

ENEA

Agenzia nazionale per le nuove tecnologie,
l'energia e lo sviluppo economico sostenibile



MINISTERO DELLA
TRANSIZIONE ECOLOGICA



Ricerca di Sistema elettrico

Realizzazione mediante Atomic Layer Deposition e caratterizzazione di buffer layer alternativi al CdS per utilizzo in dispositivi a base di kesterite

Giorgio Tseberlidis, Vanira Trifiletti, Simona O. Binetti



REALIZZAZIONE MEDIANTE ATOMIC LAYER DEPOSITION E CARATTERIZZAZIONE DI BUFFER LAYER ALTERNATIVI AL CdS PER UTILIZZO IN DISPOSITIVI A BASE DI KESTERITE

Giorgio Tseberlidis, Vanira Trifiletti, Simona O. Binetti
Dipartimento di Scienza dei Materiali- Centro MIBSOLAR Università degli Studi di Milano- Bicocca

Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero della Transizione Ecologica - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II annualità

Obiettivo: Fotovoltaico piano

Tema di ricerca: 1.1 Fotovoltaico ad alta efficienza

Work package 2: Fotovoltaico piano

Linea di attività - LA 2.15 Celle solari ad alta efficienza: Realizzazione mediante Atomic Layer Deposition di strati buffer alternativi al CdS per dispositivi in kesterite

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA

Responsabile del Work package 2: Paola Delli Veneri, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Sviluppo di inchiostri e di buffer layer alternativi al CdS mediante ALD per celle solari a base di kesteriti"

Responsabile scientifico ENEA: Dott. Alberto Mittiga

Responsabile scientifico Prof.ssa Simona Binetti

Indice

SOMMARIO.....	3
1 INTRODUZIONE.....	4
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	5
2.1 TiO ₂ COME BUFFER LAYER IN CELLE SOLARI NON TOSSICHE.....	5
2.2 Zn _x Sn _{1-x} O COME BUFFER LAYER IN CELLE SOLARI NON TOSSICHE.....	6
2.3 CARATTERIZZAZIONE DEI FILM CRESCIUTI E DEI DISPOSITIVI.....	6
2.3.1 DIFFRAZIONE RAGGI X.....	7
2.3.2 SPETTROSCOPIA RAMAN.....	7
2.3.3 MISURE DI TRASMITTANZA.....	8
2.3.4 COMPOSIZIONI DA MISURE EDX DEI FILM DI Zn _x Sn _{1-x} O.....	9
2.3.5 MISURE DI DENSITÀ DI CORRENTE-TENSIONE (J-V).....	9
2.3.6 MISURE DI EFFICIENZA QUANTICA ESTERNA (EQE).....	12
3 CONCLUSIONI.....	13
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	13
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	15

Sommario

Il gruppo di ricerca MIBSOLAR della Università di Milano-Bicocca (UNIMIB) in questo progetto ha avviato uno studio per la produzione di film di buffer layer (alternativi al CdS) non tossici e basati su elementi abbondanti in natura da associare a materiali assorbitori appartenenti alla famiglia delle kesteriti per applicazioni fotovoltaiche. In particolare, è stata posta attenzione sul biossido di titanio TiO_2 e sull'ossido misto di zinco e stagno $\text{Zn}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}$ (ZTO), entrambi non-tossici, economici e di conseguenza attraenti in ottica di passaggio su scala di produzione. Ad oggi, in letteratura, risultano diversi report teorici e di simulazione che mettono in luce le potenzialità del TiO_2 come efficace buffer layer per le kesteriti, ma allo stesso tempo tale efficacia non è ancora stata sperimentalmente dimostrata con un dispositivo solare funzionante. Per quanto riguarda lo ZTO invece, negli ultimi 5 anni la ricerca scientifica nel campo del fotovoltaico ha mosso passi importanti in questa direzione, riportando efficienze comparabili (se non addirittura superiori) a quelle ottenute convenzionalmente utilizzando CdS come buffer layer.

Nel lavoro di seguito descritto nel dettaglio è stata ottimizzata la deposizione di entrambi i buffer layer sopra citati mediante due metodologie per i film di TiO_2 (spin coating da soluzione e mediante Atomic Layer Deposition (ALD) e solo mediante ALD per quanto riguarda i film di ZTO.

Le proprietà chimico fisiche dei buffer layer così ottenuti sono state analizzate mediante diverse tecniche. Essi sono risultati essere di buona qualità e compattezza. Inoltre, in entrambi i casi è stato possibile realizzare dispositivi fotovoltaici funzionanti e, in particolar modo, è stato realizzato il primo dispositivo a base di kesterite con buffer layer di TiO_2 . Per il dispositivo contenente TiO_2 sono state raggiunte efficienze pari a $\eta = 1.2\%$ mentre per quello contenente ZnSnO la soglia di $\eta = 4\%$ è stata superata. In questo lavoro sono state inoltre condotte simulazioni mediante SCAPS delle curve I/V delle celle solari realizzate al fine di indirizzare la futura ottimizzazione del processo mediante identificazione dei più importanti e probabili fattori responsabili dei modesti valori di FF (quali processi di ricombinazione alle interfacce e difetti di punto).

1 Introduzione

Come noto, in letteratura sono riportate diverse ricerche in corso che hanno il fine di aumentare l'efficienza record delle celle solari a base di kesterite. Fra queste, molte ricerche sono indirizzate alla progettazione di un buffer layer dedicato al fine di migliorare l'estrazione di carica e, quindi, tutti i parametri fotovoltaici. Ad oggi, infatti convenzionalmente si utilizza uno strato di CdS che, oltre ad essere rischioso per l'ambiente, introduce assorbimenti di luce parassiti; inoltre, l'allineamento delle bande con il CZTS non è ottimale [1–5]. Il buffer layer adatto ad uno strato assorbitore di Kesterite dovrebbe avere un gap di banda più ampio per ridurre la ricombinazione dei portatori di carica e per aumentare l'intervallo di lunghezza d'onda sfruttabili nella conversione in energia elettrica, incrementando così la densità di corrente (J_{sc}) e il voltaggio a circuito aperto (V_{oc}). [1]

Tra i possibili semiconduttori di tipo n alcuni ossidi di metalli sono considerati fra i semiconduttori di tipo n più promettenti perché sopprimono efficacemente eventuali percorsi di corto circuito tra gli elettrodi superiori e il materiale assorbitore, e perché l'allineamento delle bande permette la riduzione della ricombinazione di carica. [1,6] I modelli teorici, riportati in letteratura, indicano che TiO_2 e $ZnSnO$ possono efficacemente sostituire lo strato CdS convenzionale. [6–9]

La titania, TiO_2 è stata largamente impiegata nelle celle solari a colorante organico e nelle celle solari a perovskite per le sue proprietà di trasparenza, trasporto ed economicità, [10,11] ma il suo impiego in celle solari a film-sottile, come CIGS o CZTS, è poco diffuso. [6,9,12] I calcoli, svolti da Bencherif e collaboratori, [13] indicano che la struttura ottimizzata $TiO_2/CZTS$ può produrre una V_{oc} più elevata del 4.5% rispetto al design tradizionale. Inoltre, la cella solare ottimizzata TiO_2/Cu_2ZnSnS_4 è previsto che superi il dispositivo standard in termini di FF (86%) e, quindi, in efficienza di conversione (14,5%). [13] Nisika ha misurato le proprietà della giunzione CZTS/ TiO_2 -amorfo; [6] lo studio rivela una favorevole conformazione "spike-like" all'interfaccia CZTS/ TiO_2 con un valore di offset della banda di conduzione di 0,17 eV. Inoltre, l'autore sottolinea che la barriera di potenziale per la ricombinazione all'interfaccia di CZTS/ TiO_2 è più elevata che all'interfaccia CZTS/CdS. [6] Un paio di anni dopo, lo stesso autore propone un modo per ingegnerizzare l'interfaccia CZTS/ TiO_2 . [14] Nisika ha sistematicamente indagato l'influenza delle vacanze di ossigeno (O_v) sulla velocità di trasferimento della carica all'eterogiunzione. [14] Una minore concentrazione di O_v ha spostato l'offset della banda di conduzione da negativo a positivo, essenziale per un trasporto efficiente della carica attraverso l'interfaccia. [14] Nonostante le incoraggianti previsioni teoriche, però, non è stato ancora prodotto un dispositivo che dimostri il concetto. In tale ambito, il gruppo di ricerca MIBSOLAR della Università di Milano-Bicocca ha avviato in questo progetto uno studio per l'impiego della titania come buffer layer. In questo lavoro gli strati di TiO_2 sono stati depositati sia mediante Atomic Layer Deposition (ALD), che mediante metodi di deposizione alternativi, come spin e blade coating.

Con questi ultimi metodi i limiti evidenziati e di seguito approfonditi non hanno permesso di realizzare dispositivi fotovoltaici a base di CZTS/ TiO_2 funzionanti. Diversamente i dati preliminari riguardanti i dispositivi CZTS/ALD- TiO_2 sono particolarmente incoraggianti, nonostante le modeste proprietà di cella, dimostrando per la prima volta la potenziale applicabilità della TiO_2 come buffer layer in celle solari a base di kesterite.

