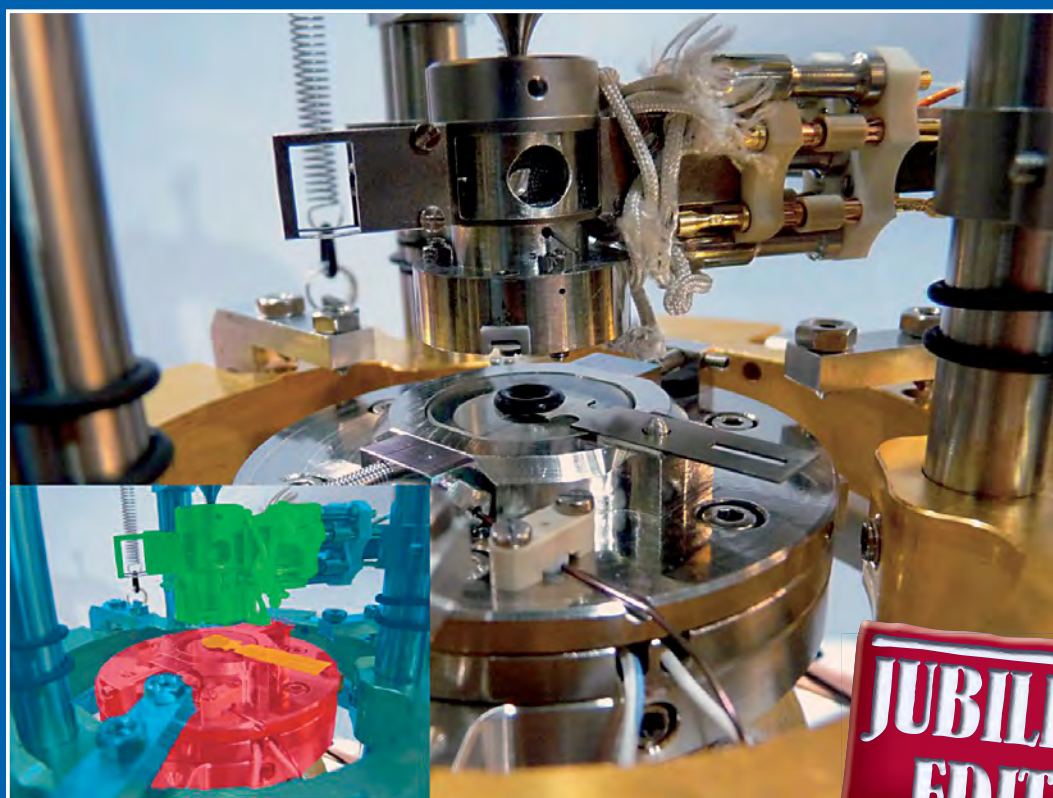


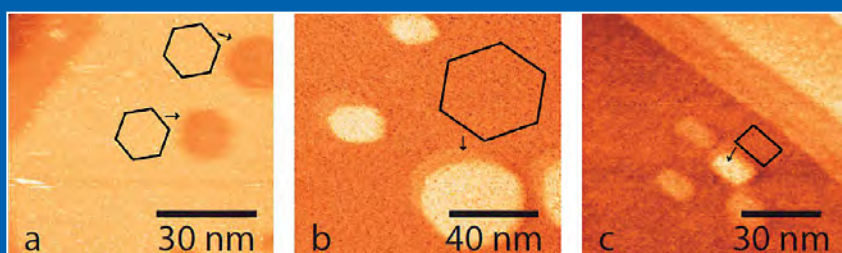
NEVAC *blad*

JAARGANG 50 / UITGAVE 1

NEVAC viert vijftigste verjaardag!



**JUBILEUM
EDITIE**



Verder in de uitgave:

- ALV NEVAC 20 december 2011
- Lustrumexcursie naar Zuid-Korea
- ReactorSTM en ReactorAFM: kijken naar katalyse

Vacuum Technology

Basis for Innovation and Process Optimization



Vacuum is the enabling technology for modern applications and a decisive factor for performance and manufacturing success. Oerlikon Leybold Vacuum masters all challenges with innovative vacuum components and systems solutions with ample experience in a wide range of customer applications.

