

RESEARCH

## 2-에톡시에탄올을 휘발성 용매를 기반으로 용액 전단 제조된 대면적 페로브스카이트 태양전지

우준희<sup>1</sup>, 김영윤<sup>2</sup>, 이정찬<sup>1</sup>, 이현석<sup>1</sup>, 신병하<sup>3</sup>, 스티브 박<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>한국과학기술원(KAIST) 신소재공학과 유기 및 나노 전자 연구실

<sup>2</sup>한국화학연구원(KRICT) 화학 소재 연구본부

<sup>3</sup>한국과학기술원(KAIST) 신소재공학과 에너지 재료 연구실

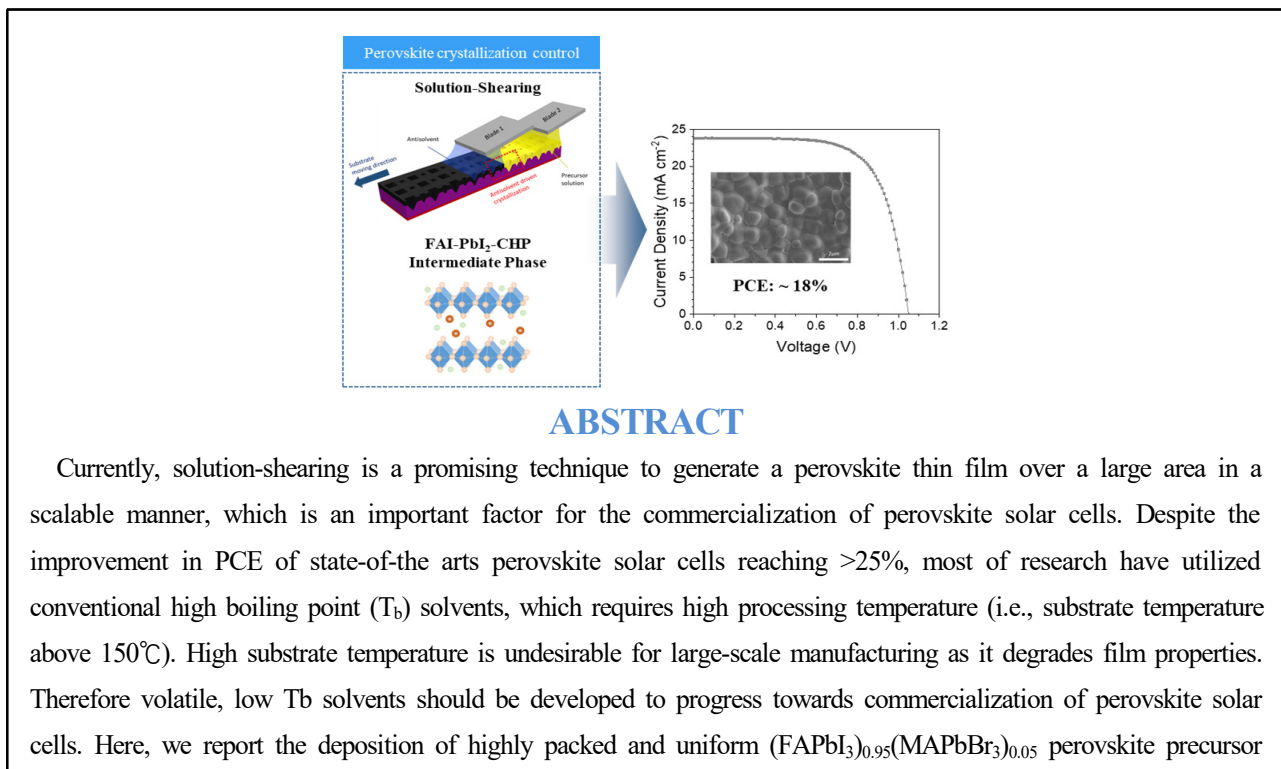
## Large-Area Perovskite Solar Cells Prepared by Solution-Shearing Using 2-Ethoxyethanol-Base Volatile Solvent

Jun Hee Woo<sup>1</sup>, Young Yun Kim<sup>2</sup>, Jeong-Chan Lee<sup>1</sup>, Hyeon-Seok Lee<sup>1</sup>, Byungha Shin<sup>3</sup>, Steve Park<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Organic & Nano Electronics Laboratory, Department of Materials Science and Engineering, KAIST, Korea

<sup>2</sup>Division of Advanced Materials, Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT), Korea

<sup>3</sup>Energy Materials Lab, Department of Materials Science and Engineering, KAIST, Korea





solution dissolved in highly volatile 2-ethoxyethanol (2EE) solvent using N<sub>2</sub> air-knife and anti-solvent treatment. Add n-cyclohexyl-2-pyrrolidone (CHP) additional solvent to control perovskite rapid nucleation and slowed crystal growth. The solution- shearing-coated perovskite solar cells (PSCs) was demonstrated which attaining a power conversion efficiency of 17.29% with 1.05 V of V<sub>oc</sub> and 23.81 mA/cm<sup>2</sup> of J<sub>sc</sub>.

