0.91}\text{MA}_{0.09})_{0.83}\text{Pb}(\text{I,Br})_3$  (CFM) 페로브스카이트 박막을 얻었다. 전자 전달층인

$\text{C}_{60}$  (Fullerene) 층은 CFM 페로브스카이트 코팅 후 evaporation chamber에 넣고 고진공( $2 \times 10^{-7}$  Torr) 조건에서 열 증착 방식으로 증착하였다<sup>12, 13</sup>. Thickness monitor를 이용하여 전류를 조절하여 0.5 Å/sec의 속도로 15 nm의 두께를 증착하였다. Buffer layer인 Bathocuproine (BCP)는 에탄올 6 ml에 BCP 분말 6 mg을 희석시켜 70°C에서 12시간 교반하였다.  $\text{C}_{60}$  층 위에 BCP 용액을 4000 rpm에서 30초 동안 스핀 코팅 후  $\text{N}_2$  분위기의 상온에서 건조하였다. BCP 층은 ETL/Electrode의 계면의 전하 축적을 제거하여 p-i-n 구조의 페로브스카이트 태양전지의 효율 향상을 위해 사용되었다. 마지막으로 Ag 전극을 evaporation chamber에 넣고 고진공( $2 \times 10^{-7}$  Torr) 조건에서 thickness monitor를 이용하여 전류를 조절하여 0.3 Å/sec의 속도로 10 nm 증착 후 1.0 Å/sec로 90 nm를 증착하여 총 100 nm를 열 증착하였다.

### 2.2 특성 분석

$\text{NiO}_x$  HTL 소재를 분석하기 위하여 열처리 온도에 따라 X-선 회절(X-ray diffraction, XRD) 장치를 이용하여 결정성 변화를 관측하였으며, 자외선 가시 분광 광도계(UV-Vis spectroscopy, UV-Vis)로 투과율 및 흡수율을 측정하였다.  $\text{NiO}_x$  단면 및 역구조 페로브스카이트 PSCs 소자의 단면 형상 측정은 전계 방출 주사 전자 현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)을 이용하여 관측하였다. 역구조 할라이드 페로브스카이트 태양전지 소자 특성을 분석하기 위하여 Keithley 4200S-SCS가 장착된 class AAA 태양광 시뮬레이터(150 W Xenon 램프) 사용하여 AM 1.5G 태양 광원( $100 \text{ mW/cm}^2$ )을 조사하여 전류밀도-전압 곡선( $J-V$  curve)을 얻었다. 또한 외부 양자 효율(external quantum efficiency, EQE) 측정을 통해 각 파장별 소자의 특성을 확인하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은  $\text{NiO}_x$  기반의 p-i-n 역구조 PSCs 단면 개략도와 이에

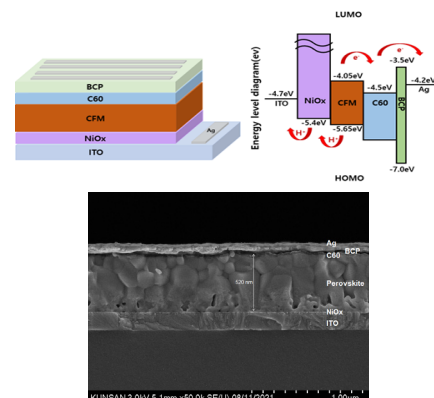
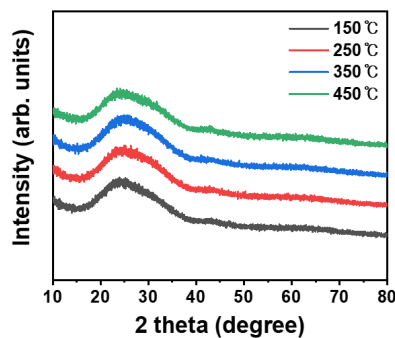


Fig. 1 Schematic, energy band diagrams, and cross-sectional SEM image of inverted perovskite solar cells

