

## Expanderende plasma's : depositie en onderzoek

**Citation for published version (APA):**

Korevaar, B. A., Sande, van de, M. J. F., Swaaij, van, R. A. C. M. M., Schram, D. C., & Sanden, van de, M. C. M. (2001). Expanderende plasma's : depositie en onderzoek. *Novac Blad*, 39(2), 39-43.

**Document status and date:**

Gepubliceerd: 01/01/2001

**Document Version:**

Uitgevers PDF, ook bekend als Version of Record

**Please check the document version of this publication:**

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

**General rights**

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

[www.tue.nl/taverne](http://www.tue.nl/taverne)

**Take down policy**

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

[openaccess@tue.nl](mailto:openaccess@tue.nl)

providing details and we will investigate your claim.

# EXPANDERENDE PLASMA'S

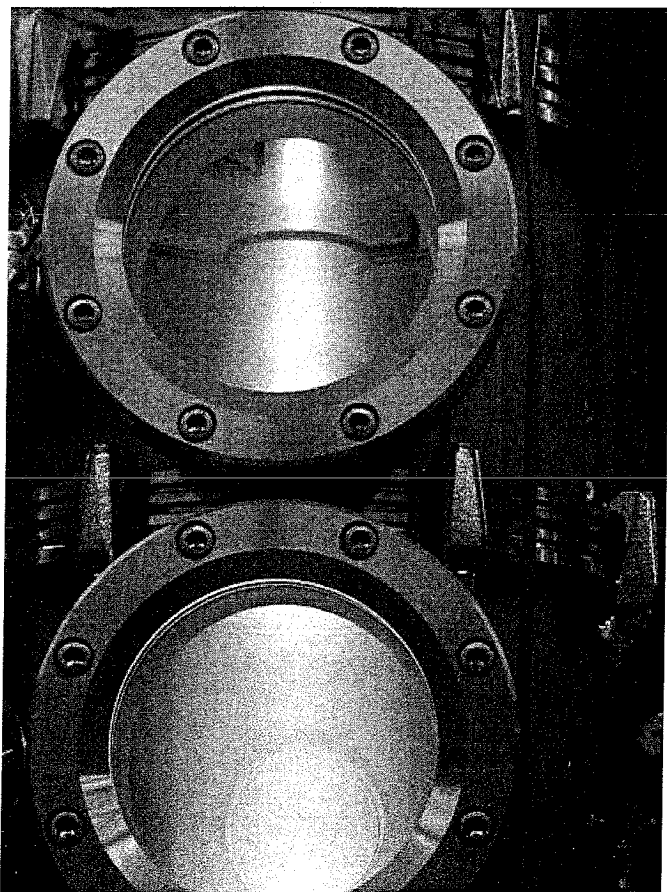
## EXPANDERENDE PLASMA'S: DEPOSITIE EN ONDERZOEK

door B.A. Korevaar, M.J.F. van de Sande, R.A.C.M.M. van Swaaij, D.C. Schram en M.C.M. van de Sanden

B.A. Korevaar, M.J.F. van de Sande, D.C. Schram en M.C.M. van de Sanden zijn werkzaam bij de Groep Evenwicht en Transport in Plasma's, Centrum voor Plasmafysica en Stralingstechnologie, Technische Natuurkunde, TU Eindhoven, Postbus 513, 5600 MB Eindhoven (M.C.M.v.d.Sanden@tue.nl, voor al uw vragen betreffende het onderzoek.)

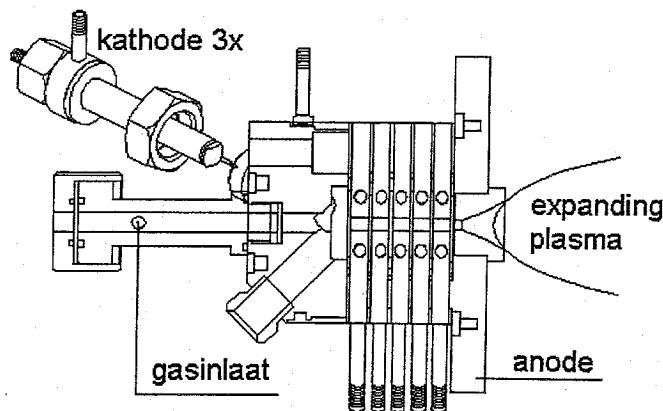
B.A. Korevaar en R.A.C.M.M. van Swaaij zijn werkzaam bij DIMES, TU Delft, Feldmannweg 17, 2628 CT Delft