Our range of high-performance products comprises

- Vacuum components
- System solutions
- Services

www.oerlikon.com/leyboldvacuum

Oerlikon
Leybold Vacuum Nederland B.V.
Proostwetering 24 N
3543 AE Utrecht
T +31 30 24 26 330
F +31 30 24 26 331
sales.vacuum.ut@oerlikon.com
www.oerlikon.com/leyboldvacuum

oerlikon
leybold vacuum

Colofon

Redactie

Dr. G. Palasantzas
Prof.dr. ir. B.J. Kooi

Web-adres

www.nevac.nl

Redactiesecretariaat

Prof.dr. ir. B.J. Kooi
Rijks Universiteit Groningen
Applied Physics
Zernike Institute for Advanced Materials
Nijenborgh 4
9747 AG Groningen
telefoon: 050-3634272 / 050-3634896
e-mail: g.palasantzas@rug.nl / b.j.kooi@rug.nl

Adres abonnementenadministratie

Dr. A.R.H.F. Ettema
NEVAC
Delftechpark 26
2628 XH Delft, The Netherlands
Telefoon: +31 15 2600406
Fax: +31 15 2600405
e-mail: penningmeester@nevac.nl

Abonnementen

Binnenland € 25,- per jaar
Buitenland € 100,- per jaar

Advertentie-exploitatie en druk

AriëS Grafische vormgeving / Ben Mobach
Torenberglaan 42
5628 EP Eindhoven
Telefoon 040-2422366 / 0624860322
e-mail: ben.mobach@chello.nl

Grafische vormgeving en realisatie

AriëS Grafische vormgeving / Ben Mobach
Eindhoven

Verschijningsstijdstippen 2011

Eerste helft april
Tweede helft juni
Tweede helft september
Eerste helft december

Diversen

Kopij inzenden naar het redactiesecretariaat. Lidmaatschap opgeven bij de ledenadministratie. Abonnementen opgeven bij abonnementenadministratie.

Vergoeding kopij

Artikelen in het Nederlands van welke aard dan ook over vacuümtechniek en haar toepassingen worden door de redactie zeer op prijs gesteld. In bepaalde gevallen kan voor artikelen zonder commerciële achtergronden een vergoeding van € 100,- per pagina tekst worden gegeven. Voor studenten is er een kopij vergoeding van € 100,- per artikel.

ISSN 0169-9431

Op de voorpagina

Het grote figuur op de voorkant toont een close-up foto van een Scanning Probe Microscopy scanner en reactor, in geopende stand (zonder tip), die in dit blad in het artikel van Sander Roobol in meer detail wordt beschreven.

De kleine figuur laat resultaten van metingen met dit systeem zien: verschillende vormen van (vacature) eilanden in een platina oppervlak blootgesteld aan verschillende partiaaldrukken CO en NO.

Verenigingsgegevens

Ereleden

L.G.J.M. Hassink, Stibbe 23, 2421 MR Nieuwkoop
G. Ikking, Artemisstraat 34, 2624 ZN Delft
† Prof.dr. J. Kistemaker
† Ir. J.H. Makink
Th. Mulder, Ambachtsheerelaan 60, 3481 GM Harmelen
Dr.ir. E.P.Th.M. Suurmeijer, Elzenlaan 11, 9321 GL Peize
Prof.dr. J. v.d.Veen, Schubertlaan 8, 1411 HZ Naarden
Dr.ir. J. Verhoeven, Kon. Julianaweg 23, 3628 BN Kockengen

Bestuur

Prof.dr.ir. W.M.M. Kessels, voorzitter
J.W.M. van Kessel, secretaris
Dr.A.F. Otte, vice-voorzitter
Dr.A.R.H.F. Ettema, penningmeester

Adres secretariaat

Jan W.M. van Kessel
jwmvankessel@gmail.com of secretaris@nevac.nl

Adres ledenadministratie

p/a Dr.A.R.H.F. Ettema
NEVAC, Delftechpark 26, 2628 XH Delft, The Netherlands
Telefoon: +31 15 2600406, Fax: +31 15 2600405, e-mail: penningmeester@nevac.nl