Key Words: Solar cell, Perovskite, Thin film, Crystallization, Solution-shearing

\*Correspondence: stevepark@kaist.ac.kr

## 1. 서론

현재 실리콘 기반의 태양전지는 태양광 산업 기술을 선도하고 있다. 그러나 태양광 발전은 세계 전력의 5%만 생산하며(NREL, 2021), 태양광 산업이 확장되기 위해서는 태양전지 비용이 0.5\$/W 미만 수준으로 낮아져야 한다. 이를 해결하기 위해 높은 흡광 계수(absorption coefficient), 뛰어난 캐리어 확산 길이(carrier diffusion length), 낮은 결함 밀도(defect density)와 같은 우수한 성능을 보이는 페로브스카이트(perovskite) 물질을 이용한 태양전지(PSC) 연구가 논의되어 왔다.

그러나 현재 해당 기술은 높은 전력 변환 효율(power conversion efficiency, PCE)을 보장하면서 고수율의 대면적 확장 가능한 제조 공정 기술이 부족하여 상업적인 측면에서 문제를 가지고 있다. 고수율의 코팅 방법과 대면적에 최적화된 소자 성능은 현재 기술의 스케일링 문제를 근본적으로 해결할 뿐만 아니라, 그리드 패리티(grid parity) 이하의 셀 생산 비용을 낮출 수 있다.

할로젠화물 페로브스카이트 태양전지의 모든 층을 용액 전단 공정으로 처리 가능한 제조 방법은 실리콘 태양전지에 비해 높은 PCE 및 잠재적으로 낮은 제조 비용으로 인해 매우 유망한 기술로 촉망받고 있다. 그러나 실리콘 태양전지의 가격이 지속적으로 하락함에 따라 페로브스카이트 태양전지의 비용 효율적인 대면적 제조가 개발되어야 한다.

용액 전단 공정(solution-shearing process)은 위에서 언급한 바와 같이 페로브스카이트 태양전지의 상업화에 중요한 요소인 확장 가능한 방식으로 대면적 페로브스카이트 박막을 생성하는 유망한 기술이다[1]. 지금까지 박막 특성을 조정하기 위해 사용된 용액 전단 공정 변수는 주로 기판 온도와 코팅 속도에 제한되어 왔으나, 본 연구팀의 이전 연구 프로젝트에서 코팅 블레이드의 표면 에너지가 박막 특성에 큰 영향을 미친다는 것을 입증했으며, 이를 통해 17.8%에서 19.5%로 향상된 PCE를 달성했다[2].

페로브스카이트 태양전지의 PCE 개선에도 불구하고 여전히 해결해야 할 주요 문제가 있다. 그동안 페로브스카이트 활성층의 박막을 제조할 때 높은 끓는점(T<sub>b</sub>)을 갖는 용매를 주로 사용해왔는데, 이는 높은 공정 온도(150°C 이상의 기판 온도)를 요구한다. 높은 기판 온도는 공정 비용을 증가시키고 박막 코팅 장비에 구현하기 어렵기 때문에 대량 생산에 바람직하지 않다. 또한 기판을 가열하면 수직 열 구배가 발생하기 때문에 용액 공정 중 메니스커스에 대류 흐름이 유도되어 원치 않는 표면 거칠기와 핀홀이 생성된다. 또한 150°C 이상의 열은 페로브스카이트 박막을 열화시켜 휘발성 할로젠화물 성분의 손실을 유발하는 것으로 알려져 있다. 이는 대면적 페로브스카이트 태양전지의 균일하고 높은 성능을 보장하기 위해 피해야 하는 섀트 경로(shunt path)를 형성하여 태양 전지의 성능을



저하시킨다. 위의 문제를 해결하려면 낮은  $T_b$ 를 갖는 휘발성 용매를 기반으로 한 제조 공정을 개발하는 것이 중요하다. 저온 공정의 또 다른 중요한 이점은 유연하고 가벼운 태양 전지를 가능하게 하는 유연한 고분자 기판에 대한 가공성이 있으며, 또한 할로겐화물 페로브스카이트의 저온 코팅으로 할로겐화물 페로브스카이트-실리콘 탠덤(tandem) 태양전지[3-4]에도 적용할 수 있다. 이는 최근 상업용 실리콘 태양전지를 대체할 차세대 태양전지로 활발히 연구되고 있다. 높은 공정 온도는 탠덤 태양전지의 기판인 실리콘 태양전지의 열적 열화(예: 도펀트 확산)를 유발할 수 있다. 따라서 휘발성 용매 기반 공정은 페로브스카이트 태양전지를 실리콘 태양전지 또는 다른 경쟁 소자와 비교할 때 더 높은 경제적 가치가 있는 위치로 전환이 가능하다.

할로겐화물 페로브스카이트는 일반적으로  $T_b$ 가 높고 증기압이 낮은 dimethylformamide(DMF), dimethyl sulfoxide(DMSO), gamma-butyrolactone(GBL), 그리고 n-methyl-2-pyrrolidinone(NMP) 등이 용매로 사용되어 왔다[5-7]. 이러한 용매는 낮은 핵 형성 밀도와 빠른 결정 성장으로 균일한 박막을 형성하기 어렵게 만든다. 대면적의 페로브스카이트 박막을 코팅하기 위해서는 낮은  $T_b$ 와 높은 증기압을 갖는 용매를 요구하며 이는 증발 속도를 결정하는 요소이다. 2-ethoxyethanol (2EE)은 각각 124°C, 135°C의  $T_b$  그리고 20°C에서 800 Pa, 506 Pa의 증기압을 보여 위 조건을 만족하는 용매다.

