

**TRANSIZIONI DI FASE ULTRA RAPIDE INDOTTE DA LASER  
PROCESSING PER SINTESI DI ELETTRODI TRASPARENTI IN  
DIAMOND-LIKE CARBON**

---

**Tesi di laurea triennale in Scienza dei Materiali**

**Relatore: Enrico Napolitani**

**Candidato: Tommaso Mavolo**

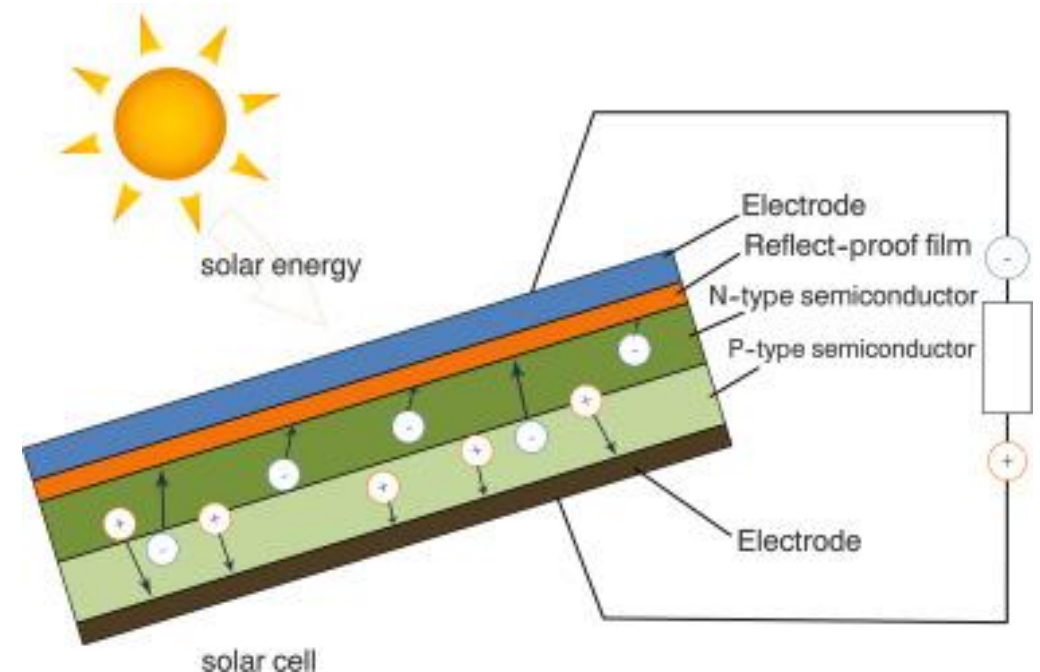
**Matricola: 1216984**

**Anno accademico 2021/2022**

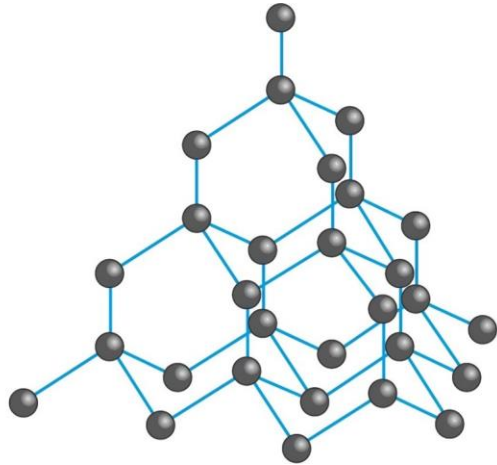
# Elettrodi trasparenti e celle fotovoltaiche

Attualmente nei display e nei dispositivi fotovoltaici si fa uso di elettrodi trasparenti, che agiscono come finestra per far passare la radiazione agli strati attivi sottostanti e in seguito possono accumulare le cariche generate dagli strati inferiori.

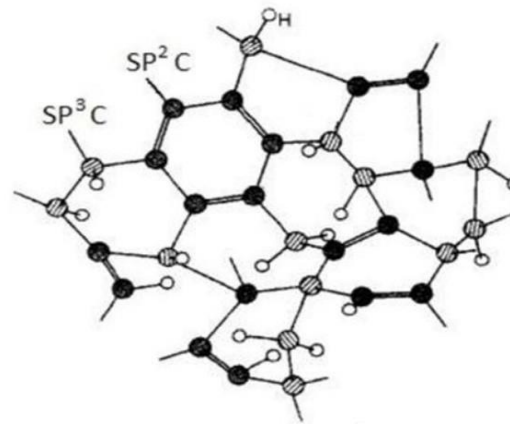
Il più diffuso elettrodo trasparente è l'ITO (indium thin oxide); essendo però composto in larga parte da un metallo nobile come l'Indio è opportuno ricercare delle possibili alternative a questo materiale.