Parallelamente all'ottimizzazione delle procedure di deposizione di TiO_2 su CZTS, è stata studiata anche l'accoppiamento delle kesteriti con l'ossido misto di zinco e stagno, $Zn_xSn_{1-x}O$ (ZTO). Già nel 2012, [15,16] diversi gruppi di ricerca utilizzarono con successo lo ZTO come buffer layer per celle solari basate su $CuInGaSe_2$ (CIGS), eguagliando e/o superando le performances ottenute con il CdS. Tuttavia, le problematiche legate al grande numero di difetti bulk e di interfaccia nelle celle solari basate su film sottili di kesteriti, nonché la difficile ottimizzazione dell'assorbitore stesso, ha rallentato il processo di adattamento dello ZTO sul CZTS. Infatti, solo a partire dal 2016 sono stati ottenuti risultati sperimentali paragonabili al CdS depositando ZTO con spessori variabili e con diverse composizioni di Zn e Sn, [7,17] sempre mediante la

tecnica della atomic layer deposition (ALD). Nel processo in via di sviluppo da MIBSOLAR uno strato di ZnSnO, con spessori e composizioni variabili, è depositato per Atomic Layer Deposition (ALD). Nel lavoro di seguito descritto nel dettaglio è stata ottimizzata la ricetta di deposizione del buffer layer, ed è stato possibile realizzare dispositivi fotovoltaici a base di CZTS/ZTO funzionanti e con parametri di cella comparabili ai dispositivi di CZTS/CdS, a parità di materiale assorbitore. I dati preliminari riguardanti i dispositivi CZTS/ALD-ZTO sono particolarmente incoraggianti, con discrete proprietà di cella, dimostrando la potenziale applicabilità dello ZnSnO come buffer layer d'elezione in celle solari non tossiche e basate su elementi abbondanti in natura.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

In tutte le prove svolte, il substrato di vetro soda-lime ricoperto di molibdeno (SLG-Mo) via sputtering è stato prodotto secondo una procedura ottimizzata da MIBSOLAR-Unimib e successivamente fornito ad ENEA – Dipartimento di Casaccia (Roma), che ha provveduto alla deposizione del materiale assorbitore $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) utilizzato per l'accoppiamento con i buffer layer sopra descritti.

2.1 TiO_2 COME BUFFER LAYER IN CELLE SOLARI NON TOSSICHE

Prendendo ispirazione dall'ampia letteratura sui fotoanodi a base di titania,[10,11] per i test preliminari, è stata impiegata una pasta commerciale (Solaronix Ti-Nanoxide T/SP) composta da nanoparticelle di titania (15 - 20 nm) disperse in terpeneolo. La temperatura di ricottura consigliata è 500 °C, ma è stato notato che in presenza di zolfo la TiO_2 si trasforma in TiS_2 a temperature superiori a 400 °C. Questa limitazione impedisce di depositare il CZTS sulla titania e di superare i 400 °C nella sinterizzazione del buffer di TiO_2 nel caso fosse depositato sul CZTS. Unimib - MIBSOLAR in questo lavoro ha, quindi, sviluppato un metodo di sinterizzazione a bassa temperatura: 5 mg di pasta commerciale sono dispersi in 1 mL di toluene, la sospensione sonicata per 5 ore e mantenuta in media e costante agitazione fino al momento dell'utilizzo. La titania è stata depositata sul CZTS tramite blade coating e spin coating. Gli strati allo stesso tempo più sottili e più compatti sono stati ottenuti con quest'ultimo metodo: con velocità variate fra 1000 e 5000 RPM per 30 sec è stato possibile realizzare film con spessori fra 20 e 300 nm. I campioni sono stati quindi sinterizzati a 350°C in atmosfera di argon per 60 minuti e, per la completa rimozione dei leganti organici, sottoposti a trattamento UV/ozono per 30 minuti. [18]

Questi strati sono stati depositati su film assorbitori di CZTS forniti da fornito da ENEA – Dipartimento di Casaccia (Roma), e si è completata la cella con gli strati di ZnO e AZO depositati via sputtering. Purtroppo nessuna delle celle così finalizzato ha mostrato un comportamento fotovoltaico.

Le uniche celle fotovoltaiche funzionanti sono state quelle in cui la titania è utilizzata come layer intermedio fra il CZTS e il CdS, però con parametri fotovoltaici peggiori se confrontati con il dispositivo convenzionale.

Strati sottili di TiO_2 sono stati successivamente realizzati, a 250 °C, mediante la tecnica di deposizione Atomic Layer Deposition (ALD) (PICOSUN® R-200 Advanced ALD system, equipped with a remote inductively coupled plasma source, operating at 3.2 MHz) I film sottili di ALD- TiO_2 sono stati depositati via plasma di O_2 (flusso di Ar = 40 sccm e flusso O_2 = 190 sccm) secondo la ricetta standard fornita dal produttore della macchina ALD-PICOSUN R-200, mantenendo la temperatura dei substrati a 250 °C e usando N_2 come gas carrier a flusso di 150 sccm. Come precursore di titanio è stato adoperato il tetrakis(dimethylamido)titanium(IV) $[(\text{Me}_2\text{N})_4\text{Ti}]$, TDMATi, Strem Chemicals] mantenuto alla temperatura di 67 °C durante tutta la deposizione, con la linea mantenuta a 75 °C. Il processo ALD utilizzato è caratterizzato da cicli con sequenza $\text{Ti}:\text{N}_2$:plasma- O_2 : N_2 con impulsi di durata 0.6:15:17:4s rispettivamente ed il materiale così ottenuto ha mostrato una crescita nominale di 0.67 Å/ciclo, per tre valori di spessore finale corrispondenti a 20, 10 e 5 nm.

Sempre utilizzando strati assorbitori di Kesteriti preparati da ENEA sono stati realizzati i prototipi di cella CZTS/ALD- TiO_2 che hanno prodotto un'efficienza di conversione fotovoltaica superiore all'1%, in quello che è il primo esempio sperimentale di cella solare con giunzione CZTS/ TiO_2 (Dati e Figure nel paragrafo 2.8).

2.2 $Zn_xSn_{1-x}O$ COME BUFFER LAYER IN CELLE SOLARI NON TOSSICHE

La procedura di deposizione mediante tecnica ALD per lo ZTO è stata ottimizzata in base ai più recenti dati presenti in letteratura, dove sono state testate diverse composizioni di $Zn_xSn_{1-x}O$ da cui emerge la necessità di produrre il materiale sempre con eccesso di zinco rispetto allo stagno. In particolare, i rapporti Zn/Sn più promettenti sono $Zn_{0.66}Sn_{0.33}O$, $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$, $Zn_{0.8}Sn_{0.2}O$. [7,16,17] Tuttavia gli spessori consigliati non risultano essere univoci e presentano una variabilità tra 10 e 40 nm.

Pertanto, l'ottimizzazione della nostra procedura di deposizione è iniziata dai dati presenti in letteratura sia per quanto riguarda i precursori da utilizzare che per la ricetta tradotta nel software della macchina in termini di cicli e impulsi da utilizzare. In particolare, la prima parte del lavoro ha riguardato l'ottimizzazione della deposizione degli ossidi binari ZnO e SnO_x per definire il numero di cicli e correlarli allo spessore del layer così ottenuto.

La macchina ALD utilizzata per questa deposizione è la stessa utilizzata per la deposizione di TiO_2 (PICOSUN® R-200 Advanced ALD system, equipped with a remote inductively coupled plasma source, operating at 3.2 MHz) ma non utilizzando il processo di deposizione al plasma ma solo per via termica. I film sottili di ZnO, SnO_x , ZTO sono stati depositati per via termica, mantenendo la temperatura dei substrati a 150 °C. Dietilzinco [$Zn(C_2H_5)_2$ DEZ, Strem Chemicals], tetrakis-(diethylamido)tin(IV) [$Sn(N(CH_3)_2)_4$ or TDMASn, Strem Chemicals] sono stati usati come precursori rispettivamente di Zn e Sn. Come sorgente di ossigeno è stata usata acqua deionizzata e N_2 come gas carrier. Sia l'acqua che il DEZ sono stati termostatati mediante cella Peltier a 22 °C durante tutta la durata del processo, mentre il TDMASn è stato termostatato a 75 °C con la sua gas-line a 100 °C. Il processo ALD è composto da cicli con sequenza Zn/Sn: N_2 : H_2O : N_2 con impulsi di durata 0.12/0.30:10:0.12:10s rispettivamente. Lo schema di un superciclo per la deposizione dell'ossido misto ZTO è composto da singoli cicli di ZnO e SnO_x intervallati in base alla composizione desiderata. Le tre composizioni studiate in questo lavoro sono Zn/Sn 2:1, 3:1, 4:1 e hanno mostrato una crescita nominale di 0.47, 0.73 e 1 Å/ciclo rispettivamente. Per quanto riguarda gli spessori una prima campagna di crescita delle tre composizioni sopra citata ha portato a spessori compresi tra 20 e 30 nm, mentre una seconda campagna di crescita è stata regolata in modo da ottenere spessori di 10 nm. I dispositivi sono stati ultimati con layer di i-ZnO e AZO depositati via sputtering oppure direttamente con solo il layer di AZO, evitando la deposizione di i-ZnO, in modo da valutare eventuali differenze nell'estrazione della carica. Tutte le celle solari ottenute sono risultate funzionanti e hanno mostrato risultati decisamente incoraggianti in termini di performance, arrivando ad efficienze del 4%, molto vicine a quelle ottenuti sui dispositivi di riferimento con giunzione CZTS/CdS (Dati e Figure nel paragrafo 2.8).

