

## ساخت و بررسی سلول خورشیدی پروسکایتی بر پایه لایه انتقال دهنده حفره نیکل اکسید و لایه محافظ میانی فولرین

زهرا رضای مرند\*، احمد کرمانپور و فتح‌الله کریم‌زاده

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

(دریافت مقاله: ۱۳۹۹/۱۰/۲ - دریافت نسخه نهایی: ۱۴۰۰/۵/۱۷)

**چکیده**- به دلیل افزایش نیاز بشر به منابع انرژی پاک، فناوری سلول‌های خورشیدی با سرعت زیادی در حال گسترش است. از جمله مهم‌ترین چالش‌ها در ساخت سلول‌های خورشیدی پروسکایت، عدم وجود یک ماده انتقال دهنده مؤثر حفره با پایداری و قیمتی مناسب است. نیمه‌هادی‌های نوع p غیرآلی مانند نیکل اکسید در مقایسه با انتقال دهنده‌های حفره آلی از نظر قیمتی بسیار مقرون به‌صرفه هستند. علاوه بر این، ویژگی‌هایی از قبیل گاف انرژی پهن، رسانندگی بالا، پایداری و مقاومت در برابر رطوبت و فرایند ساخت بر پایه محلول، این انتقال دهنده حفره غیرآلی نانوساختار را به‌عنوان گزینه مناسبی برای جایگزینی مواد آلی تبدیل کرده است. هدف از انجام پژوهش حاضر ارزیابی مشخصات و مکانیزم نیکل اکسید به‌عنوان انتقال دهنده حفره در ساختار سلول خورشیدی پروسکایتی نانوساختار به‌صورت معکوس و با استفاده از لایه محافظ میانی فولرین است. برای سلول‌های خورشیدی با این ساختار فاکتور پرشوندگی حدود ۷۱ درصد و چگالی جریان ۲۱/۵ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع و ولتاژ مدار باز ۱۰۰۰ میلی‌ولت و بازده ۱۵/۲ درصد به‌دست آمد.

واژه‌های کلیدی: سلول خورشیدی پروسکایتی، لایه انتقال دهنده حفره، نیکل اکسید، لایه محافظ میانی فولرین.

### ۱- مقدمه

حال انجام است [۱-۳]. امروزه سلول‌های خورشیدی سیلیکونی بیشترین حجم محصولات تجاری شده را به‌خود اختصاص داده‌اند که از مهم‌ترین دلایل آن وجود منابع بسیار زیاد این ماده در طبیعت، بازدهی بالای این ساختارها، پایداری مناسب در شرایط محیطی مختلف و مهم‌تر از همه وجود فناوری پیشرفته سیلیکون حتی قبل از مطرح شدن بحث سلول‌های فتوولتائیک است. با این حال هزینه بالای ساخت و نیاز به تجهیزات پیشرفته باعث شده پژوهش‌های بسیاری برای جایگزینی این سلول‌ها با

با معرفی سلول‌های خورشیدی و خواص فتوولتائیکی، بشر فعالیت‌های گسترده‌ای را درخصوص بهره‌گیری از نور خورشید برای تأمین انرژی آغاز کرد. با پیشرفت‌های حاصل شده، برخی از گونه‌های سلول‌های خورشیدی بر اساس بازده و هزینه‌های اجرای آن به مرحله صنعتی رسیدند و در حال حاضر گستره عظیمی از مطالعات در راستای کاهش هزینه‌ها و افزایش بازدهی و کارایی سلول‌های خورشیدی در

\*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: Zahra.rezaim.88@gmail.com

هزینه پایین در ساخت سلول‌های خورشیدی پروسکایتی به صورت ساختار معکوس به‌عنوان انتقال دهنده حفره غیرآلی استفاده شده است. علاوه بر این، ویژگی‌هایی از قبیل گاف انرژی پهن، رسانندگی بالا و فرایند ساخت بر پایه محلول، این نیم‌رساناها را به‌عنوان گزینه مناسبی برای جایگزینی انتقال دهنده حفره آلی تبدیل کرده است.

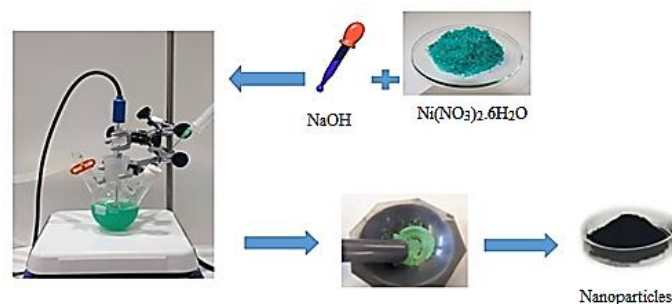
بر اساس اینکه انتقال دهنده حفره باید چه ویژگی‌هایی داشته باشد و یا ما دنبال چه نوع موادی برای جایگزینی اسپایرو هستیم می‌توانیم ماده‌ای مناسب برای انتقال دهنده حفره پیدا کنیم. این ویژگی‌ها شامل: (۱) انتقال حفره به‌خوبی انجام شود یعنی موبیلیتی حفره خوب باشد، (۲) سطح تراز هومو (بالا‌ترین اوربیتال ملکولی پر شده) آن با پروسکایت تطبیق داشته باشد، (۳) پایدار و (۴) کم هزینه باشد که هدف اصلی ما در انتخاب ماده مناسب برای انتقال دهنده حفره است. ویژگی‌های منحصر به فرد اکسید نیکل مانند انتقال دهنده ذاتی نوع p، انتقال نوری مطلوب، پهنای باند (۴ و ۵) و هزینه پایین ساخت آن را به انتقال دهنده مطلوب حفره در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی تبدیل می‌کند. نیکل اکسید با روش‌های مختلفی از جمله اسپری پاپرولیز، فرایند شیمایی، لیزر پالسی و غیره لایه‌نشانی می‌شود [۱۹-۱۲]. هدف از پژوهش حاضر توسعه سلول‌های خورشیدی پروسکایتی با استفاده از مواد اولیه ارزان‌تر به‌منظور رسیدن به پایداری ساختار بالاتر و ارتقا بازنده با استفاده از روش مهندسی ساختار معکوس بر پایه لایه انتقال دهنده حفره غیرآلی نیکل اکسید در دمای پایین و استفاده از پلیمر فولرین به‌عنوان لایه محافظ میانی سلول که نقش آن می‌تواند محافظت از ساختار آسیب‌پذیر لایه انتقال دهنده الکترون فنیل C61 بوتیریک اسید متیل استر<sup>۱</sup> (PCBM) باشد، است [۱۵].