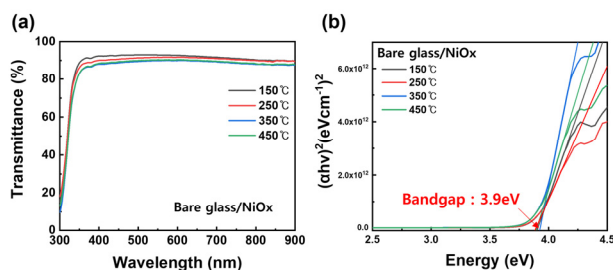
따른 band alignment 및 소자 단면 SEM 사진을 보여준다. ITO 투명전극은 거칠기가 완만하여 기판 위에 얇은 두께의 박막 균일하게 코팅하기 쉬운 장점이 있어 NiO<sub>x</sub>는 sol-gel 방법을 이용하여 약 15 nm의 얇은 두께로 코팅하였다. 페로브스카이트 광활성층은 MAPbI<sub>3</sub>의 안정성 문제로 A site에 Cs<sup>+</sup>, FA<sup>+</sup>, MA<sup>+</sup> 양이온, X site에 I, Br 할로젠 음이온을 적정량 대체한 삼중 양이온 CFM 페로브스카이트 소재를 사용하였다. ETL로 C<sub>60</sub>을 evaporation을 통해 두께 조건을 조절하여 균일한 박막으로 증착하였다. CFM 페로브스카이트층에서 I 이온의 이동으로 AgI 형성을 막기 위해 C<sub>60</sub>과 Ag 사이에 buffer layer로 BCP가 사용되었다. AgI 형성은 전자를 빼내는 통로인 전극의 저항이 높아지고 I 이온의 이동으로 인한 페로브스카이트 층의 분해로 볼 수 있어서 PSCs에서 좋지 않은 영향을 미친다<sup>14)</sup>.

Fig. 2는 NiO<sub>x</sub> 박막의 열처리 온도에 따른 XRD 측정 결과이다. Fig. 2를 보면 sol-gel법을 이용하여 박막 코팅 후 150°C ~ 450°C의 열처리를 하였으나 모든 온도에서 결정성이 비정질(amorphous)로 나온 것을 확인하였다. 이는 sol-gel법으로 코팅한 NiO<sub>x</sub> 박막은 450°C, 30분의 열처리 조건 이하에서는 결정화되지 않는다는 것을 알 수 있다. 비정질 NiO<sub>x</sub> HTL은 전류이동이 빠르게 잘 통해서 페로브스카이트 태양전지에 유리하게 작용하는 것으로 알려져 있다<sup>15)</sup>.

Fig. 3은 sol-gel법으로 bare glass 위에 코팅한 NiO<sub>x</sub> 박막의 투과율 및 흡수율로 계산한 tau-plot 결과이다. Fig. 3 (a)를 보면 NiO<sub>x</sub> 박막의 경우 열처리 온도가 높아짐에 따라 투과율이 약간



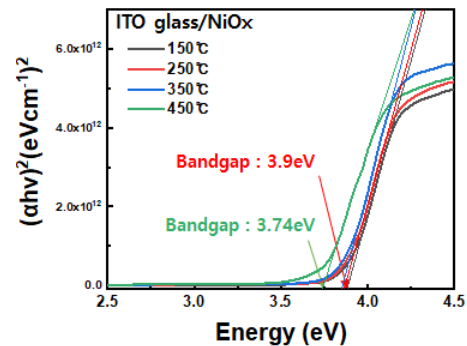
**Fig. 2** XRD patterns of NiO<sub>x</sub> thin film fabricated with different annealing temperature



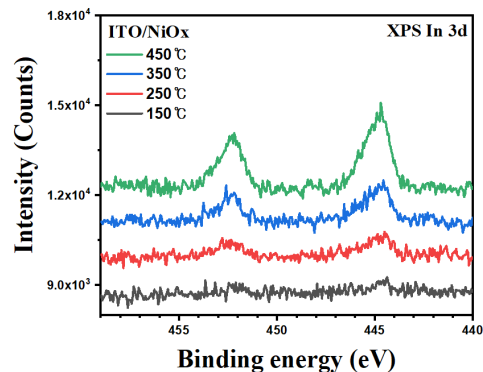
**Fig. 3** UV-Vis transmittance spectra and tau-plot of NiO<sub>x</sub> thin films with different annealing temperature

저하가 되나 450°C 이하의 열처리 온도에서는 90% (@ 600 nm) 이상의 높은 투과도를 확인할 수 있었다. 또한 Fig. 3 (b)에서 흡수율 데이터로 계산한 tau-plot 결과를 보면 모든 열처리 온도에서 유사한 3.90 eV의 광학적 밴드갭을 가지는 것으로 관측되었다. 이는 앞서 이야기한 비정질 구조를 가지는 박막의 특성으로 인하여 광학적 특성이 나타나는 것으로 판단된다. 그러나 Fig. 4를 보면 페로브스카이트 태양전지 소자에 사용되는 ITO 기판에 코팅된 NiO<sub>x</sub> 박막의 열처리 온도별로 흡수를 관측한 결과 450°C에서 광학적 밴드갭이 3.74 eV로 낮아지는 것을 볼 수 있다. 이것은 비교적 높은 열처리로 인하여 ITO 기판으로부터 indium (In) 물질이 NiO<sub>x</sub> 층으로 확산(diffusion)하여 NiO<sub>x</sub>의 광학적 흡수특성이 변하여 나타나는 것으로 예상된다. 결과적으로 450°C 이상의 열처리 온도는 NiO<sub>x</sub> HTL 소재의 광학적 밴드갭 감소로 인한 투과율 저하와 동시에 ITO 투명전극의 In 확산으로 인한 저항 증가를 야기할 수 있다<sup>16, 17)</sup>.