2.3 CARATTERIZZAZIONE DEI FILM CRESCIUTI E DEI DISPOSITIVI

Le proprietà strutturali e morfologiche dei campioni sono state studiate al fine di verificare la qualità materiali depositati. Le tecniche utilizzate sono state: SEM ed EDX per analizzare morfologia superficiale e rapporti stechiometrici (Tescan VEGA TS5136XM oppure Gemini 500 Zeiss dotato di QUANTAX EDS 4000, EBSD, STEM), diffrazione a raggi X (Rigaku Miniflex 600 - F.F tube 40 kV, 15 mA, DS / SS = 1.25°, RS = 0.3 mm, HyPix-400 MF 2D - HPAD), spettroscopia Raman per identificazione di fasi secondarie (Jasco Ventuno μ -Raman instrument con rivelatore CCD raffreddato – temperatura operativa: -50°C, He-Ne laser, $\lambda = 632.8$ nm, densità di potenza 6 kW/cm²), fotoluminescenza a T=20 K (risoluzione 6.6 nm, InGaAs detector, max. resp. = 1540 nm, quantum well laser $\lambda_{exc} = 805$ nm), e misure di trasmittanza (Jasco V-570 UV-VIS-NIR spectrophotometer) per la determinazione del band gap mediante Tauc Plot. Ogni dispositivo fotovoltaico realizzato è stato caratterizzato sia da misurazioni di densità di corrente-tensione (J/V) sotto simulatore solare (AM1.5 G, 1 sun, Thermo Oriel solar simulator), che di efficienza quantica esterna (EQE) (SpeQuest quantum efficiency system).

2.3.1 DIFFRAZIONE RAGGI X

La deposizione a bassa temperatura di TiO_2 sviluppata da MIBSOLAR produce film di buona qualità in fase anatase. L'analisi dei diffrattogrammi indica che il trattamento UV/ozono permette di avere strati con cristallinità accettabile anche con cotture a $350\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 1a). La Figura 1b mostra che il metodo di deposizione non impatta sulla qualità del film di CZTS: oltre ai picchi relativi alla TiO_2 (numero di scheda 00-002-0406) e al substrato di molibdeno (numero di scheda 00-001-1208), sono evidenti i picchi tipici della kesterite (numero di scheda DB 00-026-0575).

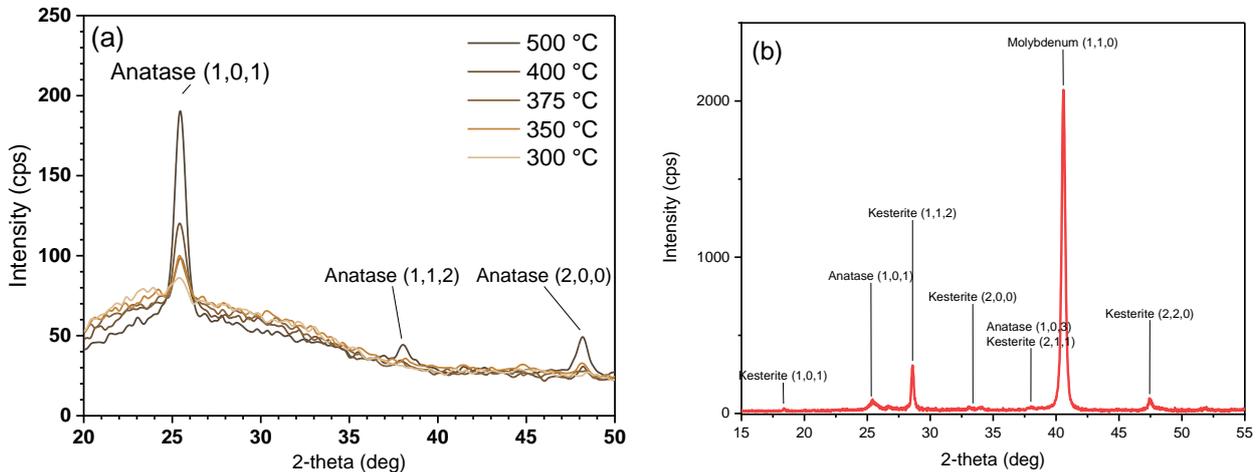


Figura 1. a) Diffrattogrammi XRD di 300 nm film di titania (300 nm) in fase anatase sinterizzati a temperature comprese fra i 300 e i 500 °C; b) Diffrattogramma XRD di un film di titania (300 nm) in fase anatase (sinterizzazione 350 °C e UV/ozono) depositato su CZTS (substrato Mo).

2.3.2 SPETTROSCOPIA RAMAN

Lo spettro Raman dei film di titania, depositati sullo strato assorbitore, conferma che il processo di cottura non provoca la solforazione dello strato di TiO_2 ad opera di zolfo diffuso dallo strato assorbitore di CZTS: come è visibile in Figura 2, non si registrano variazioni della banda a 150 cm^{-1} , tipica della fase anatase e anche non si registra nessuna deterioramento dello strato assorbitore di CZTS. [19]

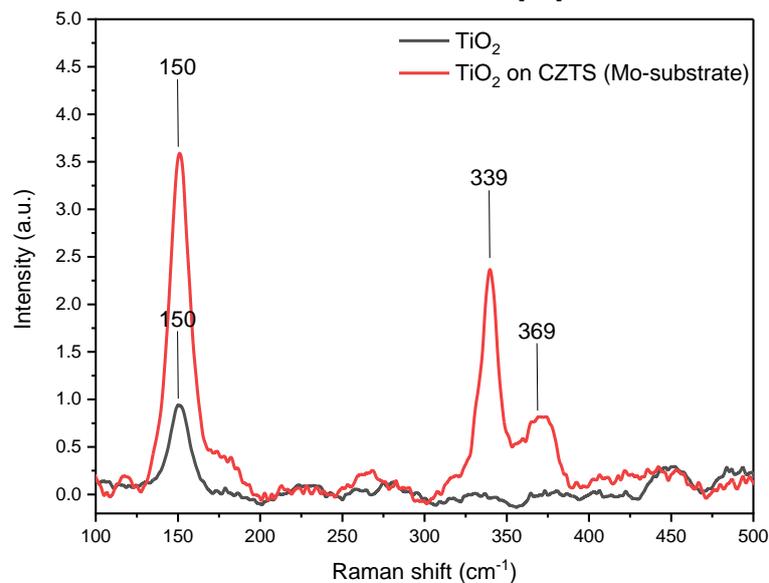


Figura 2. Spettro Raman di un film di titania (sinterizzazione 350 °C e UV/ozono; spessore 300 nm) depositato su CZTS (substrato Mo).

2.3.3 MISURE DI TRASMITTANZA.

La trasmittanza dei buffer layer depositati è stata monitorata tramite assorbimento UV-Vis, dei campioni gemelli realizzati su vetro per ogni set di campioni. In *Figura 3* si nota che il materiale che ha un assorbimento maggiore nell'intervallo del visibile è il CdS, confermando come la sostituzione di questo strato con un materiale più trasparente permetterebbe di raccogliere in maniera più efficace la radiazione solare.

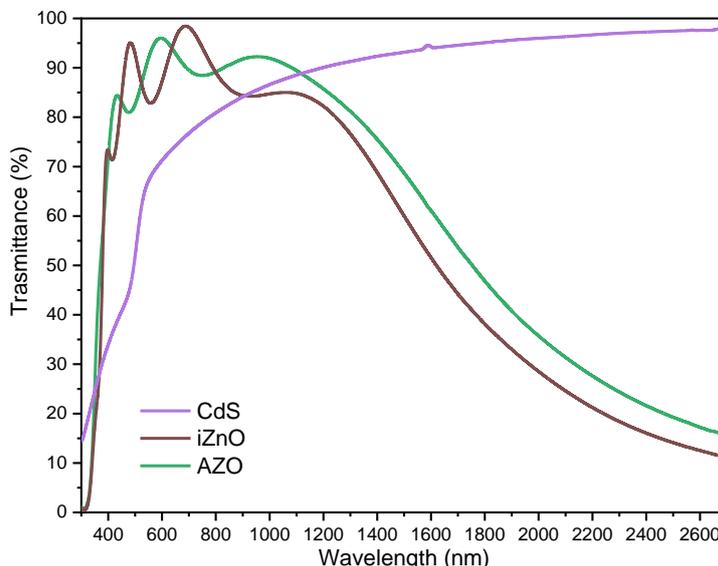


Figura 3. Spettri di trasmittanza dei film sottili comunemente depositati sullo strato assorbitore (CdS, Spessore = 80 nm; ZnO intrinseco, i-ZnO, spessore = 70 nm; ossido di zinco drogato alluminio, AZO, spessore = 350 nm) per la realizzazione del dispositivo standard di CZTS.