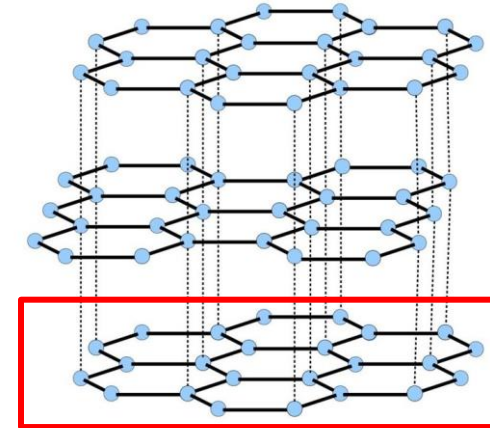
# Allotropi e proprietà del carbonio



**Diamante ( $sp^3$ )**



**Diamond-like  
carbon ( $sp^3 + sp^2$ )**



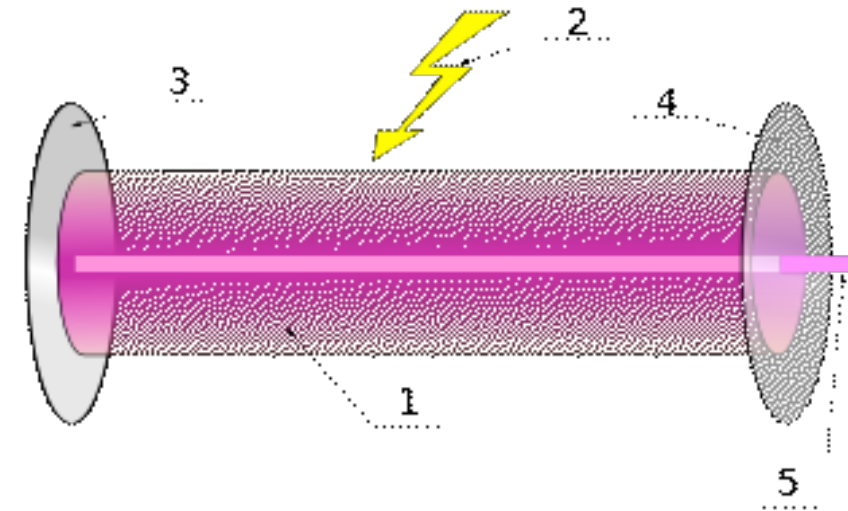
**Grafite e  
grafene ( $sp^2$ )**

# Laser

I laser sono dispositivi che possono dare emissione di radiazione elettromagnetica, sono generalmente costituiti da tre parti: mezzo attivo, sistema di pompaggio e cavità ottica.

I fasci laser presentano caratteristiche particolari:

- Direzionalità
- Monocromaticità
- Elevata radianza
- Coerenza
- Possibilità di generazione di impulsi molto brevi





Un particolare tipo di laser è il laser ad eccimeri, ovvero complessi formati da molecole in stati eccitati e molecole in stati non eccitati, che possono dissociare dando emissione di energia sottoforma di radiazione elettromagnetica.

Tecnologie che sfruttano laser ad eccimeri verranno utilizzate in due step successivi per l'ottenimento di elettrodi trasparenti:

1. Sintesi di DLC come ricoprimento tramite PLA (Pulsed Laser Ablation)
2. Modifica del film ottenuto tramite Laser-Annealing