## ۲- مواد و روش تحقیق

### ۲-۱- مواد اولیه مورد استفاده

در این تحقیق از نیترات نیکل شش آبه (۹۹/۹ درصد)  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  تهیه شده از شرکت سیگما آلدریج، یدید سرب  $(PbI_2)$  تهیه شده از شرکت تی سی ای، یدید متیل آمونیوم (MAI)

دیگر ساختارها صورت گیرد [۴]. با مطرح شدن بازده بالا و هزینه‌های ساخت پایین سلول‌های خورشیدی، امروزه نسل‌های دیگری از سلول‌های خورشیدی در حال ساخت و پیشرفت سریع هستند [۵]. در این راستا پیشرفت فناوری‌های نانو نیز باعث تسریع در فرایند توسعه سلول‌های خورشیدی شده است. سلول‌های خورشیدی پروسکایتی نسل جدیدی از سلول‌های خورشیدی هستند که در دسته سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای و لایه نازک قرار می‌گیرند. این سلول‌ها با توجه به بازده بسیار بالا و هزینه ساخت به‌نسبت پایین در مقایسه با سایر سلول‌های خورشیدی بازده بالا از قبیل سیلیکونی، کادمیم تلوراید، و گالیم آرسناید، بسیار مورد توجه دانشمندان قرار گرفته‌اند [۸-۶]. از میان متغیرهای اثرگذار در بازده و کارایی این نوع از سلول‌های خورشیدی، بررسی لایه انتقال دهنده حفره غیرآلی برای افزایش بازده این نوع سلول‌های خورشیدی پروسکایتی در نظر گرفته شده است. انتقال دهنده حفره اسپایرو به‌عنوان یک انتقال دهنده حفره آلی، اولین ماده حالت جامد به‌کار رفته در سلول‌های خورشیدی است که با توجه به قدرت انتقال‌دهندگی حفره بالا بسیار مورد توجه دانشمندان قرار گرفته و تاکنون بالاترین بازده توسط این ماده به ثبت رسیده است [۹]. لازم به ذکر است که اسپایرو به تنهایی دارای تحرک حفره پایین است و برای همین منظور از آلیدگی ساختار با استفاده از نمک لیتیوم یا کبالت استفاده می‌شود. انتقال دهنده حفره اسپایرو آلید شده با وجود قدرت انتقال‌دهندگی بالای آن همچنان با مشکلات عمده‌ای مواجه است که از مهم‌ترین آنها به‌مورد زیر می‌توان اشاره کرد، خوردگی پروسکایت با توجه به حضور حلال و خود نمک لیتیوم که سبب کاهش طول عمر سلول‌های خورشیدی پروسکایت می‌شود [۱۰]، آبدوستی اسپایرو سبب جذب رطوبت محیط شده که مهم‌ترین مشکل این نوع از انتقال دهنده‌های حفره است [۱۰]، تخریب اسپایرو در برابر تابش نور UV [۱۱] و هزینه بسیار بالای اسپایرو در ساختار سلول‌های پروسکایت. در نتیجه برای بهبود کارایی سلول و تلاش در جهت رفع چالش‌های موجود از انتقال دهنده حفره غیرآلی نیکل اکسید به‌دلیل قابلیت تحرک بالای حفره، مقاومت بالا در برابر رطوبت، و



شکل ۱- مراحل سنتز نانوذرات نیکل اکسید به روش هم‌رسوبی

دمای ۵۰ درجه قرار داده شد. نمونه‌ها بلافاصله در حمام فراصوتی به مدت ۱۰ دقیقه و دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد و در ۲- پروپانول شستشو داده شده و با جریان هوای گرم خشک و به مدت ۱۰ دقیقه تحت تابش نور فرابنفش ۴۰۰ وات قرار داده شد [۱۸]. برای لایه‌نشانی لایه انتقال دهنده حفره از روش لایه‌نشانی چرخشی استفاده شد. ابتدا نانوذرات نیکل اکسید به میزان ۲۰ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر در آب بدون یون پراکنده شدند و با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۴۰ ثانیه روی زیر لایه ITO پوشش داده شدند. و سپس به مدت ۱۰ دقیقه روی صفحه گرمکن ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند. برای لایه‌نشانی پروسکایت  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  از روش تک‌مرحله‌ای استفاده شد. در این روش پیش‌ماده  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  و  $\text{PbI}_2$  با نسبت مولی سه به یک در یک میلی‌لیتر دی‌متیل سولفوکسید حل شده [۱۹] و با سرعت ۲۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۱۰ ثانیه و سپس ۵۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۲۸ ثانیه با شتاب ۳۰۰۰ روی لایه انتقال دهنده حفره لایه‌نشانی شد. در این مرحله اتیل استات به‌عنوان ضدحلال در ثانیه ۱۲۵ شروع چرخش به‌صورت دینامیک روی لایه ریخته شد. لایه ایجاد شده پس از لایه‌نشانی در دمای ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰ دقیقه خشک شد سپس ۶۰ نانومتر بوتیریک اسید متیل استر به‌عنوان لایه انتقال دهنده الکترون با استفاده از محلول ۲/۵ درصد در کلروبنزن و روش لایه‌نشانی چرخشی با سرعت ۶۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۳۰ ثانیه روی لایه پروسکایت لایه‌نشانی شد. و سپس به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد [۱۷]. در این مرحله

تهیه شده از شرکت گرتزل سولار، ایزوپروپانول، اتانول و استون تهیه شده از شرکت رن رک، اسید هیدروکلریک (HCl)، دی‌متیل سولفوکسید (DMSO) بی‌آب، کلروبنزن، اتیل استات، پودر فلز روی، فولرین (C60)، BCP تهیه شده از شرکت سیگما آلدریج، و لایه‌های نازک اکسید ایندیم قلع (ITO) استفاده شد.

## ۲-۲- سنتز نانوذرات نیکل اکسید

نانوذرات نیکل اکسید به روش هم‌رسوبی تهیه شدند. به این منظور ابتدا محلول همگنی از نترات نیکل شش‌آبه  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  و اسید کلریدریک (HCl) در آب بدون یون دی‌اکسیژنه تهیه شد (شکل ۱). سپس محلول NaOH ده مولار به‌صورت قطره‌ای تحت همزن مغناطیسی به محلول اولیه اضافه شد تا pH محلول به ۱۰ رسید. لازم به ذکر است که تمام مراحل فوق تحت جریان گاز نیتروژن انجام شد. در پایان محلول به‌دست آمده با آب بدون یون و اتانول شستشو داده شد و به مدت هشت ساعت در آون خلأ خشک شدند و سپس بعد از آسیاب شدن، در کوره دمای ۲۸۰ درجه سیلیسیوس به مدت دو ساعت آنیل شدند. در آخر پودر به‌دست آمده به‌رنگ مشکی بود.

## ۲-۳- ساخت سلول خورشیدی پروسکایتی

برای آماده‌سازی و شستشو، ابتدا لایه‌های ITO با آب و صابون شستشو داده شده و سپس با آب بدون یون ۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰ دقیقه در حمام فراآوا<sup>۴</sup> قرار داده شد. پس از آن نمونه‌ها در استون به مدت ۱۰ دقیقه در حمام فراآوا و

گرفته شد، عبور اپتیکی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه طیف‌سنج UV-Vis دو باریکه مدل Varian, Cary 300 بررسی شد.