Gli ossidi metallici hanno finestre di assorbimento ben più ampie del CdS, come si può notare dagli spettri in *Figura 4a*. Il confronto fra strati di TiO₂ con spessori paragonabili (20 nm) rivela che la titania depositata mediante spin coating ha una maggiore trasmittanza rispetto alla titania depositata con ALD, probabilmente ascrivibile ad una minore cristallinità di quest'ultimo. Il valore di band gap TiO₂ ALD, calcolato dal Tauc plot in *Figura 4b*, è stato valutato 3.2 eV, valore confrontabile con i valori riportati in letteratura.[20,21]

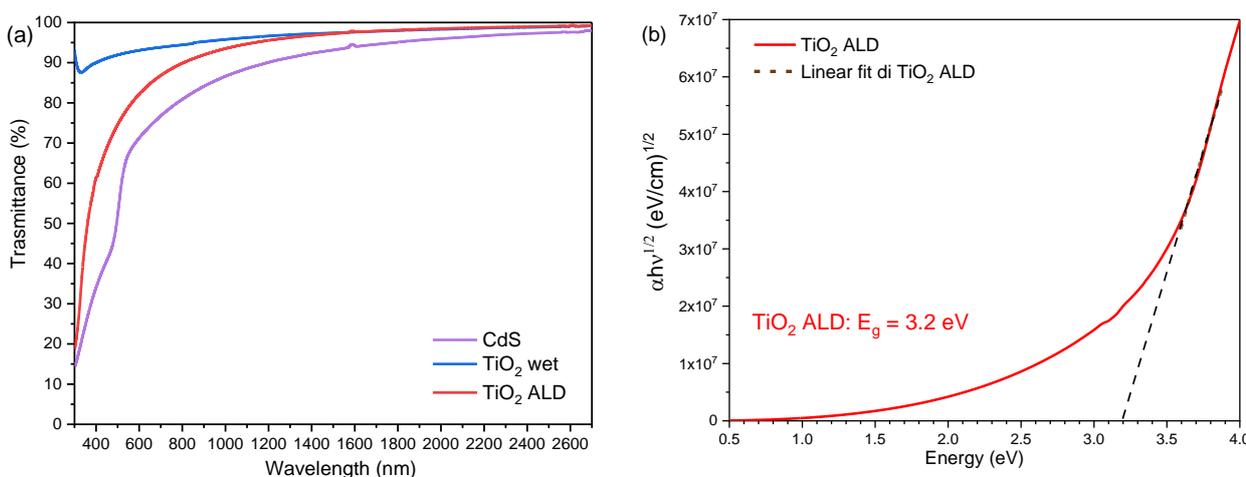


Figura 4. a) Spettri di trasmittanza di titania (20 nm) depositata per spin coating (wet) e ALD, confrontati con un film di CdS (70 nm); b) Tauc plot di un film di titania (20 nm) depositato per ALD.

Medesime caratterizzazioni sono state fatte sui film di ossidi misti di zinco e stagno (ZTO): tutti i campioni realizzati mostrano una trasparenza maggiore rispetto a quella del CdS nel campo del visibile *Figura 5a*. I gap di banda, estrapolati dal Tauc plot in *Figura 5b*, sono in accordo con i dati riportati in letteratura.[7,22–24]

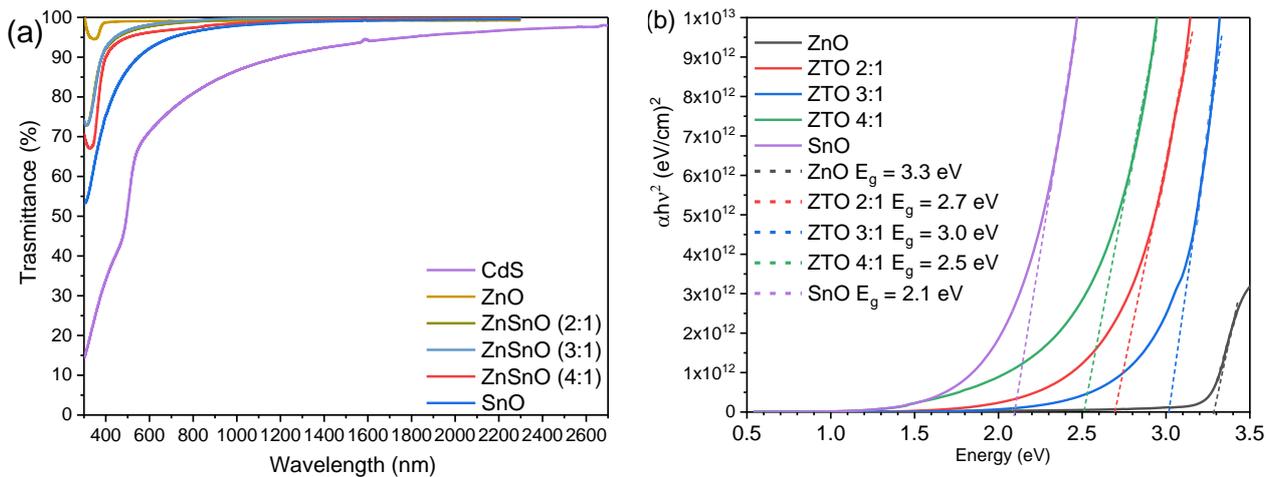


Figura 5. a) Spettri di trasmittanza di ZTO (circa 20 nm) confrontati con quelli di ZnO e SnO; b) Tauc plot di ZnO, SnO e ZnSnO a diverse composizioni.

2.3.4 COMPOSIZIONI DA MISURE EDX DEI FILM DI $Zn_xSn_{1-x}O$

Parallelamente alle deposizioni di ZTO sui materiali assorbitori CZTS, sono stati caricati nel reattore ALD anche dei substrati di silicio che sono stati utilizzati per determinare lo spessore tramite ellissometria e la composizione effettiva dei film di $Zn_xSn_{1-x}O$ depositati tramite misure EDX. In *Tabella 1* sono riportati i dati relativi alle composizioni ottenute, dove si può osservare che le composizioni effettive differiscono di poco dai rapporti di crescita imposti dai cicli e supercicli ALD utilizzati.

Rapporti di crescita Zn/Sn	Contenuto effettivo Zn (err. ± 0.02)	Contenuto effettivo Sn (err. ± 0.02)	Spessori effettivi raggiunti	Growth rate per ciclo ($\text{\AA}/\text{ciclo}$)
2:1	0.66	0.34	34 nm	0.47
3:1	0.70	0.30	29 nm	0.69
4:1	0.81	0.19	20 nm	1.05

Tabella 1. Parametri di crescita, composizioni effettive via EDX e spessori effettivi via ellissometria.

2.3.5 MISURE DI DENSITÀ DI CORRENTE-TENSIONE (J-V)

Tutti i campioni prodotti di CZTS/TiO₂ e CZTS/ZTO sono stati ultimati a celle fotovoltaiche mediante la deposizione via RF-sputtering di i-ZnO (70 nm ca), via DC-sputtering di AZO (350 nm ca) ed evaporazione di una griglia di contatti di Al. In alcuni casi, solo laddove specificato, i dispositivi sono stati ultimati direttamente mediante deposizione di AZO e griglia di Al, evitando la deposizione di i-ZnO, in modo da apprezzare eventuali cambi di performance delle celle con e senza questo strato.

In prima analisi, è stata misurata una tipica cella solare con architettura Mo/CZTS/CdS/i-ZnO/AZO/Al dove lo strato assorbitore è stato fornito da ENEA-Dipartimento di Casaccia (Roma) mentre tutti gli altri strati sono stati prodotti da MIBSOLAR-Unimib, in modo da avere un benchmark di riferimento per lo studio comparativo tra celle contenenti CdS e quelle contenenti buffer layer alternativi. In Figura 6a sono riportati gli andamenti medi (con deviazione standard) delle celle così ottenute. Si può notare che con questa configurazione l'efficienza media dei dispositivi si attesta attorno a $\eta \approx 4\%$, con $V_{oc} \approx 550$ mV, $J_{sc} \approx 13$ mA/cm², FF $\approx 60\%$.