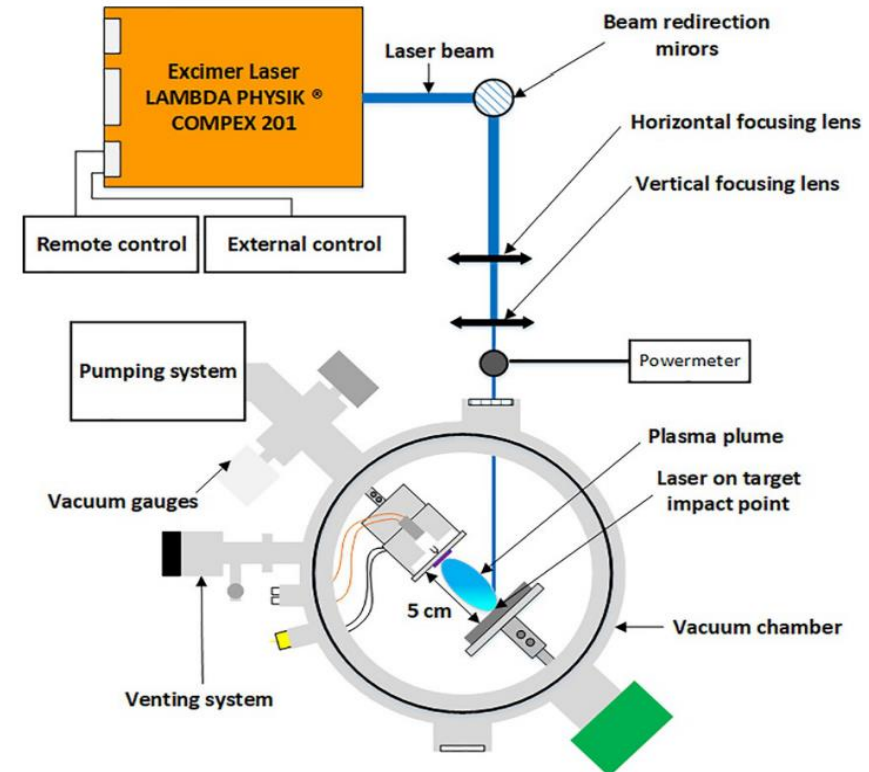
# Pulsed Laser Ablation

La PLD è un tipo di physical vapour deposition che sfrutta fasci laser pulsati che estraggono atomi da un target e permettono l'ottenimento di un rivestimento su di un substrato.

Vengono usati due tipi di laser diversi:

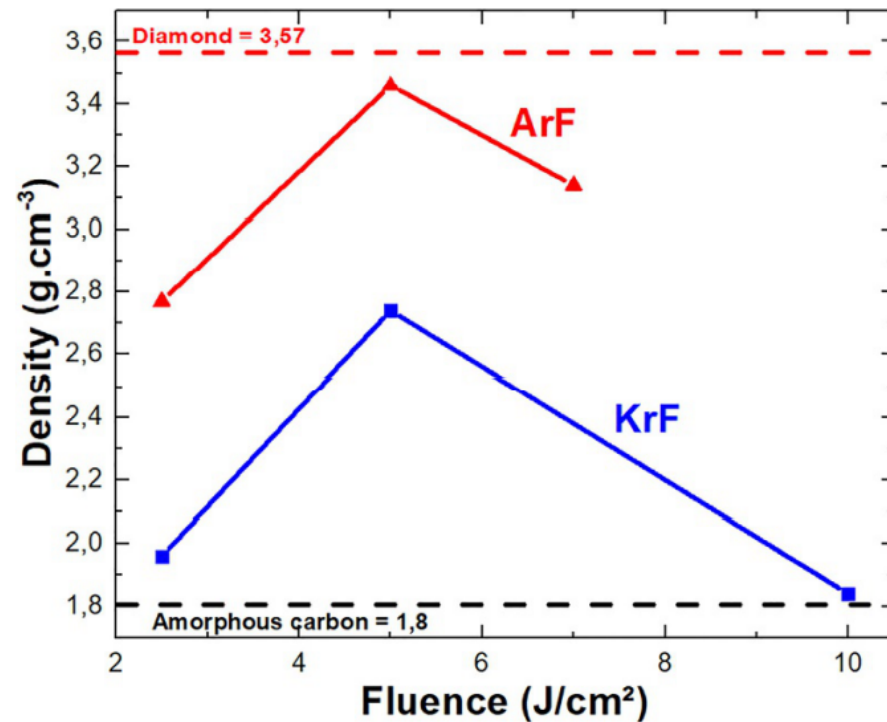
- KrF (248 nm)
- ArF (193 nm)

[Frédéric Antoni, Francois Stock, *Laser engineering of carbon materials for optoelectronic applications*, in: *Laser Annealing Processes in Semiconductor Technology*, Elsevier, 2021, pp. 293-350]