#### ۲-۵- مشخصه‌یابی سلول‌های خورشیدی

در ساخت سلول خورشیدی پروسکایتی از روش‌های متفاوت در لایه‌نشانی استفاده می‌شود که بسته به روش لایه‌نشانی و ماهیت لایه ایجاد شده ریخت‌شناسی متفاوتی حاصل می‌شود. برای بررسی موفولوژی سطح لایه‌های ایجاد شده و همچنین سطح مقطع لایه‌ها از روش میکروسکوپ الکترونی عبوری استفاده شده است. برای مطالعه طیف فتولومینسانس فیلم جاذب نور پروسکایتی لایه‌نشانی شده بر لایه‌های انتقال دهنده حفره از دستگاه Fluorolog (Horiba Jobin Yobn Ltd) 322 در محدوده طول موج‌های ۷۰۰ تا ۸۵۰ نانومتر با طول موج تهییج ۵۶۰ نانومتر استفاده شد. برای اندازه‌گیری جریان-ولتاژ سلول‌های خورشیدی از دستگاه شبیه‌ساز مدل 69920 Newport استفاده شد. برای کاهش هرچه بیشتر عدم تطابق طیفی میان تابش نور شبیه‌سازی شده و طیف تابشی استاندارد Schott k11 Tempax (Prazions glass, AM ۱/۵G, فیلتر and Optik GmbH) استفاده شد. مشخصه جریان-ولتاژ سلول‌های ساخته شده با اعمال ولتاژ بیاس خارجی و ثبت پاسخ جریان تولید شده توسط یک منبع توان دیجیتال Keithley 2612 اندازه‌گیری شد. بازده کوانتومی خارجی تحت بیاس نور سفید ثابتی که با آرایه‌ای از دیودهای گسیل نور (LED) با شدت  $10 \text{ mV.cm}^{-2}$  تأمین شد، اندازه‌گیری شد [۲۲-۲۰].

#### ۳- نتایج و بحث

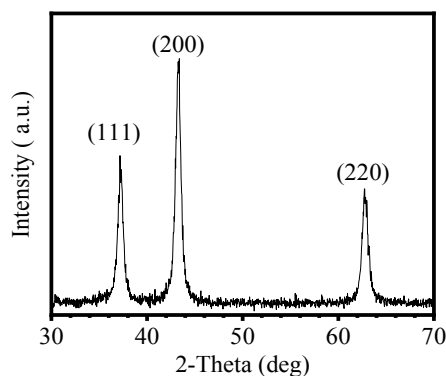
##### ۳-۱- بررسی نانوذرات نیکل اکسید سنتز شده به روش هم‌رسوبی

شناسایی ساختارهای به‌وجود آمده و بررسی اندازه بلورک‌ها در نانوذرات نیکل اکسید با استفاده از الگوی پراش پرتوی ایکس انجام شد. الگوی پراش پرتوی ایکس نانوذرات به‌دست آمده

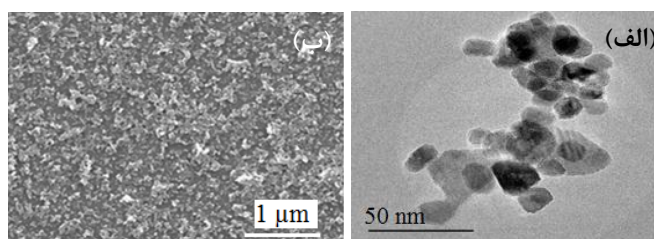
لایه‌ها توسط آنتی چمبر به محفظه لایه‌نشانی تحت خلأ منتقل شدند و به‌منظور جلوگیری از بازترکیب الکترون و حفره و همچنین برای ایجاد محافظت از سطح بوتیریک اسید متیل استر که بسیار ناپایدار در مقابل شرایط محیطی است، یک لایه میانی از پلی‌مرفولرین به ضخامت ۵۰ نانومتر روی بوتیریک اسید متیل استر به روش لایه‌نشانی تحت خلأ در خلأ  $10^{-7}$  تور لایه‌نشانی شد [۱۵]. سپس دستگاه از خلأ خارج شده و روی لایه‌ها ماسک قرار داده شد و دوباره لایه‌ها در دستگاه قرار گرفتند و دستگاه به خلأ  $10^{-7}$  تور رسید و یک شب تا صبح لایه‌ها تحت خلأ قرار گرفتند و در نهایت لایه نازک ۱۰۰ نانومتری نقره با استفاده از روش تبخیر حرارتی روی لایه فولرین لایه‌نشانی شد. فشار لایه‌نشانی در این حالت  $10^{-7}$  تور و سطح فعال لایه مزبور ۰/۱ سانتی‌متر مربع بود.

##### ۲-۴- مشخصه‌یابی نانوذرات سنتز شده

طیف پراش پرتوی ایکس<sup>۵</sup> نانوذرات توسط دستگاه پراش پرتوی ایکس مدل (D8 Advance, Bruker AXS) با مشخصات تابش ( $\lambda = 0.15406$  نانومتر) با گام‌های ۰/۰۴ در محدوده  $2\theta = 30-70$  درجه اندازه‌گیری شد. برای بررسی نانوذرات سنتز شده از میکروسکوپ الکترونی عبوری<sup>۶</sup> مدل Leo۹۱۲ AB استفاده شد، به‌نحوی که ابتدا نانوذرات سنتز شده به مدت یک ساعت در آب بدون یون تحت اولتراسونیک پراکنده شده و سپس روی توری مسی پوشش داده شده با کربن ریخته شده و زیر لامپ مادون قرمز خشک شدند تا نمونه برای تصویربرداری با میکروسکوپ الکترونی عبوری آماده شود. در این تحقیق سطح لایه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۷</sup> مدل (FEG-SEM JEOL 3100F) بررسی شد. مواد نارسانا معمولاً با لایه نازکی از کربن، طلا و یا آلیاژ طلا پوشش داده می‌شوند. بین نمونه و پایه باید اتصال الکتریکی برقرار شود و نمونه‌های ریز مانند پودرها باید روی یک لایه رسانی نظیر پوشش آلومینیوم پخش شده و کاملاً خشک شوند. طیف عبور اپتیکی در محدوده نور مرئی طیف الکترومغناطیسی از نمونه‌ها

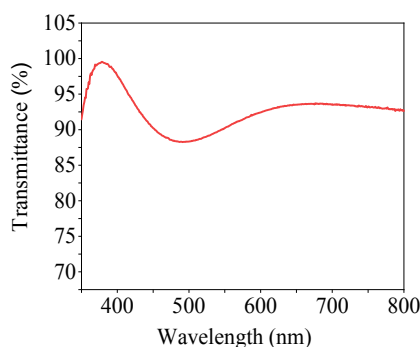


شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات نیکل اکسید



شکل ۳- تصاویر: الف) میکروسکوپی الکترونی عبوری از نانوذرات نیکل اکسید و

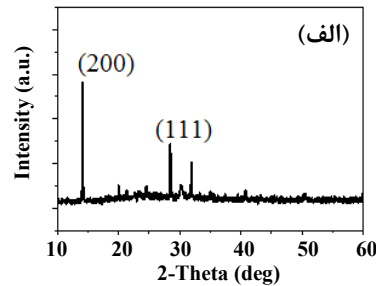
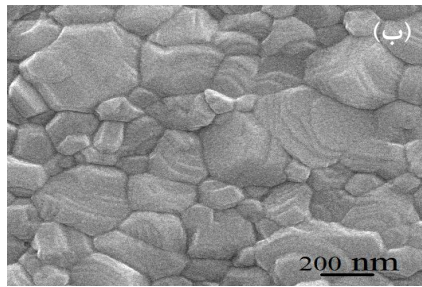
ب) میکروسکوپی الکترونی روبشی از لایه سطح نیکل اکسید لایه‌نشانی شده روی زیرلایه ITO