Utilizzando la medesima architettura sopra descritta e sostituendo unicamente il CdS con TiO₂, non è stato possibile ottenere dispositivi fotovoltaici funzionanti, indipendentemente dallo spessore di ALD-TiO₂ depositati (20, 10 e 5 nm). Data la spiccata resistività della TiO₂ si è pensato quindi di eliminare l'interlayer di i-ZnO (normalmente adoperato per migliorare le interfacce nelle celle contenenti CdS) data la sua elevata resistività. In Figura 6b sono riportate le curve al buio e sotto illuminazione delle celle con architettura Mo/CZTS/ALD-TiO₂/AZO/Al con tre diversi spessori di TiO₂ (20,10, 5 nm). Si può notare che in tutti e tre i casi i dispositivi sono funzionanti e riportano efficienze medie $\eta \approx 1\%$, con $V_{oc} \approx 400$ mV, $J_{sc} \approx 10$ mA/cm², FF $\approx 27\%$. Inoltre, diminuendo lo spessore della titania, si osserva un lieve miglioramento del FF che tuttavia si

attesta su valori decisamente inferiori a quelli riportati per celle con CdS. Nonostante i modesti parametri di cella, questi risultati preliminari sono particolarmente incoraggianti in quanto è stato possibile dimostrare sperimentalmente per la prima volta che il biossido di titanio è un candidato idoneo all'accoppiamento con film sottili di kesterite, come riportato da altri studi teorici in letteratura e come supposto anche da simulazioni mediante software SCAPS svolte presso MIBSOLAR-Unimib (Figura 6c). [13] Tuttavia, i valori non ottimali di resistenze di shunt e di serie, responsabili degli scarsi valori di fill factor dei dispositivi, indicano che c'è ampio margine di miglioramento. A tal proposito altri test saranno condotti con spessori inferiori di TiO₂ e trattamenti termici sul dispositivo finale saranno proposti come soluzioni migliorative per le performances dei dispositivi.

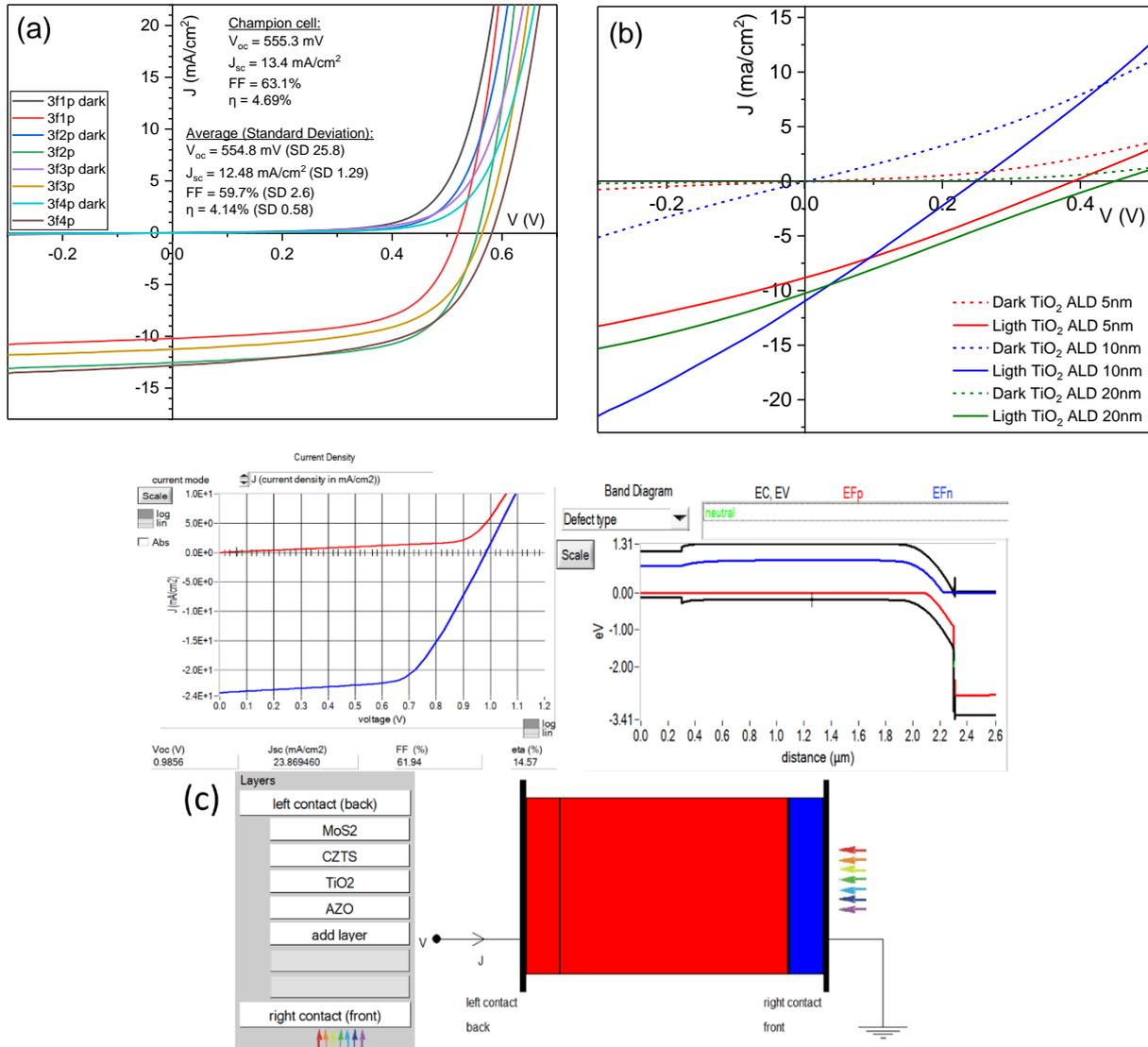


Figura 6. a) Curve J/V di una cella di riferimento con giunzione CZTS/CdS; b) Curve J/V di una cella con giunzione CZTS/ALD-TiO₂; c) simulazione su SCAPS del dispositivo con giunzione CZTS/ALD-TiO₂.

Per quanto riguarda le celle solari con ZTO, sono state studiate architetture del tipo Mo/CZTS/ZTO/i-ZnO/AZO/Al, e anche architetture del tipo Mo/CZTS/ZTO/AZO/Al. In entrambi i casi sono stati studiati strati di Zn_xSn_{1-x}O con tre composizioni diverse (Zn/Sn = 2:1, 3:1, 4:1), e due spessori diversi (20 nm e 10 nm). In Figura 7 si osservano gli andamenti medi sotto illuminazione dei dispositivi a tutte le composizioni e gli spessori testati. Prendendo in esame la tensione di circuito aperto (V_{oc}), si può notare che in termini di composizione i migliori risultati corrispondono al rapporto Zn/Sn 2:1, con valori compresi tra 525 e 575 mV rispettivamente per spessori del buffer layer di 30 e 10 nm. Per quanto riguarda la densità di corrente di cortocircuito (J_{sc}) i valori risultano essere piuttosto costanti indipendentemente dalla composizione del buffer

layer e compresi tra 12 e 14 mA/cm². I risultati riguardanti il fill factor (FF) sono i più interessanti perché permettono di effettuare considerazioni sulla natura dei layer di TCO soprastanti alla giunzione. Infatti, si può notare come per spessori alti di ZTO (20-30 nm) i dispositivi con il FF migliore risultano essere quelli senza i-ZnO. Contrariamente, per spessori esigui di ZTO (10 nm), sembra valere l'opposto, ovvero la configurazione con i-ZnO + AZO. Questi risultati portano a supporre che il nostro buffer layer sia già sufficientemente resistivo quando si raggiungono determinati spessori, e che quindi un ulteriore layer resistivo come i-ZnO possa non portare alcun beneficio. Pertanto i risultati migliori sono stati raggiunti ancora una volta con la composizione Zn/Sn 2:1 e per spessori attorno ai 30 nm, con FF che oscillano tra il 43% e il 53%. Infine, l'efficienza fotovoltaica η risulta migliore, ancora una volta, per la composizione Zn/Sn 2:1 e per spessori attorno ai 30 nm, ma tuttavia con una variabilità non trascurabile e valori che oscillano tra 2.6% e 4%. Per confronto con i dispositivi di riferimento con giunzione CZTS/CdS (Figura 6a), è possibile osservare dei parametri di cella estremamente simili in termini di V_{oc} e J_{sc} , indicando che i due buffer layer sono potenzialmente equivalenti. Tuttavia, si registrano valori di molto inferiori di fill factor e, di conseguenza, di efficienza a causa dei valori non ottimali di resistenze di shunt e, soprattutto, resistenze di serie. Questi risultati preliminari risultano particolarmente incoraggianti e indicano un margine di miglioramento ampio e facilmente raggiungibile, dove si potranno eguagliare e anche superare le performances dei dispositivi contenenti CdS. A tal proposito, come illustrato in precedenza per TiO₂ altri test saranno condotti con spessori inferiori di ZTO e trattamenti termici sul dispositivo finale saranno proposti come soluzioni migliorative per le performances dei dispositivi.