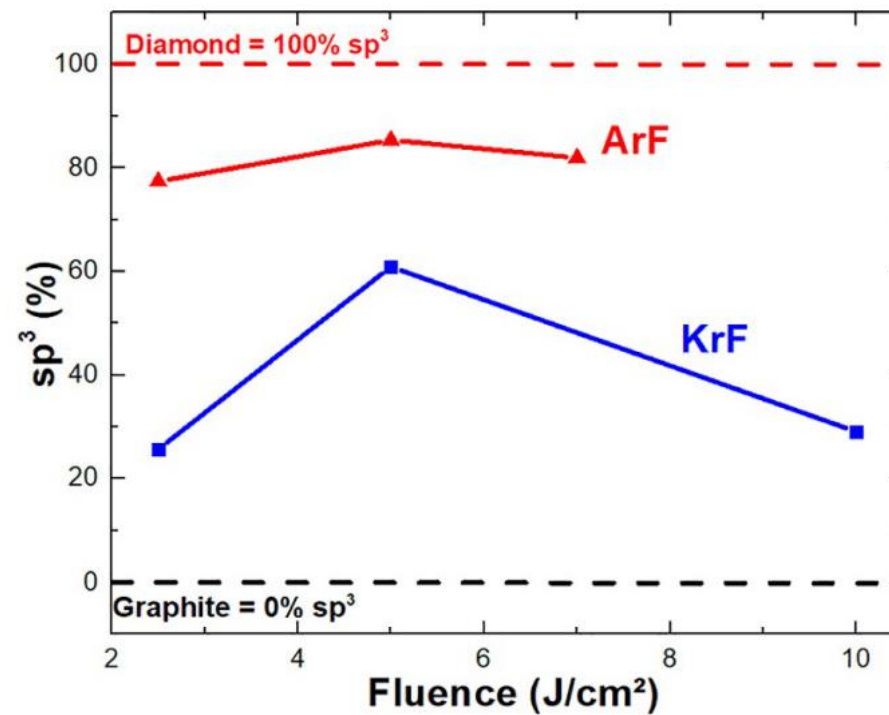


**FIG. Set up sperimentale usato per la deposizione**



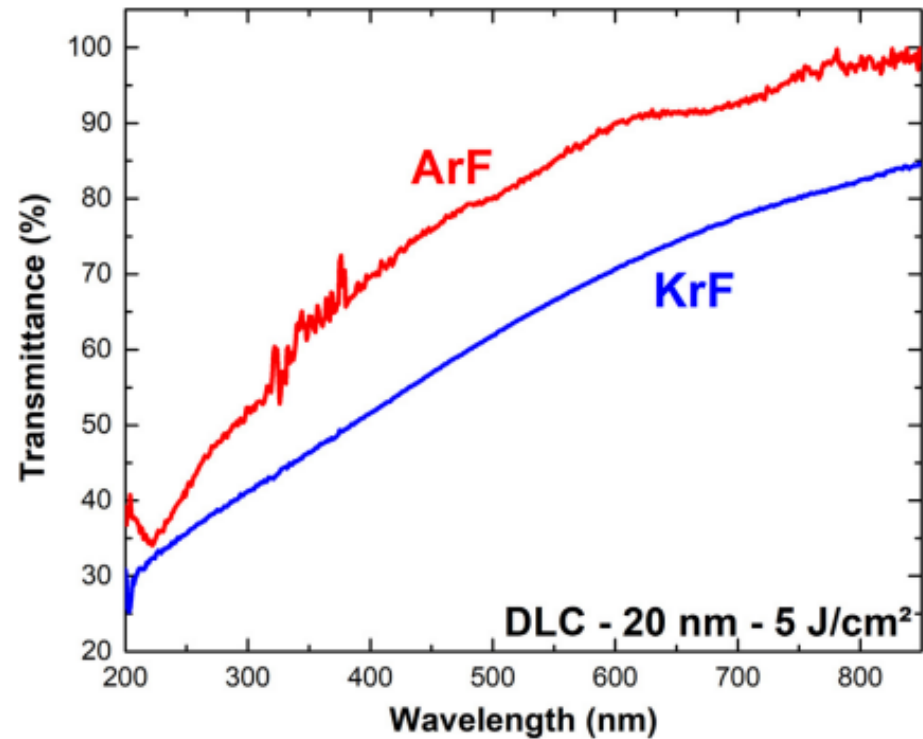


**FIG 1. Andamento della densità del film rispetto alla fluenza del laser utilizzato**

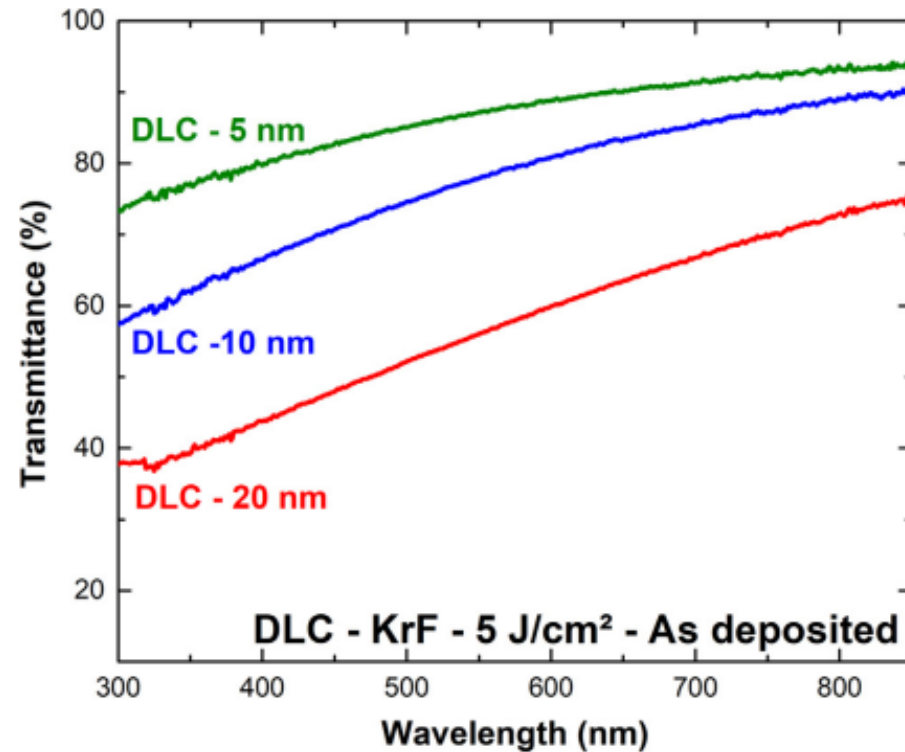


**FIG 2. Andamento della frazione di carbonio sp<sup>3</sup> del film rispetto alla fluenza del laser utilizzato**

*[Frédéric Antoni, Francois Stock, Laser