(FAPbI<sub>3</sub>)<sub>0.95</sub>(MAPbBr<sub>3</sub>)<sub>0.05</sub> 페로브스카이트는 formamidinium lead iodide(FAPbI<sub>3</sub>) 안에 methylammonium lead bromide(MAPbBr<sub>3</sub>)의 혼합물로 FAPbI<sub>3</sub>의 페로브스카이트 상을 안정화시키고 PCE와 안정성을 개선시키는 것으로 잘 알려져 있다[8]. 이전까지 대부분 DMF, DMSO, 또는 그 혼합물과 같은 비휘발성 용매를 사용하여(FAPbI<sub>3</sub>)<sub>0.95</sub>(MAPbBr<sub>3</sub>)<sub>0.05</sub> 모듈을 제작해 왔다[9-11]. 따라서 DMF보다 독성이 낮고 증발률이 높은 2EE를 주 용매로 사용하여 균일하고 고효율의

대면적 모듈을 생산하는 것이 상용화에 중요하다. 우리는 대면적에 걸쳐 고품질과 균일성을 모두 확보할 수 있는 새로운 저온 코팅 공정을 개발하였다.

## 2. 연구방법

### 2.1. Ethanol 기반의 페로브스카이트 용액 제조

용액 전단 공정에 사용될 할라이드 페로브스카이트 ((FAPbI<sub>3</sub>)<sub>0.95</sub>(MAPbBr<sub>3</sub>)<sub>0.05</sub>) 전구체 용액은 MAcl(0.03 g), FAPbI<sub>3</sub>(0.8 g), 그리고 MAPbBr<sub>3</sub>(0.03 g)를 2-ethoxyethanol(2EE)과 1-cyclohexyl-2-pyrrolidone(CHP)에 녹여 제조한다. CHP는 FAPbI<sub>3</sub>와 1:1의 몰 비율 만큼 넣는다. 이후 용액은 질소로 충전된 글로브박스(상온)에서 2시간동안 교반기로 섞어준다.

### 2.2. 용액 전단 공정용 비 습윤 블레이드 제작

유리 블레이드를 isopropyl alcohol로 세척 후 질소 가스 분사로 건조시킨다. O<sub>2</sub> 플라즈마(80 kW, 1분) 처리 이후 trichloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl)silane을 70°C에서 30분 동안 화학기상증착(CVD)으로 유리 블레이드 위에 증착하였다.

### 2.3. 태양 전지 소자 제작

Fluorine-doped tin oxide(FTO) 기판을 isopropyl alcohol로 세척 후 질소 가스 분사로 건조시킨다. FTO 기판을 UV-Ozone(10분) 처리 이후 물에 분산되어 있는 TiO<sub>2</sub> 분산재를 FTO 기판 위에 스핀 코팅 공정(30초 동안 3,000 rpm)으로 도포한다. 그 후 페로브스카이트 전구체 용액과 비용매인 톨루엔(toluene)을 용액 전단 공정을 통해 도포한다. 블레이드는 8° 기울어져 있으며, 기판과 각각 40 μm, 60 μm 떨어져 있고 30 μL씩 주입, 10 mm/s 속도로 도포하였다. 톨루엔 비용매는 페로브스카이트 습윤막(wet-film)의 색깔이 주황 빛으로 변하기 직전에 도포한다. 페로브스카이트 박막