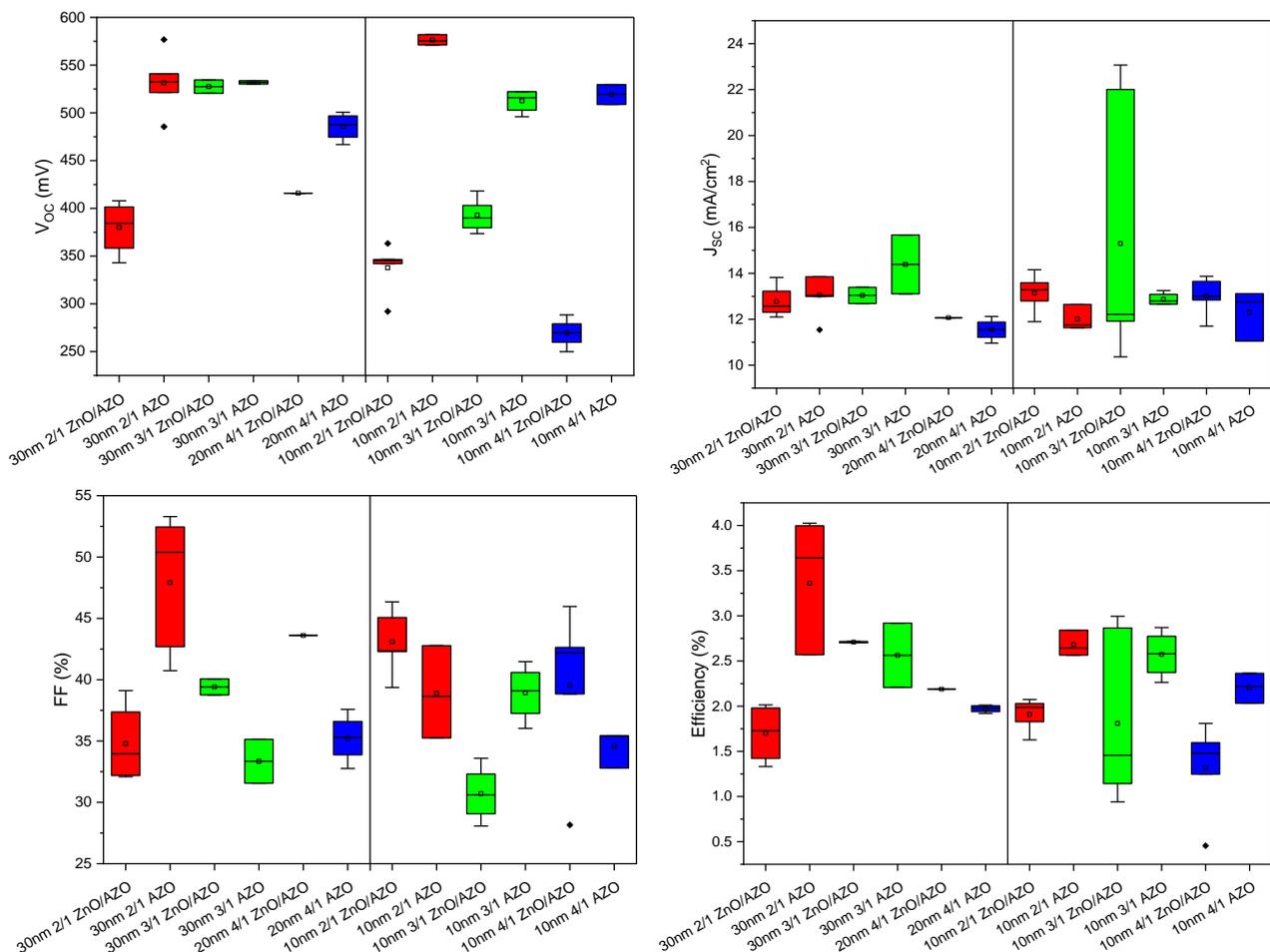


Figura 7. Box plot dei parametri di cella dei dispositivi con giunzione CZTS/ZTO per le tre composizioni in esame (Zn/Sn 2:1, 3:1, 4:1), per gli spessori considerati (20-30 nm vs 10 nm) e per le due architetture considerate per il top contact (i-ZnO/AZO vs AZO).

2.3.6 MISURE DI EFFICIENZA QUANTICA ESTERNA (EQE)

Per i dispositivi funzionanti con giunzione CZTS/ALD-TiO₂ sopra descritti, e di cui sono state riportate le curve J/V nel paragrafo 2.7, sono state svolte misure di efficienza quantica esterna (EQE) per osservarne la risposta spettrale. In *Figura 8* sono riportate le curve EQE normalizzate per i tre diversi spessori di ALD-TiO₂ testati (20, 10 e 5 nm) a confronto con la curva EQE della cella di riferimento con giunzione CZTS/CdS. Si può notare come cambi radicalmente la forma della curva nella zona tra 350 e 500 nm, dove normalmente una porzione non trascurabile di radiazione solare viene assorbita dal CdS, determinando di fatto una perdita di efficienza. Grazie all'utilizzo della titania come buffer layer alternativo, è stato dimostrato sperimentalmente come può essere evitata tale perdita. Inoltre, il dispositivo con 5 nm di titania presenta un incremento dell'assorbimento anche nella regione compresa fra i 500 e 700 nm, indicando che le perdite dovute alla riflessione della luce sulla superficie del buffer layer sono state ridotte. Infine, con la diminuzione dello spessore di TiO₂ aumenta l'efficienza di raccolta nella regione spettrale oltre i 700 nm, suggerendo una migliore estrazione della carica, probabilmente attribuibile ad una ridotta ricombinazione dei portatori di carica.

Le medesime considerazioni valgono per i dispositivi con giunzione CZTS/ZTO con diverse composizioni e spessori. In *Figura 8b* sono riportate le risposte spettrali dei dispositivi costruiti con buffer layer ZTO con composizione 2/1, che hanno raggiunto le efficienze maggiori. Sia l'assorbimento della luce fra i 350 nm e 500 nm che l'estrazione della carica (intervallo fra i 750 nm e i 950 nm) è migliorata rispetto al CdS in tutti i dispositivi. Inoltre, confrontando i campioni con ZnO intrinseco con quelli senza si nota una inversione dei picchi di assorbimento massimo nella regione fra i 500 nm e gli 800 nm: questo potrebbe indicare un'interazione fra lo strato di ZTO e lo ZnO depositato per via sputtering, che influenza l'efficienza di trasformazione della radiazione luminosa nell'intervallo centrale di lunghezze d'onda. Dalla EQE normalizzata, si deduce che la configurazione più efficiente dovrebbe essere quella con buffer layer da 10 nm e senza ZnO (minore riflessione della luce e quindi maggiore raccolta); dalle curve IV, invece il più performante risulta essere quello da 30 nm. Se ne deduce, quindi che lo strato ottimale potrebbe essere compreso fra i 10 e 30 nm, suggerendo la possibilità di aumentare le efficienze del dispositivo oltre quelle riportate in questo report e superare così le prestazioni del CdS convenzionale.

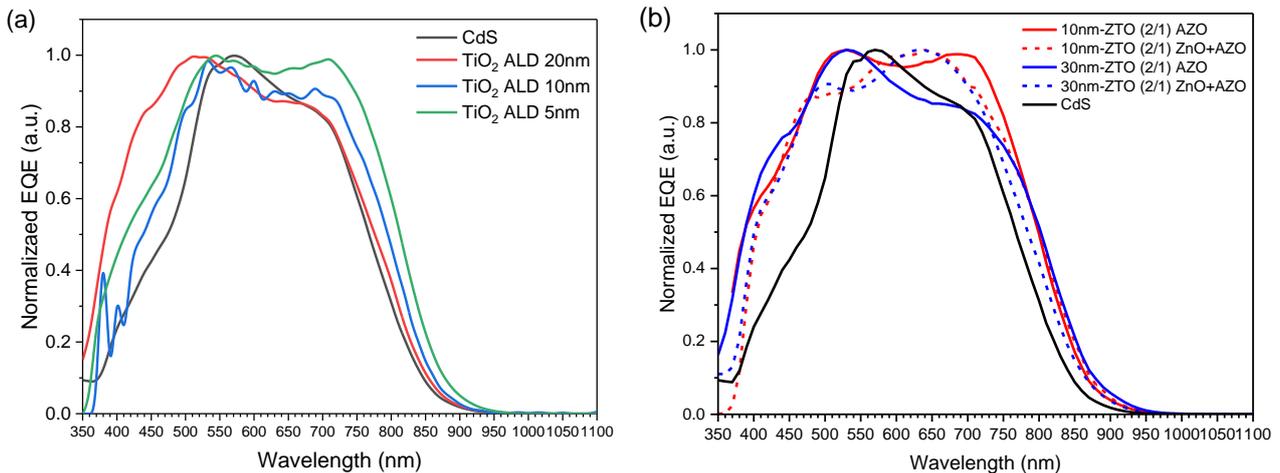


Figura 8. a) Curve di efficienza quantica esterna (EQE) per un dispositivo standard di riferimento con giunzione CZTS/CdS e per tre dispositivi con giunzione CZTS/ALD-TiO₂ con tre spessori differenti; b) Curve di efficienza quantica esterna (EQE) per un dispositivo standard di riferimento con giunzione CZTS/CdS e per i quattro migliori dispositivi con giunzione CZTS/ALD-ZTO.