engineering of carbon materials for optoelectronic applications, in: Laser Annealing Processes in Semiconductor Technology, Elsevier, 2021, pp. 293-350]*



**FIG 1. Confronto tra trasmittanza dei film ottenuti con laser KrF e laser ArF**



**FIG 2. Confronto tra le trasmittanze di diversi film di DLC (per spessori diversi)**

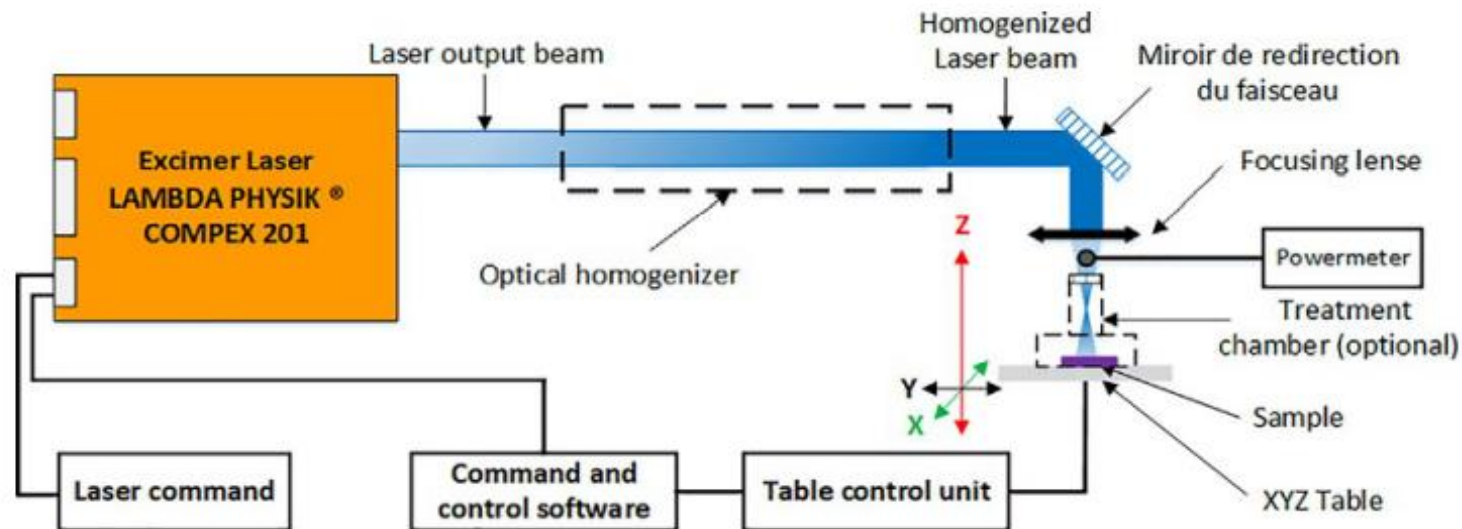
[F. Stock, F. Antoni, *Appl. Surf. Sci.* 505 (2020) 144505]