Aan de TU Eindhoven worden expanderende plasma's gebruikt voor verschillende toepassing. Enerzijds voor puur onderzoek aan plasma's, anderzijds voor de depositie van verschillende lagen. Vacuümopstellingen ( $\sim 10^{-6}$  mbar) zijn voor deze toepassingen essentieel. Als plasmabron wordt in al deze gevallen een cascadeboog gebruikt. In dit artikel zal dan ook in eerste instantie de cascadeboog worden besproken en vervolgens de verschillende plasma opstellingen met hun specifieke toepassing zoals die aanwezig zijn in de groep in Eindhoven. Het laatste gedeelte zal



Figuur 1.  
Foto van een expanderend argon plasma (van boven naar beneden).

### De Cascadeboog

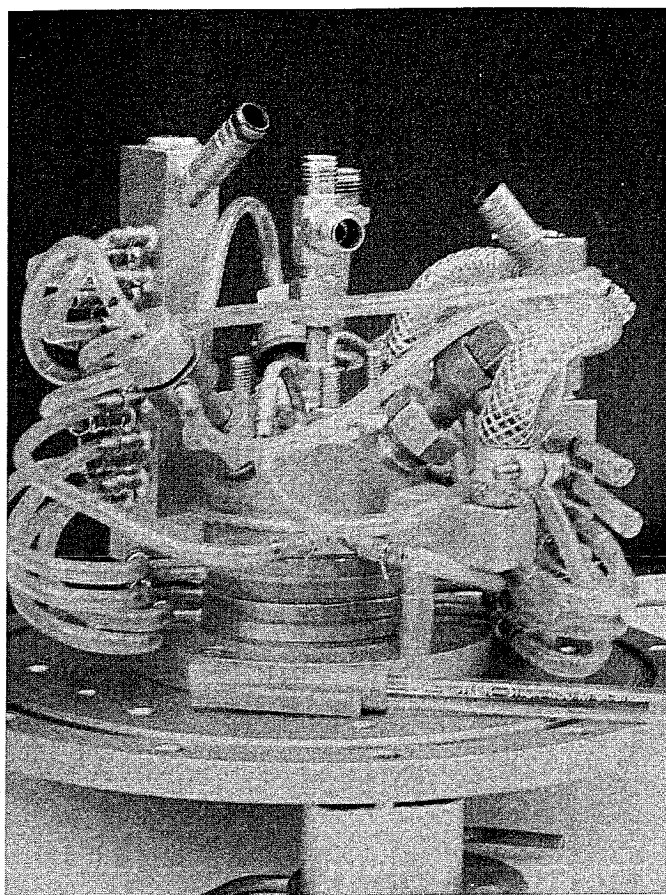


Figuur 2.  
Overzichtstekening van een cascadeboog met aan de rechterkant de uitstroomopening naar het vat.

gaan over een opstelling die in november 1999 gereed is gekomen en die staat bij DIMES aan de TU Delft. In dit samenwerkingsproject wordt gewerkt aan de snelle depositie van 'next-generation' zonnecellen.

### Cascadeboog

De cascadeboog is bedacht door Maecker in 1956 [1] en gemodificeerd door Kroesen *et al.* als argon plasmabron [2] (Figuur 1). De boog bestaat uit drie onderdelen: de kathodes met kathodehuis, het plasmakanaal en de anode met nozzle (Figuren 2 en 3). Argon wordt ingelaten in het kathodehuis en via een korte hoogspanningspuls ( $\sim 1$  kV) door de kathodes wordt het plasma ontstoken. Er zijn drie kathodes die bestaan uit wolframtips die in het kathodehuis steken. Voor een stroom in de orde 40 A is ongeveer 80 V nodig om het plasma te laten branden, afhankelijk van het aantal platen. De druk in het kathodehuis kan variëren tussen de 0,3 en de 5 bar. De ondergrens wordt bepaald door het plasma, omdat het moeilijk is bij een te lage druk het plasma in stand te houden, terwijl een te grote overdruk zorgt voor het naar buiten lekken van gas. Doordat aan het uiteinde, de nozzle, de druk in het vat ongeveer 0,2 mbar is, stroomt het plasma door het plasmakanaal in het vacuümvat. Het plasmakanaal, dat een diameter heeft van enkele millimeters, bestaat uit een aantal watergekoelde koperen platen. De platen zijn 5 mm dik. De waterkoeling is nodig vanwege de interactie van het plasma met de wand van het plasmakanaal. De koperen platen vormen de uiteindelijke cascade die zorgt voor de spanningsverdeling tussen de kathodes en de geaarde anode plaat, die het uiteinde vormt van de boog. Tussen iedere twee koperen platen bevinden zich een O-ring, een pvc plaatje en een boronnitride plaatje die zorgen voor vacuümafichting en elektrische isolatie. De maximale spanningsval tussen twee koperen platen is  $\sim 40$  V, wat