3 Conclusioni

In conclusione, in questo lavoro sono state poste le basi per una efficace procedura di deposizione mediante Atomic Layer Deposition (ALD) sia per buffer layer di TiO_2 sia di $\text{Zn}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}$. Grazie alla collaborazione con ENEA-Dipartimento di Casaccia (Roma) è stato possibile, mediante i film di assorbitori di CZTS da loro cresciuti e forniti al gruppo di Unimib, avere un dispositivo standard di riferimento con buffer layer di CdS, in termini di parametri di cella, e poter svolgere in modo efficace i confronti con i buffer layer alternativi cresciuti e studiati in questa anno di progetto.

In particolare, grazie all'ottimizzazione delle procedure di deposizione ALD, è stato possibile ottenere la prima cella funzionante a base di kesterite accoppiata con TiO_2 , confermando sperimentalmente per la prima volta i lavori teorici e di simulazione riportati in letteratura e dimostrando che il biossido di titanio è un candidato idoneo all'accoppiamento con film sottili di kesterite. Tuttavia, i valori non ottimali di resistenze di shunt e di serie, responsabili degli scarsi valori di fill factor dei dispositivi, indicano che c'è ampio margine di miglioramento. A tal proposito altri test saranno condotti con spessori inferiori di TiO_2 e trattamenti termici sul dispositivo finale saranno proposti come soluzioni migliorative per le performances dei dispositivi.

Allo stesso modo, grazie all'ottimizzazione delle procedure di deposizione ALD, è stato possibile ottenere le celle solari funzionanti a base di kesterite accoppiata con $\text{Zn}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}$. In particolare è stata individuata la composizione Zn/Sn 2:1 come quella ideale per ottenere parametri di cella equiparabili alle celle di riferimento con giunzione CZTS/CdS. I valori non di molto inferiori di fill factor e, di conseguenza, di efficienza a causa dei valori non ottimali di resistenze di shunt e, soprattutto, resistenze di serie indicano un margine di miglioramento ampio e facilmente raggiungibile, dove si potranno anche superare le performances dei dispositivi contenenti CdS. A tal proposito, come illustrato in precedenza per TiO_2 altri test saranno condotti con spessori inferiori di ZTO e trattamenti termici sul dispositivo finale saranno proposti come soluzioni migliorative per le performances dei dispositivi.

4 Riferimenti bibliografici

1. K. Pal, P. Singh, A. Bhaduri, K.B. Thapa, "Current challenges and future prospects for a highly efficient (>20%) kesterite CZTS solar cell: A review" *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 196 (2019) 138–156.
2. M. Bär, B.-A. Schubert, B. Marsen, R.G. Wilks, S. Pookpanratana, M. Blum, S. Krause, T. Unold, W. Yang, L. Weinhardt, C. Heske, H.-W. Schock, "Cliff-like conduction band offset and KCN-induced recombination barrier enhancement at the CdS/Cu₂ZnSnS₄ thin-film solar cell heterojunction" *Applied Physics Letters*. 99 (2011) 222105.
3. R. Haight, A. Barkhouse, O. Gunawan, B. Shin, M. Copel, M. Hopstaken, D.B. Mitzi, "Band alignment at the Cu₂ZnSn(SxSe_{1-x})₄/CdS interface" *Applied Physics Letters*. 98 (2011) 253502.
4. C. Yan, F. Liu, N. Song, B.K. Ng, J.A. Stride, A. Tadich, X. Hao, "Band alignments of different buffer layers (CdS, Zn(O,S), and In₂S₃) on Cu₂ZnSnS₄" *Applied Physics Letters*. 104 (2014) 173901.
5. M. Courel, J.A. Andrade-Arvizu, O. Vigil-Galán, "Towards a CdS/Cu₂ZnSnS₄ solar cell efficiency improvement: A theoretical approach" *Applied Physics Letters*. 105 (2014) 233501.
6. Nisika, K. Kaur, K. Arora, A.H. Chowdhury, B. Bahrami, Q. Qiao, M. Kumar, "Energy level alignment and nanoscale investigation of a-TiO₂/Cu-Zn-Sn-S interface for alternative electron transport layer in earth abundant Cu-Zn-Sn-S solar cells" *Journal of Applied Physics*. 126 (2019) 193104.
7. X. Cui, K. Sun, J. Huang, C.-Y. Lee, C. Yan, H. Sun, Y. Zhang, F. Liu, Md.A. Hossain, Y. Zakaria, L.H. Wong, M. Green, B. Hoex, X. Hao, "Enhanced Heterojunction Interface Quality To Achieve 9.3% Efficient Cd-Free Cu₂ZnSnS₄ Solar Cells Using Atomic Layer Deposition ZnSnO Buffer Layer" *Chemistry of Materials*. 30 (2018) 7860–7871.
8. T. al Zoubi, M. Moustafa, G. Laouini, S. Yasin, "High-performance numerical modeling of toxic-free CZTS solar cell structure" *Materials Today: Proceedings*. 33 (2020) 1769–1774.

9. K. Pal, P. Singh, A. Bhaduri, K.B. Thapa, "Current challenges and future prospects for a highly efficient (>20%) kesterite CZTS solar cell: A review" *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 196 (2019) 138–156.
10. M. Girtan, B. Negulescu, "A review on oxide/metal/oxide thin films on flexible substrates as electrodes for organic and perovskite solar cells" *Optical Materials: X*. 13 (2022) 100122.
11. D. Kumar, "A short review on the advancement in the development of TiO₂ and ZnO based photoanodes for the application of Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs)" *Engineering Research Express*. 3 (2021) 042004.
12. M. Houshmand, H. Esmaili, M. Hossein Zandi, N.E. Gorji, "Degradation and device physics modeling of TiO₂/CZTS ultrathin film photovoltaics" *Materials Letters*. 157 (2015) 123–126.
13. H. Bencherif, L. Dehimi, N. Mahsar, E. Kouriche, F. Pezzimenti, "Modeling and optimization of CZTS kesterite solar cells using TiO₂ as efficient electron transport layer" *Materials Science and Engineering: B*. 276 (2022) 115574.
14. Nisika, K. Kaur, M.K. Yadav, A. Bag, M. Kumar, "Suppression of interfacial oxygen vacancies for efficient charge extraction at CZTS/TiO₂ heterojunction" *Applied Physics Letters*. 118 (2021) 041601.
15. A. Hultqvist, C. Platzer-Björkman, U. Zimmermann, M. Edoff, T. Törndahl, "Growth kinetics, properties, performance, and stability of atomic layer deposition Zn–Sn–O buffer layers for Cu(In,Ga)Se₂ solar cells" *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. 20 (2012) 883–891.
16. J. Lindahl, J.T. Wätjen, A. Hultqvist, T. Ericson, M. Edoff, T. Törndahl, "The effect of Zn_{1-x}Sn_xO_y buffer layer thickness in 18.0% efficient Cd-free Cu(In,Ga)Se₂ solar cells" *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. 21 (2013) 1588–1597.
17. X. Li, Z. Su, S. Venkataraj, S.K. Batabyal, L.H. Wong, "8.6% Efficiency CZTSSe solar cell with atomic layer deposited Zn-Sn-O buffer layer" *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 157 (2016) 101–107.
18. S. Zen, Y. Ishibashi, R. Ono, "Low-temperature sintering for plastic dye-sensitized solar cells using conventional TiO₂ paste containing organic binders" *Applied Physics Letters*. 104 (2014) 213904.
19. L. Chu, Z. Qin, J. Yang, X. Li, "Anatase TiO₂ Nanoparticles with Exposed {001} Facets for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells" *Scientific Reports*. 5 (2015) 12143.
20. Y. Wang, D.J. Doren, "Electronic structures of V-doped anatase TiO₂" *Solid State Communications*. 136 (2005) 142–146.
21. W.-J. Yin, S. Chen, J.-H. Yang, X.-G. Gong, Y. Yan, S.-H. Wei, "Effective band gap narrowing of anatase TiO₂ by strain along a soft crystal direction" *Applied Physics Letters*. 96 (2010) 221901.
22. M. Kahouli, A. Barhoumi, A. Bouzid, A. Al-Hajry, S. Guermazi, "Structural and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by direct precipitation method" *Superlattices and Microstructures*. 85 (2015) 7–23.
23. V. Srikant, D.R. Clarke, "On the optical band gap of zinc oxide" *Journal of Applied Physics*. 83 (1998) 5447–5451.
24. W. Zhou, N. Umezawa, "Band gap engineering of bulk and nanosheet SnO: an insight into the interlayer Sn–Sn lone pair interactions" *Physical Chemistry Chemical Physics*. 17 (2015) 17816–17820.