# Trattamenti di Laser Annealing

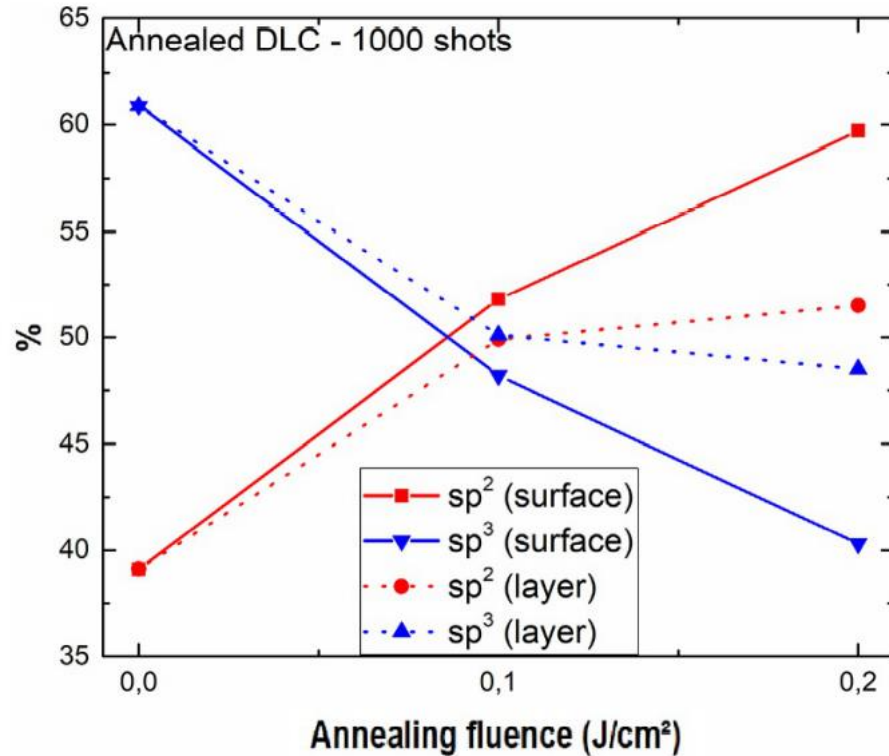
Per poter sviluppare conducibilità nel film di DLC si attua un trattamento di laser-annealing, volto a creare dei carboni ibridizzati  $sp^2$ .

Viene utilizzato il laser precedente in KrF, con  $\lambda=248$  nm

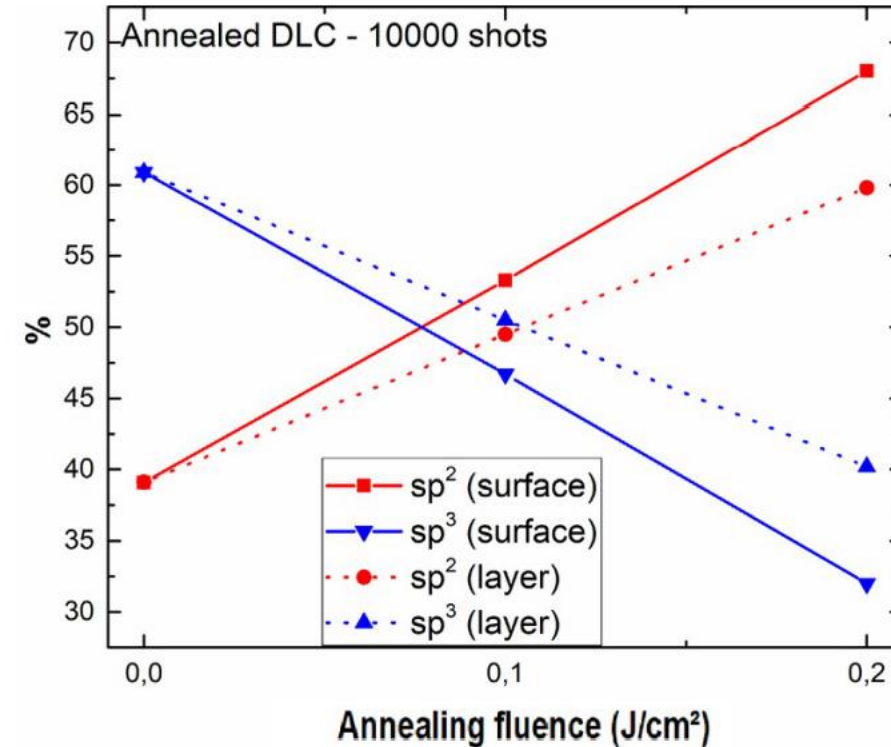


**FIG. Set up sperimentale usato per il trattamento di annealing**

*[Frédéric Antoni, Francois Stock, Laser engineering of carbon materials for optoelectronic applications, in: Laser Annealing Processes in Semiconductor Technology, Elsevier, 2021, pp. 293-350]*



**FIG 1.** Andamento della frazione  $sp^2$  ed  $sp^3$  del film in superficie ed in bulk rispetto alla fluenza del laser utilizzato (per 1000 impulsi)