Inlichtingen over opleidingen en examens

Dr.ir. E.P.Th.M. Suurmeijer
Elzenlaan 11, 9321 GL Peize. Telefoon: 050-5032556, e-mail: eptm.suurmeijer@kpnplanet.nl

Penningmeester NEVAC

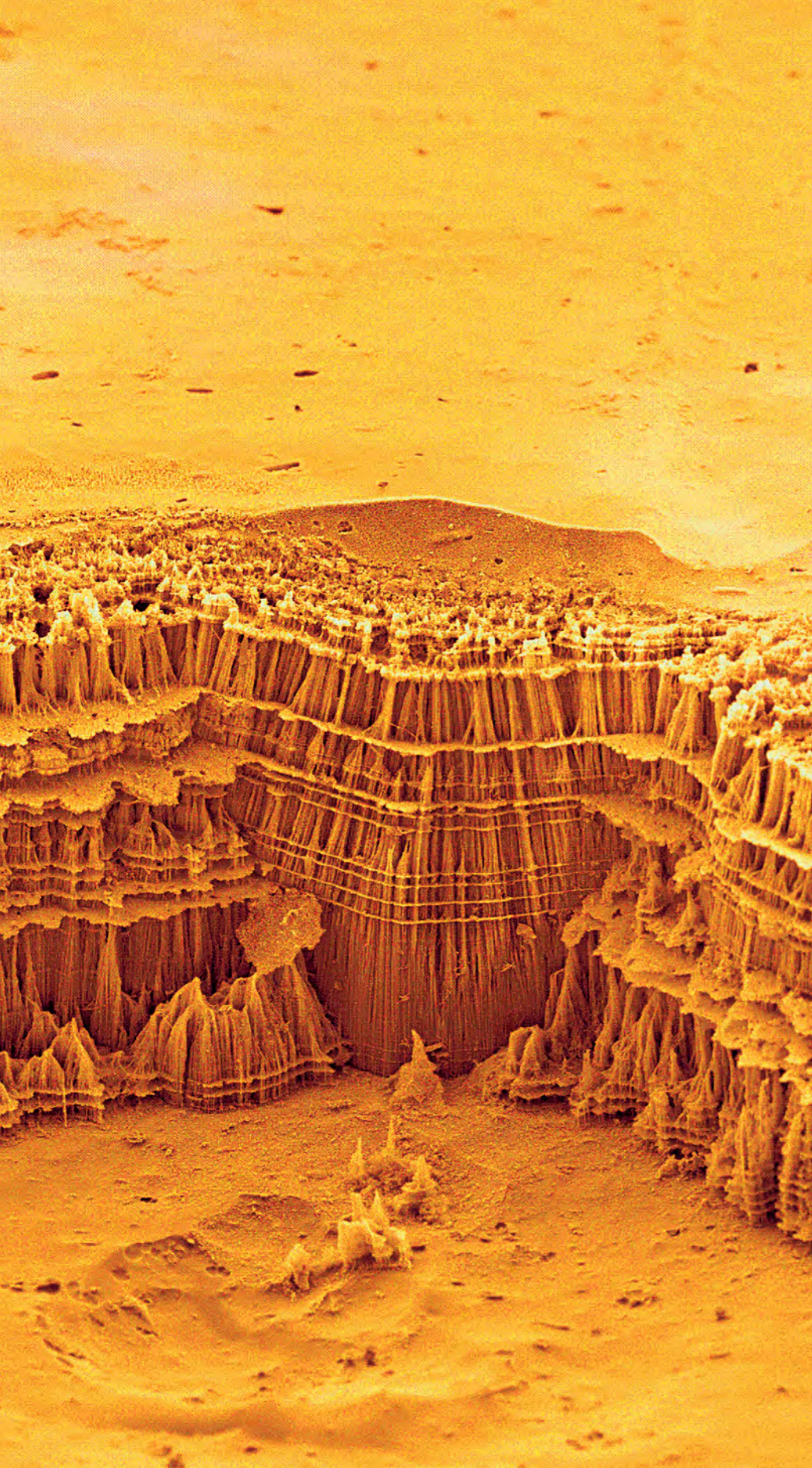
Postgiro 1851529, o.v.v.: Penningmeester NEVAC, t.a.v. Dr.A.R.H.F. Ettema, Delftechpark 26, 2628 XH Delft