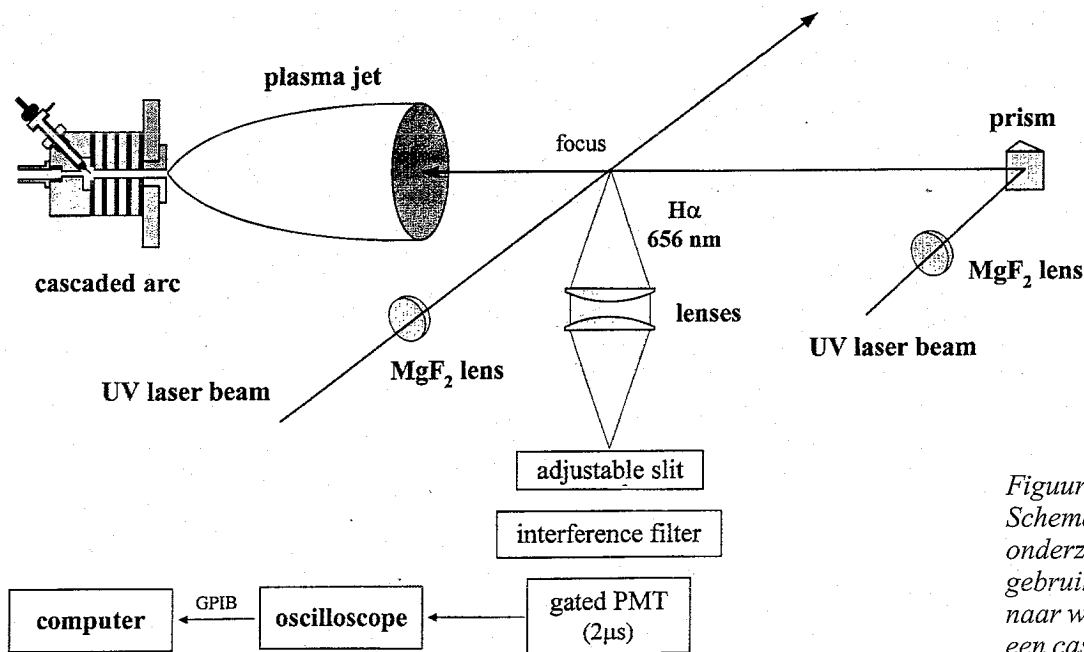
*Figuur 3.*  
*Foto van een cascade boog.*

overeenkomt met een elektrisch veld van  $\sim 40$  kV/m. Wordt deze waarde overschreden dan zal er doorslag optreden tussen twee koperen platen wat allerlei vervelende effecten tot gevolg heeft, zoals vacuümlekken en waterlekken. Aan het einde van het plasmakanaal stroomt het plasma via een conische nozzle in de vacuümopstelling.