5 Abbreviazioni ed acronimi

ALD = Atomic Layer Deposition

AZO = ossido di zinco drogato alluminio

CCD = Charge-Coupled Device

CZTS = $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

DC = corrente continua

DEZ = dietilzinco

EDS/EDX = Energy Dispersive X-ray Spectrometry

EQE = efficienza quantica esterna

FWHM = larghezza di picco a mezza altezza

FF = fill factor

J_{sc} = densità di corrente di corto circuito

QE^2 = efficienza quantica al quadrato

RF = radio frequenza

R_s = resistenza serie

R_{sh} = resistenza shunt

SEM = Scanning Electron Microscopy

TDMASn = tetrakis(diethylamido)tin(IV)

TDMATi = tetrakis(dimethylamido)titanium(IV)

V_{oc} = tensione di circuito aperto

XRD = diffrazione ai raggi X

ZTO = ossido misto di zinco e stagno, $\text{Zn}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}$

Curriculum Vitae Simona Olga Binetti

Simona Binetti ha conseguito la Laurea in Fisica, presso l'Università degli Studi di Milano nel 1991 il Diploma di Specializzazione in Scienza e Tecnologia dei Materiali (con la votazione di 70/70 e lode) nel 1993 e nel 1998 il Dottorato di ricerca in Scienze Chimiche.

Dal 1999 al 2014 è stata ricercatrice di Chimica Fisica e dal 2014 al 2020 Professore associato di Chimica Fisica presso Università di Milano Bicocca

Da marzo 2021 è Professore Ordinario di Chimica Fisica presso il Dipartimento di Scienza dei Materiali della Università di Milano Bicocca.

Dal 2019 è Direttore del Centro di Ricerca dell'Università di Milano-Bicocca "CENTRO MILANO BICOCCA PER LO STUDIO DI MATERIALI, PROCESSI E DISPOSITIVI PER L'ENERGIA SOLARE, CENTRO MIBSOLAR (<https://mibsolar.unimib.it/>)

Dal 2016 è Presidente del Consiglio di coordinamento didattico dei corsi di laurea in Scienze e Tecnologie chimiche della Università di Milano Bicocca .

Dal 2000 è docente titolare di diversi insegnamenti tra i quali l'insegnamento di Materiali e dispositivi per energia per la laurea magistrale internazionale di Materials Science. E' componente del Collegio dei docenti del Dottorato in Scienza dei materiali e Nanotecnologie dell'Università degli Studi di Milano Bicocca.

E' delegata del Rettore dell'Università di Milano Bicocca

-presso l'European Energy Research Alliance (EERA) e fa parte del Joint Programme " Photovoltaic Solar Energy"

-presso il cluster tecnologico della Regione Lombardia LOMBARDY ENERGY CLEANTECH CLUSTER (LE2C).

La sua attività di ricerca è stata principalmente dedicata alla crescita e caratterizzazione di materiali per applicazioni fotovoltaiche e allo studio dell'effetto dei difetti (puntuali ed estesi) sulle proprietà elettriche e ottiche di semiconduttore elementari (silicio) e composti (leghe quaternarie CIGS; leghe III-V e lega CZTS) per applicazioni fotovoltaiche e optoelettroniche. In questo contesto ha sviluppato attività di ricerca originali sul ruolo dei difetti sulle proprietà optoelettriche del silicio (film sottile di grado solare, multicristallino e nanocristallino) per applicazione fotovoltaica. Per quanto riguarda i processi di crescita, dal 2008 si è dedicata allo sviluppo di processi di deposizione di film inorganici calcogenuri quali CIGS e CZTS per l'applicazione fotovoltaica su vetro e substrati flessibili. In questo contesto è stato depositato un brevetto internazionale per un innovativo sistema di deposizione ibrido tra sputtering ed evaporazione. Lo scopo di questa ricerca è lo sviluppo di celle solari a film sottile inorganico fotovoltaico a basso costo per BIPV e PIPV. Inoltre, in questo stesso contesto, sono allo studio metodi di deposizione wet per la crescita di CZTS .

Dal 1991 è stata inserita come partner in 8 progetti di ricerca europei, 3 nazionali, 2 regionali sull'energia solare . E' stata responsabile locale di due progetti europei sul fotovoltaico (FOXY e CHEETACH FP7), di un progetto MISE-CRUI , di un progetto dell' Agenzia Spaziale Italiana e di diversi contratti di ricerca con aziende private e centri di ricerca in ambito FV. E' attualmente responsabile locale di due progetti europei del EIT raw material, di un progetto PON e di due contratti ricerca con aziende e centri di ricerca nazionali .

Autrice o coautrice di 141 articoli scientifici in riviste internazionali peer-reviewed 4 capitoli di libri, 5 articoli divulgativi, 5 brevetti, e di circa 50 pubblicazioni su proceedings (H index 23 Scopus (H 26 = Google scholar); Numero di citazioni totali 1676 (2248 Google scholar); ORCID Author ID: 7003698279 ; <http://orcid.org/0000-0002-8605-3896>.

Curriculum Vitae Tseberlidis Giorgio – post doc researcher

Education and training

- PhD in Industrial Chemistry at University of Milan with 6 months of international experience at University of Oviedo (2014-2018)
Thesis: "Synthesis of metal complexes with bio-inspired nitrogen-containing macrocyclic ligands and their use in catalysis"
Skills: manipulations in Schlenk technique, coordination chemistry, organic synthesis, homogeneous catalysis, IR, UV-vis and NMR techniques, HPLC and GC analysis.

- Master Degree in Chemical Sciences, at University of Milan (2011-2013)
Internship topic: "Synthesis of glycoporphyrin ligands that can be used in photodynamic therapy and their employment in homogeneous catalysis"
Skills: manipulations in Schlenk technique, coordination chemistry, organic synthesis, homogeneous catalysis, IR, UV-vis and NMR techniques, HPLC and GC analysis.
- Bachelor Degree in Chemistry, at University of Milan (2007-2011)
Internship topic: "Amperometric study of the degradation of hypochlorite in new gels for medical uses"

Skills: electrochemical analysis techniques.

Professional experience

- Post-doc researcher at University of Milano-Bicocca (2019-current)
MIBSOLAR Labs – Development of inks for low-cost inorganic solar cells.
- Assistant teacher at University of Milano-Bicocca (2019-current)
General and Inorganic Chemistry – Head Professor Massimiliano D'Arienzo - for the degree course of Physics.
Physical Chemistry 3 – Head Professor Simona Olga Binetti – for the degree course of Chemistry.
Metal-organic and Coordination Chemistry – Head Professor Roberto Della Pergola - for the Master Degree course of Chemistry.
- Junior consultant at PQE (2018)
Assessment and validation of computerized laboratory instruments and systems for pharmaceutical use.
- Assistant teacher and examiner at University of Milan (2014-2017)
General and Inorganic Chemistry – Head Professor Raffaella Soave, for the degree course of Medical Biotechnology.
- Stage as R&D chemist at Nerpharma (2014)

Development of chemical processes in the production of anti-cancer drugs.

Scientific Publications

Total number of peer-reviewed publications: 15

h-index: 8

Selection of 5 relevant peer-reviewed publications:

- G. Tseberlidis, A. H. Husien, S. Riva, L. Frioni, A. Le Donne, M. Acciarri and S. Binetti. *Semi-transparent Cu_2ZnSnS_4 solar cells by drop-casting of sol-gel ink*, Solar Energy, **2021**, 224, 134-141.
- G. Tseberlidis, V. Trifiletti, A. Le Donne, L. Frioni, M. Acciarri and S. Binetti. *Kesterite solar-cells by drop-casting of inorganic sol-gel inks*. Solar Energy, **2020**, 208, 532–538.
- V. Trifiletti, G. Tseberlidis, M. Colombo, A. Spinardi, S. Luong, M. Danilson, M. Grossberg, O. Fenwick, and S. Binetti. *Characterization of $Cu_2Zn_{1-x}Fe_xSnS_4$ Thin Films for Photovoltaic Applications*, **2020**, Materials, 13, 1471.
- N. Panza, A. di Biase, G. Tseberlidis, S. Rizzato, E. Gallo and A. Caselli. *Catalytic Selective Oxidation of Primary and Secondary Alcohols Using Nonheme [Iron(III)(Pyridine-Containing Ligand)] Complexes*, Eur. J. Org. Chem, **2020**, doi: 10.1002/ejoc.202001201

G. Tseberlidis, L. Demonti, V. Pirovano, M. Scavini, S. Cappelli, S. Rizzato, R. Vicente and A. Caselli. *Controlling Selectivity in Alkene Oxidation: Anion Driven Epoxidation or Dihydroxylation Catalysed by [Iron(III) (Pyridine-Containing Ligand)] Complexes*, ChemCatChem, **2019**, 11, 4907–4915.