شکل ۴- طیف عبوری اپتیکی لایه انتقال دهنده حفره نیکل اکسید

زبری حدود ۵۰ نانومتر را به دست داده است [۱۷]. برای تعیین گاف اپتیکی لایه انتقال دهنده حفره از طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش استفاده شد [۱۷]. شکل (۴) طیف عبوری لایه انتقال دهنده حفره را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود لایه انتقال دهنده حفره نیکل اکسید طیف عبوری با عبور بالای ۸۵ درصد در محدوده طول موج‌های نور مرئی یعنی بین ۴۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر از خود نشان می‌دهد. در صورتی که با استفاده از روش پرفیولومتری ضخامت این لایه حدود ۳۷ نانومتر تخمین زده شد.

در شکل (۲) آورده شده است، همان‌گونه که ملاحظه می‌شود تمام قله‌های پراش به دست آمده می‌توانند با ساختار مکعبی NiOx، شاخص‌گذاری شوند که این خود نشان‌دهنده خلوص بالای فاز اکسید نیکل تشکیل شده است. پهن بودن قله‌ها نشانه کوچک بودن اندازه نانوکریستال‌ها و تیز بودن آنها نشانه تشکیل ساختار کریستالی است [۲۳]. الگوهای پراش ساختار بلوری نانوذرات، راستای مرجح‌تر (۲۰۰) را نشان می‌دهد که البته راستای (۱۱۱) نیز با آن در رقابت است. اندازه نانوبلورک‌ها توسط رابطه دبای شرر محاسبه شده است که حدود ۱۷/۱ نانومتر است. تصویر میکروسکوپی الکترونی عبوری از نانوذرات نیکل اکسید خالص نشان‌دهنده توزیع غیریکنواخت ذرات از ۱۰ تا ۳۳ نانومتر است (شکل ۳- الف) که میانگین اندازه ذرات در حدود ۱۷ نانومتر را به دست می‌دهد [۱۷]. تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی لایه انتقال دهنده حفره در شکل (۳- ب) نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل مشخص است سطح به صورت هموار بوده و زبری آن نسبتاً کم است. آنالیز میکروسکوپی نیروی اتمی (AFM)



شکل ۵- الف) الگوی پراش پرتوی ایکس و ب) تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی لایه پروسکایت روی لایه انتقال دهنده حفره نیکل اکسید

### ۳-۴- مطالعه اپتیکی لایه پروسکایت

شکل (۶- الف) طیف فتولومینسانس لایه پروسکایت هنگامی که روی لایه انتقال دهنده حفره نیکل اکسید لایه‌نشانی شده را نشان می‌دهد. کاهش چشمگیر شدت طیف پروسکایت روی لایه ITO در مقایسه با طیف پروسکایت روی لایه نیکل اکسید نشان‌دهنده قدرت انتقال بار در سطح تماس بین پروسکایت و انتقال دهنده حفره [۲۵] و همچنین افزایش بازترکیب غیرتابشی در سطح تماس دو لایه است [۲۶]. همچنین در شکل (۶- ب) طیف PL Decay مربوط به لایه پروسکایت نشان داده شده است. نتایج مربوط به شکل (۶- الف) کاملاً با نتایج مربوط به PL Decay در تطابق است، زیرا هنگامی که لایه پروسکایت بدون هیچ‌گونه لایه انتقال دهنده حفره به‌طور مستقیم روی ITO لایه‌نشانی شده است طول عمر متوسط بازترکیب ۳۲ نانوثانیه است. در صورتی که وقتی لایه پروسکایت روی لایه انتقال دهنده حفره نیکل اکسید لایه‌نشانی می‌شود، طول عمر متوسط ۲۰ نانوثانیه نشان داده می‌شود [۱۷].

### ۳-۵- مطالعه آماری پارامترهای فتولتائیک سلول خورشیدی

نمودارهای اندازه‌گیری جریان-ولتاژ تحت تابش استاندارد نور 1 SUN برای سلول خورشیدی با لایه انتقال دهنده حفره نیکل اکسید در شکل (۷- الف) و داده‌های مربوطه در جدول (۱) نشان داده شده است. سلول‌های خورشیدی با لایه انتقال دهنده نیکل اکسید فاکتور پرشوندگی حدود ۷۱ درصد و چگالی جریان ۲۱/۵ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع و ولتاژ مدار باز یک ولت و بازده ۱۵/۲ درصد به‌دست آمد. این اندازه‌گیری‌ها برای ۴۰ سلول تکرار شد.

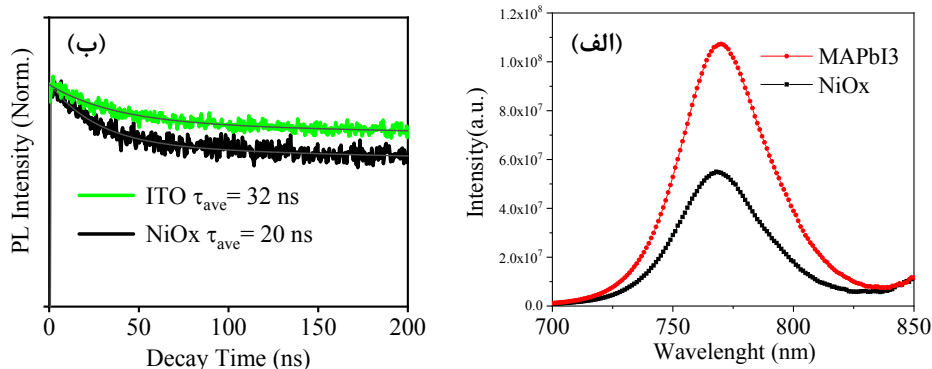
### ۳-۲- مطالعه ساختار بلوری لایه پروسکایت روی لایه انتقال