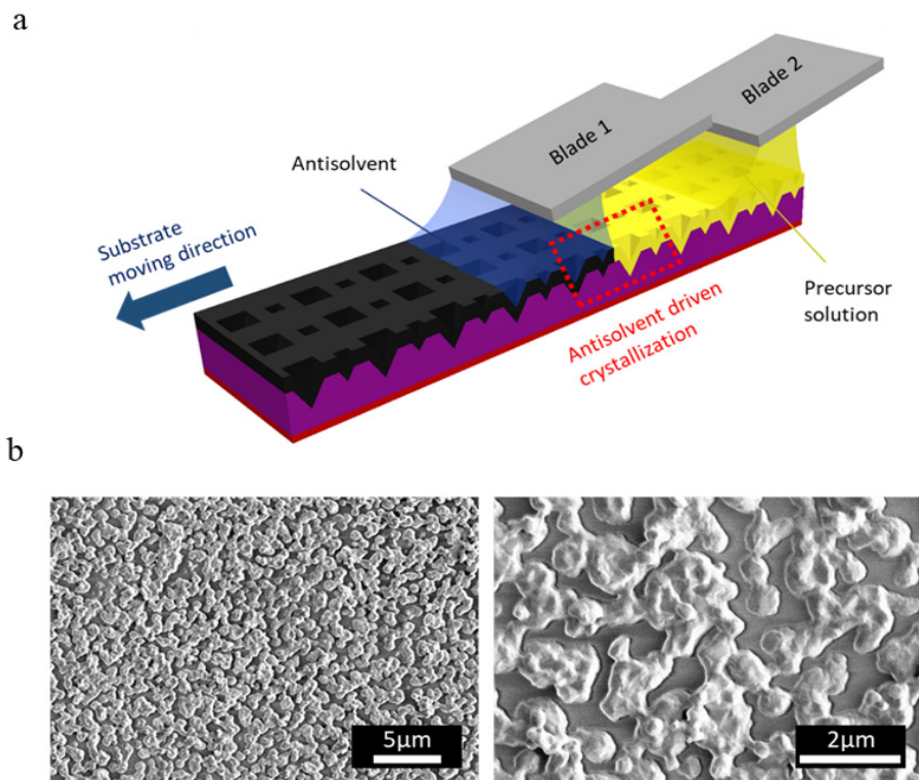


은 140°C에서 30분간 열처리를 진행한다. 열처리 이후 클로로벤젠에 녹인 Spiro-OMeTAD(2,2',7,7'-tetrakis[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'-spirobifluorene)를 3,000 rpm으로 30초간 스핀 코팅 공정으로 코팅한다. 마지막으로 열진공증착장비(vacuum thermal deposition)를 이용하여 100 nm 두께의 금 전극을 도포한다.

### 3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 bathing 공정보다 친환경적이고 R2R과 같은 지속적인 공정에 더욱 적합한 용액 전단 공정을 비용매 처리 과정에 적용하였다. Fig. 1(a)에서 보이는 것처럼 페로브스카이트 전구체 용액과 비용매를 각각 용액 전단 공정을 통해 도포하였으며, 비용매의 경

우 페로브스카이트 습윤막의 색깔이 변하기 직전에 도포하였다. 페로브스카이트 활물질은 비용매와 만나는 지점에서 결정화가 진행된다. 우리는(FAPbI<sub>3</sub>)<sub>0.95</sub>(MAPbBr<sub>3</sub>)<sub>0.05</sub> 페로브스카이트 물질을 2-ethoxyethanol (2EE)와 1-cyclohexyl-2-pyrrolidone(CHP) 용매에 용해시켜 페로브스카이트 전구체 용액을 제작하였다. 비용매는 두 용매와 잘 섞이는 톨루엔을 사용하였다. 기존 저온도 공정 가능한 용매로 2-methoxyethanol (2ME)이 사용되어 왔으나 2ME 용매는 (FAPbI<sub>3</sub>)<sub>0.95</sub>(MAPbBr<sub>3</sub>)<sub>0.05</sub> 용질과 혼합했을 때 viscous 한 특성을 보여 저온 meniscus guided coating (MGC)에서 균일하지 않은 페로브스카이트 박막을 형성한다(Fig. S1(a)). 반면에 2EE를 사용한 precursor 용액은 적절한 viscosity를 가져 본 연구에서 2EE를 사용하여 균일한 페로브스카



**Fig. 1.** (a) Illustration of the double solution-shearing process. (b) SEM image of the perovskite layer deposited using (FAPbI<sub>3</sub>)<sub>0.95</sub>(MAPbBr<sub>3</sub>)<sub>0.05</sub> precursor solution of 2EE neat solvent.



이트 박막을 확보할 수 있었다(Fig. S1(b)).

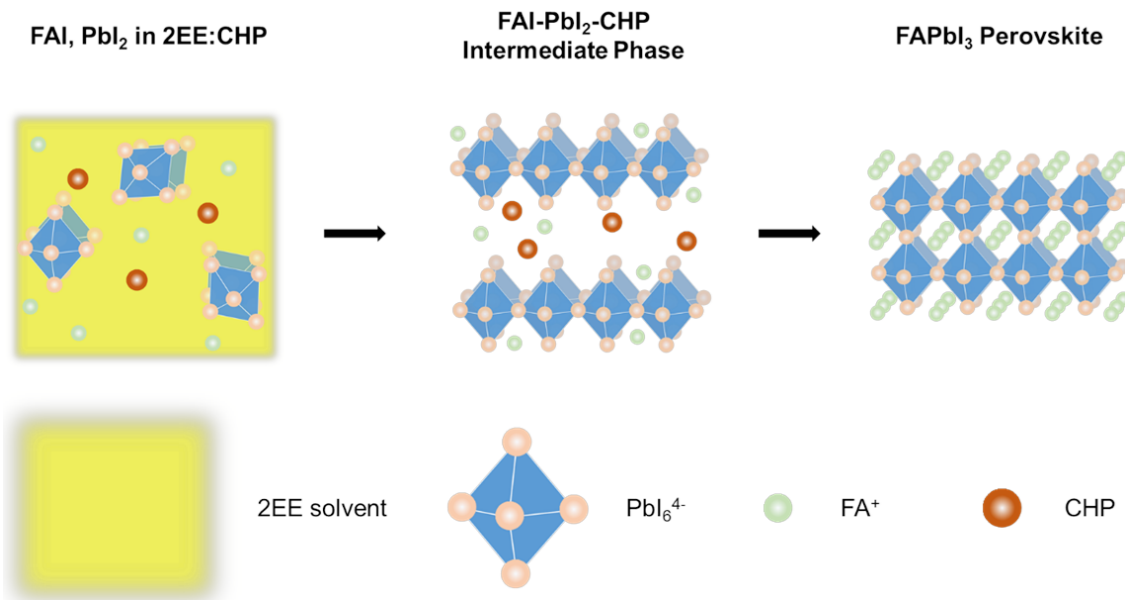
2EE 용매 기반의(FAPbI<sub>3</sub>)<sub>0.95</sub>(MAPbBr<sub>3</sub>)<sub>0.05</sub> 전구체 용액의 박막은 작은 결정립(grain) 크기와 낮은 조밀도 그리고 많은 핀홀이 뚫린 형태를 보인다. 2EE 용매만을 사용한 페로브스카이트 용액은 낮은 FAPbI<sub>3</sub> 용해도와 페로브스카이트가 안정적으로 결정 성장을 이루기에는 너무 높은 증발 속도를 갖는 문제점을 가지고 있다. Table 1에서 볼 수 있는 것처럼 2EE는 다른 용매들 대비 상대적으로 약한 분자 간의 힘으로 낮은 끓는점과 높은 증기압을 보인다.