Contributies

Contributie € 20,- per jaar
Bedrijfsleden € 150,- per jaar
Studenten/promovendi € 5,- per jaar

Inhoud

Redactioneel	pagina 4
NEVAC dag 2012	pagina 5
Agenda	pagina 8
ReactorSTM en ReactorAFM...	pagina 11
Aankondiging Excursies	pagina 19
Structurele karakterisatie van...	pagina 21
De FLEXICOAT-300...	pagina 30



Redactioneel

Dit eerste nummer van 2012 kan gezien worden als een jubileumuitgave, want staat ook in het teken van de 50^e verjaardag van de NEVAC op 13 april 2012.

Op deze dag vindt de jaarlijkse NEVAC dag plaats die dit keer dus extra feestelijk wordt. De locatie is het museum Boerhaave in Leiden. Naast interessante lezingen die terug- en vooruitblikken zal er ook een vacuümevenement plaatsvinden en zal de dag afgesloten worden met een walking dinner.

Het grootste deel van dit blad is toch ingeruimd voor interessante artikelen. Het eerste artikel is geschreven door Sander Roobol en co-auteurs van de onderzoeksgroep van prof. Joost Frenken, Kamerlingh Onnes Laboratorium, Universiteit Leiden. Voor onderzoek naar katalysereacties zijn in Leiden bijzondere versies ontwikkeld van een Scanning Tunneling Microscope (STM) en Atomaire Kracht Microscoop (AFM). Met deze systemen kan het oppervlak van modelkatalysatoren bekeken worden tijdens chemische reacties, bij atmosferische druk en hoge temperatuur. Sander Roobol was de winnaar van de NEVACPrijs 2011.

Het tweede artikel is van Joris Keizer van de onderzoeksgroep van prof. Paul Koenraad, Faculteit Technische Natuurkunde, Technische Universiteit Eindhoven. Dit artikel gaat over structurele karakterisatie van halfgeleider nanostructuren (quantum dots) met cross-sectional scanning tunneling microscopy en atom probe tomography. Joris was geëindigd op de 2^e plaats bij de NEVACPrijs 2011.

Het derde artikel is geschreven door Wim Soppe en co-workers van ECN Zonne-energie in Petten en gaat over de ontwikkeling van een nieuw fabricagesysteem, op basis van chemical vapour deposition, voor fabricage van dunne film silicium zonnecellen op folie.

Al met al weer een mooie en waardevolle uitgave van het NEVACblad.

De sluitingsdatum van kopij voor het tweede nummer van het NEVAC-blad 2012 is 25 april 2012.

De NEVAC viert haar 50^e verjaardag Museum Boerhaave Leiden



NEVAC DAG - 13 april 2012

Op 13 april 1962 werd de Nederlandse Vacuüm Vereniging (NEVAC) opgericht om de uitwisseling van kennis op het gebied van vacuümtechniek binnen Nederland te bevorderen. Dit jaar bereikt de NEVAC de respectabele leeftijd van 50 jaar en we willen dit graag met de leden vieren op de dag van onze verjaardag: vrijdag 13 april 2012.