#### دهنده حفره

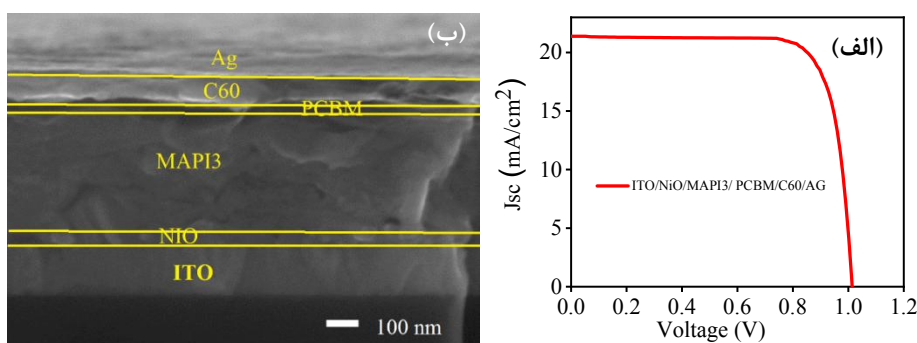
الگوی پراش پرتوی ایکس لایه پروسکایت روی لایه انتقال دهنده حفره در شکل (۵- الف) نمایش داده شده است. حضور شش پیک اصلی که مربوط به صفحات (۱۱۰)، (۱۱۲)، (۲۰۲)، (۲۲۰)، (۳۱۰) و (۲۲۴) هستند، تشکیل ساختار پروسکایت  $\text{MAPI}_3$  را تأیید می‌کنند [۱۹]. برای تهیه فیلم پروسکایت از دمای آنیل ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد برای ده دقیقه استفاده شد. ولی در ۱۲/۵ درجه پیکی که مربوط به پدید سرب هست، مشاهده نشد. این مسئله تصدیق می‌کند که این شرایط موجب تجزیه شدن پروسکایت نمی‌شود.

### ۳-۳- مطالعه ریخت‌شناسی سطح لایه‌های پروسکایت

شکل (۵- ب) تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح لایه پروسکایت را نشان می‌دهد. مطابق شکل، اندازه دانه‌ها نسبتاً بزرگ است. اندازه بزرگ دانه‌ها دو ویژگی دارد: اول اینکه سطح تماس کاهش می‌یابد؛ در نتیجه احتمال بازترکیب بارها کمتر می‌شود. دوم اینکه دانه‌های بزرگ‌تر، نقایص کمتری داشته و موجب تحرک بیشتر حامل‌ها می‌شوند و به حامل‌های بار اجازه می‌دهند به‌نحو مناسب‌تری در سلول حرکت کنند، بدون اینکه نقایص و آلاینده‌ها مانع آنها شوند. وقتی دانه‌ها بزرگ‌تر باشند به‌طور مسلم نواقص شبکه کمتر خواهد بود و از بازترکیب الکترون و حفره جلوگیری می‌شود و بازده سلول بالاتر می‌رود [۲۴]. این تصاویر سطحی پلی‌کریستال و یکنواخت و بدون هیچ‌گونه حفره‌ای با اندازه دانه حدود ۱۰۰ تا ۶۰۰ نانومتر برای لایه پروسکایت لایه‌نشانی شده روی لایه نیکل اکسید را نشان می‌دهد.



شکل ۶- الف) طیف فتولومینسانس لایه پروسکایت روی لایه ITO و لایه انتقال دهنده حفره نیکل اکسید و ب) طیف PL Decay مربوط به لایه پروسکایت روی انتقال دهنده حفره نیکل اکسید و لایه ITO (رنگی در نسخه الکترونیکی)



شکل ۷- الف) نمودار جریان - ولتاژ سلول و ب) تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از برش عرضی سلول

جدول ۱- پارامترهای فتولتائیک سلول

Best PCE [%]	V <sub>oc</sub> [mV]	J <sub>sc</sub> [mA cm <sup>-2</sup> ]	FF [%]	ساختار سلول
۱۵/۲	۱۰۰۵	۲۱/۵	۷۱	ITO/NiO/PEROVSKITE/PCBM/C60/AG

پروسکایت حدود ۴۰۰ نانومتر، لایه بوتیریک اسید متیل استر حدود ۱۰ نانومتر، لایه فولرین حدود ۵۰ نانومتر و در نهایت ۱۰۰ نانومتر الکترون نقره لایه‌نشانی شده است. نتایج مشابهی اخیراً توسط محققین دیگر بدست آمده است [۲۸ و ۲۹].

#### ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش لایه انتقال دهنده حفره غیرآلی نیکل اکسید به‌روش هم‌رسوبی سنتز و مشخصه‌یابی شد. بازده حاصل از لایه‌نشانی فولرین تحت خلأ بالا که مانع بازترکیب الکترون و حفره می‌شود، به‌دست آمد. تصاویر میکروسکوپی الکترونی عبوری از نانوذرات

#### ۶-۳- بررسی ساختمان و ریخت شناسی سلول خورشیدی پروسکایتی

سلول‌های خورشیدی مورد تحقیق در این پژوهش همگی دارای ساختار کلی متشکل از لایه‌های اکسید رسانای شفاف (اکسید ایندیوم آلاییده شده با قلع) / لایه رسانای حفره (از جنس نیکل اکسید) / جاذب نور پروسکایتی / لایه رسانای الکترون / لایه میانی فولرین / اتصال نقره هستند. تصاویر برش عرضی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی از سلول در شکل (۷-ب) نشان داده شده است. از این تصاویر نتیجه‌گیری می‌شود که در این ساختار معکوس لایه انتقال دهنده الکترون حدود ۳۷ نانومتر، لایه

اکسید را نشان می‌دهد. برای این سلول‌های خورشیدی با لایه انتقال دهنده نیکل اکسید فاکتور پرشوندگی حدود ۷۱ درصد و چگالی جریان ۲۱/۵ میلی آمپر بر سانتی متر مربع و ولتاژ مدار باز یک ولت و بازده ۱۵/۲ درصد به دست آمد.

### تشکر و سپاسگزاری

از وزارت علوم، تحقیقات و فناوری ایران به خاطر حمایت مالی از این پژوهش تشکر و قدردانی می‌شود.

نیکل اکسید نشان‌دهنده توزیع غیریکنواخت ذرات از ۱۰ تا ۳۳ نانومتر بود، میانگین اندازه ذرات در حدود ۱۷ نانومتر است.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی لایه انتقال دهنده حفره نشان داد سطح کاملاً یکنواخت است و زبری سطح کمی دارند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح لایه پروسکایت، سطحی پلی کریستال و یکنواخت و بدون هیچ گونه حفره‌ای با اندازه دانه حدود ۱۰۰ تا ۶۰۰ نانومتر برای لایه پروسکایت لایه نشانی شده روی لایه انتقال دهنده حفره نیکل

### واژه‌نامه

1. Phenyl-C61-butyric acid methyl ester
2. Dimethyl sulfoxide
3. deionized water
4. ultrasonic bath

5. X-ray diffraction pattern
6. transmission electron microscope
7. scanning electron microscope
8. atomic force microscopy