용액 전단 공정을 통해 조밀하고 균일한 페로브스카이트 박막 형성을 위해 아일랜드 형태로의 빠른 핵 형성과 이들의 네트워크 성장을 통한 연속적인 결정구조가 필요하다[12]. 2EE 용매는 빠른 핵 형성을 유도할 수 있지만 조밀한 박막을 위한 지속적인 성장 네트워크가 나타나지 않는다. 이는 빠른 핵 형성과 느린 결정 성장의 균형과 밀접한 관계를 갖는다. 따라서 루이스 산 PbI<sub>2</sub>와 결합할 수 있는 DMSO, CHP와 같은 루이스 염기를 첨가하여 충분한 성장 시간을 유도하였다.

**Table 1.** Properties of solvents which we used

Solvent	T <sub>b</sub> (°C)	Vapor pressure (Pa)	Dielectric constant
DMSO	189	79.99	47
DMf	153	516	38
2EE	135	506.63	5
CHP	284	6.66	

DMSO의 경우, 페로브스카이트 전구체와 너무 강하게 결합되어 분산되지 않고 용액으로 사용하기에는 너무 높은 점도를 갖는다. 한편, CHP를 첨가한 경우 순수 2EE 기반 용액에 비해 페로브스카이트 전구체의 용해도가 향상되었으며 침전물을 만들지 않고 전구체가 잘 용해 되었다. CHP의 끓는점과 증기압은 Table 1과 같다. 본 연구에서 2EE:CHP 페로브스카이트 박막을 핫플레이트 위에서 140°C 열처리 하는 동안 변화를 관찰하였다. CHP 용매는 끓는점이 2EE보다 149°C 높기 때문에 2EE 용매를 제거한 후 순차적으로 증발하며 CHP와 페로브스카이트 전구체 사이의 중간상을 형성하여 지속적인 결정 성장이 유도된다(Fig. 2)(13-15).



**Fig. 2.** Crystallization process with CHP.

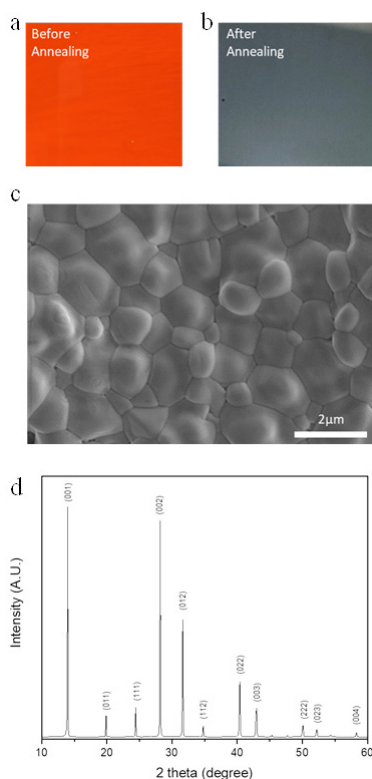


CHP를 포함하는 2EE 페로브스카이트 전구체 용액의 습윤막은 2EE가 증발하면서 FAI-PbI<sub>2</sub>-CHP 중간상이 형성돼 주황색으로 변한다. CHP는 페로브스카이트 결정상의 전환을 지연시키는 핵심 인자로(Fig. 3(a)) 그 함량에 따라 박막의 형태가 변환된다. CHP의 양이 적으면 페로브스카이트 조밀도가 낮고, CHP의 양이 많으면 용매 건조가 매우 느리고 표면 거칠기가 약간 증가한다. CHP는 2EE 용매의 증발에 의해 생성되는 FAI-PbI<sub>2</sub>-CHP 중간상 층 형성을 통해 FAI와 PbI<sub>2</sub> 사이의 상호 작용을 지연시킨다. 충분한 열처리로 CHP가 모두 증발하면 FAI-PbI<sub>2</sub>-CHP 중간상 층이  $\alpha$ 상 페