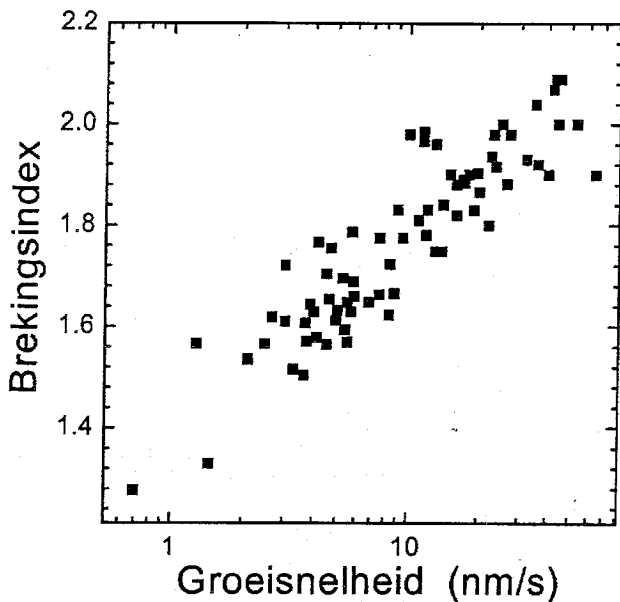
Het aantal platen dat nodig is, wordt bepaald door de afstand die een bepaald plasma nodig heeft om evenwicht te bereiken. De combinatie van voldoende hoge druk in het kathodehuis en de kanaaldiameter zorgt ervoor dat er een thermisch plasma ontstaat, wat inhoudt dat het plasma in thermisch evenwicht is, d.w.z. de elektronen temperatuur en gas temperatuur zijn nagenoeg gelijk. De uitstrooimhoek van de nozzle is nu zo gekozen dat de uitstroming zich in de nozzle supersoon verder kan versnellen.

**Plasma-Onderzoek**

De supersonische expansie is in eerste instantie een belangrijk onderdeel van het onderzoek geweest. Hiervoor is een opstelling aanwezig waar naast de supersonische expansie ook gekeken wordt naar het schokfront, de subsone voortplanting, de temperatuur van de verschillende deeltjes, de koppeling tussen de verschillende deeltjes en dergelijke met behulp van geavanceerde laser technieken. Nadat het plasma gestart is op puur argon kan waterstof en stikstof worden toegevoegd aan het plasma. Dat kan gebeuren in het kathodehuis, maar ook in de achtergrond van het vat. Het schokfront zoals dat geldt voor argon blijkt op een andere plaats te liggen dan die voor waterstof [3]. Waterstof diffundeert veel beter dan argon en expandeert dan ook veel meer het vat in. Verder heeft waterstof ook veel meer interactie met de wand en een grote invloed op de andere deeltjes die aanwezig zijn in het plasma. Het bepalen van de dichtheden van aanwezige deeltjes, de temperatuur en de snelheid is belangrijk voor het begrip van de plasma-chemie, bijvoorbeeld tijdens plasmadepositie. Een veel toegepaste techniek op het moment is TALIF (Two photon Absorption Light Induced Fluorescence), waarbij met twee fotonen een elektron van bijvoorbeeld een waterstof atoom in een hogere aangeslagen toestand wordt gebracht. De lichtuitzending die dan vrijkomt bij terugval naar de grondtoestand wordt gemeten en hieruit bepaalt men dan de waterstofdichtheid, de temperatuur en de snelheid (Figuur 4).



*Figuur 4.*  
*Schematisch overzicht van de onderzoekopstelling zoals die gebruikt wordt om te kijken naar waterstoftoestanden in een cascadeboog-plasma.*



Figuur 5.

De brekingsindex, wat als maat gezien kan worden voor de hardheid, als functie van de groeisnelheid voor heel veel verschillende condities [5]. De algemene trend voor de brekingsindex lijkt: hoe sneller, hoe beter.