Programma NEVAC dag 2012

Museum Boerhaave, 13 april 2012

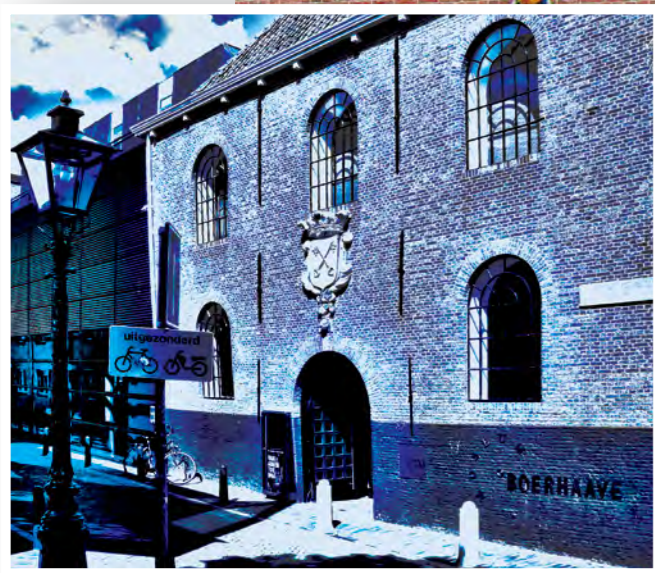
9:45-10:15 Ontvangst	12:45-14:30 Lunch + Vacuümevenement
10:15-10:20 Opening	14:30-15:15 Vacuum and cryogenic issues of the large hadron collider (LHC) <i>Dr. Jose Miguel Jimenez (CERN)</i>
10:20-11:00 Geschiedenis van de vacuümtechniek en 50 jaar NEVAC <i>Theo Mulder (Erelid en docent NEVAC)</i>	15:15-16:00 Vacuüm in de oppervlaktechemie en katalyse <i>Prof. Hans Niemantsverdriet (Technische Universiteit Eindhoven)</i>
11:00-11:40 Het Boerhaave en geschiedenis van de vacuümtechniek <i>Prof. Dirk van Delft (directeur Museum Boerhaave, Universiteit Leiden)</i>	16:00-16:15 Afsluiting lezingen
11:45-12:15 Uitreiking en presentaties NEVAC prijzen	16:15-18:00 Rondleiding Museum Boerhaave & Borrel
12:15-12:45 Algemene ledenvergadering	18:00-20:30 Walking dinner

Op deze dag vindt de jaarlijkse NEVAC dag plaats die dit keer dus extra feestelijk wordt. De locatie is het museum Boerhaave (www.museumboerhaave.nl) in Leiden. Naast interessante lezingen die terug- en vooruitblikken zal er ook een vacuümevenement plaatsvinden en zal de dag afgesloten worden met een walking dinner.

De deelnamecapaciteit is beperkt dus we raden u aan om u snel te registreren. Dit kan door een e-mail te versturen naar secretaris@nevac.nl. Deelname is inclusief walking dinner en het is niet mogelijk om enkel voor een gedeelte van de dag te registreren. De deelnamekosten zijn 25 Euro per persoon en die dienen uiterlijk voor 13 maart 2012 voldaan te zijn. Adres en routeinformatie naar het museum Boerhaave vindt u op de website van het museum.

Het voorlopige programma vindt u hiernaast. Voor de meest actuele informatie zie www.nevac.nl.

Notulen van de Algemene Ledenvergadering



1) Opening

De voorzitter Erwin Kessels opent de vergadering om 12:05. Allereerst worden Guus Rijnders en Harold Zandvliet bedankt voor het organiseren van de NEVAC-dag 2011.

2) Agenda

De agenda voor de vergadering wordt goedgekeurd.

3) Mededelingen

Namens Henk Verberne wordt de aandacht nogmaals gevestigd op de website omtrent de nalatenschap van Theo Bisschops.

4) Notulen 2010

Gerrad Beukema zou graag een aanpassing zien van "... goed onderwijs verzorgt" naar "...NEVAC draagt zorg voor goed onderwijs". Met deze aanpassing worden de notulen van de jaarvergadering 2010 goedgekeurd.

5) Jaarverslagen

Constructies – De commissievoorzitter

Excursies –

Opleidingen –

NEVAC blad –

6) Financieel Overzicht en Begroting 2011

De penningmeester Ad Ettema geeft uitleg over de jaarrekening. Met betrekking tot de rente inkomsten stelt Gerrad Beukema vraag of de rente inkomsten niet te laag zijn in relatie tot de spaargelden. Ook wordt opgemerkt dat de net ingestelde NEVAC prijs niet op de begroting voor 2011 staat.

De vergadering besluit om deze post voortaan wel op de begroting op te nemen. Naar aanleiding van deze opmerking stelt Harold Zandvliet voor om twee NEVAC prijzen

Marc Driessen is afwezig
De commissievoorzitter Kees Westerduin is afwezig
Er zijn geen opmerkingen ten aanzien van het verslag in het NEVAC blad
De redacteurs Bart Kooi en George Palantzas zijn beide afwezig.

in te stellen, een voor een "wetenschapper" en een voor een "technicus". Op deze wijze zou er ook meer technische inbreng zijn en zullen ook meer technische artikelen in het NEVAC-blad verschijnen.