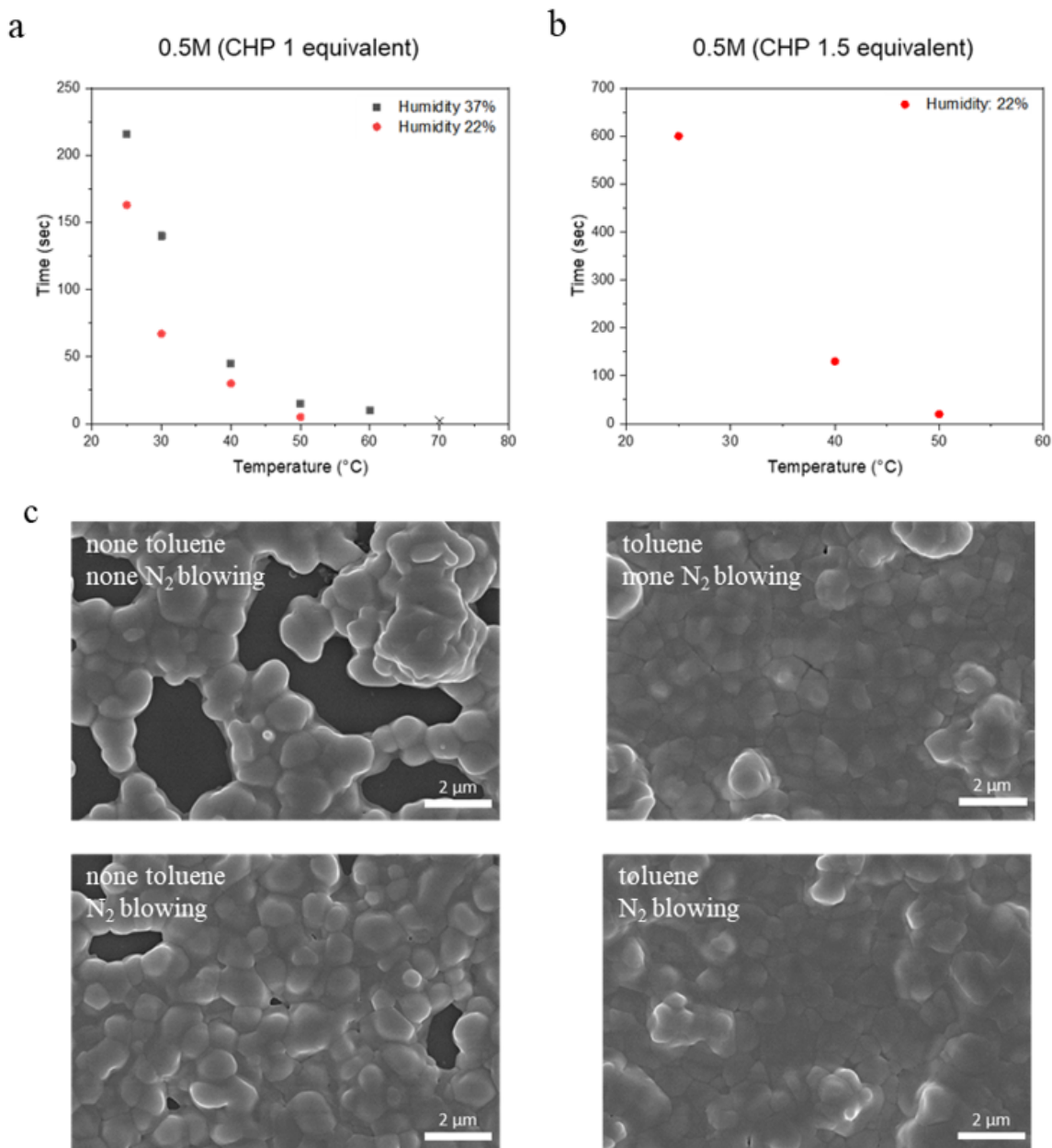
로브스카이트 결정질로 변환된다(Fig. 3(b)). Fig. 4(a) 및 Fig. 4(b)는 각각 2EE 및 CHP 1당량에 용해된 0.5 M 농도의 페로브스카이트 박막이며 주사 전자 현미경(scanning electron microscopy) 이미지 및 X선 회절(XRD) 패턴 분석을 통해 균일한  $\alpha$ 상의 페로브스카이트가 성장했음을 확인했다.

우리는 heterogeneous한 핵 생성을 위해 비용매 처리 및 질소 분사 에어 나이프를 적용하여 시간 효율적인 방식으로 대면적 페로브스카이트 박막을 제작하였다. 비용매 및 질소 분사는 페로브스카이트 습윤막에서 용매를 제거하고 페로브스카이트 박막의 결정화를 시작하는 잘 알려진 방법이다[16-17]. Fig. 4(a) 및 Fig. 4(b)는 2EE:CHP를 사용한 페로브스카이트 습윤막이 주황색으로 변하는 시간을 측정하였으며 이는 비용매 처리 및 질소 분사 없이 중간상이 형성된 시간이다. 여기서 전구체 용액을 용액 전단 코팅후 색이 변하기까지의 시간을 건조 시간으로 정의한다. 상온에서 중간상 층을 형성하는데 최소 3분의 건조 시간이 소요된다. 이는 기판의 온도가 증가함에 따라 로그 스케일로 감소하고 60°C 이상의 온도의 경우 습윤막 코팅과 2EE용매가 증발하며 동시에 중간상 층이 형성된다. CHP의 양이 1.5당량으로 증가하면 비 휘발성 특성으로 인해 2EE의 증발이 억제되고 건조 시간은 상온에서 10분으로 크게 증가한다. 질소 분사를 통해 2EE 용매를 저온에서도 빠르게 증발시켜 분사하지 않았을 때 대비 건조시간을 10%까지 낮출 수 있었다. XRD 결정성 분석을 통해 질소 분사 유무에 따른 결정성의 변화는 없는 것으로 나타났다 (Fig. S4).