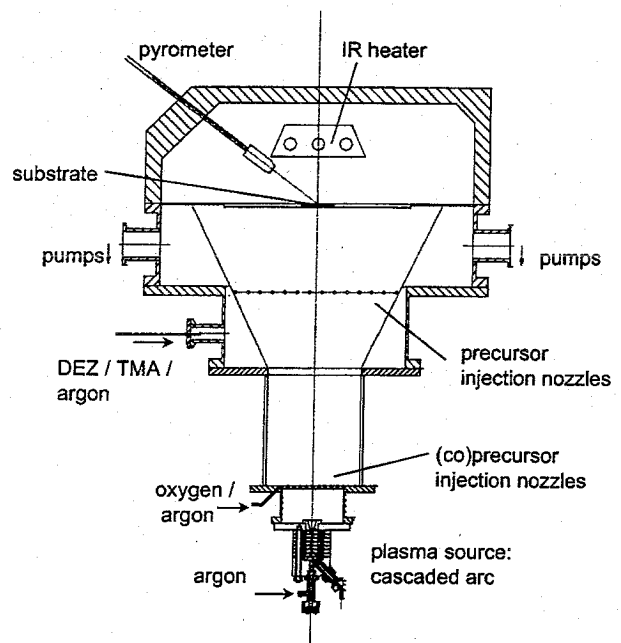
### Snelle plasma depositie

Kijken naar snelle depositie is van belang om goedkoper te gaan produceren. Om snelle depositie beter te kunnen begrijpen is het belangrijk om plasmachemie en interactie van de deeltjes in het vat met de deeltjes op het oppervlak van het vat te bestuderen. In Eindhoven ligt de groeisnelheid in de orde van 100 tot 1000 Å/s, de werkdruk ligt tussen de 0,1 en de 1 mbar en gasstromen liggen in de orde van 100 sccs. Dit zorgt ervoor dat eventuele vervuiling weinig kans heeft invloed te hebben op de gegroeide laag en dat een achtergronddruk in de orde van  $10^{-6}$  mbar is voldoende. Om bij de aangegeven drukken en gasstromen te kunnen werken wordt er tijdens depositie gepompt met een driestaps pompsysteem. Een voorpomp van  $\sim 80$  m<sup>3</sup>/h, een kleine rootsblower van  $\sim 500$  m<sup>3</sup>/h en een grote rootsblower van  $\sim 2600$  m<sup>3</sup>/h. Samen met vrij lange pompleidingen en de nodige pompweerstand, zorgt dit voor een effectieve pompsnelheid van  $\sim 1300$  m<sup>3</sup>/h. Tijdens de nacht wordt er gepompt met een  $\sim 500$  l/s turbopomp. Een load-lock systeem zorgt ervoor dat het vacuüm niet wordt verbroken en ook de load-lock wordt afgepompt met een  $\sim 200$  l/s turbo.

Twee van dergelijke depositie-systemen worden gebruikt in de groep aan de TU Eindhoven. De eerste opstelling (koolstofdepositie) wordt gebruikt voor de depositie van amorf koolstof (a-C), amorf koolstofnitride (a-CN) en siliciumdioxide (SiO<sub>2</sub>). Voor al deze deposities geldt als grootste voordeel de veel grotere groeisnelheid en voor een aantal parameters geldt zelfs: hoe sneller, hoe beter (Figuur 5 [4,5]). Het groeien van verschillende lagen met het gebruik van verschillende gassen maakt het noodzakelijk dat na iedere set experimenten de opstellingen weer moet worden schoongemaakt. Dit gebeurt door een argon-zuurstof plasma te branden. Het zuurstof reageert dan met het koolstof aan de wand waarbij CO gevormd

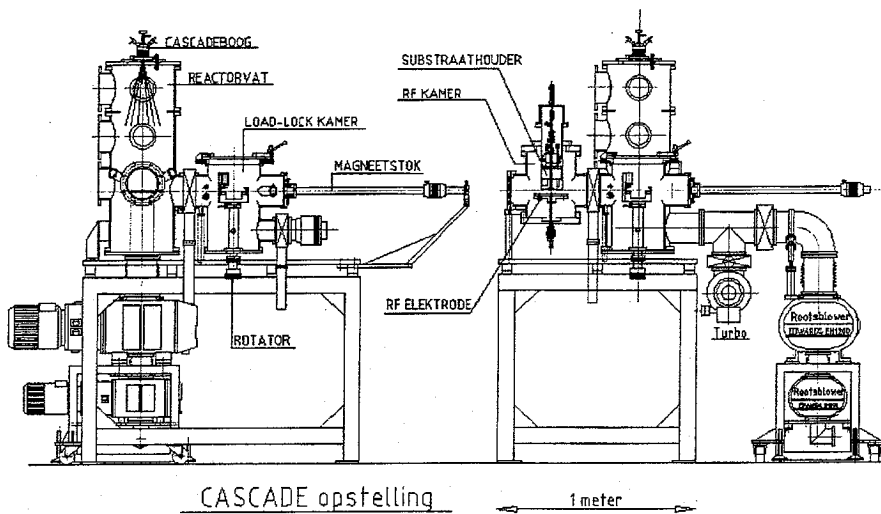
wordt wat vervolgens wordt afgepompt. Al de genoemde lagen worden toegepast als 'coatings'. Van a-C en a-CN werd verwacht dat het de hardheid van diamant zou kunnen benaderen en dat wordt dan ook voornamelijk toegepast als slijtvaste laag. SiO<sub>2</sub> wordt voornamelijk gebruikt als isolatie bij halfgeleiders en als optische coating. Het is hard, slijtvast en heeft een goede transmissie voor zichtbaar licht. Als belangrijkste 'precursor' heeft dit proces HMDSO (HexaMethylDiSilOxaan) en zuurstof. Onder 'precursor' verstaan we het aangeleverde gas of vloeistof dat gebruikt wordt om de gewenste laag te groeien met daarin de componenten waaruit uiteindelijk de gegroeide laag bestaat. HMDSO wordt aangeleverd als vloeistof (waar de andere systemen enkel gebruik maken van gasvormige precursors). Hiervoor wordt dan ook een CEM (Controlled Evaporation Module) gebruikt van Bronckhorst.