De vergadering vindt dit een goed idee. Gerrad Beukema stelt voor om drie sprekers tijdens de NEVAC-dag te laten spreken en dan de winnaar te kiezen. Dit voorstel krijgt weinig bijval omdat de prijs met name moet leiden tot meer kopij voor het NEVAC-blad.

7) Verslag van de kascommissie

De kascommissie bestaat uit Dick van Langenveld en Jan Pool. De kascommissie komt dit jaar niet tot een eensluidend oordeel betreffende de boekhouding. Jan Pool is van mening dat de boekhouding op een "bedrijfsmatige" manier moet worden gehouden en wil niet de verantwoordelijkheid nemen de gepresenteerde cijfers te accorderen. Dick van Langenveld heeft de boeken wel gecontroleerd en in orde bevonden.

Na deze uitleg van beide commissieleden ontploft zich een discussie omtrent boekhouden en al dan niet de inzet van een bedrijfsaccountant.

Omdat er ter vergadering verder geen eenstemmigheid bereikt wordt zal er een nieuwe kascommissie worden aangesteld die op korte termijn de boekhouding van 2010 nogmaals zal doorlichten. Deze kascommissie zal bestaan uit Herbert Wormeester, Harold Zandvliet en Gerrad Beukema. Decharge van het bestuur over het boekjaar 2010 wordt daarmee door geschoven naar de ALV van 2012."

8) Decharge bestuur

Decharge van het bestuur betreffende het beleid over het afgelopen jaar wordt verschoven tot nader orde.

9) Bestuursmutaties

Sander Otte wordt gekozen als nieuwe als nieuwe vice-voorzitter.

Rob Klopping wordt gekozen als nieuw bestuurslid excursies.

Pieter Heidema wordt gekozen als nieuw bestuurslid bedrijfsleden.

Jan van Kessel en Ad Ettema worden herkozen als respectievelijk secretaris en penningmeester.

Voor de bestuursfuncties redacteur NEVAC-blad en promovendus-bestuurslid stelt zich niemand kandidaat en worden vooralsnog niet ingevuld.

10) NEVAC DAG 2012

Het is de bedoeling is om het jubileum op de oprichtingsdatum 13 april te vieren. Leiden wordt voorgesteld als locatie. Paul Koenraad zal de organisatie leiden en in de vergadering worden een aantal voorstellen besproken voor de invulling van de dag.

11) Rondvraag

Geen vragen

12) Sluiting

De voorzitter sluit de vergadering om 12:50

Agenda ALV 2012

1. Opening.
2. Vaststellen van de agenda.
3. Mededelingen.
4. Notulen van de Algemene Ledenvergadering 2011.
5. Jaarverslagen van de Werkgroepen en Commissies.
Constructies
Excursies
Opleidingen
NEVAC-blad
Financieel overzicht 2010 en decharge van het toenmalig bestuur
6. Financieel overzicht 2011 en begroting 2012.
7. Verslag van de kascommissie.
8. Decharge van het bestuur en benoeming van de nieuwe kascommissie.
9. Bestuursmutaties.
10. Rondvraag.
11. Sluiting.

Jaarverslag 2011 Commissie Opleidingen NEVAC

Commissieleden:

A.D. van Langeveld (voorzitter), C.W. Hagen (TUD), J. Holstein (RUG), J.W.M. van Kessel, Th. Mulder, H.J.M. Oerbekke (UT), E.P.T.M. Suurmeijer, H.J.W. Zandvliet (UT) en J.B.A. van Zon (Philips Nat.Lab.).

Cursussen:

In het seizoen 2010/2011 werden onder auspiciën van de NEVAC cursussen vacuümtechniek en applicatiecursussen verzorgd op 5 plaatsen in de regio.

Het totaal aantal cursisten bedroeg 138 en was als volgt verdeeld:

Elementaire Vacuümtechniek (EVT)	19
Vacuümtechniek (VT)	13
Overige cursussen onder auspiciën van de NEVAC	106

(EVT = seizoencursus elementaire vacuümtechniek op VMBO-t niveau, VT = seizoencursus vacuümtechniek op MBO/HBO niveau, Overige cursussen: BVT = 1-daagse

basiscursus vacuümtechniek, OPD = 1-daagse applicatiecursus opdamptechnieken).