Fig. 5는 높은 열처리로 인하여 ITO 기판으로부터 In 물질이 NiO<sub>x</sub> 층으로 확산한 것을 정확하게 관측하기 위하여 x-ray photoelectron spectroscopy (XPS)를 측정한 결과이다. 그림에서 보는 것 같이 열처리 온도에 따른 NiO<sub>x</sub> 박막의 In 3d peak을 관측한 결과 In 물질의 NiO<sub>x</sub> 박막으로의 확산은 250°C부터 시작하며 열처리 온도가 올라가면 In 확산은 더 많이 일어나는 것



**Fig. 4** Tau-plot of NiO<sub>x</sub> thin films on ITO glass annealed at different temperature



**Fig. 5** XPS In 3d spectra of NiO<sub>x</sub> thin film on ITO glass annealed at different temperature

을 알 수 있다. 특히 450°C 결과를 보면 In peak가 강하게 나타나는 것으로 봐서 In 물질이 상당량 NiO<sub>x</sub> 층으로 확산한 것을 알 수 있었다.

Fig. 6은 열처리 온도별로 제작한 NiO<sub>x</sub> HTL을 이용하여 할라이드 PSCs을 제작하여 current density-voltage (*J-V*) 특성을 측정한 결과이며, Table 1은 소자 특성 결과를 요약한 것이다. 그림에서 보는 것처럼 150°C 열처리 온도는 잔류 용매가 남아 있고 NiO<sub>x</sub> 박막의 형성이 제대로 이루어지지 않아 소자 특성이 전혀 관측되지 않았다. 250°C에서도 낮은 열처리 온도로 저품질의 NiO<sub>x</sub> 박막이 형성되어 HTL 역할을 수행하지 못해 낮은 개방전압(open-circuit voltage, *V*<sub>oc</sub>), 단락전류밀도(short-circuit current density, *J*<sub>sc</sub>), 충전률(fill factor, FF), PCE 특성을 보인 것으로 생각된다. 그러나 350°C로 열처리한 NiO<sub>x</sub> 박막은 HTL로써 역할을 제대로 수행할 수 있는 고품질의 박막이 형성되어 소자 특성 또한 가장 우수한 0.981V의 개방전압, 22.63 mA/cm<sup>2</sup>의 단락전류, 80.5%의 충전률과 17.88%의 변환 효율을 확인하였다. 450°C 열처리한 NiO<sub>x</sub> 박막의 경우 앞서 분석한 예상대로 높은 열처리로 인한 ITO 기판에서 In의 확산으로 인하여 NiO<sub>x</sub> 투과율 감소와 ITO 저항의 증가로 단락전류밀도 및 충전률 성능이 감소하였다.

Fig. 7은 최고 성능을 보인 350 °C에서 열처리한 NiO<sub>x</sub> HTL을 이용한 역구조 PSCs의 외부양자효율(external quantum efficiency, EQE)을 측정한 결과 및 이를 이용하여 계산된 integrated *J*<sub>sc</sub> 값이다. EQE 곡선은 전형적인 NiO<sub>x</sub> 역구조 PSCs의 형태로 관측되었고, 계산된 integrated *J*<sub>sc</sub>는 약 20.12 mA/cm<sup>2</sup>가 관측되었다.