De tweede opstelling (DEPO 2) wordt gebruikt voor de depositie van gehydrogeneerd amorf silicium (a-Si:H) en gehydrogeneerd micro-kristallijn silicium ( $\mu$ c-Si:H). Als 'precursor' wordt dan silaan gebruikt en freon wordt gebruikt om de opstelling schoon te branden. a-Si:H is een halfgeleider met een directe bandgap van  $\sim 1.8$  eV. Dit materiaal is dan ook uitermate geschikt om toegepast te worden in zonnecellen en er wordt verwacht dat a-Si:H zonnecellen in de komende 10 jaar een belangrijke speler wordt op de zonnecellen-markt. Het voordeel van a-Si:H is dat het veel beter licht absorbeert en dat er dus dunnere lagen nodig zijn. Een ander productie-technisch voordeel is dat amorf silicium bij een veel lagere temperatuur kan worden gegroeid. Het nadeel van a-Si:H is dat het degradeert onder invloed van licht. Hier komt dan ook de aandacht voor micro-kristallijn om de hoek kijken. Een materiaal dat de gunstige eigenschappen van het kristallijne (minder defecten en hogere geleiding) en het amorphe zou moeten kunnen combineren.



Figuur 6.

Schematisch overzicht van de Aixtron opstelling die gebruikt wordt voor de ZnO [7].



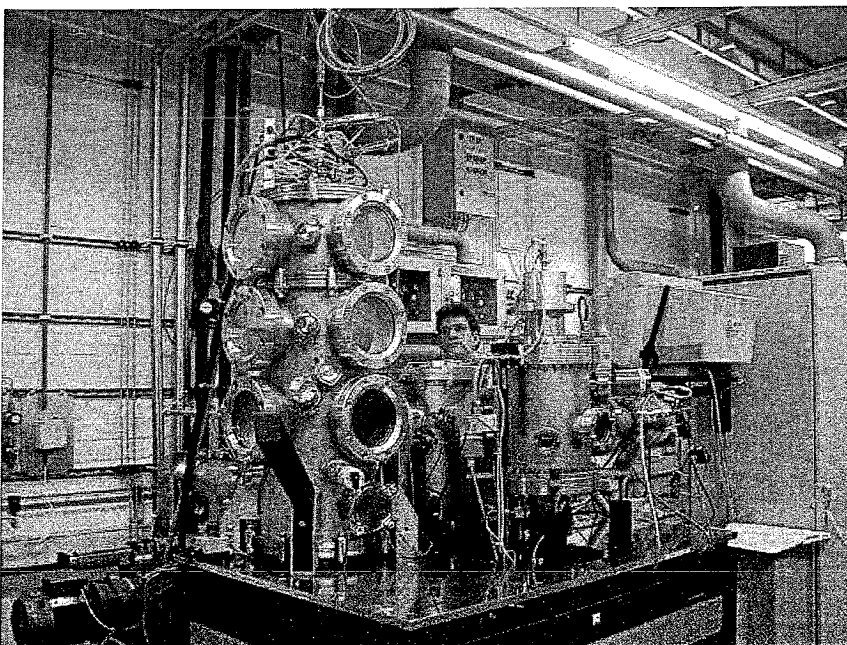
Figuur 7.  
Schematische overzichtsteke-  
ning van de CASCADE op-  
stelling.