상온에서(FAPbI<sub>3</sub>)<sub>0.95</sub>(MAPbBr<sub>3</sub>)<sub>0.05</sub> 결정의 균일한 성장을 위한 질소 분사 및 비용매 용액 전단 처리의 효과를 확인해보았다. 페로브스카이트 전구체 용액과 비용매의 코팅속도는 각각 10 mm/s, 10 mm/s, 질소 기체는 기판으로부터 8 cm 높이에서 0.3 MPa 압력으로 분사하였으며 140°C에서 열처리를 진행하였다. Fig.



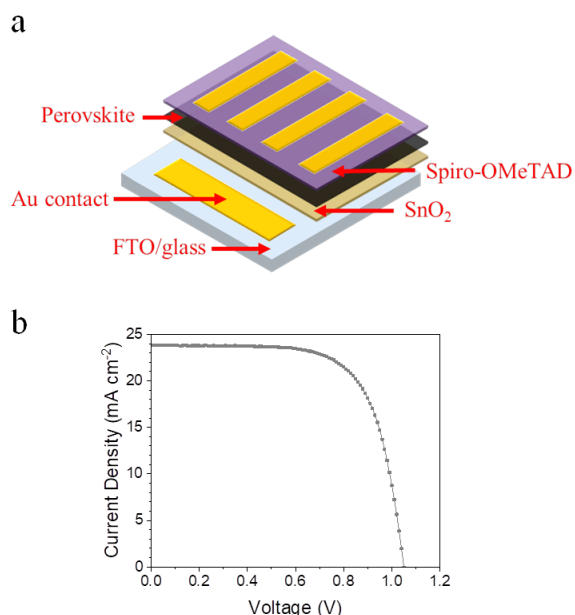
**Fig. 3.** Camera photograph of the perovskite thin film (a) before and (b) after annealing using precursor of 2EE:CHP. (c) SEM image and (d) XRD data of perovskite film deposited with precursor solution of 2EE:CHP using anti-solvent treatment.



**Fig. 4.** (a), (b) Drying time to form the intermediate phase at 1 equivalent and 1.5 equivalent CHP, respectively. (c) SEM image of perovskite film with various conditions.

4(c)는 비용매 및 질소 분사 처리 유무에 따른 페로브스카이트 박막의 SEM 사진이다. 비용매 처리 시 조밀도가 향상되었고 질소 분사를 통해 증발시간이 15초 내외로 단축되었다.

우리는 HAI.s.t./Spiro-OMeTAD(2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-p-methoxyphenyl-amine)9,9'-spirobifluorene) 그리고 금과 함께 SnO<sub>2</sub> 코팅된 불소 도핑 된 산화 주석(FTO) 기판을 사용하여 PSC 장치를 제작하였다(Fig. 5(a)).



**Fig. 5.** (a) n-i-p structure perovskite solar cell. (b) I-V measurement of the PSC.

2EE 주 용매에 용해된  $(\text{FAPbI}_3)_{0.95}(\text{MAPbBr}_3)_{0.05}$ 에 CHP 1당량을 추가한 용액 기반으로 페로브스카이트 활성층을 코팅하였다. 1.05 V의  $V_{oc}$ , 23.81  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 의  $J_{sc}$  및 69.18%의 FF 그리고 17.29%의 PCE를 달성하였다(Fig. 5(b)).

#### 4. 결론

본 연구에서는 독성이 작고 높은 휘발성을 보이는 2EE를 용매로 사용하여  $(\text{FAPbI}_3)_{0.95}(\text{MAPbBr}_3)_{0.05}$  기반의 페로브스카이트 태양 전지 소자를 비용매와 질소 분사 처리를 적용한 용액 전단 공정을 통해 제작하였다. 페로브스카이트 결정 성장을 조절하여 조밀하고 균일한 페로브스카이트 박막을 얻기 위해 페로브스카이트 결정 성장 과정을 조절할 수 있는 CHP 용매를 2EE에 첨가하였다. CHP는 FAI와  $\text{PbI}_2$ 와 결합하여 FAI- $\text{PbI}_2$ -CHP 중간상을 형성하여 페로브스카이트  $\alpha$  상 형성 전 연속적인 결정 성장을 유도하였다. 용액 전

단 공정으로 2EE:CHP 용매를 기반으로 만든 페로브스카이트 태양전지 소자는 17.29%의 PCE를 보여 대면적 공정에서 높은 균일성을 갖는 고효율의 태양전지를 제작하였다. 또한 비용매 처리에서 용액낭비가 심해 비 친환경/경제적인 bathing 공정을 R2R공정으로 대체할 수 있음을 보였다.

#### 기호설명

FTO: Fluorine-doped tin oxide

SEM: Scanning electron microscopy

R2R: Roll-to-Roll process

#### ACKNOWLEDGEMENTS

##### Author Contributions

J. H. Woo, Y. Y. Kim, J. C. Lee, H. S. Lee were involved in experiments, analysis, and discussion. J. H. Woo, B. Shin, S. Park drafted the manuscript. All authors read and approved the final manuscript.

##### Funding

This research was partially supported by the Saudi Aramco-KAIST CO<sub>2</sub> Management Center.

##### Declarations of Competing Interests

The authors declare that they have no competing interests.

#### REFERENCES

- [1] Kim, M. K.; Lee, H. S.; Pae, S. R.; Kim, D. J.; Lee, J. Y.; Gereige, I. et al. Effects of Temperature and Coating Speed on the Morphology of Solution-Sheared Halide Perovskite Thin-Films. J.