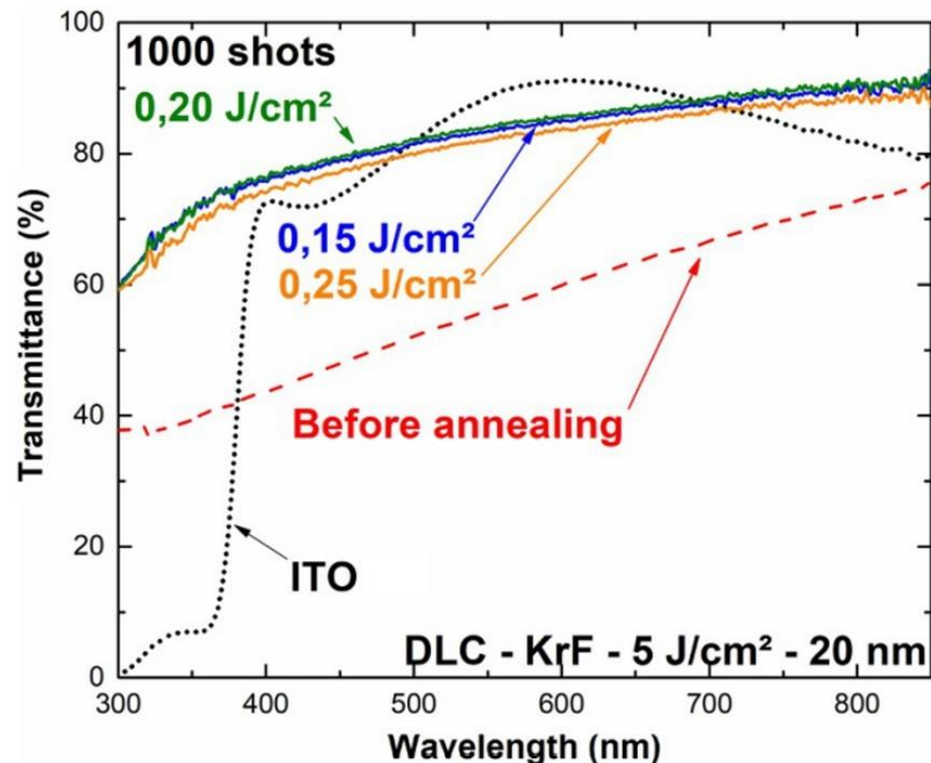


**FIG 2.** Andamento della frazione  $sp^2$  ed  $sp^3$  del film in superficie ed in bulk rispetto alla fluenza del laser utilizzato (per 10000 impulsi)

[F. Stock, F. Antoni, *Appl. Surf. Sci.* 464 (2019) 562–566]

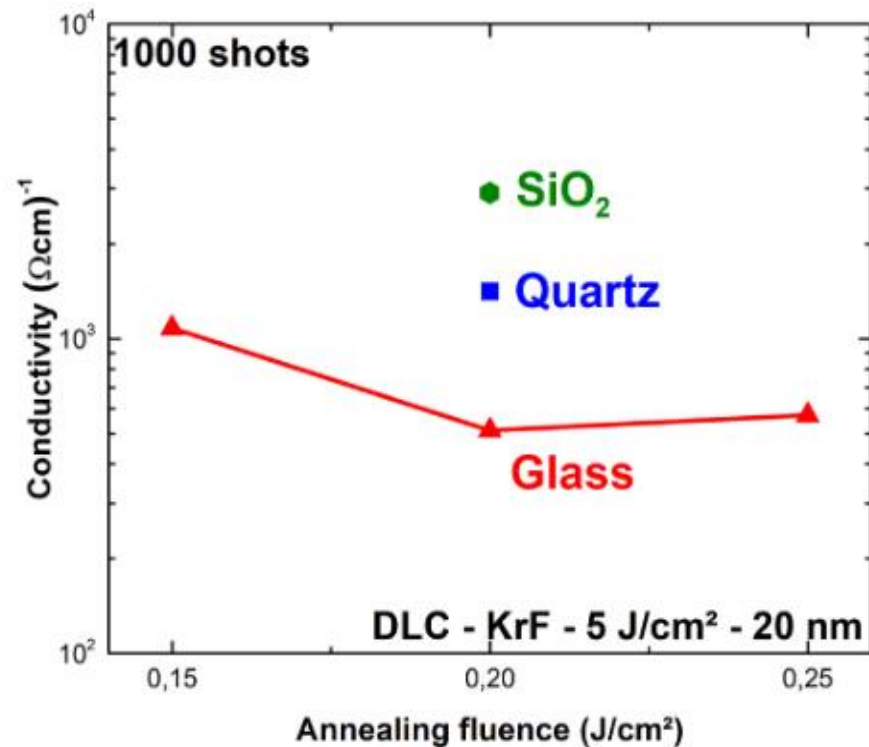
# Proprietà ottenute

Si riportano di seguito confronti tra le proprietà dei film di DLC trattati con ITO