### Zonnecellen

Nadat was aangetoond dat het materiaal, dat met het expanderende cascade boog plasma wordt gegroeid bij hoge groeisnelheid ( $\sim 100 \text{ \AA/s}$ ), inderdaad goed genoeg is om in zonnecellen te worden toegepast [6], is een deel van het onderzoek binnen de groep in Eindhoven zich gaan richten op zonnecellen. Dit gebeurt onder de vlag van de Nederlandse Organisatie Voor Energie en Milieu (NO-DEM) en de groep Technologie voor Duurzame Ontwikkeling (TDO) aan de TU Eindhoven. In een project samen met TNO wordt de cascadeboog ingezet om ZnO te groeien uit een precursor combinatie van  $\text{O}_2$  en zinkdiethyl. Door de giftigheid van de precursor vereist deze opstelling specifieke technische eisen (Figuur 6). ZnO kan een drietal functies hebben binnen een a-Si:H zonnecel [7]: 1. transparant contact vanwege zijn transparantie en goede geleiding; 2. recombinatielaag tussen twee zonnecellen in een tandemstructuur; en 3. anti-reflectielaag doordat het zorgt voor een betere brekingsindex overgang tussen twee lagen.

Een tweede opstelling, die weer binnenshuis is ontworpen, heeft de naam CASCADE meegekregen. Zij is gebouwd door de Gemeenschappelijke Technische Dienst in

Eindhoven. (Al de besproken opstellingen, behalve die voor ZnO, zijn geheel in huis gemaakt en ontworpen. Daarbij doelen we dan op zaken als het vat, de boog, de voeding en de PLC-besturing.) De letters staan voor: Cascaded Arc Solar Cell Apparatus Delft-Eindhoven. Deze opstelling is gebouwd in het kader van een samenwerkingsverband met DIMES aan de TU Delft, vanwege de expertise die in die groep aanwezig is op het gebied van zonnecellen. In november 1999 is deze opstelling in gebruik genomen bij DIMES en sindsdien wordt geprobeerd de cascadeboog toe te passen voor het maken van a-Si:H zonnecellen. De opstelling bestaat uit een load-lock en twee depositievaten (Figuren 7 en 8). Via een rotatorstelsel in de load-lock en twee manipulator-armen, die loodrecht op elkaar staan, kan het sample zonder het vacuüm te verbreken van het ene depositievat naar het andere worden verplaatst. Voor een a-Si:H zonnecel zijn namelijk 3 lagen nodig: de zogenoemde p-, i-, en n-laag. De p-laag is  $\sim 10 \text{ nm}$  dik en bestaat meestal uit a-Si:H gedoteerd met boor (B), wat verkregen wordt door kleine hoeveelheden  $\text{B}_2\text{H}_6$  toe te voegen in het gasmengsel. De n-laag is  $\sim 20 \text{ nm}$  dik en bestaat meestal uit a-Si:H gedoteerd met fosfor (P), wat verkregen wordt door kleine hoeveel-



Figuur 8.  
Foto van de CASCADE opstelling (zie ook [www.etp.phys.tue.nl/bas/bas.html](http://www.etp.phys.tue.nl/bas/bas.html))