- Mater. Chem. A. 2018, 6 (48), 24911-24919.
- [2] Lee, H. S.; Kim, M. K.; Pae, S. R.; Kim, D.; Seo, H.; Boonmongkolras, P. et al. Tuning the Wettability of the Blade Enhances Solution- Sheared Perovskite Solar Cell Performance. *Nano. Energy* 2020, 74.
- [3] Mailoa, J. P.; Bailie, C. D.; Johlin, E. C.; Hoke, E. T.; Akey, A. J.; Nguyen, W. H. et al. A 2-Terminal Perovskite/Silicon Multijunction Solar Cell Enabled by a Silicon Tunnel Junction. *Appl. Phys. Lett.* 2015, 106 (12), 121105.
- [4] Sahli, F.; Werner, J.; Kamino, B. A.; Bräuninger, M.; Monnard, R.; Paviet-Salomon, B. et al. Fully Textured Monolithic Perovskite/Silicon Tandem Solar Cells with 25.2% Power Conversion Efficiency. *Nat. Mater.* 2018, 17 (9), 820-826.
- [5] Lee, J. W.; Dai, Z.; Lee, C.; Lee, H. M.; Han, T. H.; De Marco, N. et al. Tuning Molecular Interactions for Highly Reproducible and Efficient Formamidinium Perovskite Solar Cells Via Adduct Approach. *J. Am. Chem. Soc.* 2018, 140 (20), 6317-6324.
- [6] Fateev, S. A.; Petrov, A. A.; Khrustalev, V. N.; Dorovatovskii, P. V.; Zubavichus, Y. V.; Goodilin, E. A. et al. Solution Processing of Methylammonium Lead Iodide Perovskite from  $\gamma$ -Butyrolactone: Crystallization Mediated by Solvation Equilibrium. *Chem. Mater.* 2018, 30 (15), 5237-5244.
- [7] Radicchi, E.; Mosconi, E.; Elisei, F.; Nunzi, F.; De Angelis, F. Understanding the Solution Chemistry of Lead Halide Perovskites Precursors. *ACS. Appl. Energy. Mater.* 2019, 2 (5), 3400-3409.
- [8] Jeon, N. J.; Noh, J. H.; Yang, W. S.; Kim, Y. C.; Ryu, S.; Seo, J. et al. Compositional Engineering of Perovskite Materials for High-Performance Solar Cells. *Nature.* 2015, 517 (7535), 476-480.
- [9] Wu, W. Q.; Rudd, P. N.; Wang, Q.; Yang, Z.; Huang, J. Blading Phase-Pure Formamidinium-Alloyed Perovskites for High-Efficiency Solar Cells with Low Photovoltage Deficit and Improved Stability. *Adv. Mater.* 2020, 32 (28), e2000995.
- [10] Liu, Z.; Qiu, L.; Ono, L. K.; He, S.; Hu, Z.; Jiang, M. et al. A Holistic Approach to Interface Stabilization for Efficient Perovskite Solar Modules with Over 2,000-Hour Operational Stability. *Nature Energy.* 2020, 5 (8), 596-604.
- [11] Lim, K. S.; Lee, D. K.; Lee, J. W.; Park, N. G. 17% Efficient Perovskite Solar Mini-Module Via Hexamethylphosphoramide (HMPA)-Adduct-Based Large-Area D-Bar Coating. *J. Mater. Chem. A.* 2020, 8 (18), 9345-9354.
- [12] Greene, J. E. Thin Film Nucleation, Growth, and Microstructural Evolution: An Atomic Scale view. In: *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings.* William Andrew Publishing, 2010. 554-620.
- [13] Bai, Y.; Xiao, S.; Hu, C.; Zhang, T.; Meng, X.; Li, Q. et al. A Pure and Stable Intermediate Phase is Key to Growing Aligned and Vertically Monolithic Perovskite Crystals for Efficient PIN Planar Perovskite Solar Cells with High Processibility and Stability. *Nano. Energy.* 2017, 34, 58-68.
- [14] Rong, Y.; Venkatesan, S.; Guo, R.; Wang, Y.; Bao, J.; Li, W. et al. Critical Kinetic Control of Non-Stoichiometric Intermediate Phase Transformation for Efficient Perovskite Solar Cells. *Nanoscale.* 2016, 8 (26), 12892-12899.



- [15] Yoo, J. W.; Jang, J.; Kim, U.; Lee, Y.; Ji, S. G.; Noh, E. et al. Efficient Perovskite Solar Mini-Modules Fabricated Via Bar-Coating Using 2-methoxyethanol-based Formamidinium Lead Tri-Iodide Precursor Solution. *Joule*. 2021, 5 (9), 2420-2436.
- [16] Taylor, A. D.; Sun, Q.; Goetz, K. P.; An, Q.; Schramm, T.; Hofstetter, Y. et al. A General Approach to High-Efficiency Perovskite Solar Cells by Any Antisolvent. *Nat. Commun.* 2021, 12 (1), 1878.
- [17] Bu, T.; Ono, L. K.; Li, J.; Su, J.; Tong, G.; Zhang, W. et al. Modulating Crystal Growth of Formamidinium-Caesium Perovskites for Over 200 cm<sup>2</sup> Photovoltaic Sub-Modules. *Nature. Energy*. 2022, 7 (6), 528-536.