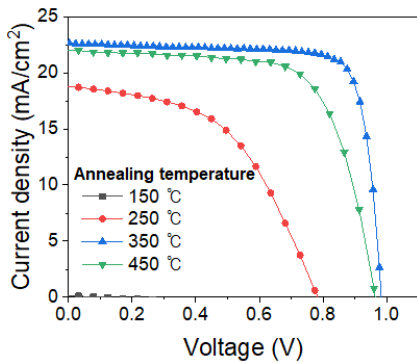


Fig. 6 *J-V* curve of inverted perovskite solar cells according to the NiO<sub>x</sub> annealing temperature

Table 1 Photovoltaic device parameters with different annealing temperature of NiO<sub>x</sub> HTL

Annealing temperature (°C)	<i>V</i> <sub>oc</sub> (V)	<i>J</i> <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	PCE (%)
150	0.118	0.17	0	0
250	0.891	14.73	48.4	6.36
350	0.981	22.63	80.5	17.88
450	0.962	21.65	69.2	14.40

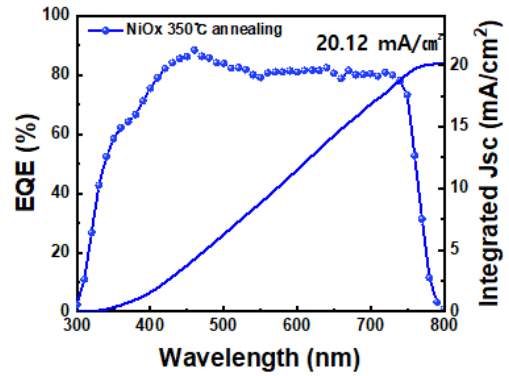


Fig. 7 EQE and integrated *J*<sub>sc</sub> calculated by EQE curve of inverted perovskite solar cells prepared by NiO<sub>x</sub> HTL annealed at 350°C and 30 min

### 4. 결론

페로브스카이트 태양전지는 2009년 연구개발이 시작된 이래로 2023년까지 26.1%의 빠른 효율 성장력을 보이는 차세대 태양전지로 주목받았다. 하지만 비싼 재료의 원가 측면에서 문제와 수분, 산소, 열 등에 의한 열화로 인해 상용화에 어려움을 느끼고 있다. 본 연구에서 고가 및 안정성에 약점이 있는 유기물 기반의 HTL 소재의 사용을 대체하기 위하여 무기물 기반의 저가 NiO<sub>x</sub> HTL 소재를 적용하기 위한 연구를 수행하였다. NiO<sub>x</sub>는 sol-gel 방법으로 제작하였고, 박막의 코팅 후 열처리 온도에 따른 특성을 분석한 결과 350°C로 열처리한 경우 최적의 NiO<sub>x</sub> HTL 성능 및 PSCs 소자 성능을 관측할 수 있었다. 또한 350°C 미만의 열처리 온도에서는 저품질의 NiO<sub>x</sub> 박막이 관측되었고, 450°C 열처리 온도에서부터 ITO 기판으로부터 NiO<sub>x</sub> 박막으로 In이 확산되어 NiO<sub>x</sub> HTL 특성 저하 및 PSCs 특성 저하가 나타나는 것을 관측하였다. 결과적으로 sol-gel 공정에서 NiO<sub>x</sub> 박막의 350°C 열처리 조건이 가장 좋은 성능을 보였고, 이를 PSCs에 적용한 결과 17.88% PCE를 달성하였다. 본 연구에서는 sol-gel 공정을 이용한 NiO<sub>x</sub> 박막은 p-i-n 역구조 PSCs 적합한 특성을 가진 무기 HTL로써 충분히 가능성이 크다는 것을 확인할 수 있었다.

### 후 기

이 논문은 2023년도 정부(과학기술정보통신부) 출연 재원으로 한국핵융합에너지연구원 “플라즈마 융합원천 연구사업”의 지원을 받아 수행된 연구임(EN2321-11). 본 연구는 IDEC에서 EDA Tool를 지원받아 수행하였습니다. 본 성과물은 중소벤처기업부에서 지원하는 2022년도 창업성장기술개발사업 전략형(그린뉴딜, S2798421)의 연구수행으로 인한 결과물임을 밝힙니다.