### مراجع

1. 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., "Iodide Management in Formamidinium-Lead-Halide-Based Perovskite Layers for Efficient Solar Cells", *Science*, Vol. 356, No. 6345, pp. 1376-1379, 2017.
2. Ren, X., Yang, D., Yang, Z., Feng, J., Zhu, X., Niu, J., Liu, Y., Zhao, W., and Liu, S. F., "Solution-Processed Nb: SnO<sub>2</sub> Electron Transport Layer for Efficient Planar Perovskite Solar Cells", *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 9, No. 3, pp. 2421-2429, 2017.
3. Ibn-Mohammed, T., Koh, S. C. L., Reaney, I. M., Acquaye, A., Schileo, G., Mustapha, K. B., and Greenough, R., "Perovskite Solar Cells: An Integrated Hybrid Lifecycle Assessment and Review in Comparison with other Photovoltaic Technologies", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 80, pp. 1321-1344, 2017.
4. Werner, J., Weng, C. -H., Walter, A., Fesquet, L., Seif, J. P., De Wolf, S., Niesen, B., and Ballif, C., "Efficient Monolithic Perovskite/Silicon Tandem Solar Cell With Cell Area > 1 cm<sup>2</sup>", *The Journal of Physical Chemistry Letters*, Vol. 7, No. 1, pp. 161-166, 2015.
5. Yin, X., Chen, P., Que, M., Xing, Y., Que, W., Niu, C., and Shao, J., "Highly Efficient Flexible Perovskite Solar Cells Using Solution-Derived NiO<sub>x</sub> Hole Contacts", *ACS Nano*, Vol. 10, No. 3, pp. 3630-3636, 2016.
6. Rohatgi, A., Zhu, K., Tong, J., Kim, D. H., Reichmanis, E., Rounsaville, B., Prakash, V., and Ok, Y. -W., "26.7% Efficient 4-Terminal Perovskite-Silicon Tandem Solar Cell Composed of A High-Performance Semitransparent Perovskite Cell and a Doped Poly-Si/SiO<sub>x</sub> Passivating Contact Silicon Cell", *IEEE Journal of Photovoltaics*, Vol. 10, No. 2, pp. 417-422, 2020.
7. Wang, C., Zhang, J., Duan, J., Gong, L., Wu, J., Jiang, L., Zhou, C., Xie, H., Gao, Y., He, H., Lu, J., Fang, Zh., and Lu, B., "All-Inorganic, Hole-Transporting-Layer-Free, Carbon-Based CsPbI<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> Planar Perovskite Solar Cells by a Two-Step Temperature-Control Annealing Process", *Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol. 108, p. 104870, 2020.
8. Chandrasekhar, P. S., Dubey, A., and Qiao, Q., "High Efficiency Perovskite Solar Cells Using Nitrogen-Doped Graphene/ZnO Nanorod Composite as an Electron Transport Layer", *Solar Energy*, Vol. 197, pp. 78-83, 2020.
9. Anaraki, E. H., Kermanpur, A., Steier, L., Domanski, K., Matsui, T., Tress, W., Saliba, M., Abate, A., Grätzel, M., Hagfeldt, A., Correa, J. P., "Highly Efficient and Stable Planar Perovskite Solar Cells by Solution-Processed Tin Oxide", *Energy & Environmental Science*, Vol. 9, No. 10, pp. 3128-3134, 2016.
10. Leijtens, T., Giovenzana, T., Habisreutinger, S. N., Tinkham, J. S., Noel, N. K., Kamino, B. A., Sadoughi, G., Sellinger, A., and Snaith, H. J., "Hydrophobic Organic Hole Transporters for Improved Moisture Resistance in Metal Halide Perovskite Solar Cells", *ACS Applied Materials &*



- Interfaces*, Vol. 8, No. 9, pp. 5981-5989, 2016.
11. Sanchez, R. S., and Mas-Marza, E., "Light-Induced Effects on Spiro-OMeTAD Films and Hybrid Lead Halide Perovskite Solar Cells", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 158, pp. 189-194, 2016.
  12. Park, J. H., Seo, J., Park, S., Shin, S. S., Kim, Y. C., Jeon, N. J., Shin, H., Ahn, T. K., Noh, J. H., Yoon, S. Ch., Hwang, Ch. S., and Seoke, S., "Efficient CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite Solar Cells Employing Nanostructured P-Type NiO Electrode Formed by A Pulsed Laser Deposition", *Advanced Materials*, Vol. 27, No. 27, pp. 4013-4019, 2015.
  13. Corani, A., Li, M. -H., Shen, P. -S., Chen, P., Guo, T. -F., El Nahhas, A., Zheng, K., Yartsev, A., Sundstrom, V., and Ponseca, C. S., "Ultrafast Dynamics of Hole Injection and Recombination in Organometal Halide Perovskite Using Nickel Oxide as P-Type Contact Electrode", *The Journal of Physical Chemistry Letters*, Vol. 7, No. 7, pp. 1096-1101, 2016.
  14. Chen, W., Wu, Y., Liu, J., Qin, C., Yang, X., Islam, A., Cheng, Y. -B., and Han, L., "Hybrid Interfacial Layer Leads to Solid Performance Improvement of Inverted Perovskite Solar Cells", *Energy & Environmental Science*, Vol. 8, No. 2, pp. 629-640, 2015.
  15. Liu, D., Wang, Q., Traverse, C. J., Yang, C., Young, M., Kuttipillai, P. S., Lunt, S. Y., Hamann, T. W., and Lunt, R. R., "Impact of Ultrathin C60 on Perovskite Photovoltaic Devices", *ACS Nano*, Vol. 12, No. 1, pp. 876-883, 2018.
  16. Reza Marand, Z., Helmi Rashid Farimani, M., and Shahtahmasebi, N., "Study of Magnetic and Structural and Optical Properties of Zn Doped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Synthesized by Co-Precipitation Method for Biomedical Application", *Nanomedicine Journal*, Vol. 1, No. 4, pp. 238-247, 2014.
  17. Kaneko, R., Chowdhury, T. H., Wu, G., Kayesh, M. E., Kazaoui, S., Sugawa, K., Lee, J. -J., Noda, T., Islam, A., and Otsuki, J., "Cobalt-Doped Nickel Oxide Nanoparticles as Efficient Hole Transport Materials for Low-Temperature Processed Perovskite Solar Cells", *Solar Energy*, Vol. 181, pp. 243-250, 2019.
  18. Saliba, M., Correa-Baena, J. -P., Wolff, C. M., Stolterfoht, M., Phung, N., Albrecht, S., Neher, D., and Abate, A., "How to Make Over 20% Efficient Perovskite Solar Cells in Regular (n-i-p) and Inverted (p-i-n) Architectures", *Chemistry of Materials*, Vol. 30, No. 13, pp. 4193-4201, 2018.
  19. Méndez, P. F., Muhammed, S. K. M., Barea, E. M., Masi, S., and Mora-Seró, I., "Analysis of the UV-Ozone-Treated SnO<sub>2</sub> Electron Transporting Layer in Planar Perovskite Solar Cells for High Performance and Reduced Hysteresis", *Solar RRL*, Vol. 3, No. 9, p. 1900191, 2019.
  20. Fahrenbruch, A., and Bube, R., *Fundamentals of Solar Cells: Photovoltaic Solar Energy Conversion*, Elsevier, 2012.
  21. Smestad, G. P., *Optoelectronics of Solar Cells*, SPIE Press, 2002.
  22. Sanchez, R. S., Gonzalez-Pedro, V., Lee, J. -W., Park, N. -G., Kang, Y. S., Mora-Sero, I., and Bisquert, J., "Slow Dynamic Processes in Lead Halide Perovskite Solar Cells. Characteristic Times and Hysteresis", *The Journal of Physical Chemistry Letters*, Vol. 5, No. 13, pp. 2357-2363, 2014.
  23. Natu, G., Hasin, P., Huang, Z., Ji, Z., He, M., and Wu, Y., "Valence Band-Edge Engineering of Nickel Oxide Nanoparticles Via Cobalt Doping for Application in P-Type Dye-Sensitized Solar Cells", *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 4, No. 11, pp. 5922-5929, 2012.
  24. Nie, W., Tsai, H., Asadpour, R., Blancon, J. -C., Neukirch, A. J., Gupta, G., Crochet, J. J., Chhowalla, M., Tretiak, S., Alam, M., Wang, H. L., and Mohite, A. D., "High-Efficiency Solution-Processed Perovskite Solar Cells With Millimeter-Scale Grains", *Science*, Vol. 347, No. 6221, pp. 522-525, 2015.
  25. Kim, J. H., Liang, P., Williams, S. T., Cho, N., Chueh, C., Glaz, M. S., Ginger, D. S., and Jen, A. K., "High-Performance and Environmentally Stable Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells Based on A Solution-Processed Copper-Doped Nickel Oxide Hole-Transporting Layer", *Advanced Materials*, Vol. 27, No. 4, pp. 695-701, 2015.
  26. Stolterfoht, M., Le Corre, V. M., Feuerstein, M., Caprioglio, P., Koster, L. J. A., and Neher, D., "Voltage-Dependent Photoluminescence and How It Correlates with the Fill Factor and Open-Circuit Voltage in Perovskite Solar Cells", *ACS Energy Letters*, Vol. 4, No. 12, pp. 2887-2892, 2019.
  27. Xia, X., Jiang, Y., Wan, Q., Wang, X., Wang, L., and Li, F., "Lithium and Silver Co-Doped Nickel Oxide Hole-Transporting Layer Boosting the Efficiency and Stability of Inverted Planar Perovskite Solar Cells", *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 10, No. 51, pp. 44501-44510, 2018.
  28. Lee, P. H., Li, B. T., Lee, C. F., Huang, Z. H., Huang, Y. C., and Su, W. F., "High-Efficiency Perovskite Solar Cell Using Cobalt Doped Nickel Oxide Hole Transport Layer Fabricated by NIR Process", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 208, p. 110352, 2020.
  29. Tobias, A., Somayeh, M., Fabian, S., et al., "Photovoltaic Devices: Electron-Beam-Evaporated Nickel Oxide Hole Transport Layers for Perovskite-Based Photovoltaics", *Advanced Energy Materials*, Vol. 9, p. 1970035, 2019.