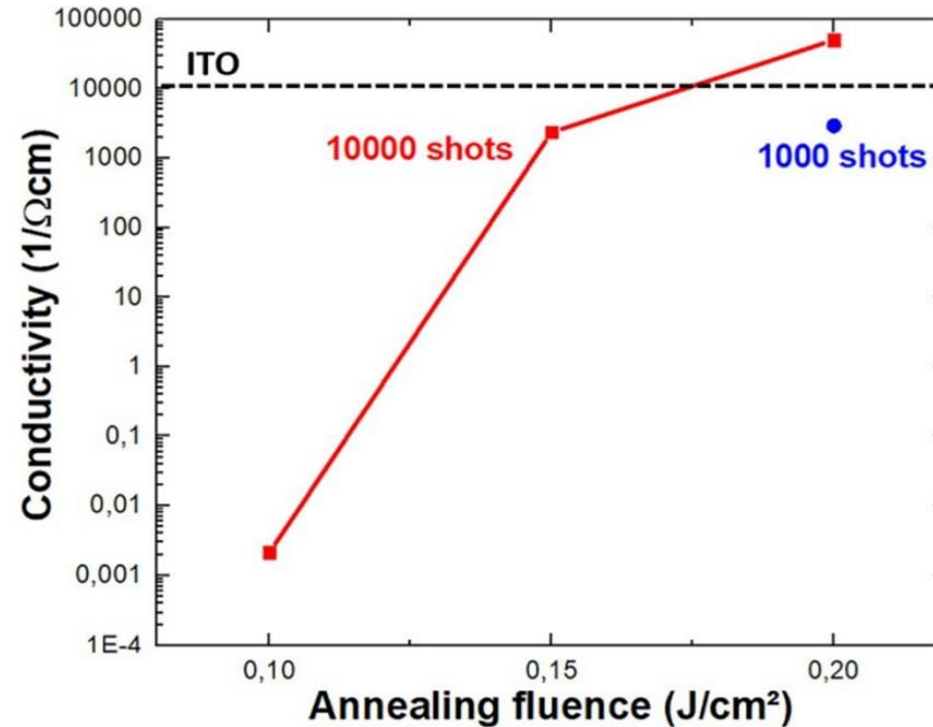
**FIG 2. Confronto di trasmittanza di ITO e vari film di DLC trattati a fluenze differenti**

[F. Stock, F. Antoni, *Appl. Surf. Sci.* 505 (2020) 144505]



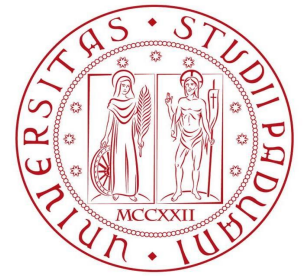
**FIG 1. Confronto tra le conducibilità ottenute per film depositati su substrati differenti**

[F. Stock, F. Antoni, *Appl. Surf. Sci.* 505 (2020) 144505]



**FIG 2. Confronto tra conducibilità di diversi film di DLC trattati a diverse fluenze, per 1000 e 10000 impulsi**

[F. Stock, F. Antoni, *Appl. Surf. Sci.* 464 (2019) 562–566]



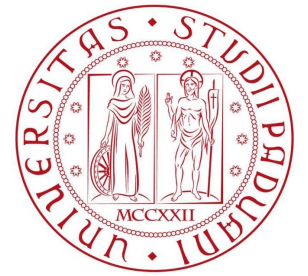
## Conclusioni

---

I risultati evidenziati mostrano che elettrodi trasparenti in DLC grafitizzato possono avere proprietà simili a quelli attualmente in commercio.

Un vantaggio dei metodi di produzione e caratterizzazione analizzati è inoltre il controllo dei parametri, che permette di ottenere proprietà molto diverse a seconda del trattamento, garantendo possibili utilizzi in ambiti anche differenti dalle celle fotovoltaiche.

Prospettive di ricerca possono riguardare i substrati dove depositare il DLC, infatti si è notata l'influenza di questi nel valore di conducibilità sviluppata.



# Bibliografia

---

- *H.L. Zhang, T. Van Gerven, J. Baeyens, J. Degrève, Photovoltaics: reviewing the European feed-in-tariffs and changing PV efficiencies and costs, Sci World J 2014 (2014)*
- *A.A. Puretzky, D.B. Geohegan, G.E. Jellison Jr., M.M. McGibbon, Comparative plumes diagnostics of ArF- and KrF-laser generated carbon used for amorphous diamond-like carbon film deposition, Appl. Surf. Sci. 96-98 (1996) 859–865*
- *F. Stock, F. Antoni, L. Diebold, C. Chowde Gowda, S. Hajjar-Garreau, D. Aubel, N. Boubiche, F. Le Normand, D. Muller, UV laser annealing of Diamond-Like Carbon layers obtained by Pulsed Laser Deposition for optical and photovoltaic applications, Appl. Surf. Sci. 464 (2019) 562–566*
- *F. Stock, F. Antoni, D. Aubel, S. Hajjar-Garreau, D. Muller, Pure carbon conductive transparent electrodes synthesized by a full laser deposition and annealing process, Appl. Surf. Sci. 505 (2020) 144505*
- *Fuccio Cristiano, Antonino La Magna, Laser annealing processes in semiconductor technology, theory modeling and applications to nanoelectronics, Elsevier, 2021*