heden  $\text{PH}_3$  toe te voegen in het gasmengsel. Beide lagen worden gegroeid met een conventioneel RF-PECVD (Radio-Frequency Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) systeem, omdat de dikte geen grote groeiselheden vereist. Tussen de p- en de n-laag zit een intrinsieke (i) laag met een dikte van  $\sim 400$  nm, die zorgt voor de absorptie van het licht. In die intrinsieke laag worden dan elektron-gat paren gecreëerd door het geabsorbeerd foton. De elektronen en gaten worden gecollecteerd door een elektrisch veld te gebruiken dat gegenereerd wordt door de p- en n-laag. Bij het gebruik van de standaard depositietechniek van RF-PECVD, waarbij snelheden worden gehaald van  $2 \text{ \AA/s}$ , duurt de depositie van deze laag meer dan een half uur. Daarom is het tweede vat met een cascadeboog als plasmabron er via een load-lock aangekoppeld. Met deze techniek moet het mogelijk zijn om de depositietijd van de i-laag met een factor 10 tot 100 te verkleinen. Vanwege de te verwachten relatief hoge groeiselheid is dit vat gebouwd met O-ring afdichtingen. Het vat wordt 's nachts op een druk van  $\sim 10^{-6}$  mbar gehouden door een 500 l/s turbopomp. Tijdens het groeien van een laag wordt er wederom gepompt met een serie pompen bestaande uit een 1200 en een 500  $\text{m}^3/\text{h}$  rootsblower met een 80  $\text{m}^3/\text{h}$  voerpomp. De effectieve pompsnelheid komt daarmee op  $\sim 500 \text{ m}^3/\text{h}$ . Dit zorgt voor een druk in het bereik van 0,1 tot 0,2 mbar bij gasstromen van  $\sim 1000$  sccm. Voor de RF-PECVD kamer zijn de eisen iets hoger vanwege de lagere groeiselheden en is gericht op een achtergronddruk van  $\sim 10^{-7}$  mbar. Deze kamer is dan ook voorzien van conflat flenzen en wordt afgepompt door een turbopomp die via een automatisch regelbare vlinderklep verbonden is aan het vat. Via deze klep wordt de druk tijdens processen constant gehouden. Het gehele systeem wordt via een PLC en het computerprogramma 'Intouch' aangestuurd en gecontroleerd.

Inmiddels is aangetoond dat het mogelijk is om met een cascadeboog als plasmabron goede zonnecellen te groeien tot groeiselheden van  $10 \text{ \AA/s}$ , wat 5 keer sneller is dan met de standaard techniek. De problemen waar echter nog tegen aan gelopen wordt is de hogere initiële defect dichtheid zoals die ontstaat tijdens het groeien met een cascadeboog [8]. Hogere groeiselheden hebben het probleem dat de lagen pas goed worden bij temperaturen hoger dan

$250^\circ\text{C}$ , wat er voor zorgt dat bij de meest gangbare manier van een zonnecel maken (eerst de p-laag, dan de i-laag en tenslotte de n-laag) de p-laag wordt aangetast. Daarvoor moet dan een andere oplossing worden gevonden. Gedacht kan dan worden aan een ander type p-laag of de cel andersom groeien, want de n-laag kan wel tegen hogere temperaturen. Dit heeft echter consequenties voor de contacten die nodig zijn om de stroom te collecteren.

### Dankwoord

In de eerste plaats een woord van dank richting de Gemeenschappelijke Technische Dienst van de TU Eindhoven. Verder een woord van dank richting Jo Jansen, Bertus Husken en Herman de Jong die zorgen voor technische ondersteuning binnen de groep ETP. Dank aan mijn collega's Roland Groenen, Karine Letourneur en Stéphane Mazouffre voor het aanleveren van figuren. En als laatste een woord van dank voor de geldschieters, die de projecten financieren: NOVEM, STW, NWO, FOM en TDO.

### Referenties

- [1] H. Maecker, *Z. Naturforsch.*, **11a** (1956) 457.
- [2] G.M.W. Kroesen, M.J.F. van de Sande, A.T.M. Wilbers en D.C. Schram, intern rapport VDF/NT 90-06.
- [3] S. Mazouffre, M.G.H. Bogaarts, J.A.M. van der Mullen en D.C. Schram, *Phys. Rev. Lett.*, **84** (2000) 2622.
- [4] J.W.A.M. Gielen, M.C.M. van de Sanden en D.C. Schram, *Appl. Phys. Lett.*, **69** (1996) 152.
- [5] K.G.Y. Letourneur, personal communication.
- [6] B.A. Korevaar, W.M.M. Kessels, A.H.M. Smets, H.-Z. Song, G.J. Adriaenssens, M.C.M. van de Sanden en D.C. Schram, *J. Non Cryst. Sol.*, **266-269** (2000) 380.
- [7] R. Groenen, J.L. Linden, H.R.M. van Lierop, D.C. Schram, A.D. Kuypers en M.C.M. van de Sanden, *Appl. Surf. Sci.*, **173** (2001) 40.
- [8] B.A. Korevaar, C. Smit, R.A.C.M.M. van Swaaij, D.C. Schram en M.C.M. van de Sanden, to be submitted to *J. Non Cryst. Sol.*