# FABRICATION AND INVESTIGATION OF PEROVSKITE SOLAR CELL BASED ON NICKEL OXIDE HOLE TRANSPORT LAYER AND FULLERENE INTERLAYER

Z. Rezay Marand\*, A. Kermanpur and F. Karimzadeh

Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan 84156-83111, Iran

(Received: 22 December 2020; Accepted: 8 August 2021)

## ABSTRACT

Increased demand for clean energy sources, solar cell technology is expanding rapidly. One of the most critical challenges in constructing perovskite solar cells is the lack of an effective hole transport layer with stability and reasonable price. Inorganic p-type semiconductors such as nickel oxide are very cost-effective compared to organic ones. Features such as wide energy gap, high conductivity, stability and resistance to moisture, and solution-based manufacturing process, make the nanostructured inorganic hole transport layer a viable alternative to organic materials. The purpose of this project was to evaluate the characteristics and mechanism of nickel oxide as a hole transport material and fullerene as an interlayer in the structure of inverted nanostructured perovskite solar cells. These solar cells obtained a fill factor of about 71%, a current density of 21.5 mA/cm<sup>2</sup>, an open-circuit voltage of 1000 mV, and an efficiency of 15.2%.

**Keywords:** Perovskite Solar Cells, Hole Transport Material, Nickel Oxide, Fullerene.

## 1. INTRODUCTION

Organic-inorganic halide perovskite solar cells have gained increasing attention owing to their high power conversion efficiencies and fabrication in solution at low temperatures. Moreover, the low-temperature processing makes them promising for future industrialization [1-3]. This configuration is characterized by the high cost of the Hole Transport Materials (HTMs) and a slight hysteresis, which has to be avoided using special treatment or interlayers [4].

Among the inorganic HTMs, the low-temperature NiO<sub>x</sub> is the most common perovskite solar cell (PSC). The remarkable properties of NiO<sub>x</sub>, such as intrinsic p-type doping nature, high optical transmittance, deep-lying valence band (VB) (5.4 eV), and low cost, make NiO<sub>x</sub> a preferential candidate for HTM in PSCs. NiO<sub>x</sub> has been prepared by several methods such as spray pyrolysis and solution process or pulsed laser deposition. Despite the merits of NiO<sub>x</sub> as HTM, its low intrinsic electrical conductivity and high amounts of defects while synthesizing at low temperatures resulting in

an increased charge recombination and reduced hole extraction, have barricaded further improvement of NiO<sub>x</sub> based on PSCs. To overcome this drawback, keeping the temperature low and addition of interlayers to control the interface could be effective. In this work, fullerene was used as an interlayer. A comparative analysis of the structural and optical properties of the perovskite material deposited on the inorganic HTM was also carried out.

## 2. MATERIALS AND METHODS

### 2.1 Materials

Ni (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (99.9%) and CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (99.0%) from Sigma Aldrich, Lead iodide (PbI<sub>2</sub>, > 98%, from TCI), and methylammonium iodide (MAI, 98%, from Greatcellsolar) were purchased.

### 2.2 Synthesis of NiO<sub>x</sub>

Ni (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.25 mol) was dissolved in 50 mL of deionized deoxygenated H<sub>2</sub>O to obtain a dark green solution. After being magnetic stirred for 1 h, NaOH solution (10 M) was added gently to the initial solution to adjust pH=10. During this operation, the initial green color of the solution turned to opaque pale green as a result of

\*: Zahra.rezaim.88@gmail.com

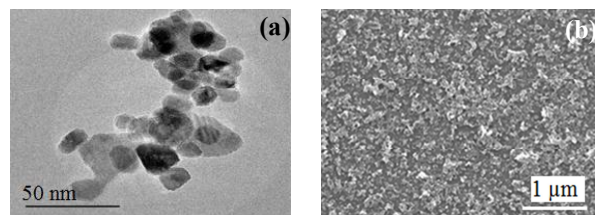
nanoparticles formation. Keeping stirred for another 1 h, the pale green colloidal precipitate was collected by an ultrasonic centrifugation at 6,500 rpm for 15 min and washed twice with deionized water. The product was dried at 80°C overnight. The obtained green solid was grinded in mortar and calcined at 270°C for 2 h to obtain a black powder. Before use, nanoparticles were dispersed in deionized water using probe ultrasonic for 2 min with amplitude 52% and cycle 1 (20 mg.mL<sup>-1</sup>). Finally, the solution containing nanoparticles was filtered through a PVDF filter (0.40 µm) [5].