## References

1. Bai, Y., Meng, X., and Yang, S., "Interface Engineering for Highly Efficient and Stable Planar p-i-n Perovskite Solar Cells," *Advanced Energy Materials.*, 8, 1701883 (2017).
2. Yao, D., Zhang, C., Zhang, S., Yang, Y., Du, A., Waclawik, E. R., Yu, X., Wilson, G. J., and Wang, H., "2D-3D Mixed Organic-Inorganic Perovskite Layers for Solar Cells with Enhanced Efficiency and Stability Induced by *n*-Propylammonium Iodide Additives," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 11, 33, 29753-29764 (2019).
3. Pham, N. D., Zhang, C., Tiong, V. T., Zhang, S., Will, G., Bou, A., Bisquert, J., Shaw, P. E., Du, A., and Wilson, G. J., "Tailoring Crystal Structure of  $\text{FA}_{0.83}\text{Cs}_{0.17}\text{PbI}_3$  Perovskite Through Guanidinium Doping for Enhanced Performance and Tunable Hysteresis of Planar Perovskite Solar Cells," *Adv. Funct. Mater.*, 29, 1806479 (2019).
4. Saliba, M., Matsui, T., Seo, J.-Y., Domanski, K., Correa-Baena, J.-P., Nazeeruddin, M. K., Zakeeruddin, S. M., Tress, W., Abate, A., Hagfeldt, A., and Grätzel, M., "Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency," *Energy Environ. Sci.*, 9, 1989 (2016).
5. Yang, W. S., Park, B.-W., Jung, E. H., Jeon, N. J., Kim, Y. C., Lee, D. U., Shin, S. S., Seo, J., Kim, E. K., Noh, J. H., and Seok, S. I., "Iodide management in formamidinium-lead-halide-based perovskite layers for efficient solar cells," *Science*, 356, 1376 (2017).
6. Gedamu, D., Asuo, I. M., Benetti, D., Basti, M., Ka, I., Cloutier, S. G., Rosei, F., and Nechache, R., "Solvent-Antisolvent Ambient Processed Large Grain Size Perovskite Thin Films for High-Performance Solar Cells," *Sci. Rep.*, 8, 12885 (2018).
7. Snath, H. J., "Perovskites: The Emergence of a New Era for Low-Cost, High-Efficiency Solar Cells," *J. Phys. Chem. Lett.*, 4, 3623 (2013).
8. Chen, W.-Y., Deng, L.-L., Dai, S.-M., Wang, X., Tian, C.-B., Zhan, X.-X., Xie, S.-Y., Huang, R.-B., and Zheng, L.-S., "Low-cost solution-processed copper iodide as an alternative to PEDOT:PSS hole transport layer for efficient and stable inverted planar heterojunction perovskite solar cells," *J. Mater. Chem. A.*, 3, 19353 (2015).
9. Qiu, L., Ono, L. K., and Qi, Y., "Advances and challenges to the commercialization of organic-inorganic halide perovskite solar cell technology," *Mater. Today Energy*, 7, 169 (2018).
10. Md. Bodiul Islam, Masatoshi Yanagida, Yasuhiro Shirai, Orcid, Yoichi Nabetani, and Kenjiro Miyano, "NiOx Hole Transport Layer for Perovskite Solar Cells with Improved Stability and Reproducibility," *ACS Omega*, 2, 2291 (2017).
11. X. Cai a, T. Hu a, H. Hou, P. Zhu, R. Liu, J. Peng, W. Luo, and H. Yu, "A review for nickel oxide hole transport layer and its application in halide perovskite solar cells," *Mater. Today Sustainability*, 23, 100438 (2023).
12. Xu, Z., Wu, J., Wu, T., Bao, Q., He, X., Lan, Z., Lin, J., Huang, M., Huang, Y., and Fan, L., "Tuning the Fermi Level of  $\text{TiO}_2$  Electron Transport Layer through Europium Doping for Highly Efficient Perovskite Solar Cells," *Energy technology*, 5, 1820-1826 (2017).
13. Choi, D. H., Seok, H.-J., Kim, D.-H., Kim, S.-K., and Kim, H.-K., "Thermally-evaporated  $\text{C}_{60}/\text{Ag}/\text{C}_{60}$  multilayer electrodes for semi-transparent perovskite photovoltaics and thin film heaters," *Sci Technol Adv Mater*, 21, 435-449 (2020).
14. Saeid Asgary, Hossain Milani Moghaddam, Ali Bahari, and Raheleh Mohammadpour, "Role of BCP layer on nonlinear properties of perovskite solar cell," *Solar Energy*, 213, 383 (2021)
15. Jiménez-González, A. E. and Cambray, J. G., "Deposition of NiOx thin films by sol-gel technique, *Surface Engineering*, 16, 73-76 (2000).
16. Li, F., Chen, C., Tan, F., Li, C., Yue, G., Shen, L., and Zhang, W., "Semitransparent inverted polymer solar cells employing a sol-gel-derived  $\text{TiO}_2$  electron-selective layer on FTO and  $\text{MoO}_3/\text{Ag}/\text{MoO}_3$  transparent electrode," *Nanoscale Res. Lett.*, 9, 579 (2014).
17. Kim, J. H., Kim, M. H., Kim, H. J., and Yang, J. Y., " $\text{TiO}_2$  thin film deposition by RF reactive sputtering for n-i-p planar structured perovskite solar cells," *Appl. SciConverg. Technol.*, 31 (5), 116-119 (2022).