### 2.3 Fabrication of solar cells

Substrates (Tin doped indium oxide-ITO) were etched with zinc powder and HCl 6 M. After the cleaning process, the HTMs were obtained by spin-coating of the corresponding NiO<sub>x</sub> aqueous solution (20 mg.mL<sup>-1</sup>) with a speed of 3,000 rpm for 40 s and heated at 130°C for 10 min. The perovskite film (MAPbI<sub>3</sub>) was deposited over HTM layer by one-step spin coating at 2,000 rpm for 10 s, followed by 6,000 rpm for 28 s with an acceleration of 3,000 with the precursor composed of PbI<sub>2</sub> and MAI (1.3 M for each) in 1 mL DMSO. Ethyl acetate was dropped onto the perovskite film at the last 15<sup>th</sup> second during the spin coating. As soon as the spin coating was finished, the sample was moved to a hotplate and annealed for 10 min at a temperature of 130°C. Afterward, PCBM (20 mg.mL<sup>-1</sup> in CB) was spin-coated at 1,000 rpm for 30 s and dried at 60°C for 10 min. At this stage, the layers were transferred by the anti-chamber to the vacuum chamber in order to protect the PCBM surface, which was very unstable against environmental conditions. A 50-mm-thick polymer fullerene intermediate layer was deposited on PCBM by deposition method under the vacuum of 10<sup>-7</sup> Torr. Finally, Ag electrodes with a thickness of 100 nm were thermally evaporated at a deposition rate of about 0.5 nm.s<sup>-1</sup> in a vacuum chamber through a shadow mask [6].

### 2.4 Characterization of solar cells

The morphologies of the samples were characterized using scanning electron microscopy (FEG-SEM JEOL 3100F) and transmission electron microscopy (TEM, JEOL 2100) analyses. The current–voltage (J/V) curves were measured



**Figure 1. a) TEM image of the NiO<sub>x</sub> nanoparticles, b) SEM image of the NiO<sub>x</sub> film deposited on the ITO substrate.**

using a Keithley 2612 source meter under AM 1.5 G (100 mWcm<sup>-2</sup>) provided by a solar simulator model 69920 Newport. The steady-state absorption spectra of the perovskite films were achieved by a UV/Vis absorption spectrophotometer (Varian, Cary 300), and the steady state and the time-resolved photoluminescence (PL) decay were collected by a Horiba Fluorolog.

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

TEM image of the NiO<sub>x</sub> nanoparticles is shown in Figure 1. (a) The size distribution of the particles had a relatively broad range (10-33 nm) centered at 17 nm. Figure 1. (b) shows the SEM image of the NiO<sub>x</sub> film deposited on the ITO substrate. This film revealed a high transmission (> 87%) in the visible region (400-800 nm). NiO<sub>x</sub> nanoparticles were deposited as thin film in order to work as HTM with the consequence of higher carrier mobility.

The pristine champion NiO<sub>x</sub>-based inverted PSC showed a fill factor (FF) of 70%, a short-circuit current density (J<sub>sc</sub>) of 19.5 mA.cm<sup>-2</sup>, a V<sub>oc</sub> of 0.96 V, and a final photoconversion efficiency (PCE) of 13.2%. J<sub>sc</sub>, FF, and V<sub>oc</sub> increased by the insertion of the fullerene intermediate layer, compared to that of pristine NiO<sub>x</sub>. A champion photoconversion efficiency of 15.2% and the FF value of 71% were achieved compared to 70% for the pristine NiO<sub>x</sub> device. Thus, it is clear that a proper cobalt doping effectively improves the quality of the perovskite materials and enhances the J<sub>sc</sub> and the general device performance. The behavior of the photoluminescence with NiO<sub>x</sub> HTM was analyzed. Comparing the PL of MAPbI<sub>3</sub> films deposited on glass with the PL of MAPbI<sub>3</sub>, a significant PL quenching was observed by deposition of NiO<sub>x</sub> films. This fact indicated an increase in the non-radiative recombination at the interface. This point was partially confirmed by

the decrease of the PL lifetime measured by time resolved PL. The perovskite layer without any HTM showed the average lifetime ( $\tau_{ave}$ ) of photo-generated excitons of 32 ns, while the perovskite layer on pristine NiO<sub>x</sub> exhibited  $\tau_{ave}$  of 20 ns.

#### 4. CONCLUSIONS

In summary, the suitability of NiO<sub>x</sub> nanoparticles as HTMs was investigated. Fullerene interlayer encouraged the surface recombination. The final performance of the devices prepared with fullerene as interlayer presented a perovskite active layer with big grain size. The highest crystallinity produced a positive balance. The devices with the highest performance were obtained with champion PCE of 15.2% higher than previous results reported for the NiO<sub>x</sub> HTM synthesized at low temperature.

#### ACKNOWLEDGEMENT

Z. R. M. acknowledges the ministry of science, research and technology of Iran for the financial support on this project.

#### CONFLICT OF INTERESTS

There is no conflict of interest in this work.

#### REFERENCES

1. 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., "Iodide Management in Formamidinium-Lead-Halide-Based Perovskite Layers for Efficient Solar Cells", *Science*, Vol. 356, No. 6345, pp. 1376-1379, 2017.
2. Ren, X., Yang, D., Yang, Z., Feng, J., Zhu, X., Niu, J., Liu, Y., Zhao, W., and Liu, S. F., "Solution-Processed Nb: SnO<sub>2</sub> Electron Transport Layer for Efficient Planar Perovskite Solar Cells", *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 9, No. 3, pp. 2421-2429, 2017.
3. Werner, J., Weng, C. -H., Walter, A., Fesquet, L., Seif, J. P., De Wolf, S., Niesen, B., and Ballif, C., "Efficient Monolithic Perovskite/Silicon Tandem Solar Cell With Cell Area > 1 cm<sup>2</sup>", *The Journal of Physical Chemistry Letters*, Vol. 7, No. 1, pp. 161-166, 2015.
4. Yin, X., Chen, P., Que, M., Xing, Y., Que, W., Niu, C., and Shao, J., "Highly Efficient Flexible Perovskite Solar Cells Using Solution-Derived NiO x Hole Contacts", *ACS Nano*, Vol. 10, No. 3, pp. 3630-3636, 2016.
5. Rezay Marand, Z., Helmi Rashid Farimani, M., and Shahtahmasebi, N., "Study of Magnetic and Structural and Optical Properties of Zn Doped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Synthesized by Co-Precipitation Method for Biomedical Application", *Nanomedicine Journal*, Vol. 1, No. 4, pp. 238-247, 2014.
6. Kaneko, R., Chowdhury, T. H., Wu, G., Kayesh, M. E., Kazaoui, S., Sugawa, K., Lee, J. -J., Noda, T., Islam, A., and Otsuki, J., "Cobalt-Doped Nickel Oxide Nanoparticles as Efficient Hole Transport Materials for Low-Temperature Processed Perovskite Solar Cells", *Solar Energy*, Vol. 181, pp. 243-250, 2019.