In het lopende seizoen 2011/2012 worden/zijn onder auspiciën van de NEVAC cursussen vacuümtechniek en applicatiecursussen verzorgd op 5 plaatsen in de regio.

Het totaal aantal cursisten bedraagt ca. 116 en is als volgt verdeeld:

Elementaire Vacuümtechniek (EVT)	10
Vacuümtechniek (VT)	28
Overige cursussen onder auspiciën van de NEVAC (BVT, OPD, UHCV)	78

(EVT = seizoencursus elementaire vacuümtechniek op VMBO-t niveau, VT = seizoencursus vacuümtechniek op MBO/HBO niveau, Overige cursussen: BVT = basiscursus vacuümtechniek, OPD = applicatiecursus opdamptechnieken, UHCV = Introductie in ultrahog/ultraclean vacuüm, verzorgd door The Institute Eindhoven).

NEVAC-examens:

De schriftelijke examens 2011 werden op maandag 18 april op 2 niveaus afgenomen, t.w. Elementaire Vacuümtechniek (EVT) en Vacuümtechniek (VT). Voor het examen EVT verschenen 26 kandidaten; hiervan zijn er 20 geslaagd. Van de 11 kandidaten voor het examen VT zijn er 9 geslaagd.

De schriftelijke NEVAC-examens EVT en VT 2012 zijn gepland op maandag 16 april. Er worden in 2012 geen examens VTPlus afgenomen.

A.D. van Langeveld,
Voorzitter

Agenda

21 - 23 Maart 2012

3rd International Conference on Surface Metrology, Annecy – Mont Blanc, Frankrijk

Voor meer informatie zie: <http://www.polytech.univ-savoie.fr/index.php?id=icsm2012>

27 - 30 Maart 2012

International Conference on Surfaces, Coatings, and Nano-Structured Materials, Tampa, FL, USA

Voor meer informatie zie: <http://www.nanosmat-usa.com/>

29 - 31 Maart 2012

2nd Guangzhou International Vacuum Show, Guangzhou, China

Voor meer informatie zie: <http://www.yarsyexpo.com/enindex.php>

9 - 13 April 2012

2012 MRS Spring Meeting & Exhibit, San Francisco, CA, USA

Voor meer informatie zie: <http://mrs.org/spring2012/>

13 April 2012

NEVACdag, Museum Boerhave, Leiden, Nederland

13 - 15 April 2012

VacuumTechExpo 2012, 7th International specialized exhibition of vacuum machines, equipment and technologies, Moskou, Rusland

Voor meer informatie zie: <http://vacuumtechexpo.com/?lang=en-GB>

23 - 27 April 2012

International Conference On Metallurgical Coatings & Thin Films, San Diego, CA, USA

Voor meer informatie zie: <http://www2.avs.org/conferences/ICMCTF/>

6 - 10 Mei 2012

19th Conference on High-Temperature Plasma Diagnostics, Monterey, CA, USA

Voor meer informatie zie: <http://htpd2012.org/>

13 - 16 Mei 2012

5th International Workshop on Plasma Spectroscopy (IPS 2012), Schiereiland Giens, Franse Riviera, Frankrijk

Voor meer informatie zie: <http://www.ips2012.erudicio.com/>

20 - 24 Mei 2012

New Diamond and Nano Carbons Conference (NDNC 2012), San Juan, Puerto Rico

Voor meer informatie zie: <http://mrs.org/ndnc-2012/>

8 - 17 Juni 2012

NEVAC Lustrumexcursie naar Zuid Korea (zie p.9).

Lustrumexcursie naar Zuid-Korea

In dit 10^e Lustrumjaar van de Nevac hebben we het plan opgevat om een bijzondere Buitenlandexcursie te organiseren. Daarvoor gaan we op reis naar Seoul van 8 tot 17 juni. We willen onder meer een bezoek brengen aan de Universiteit, een aantal kleine en grote vacuüm firma's en we zijn bezig om binnen te komen bij Samsung en LG. Buiten het excursieprogramma om zal er volop ruimte zijn voor culturele uitstapjes en sociale activiteiten.

Het wordt weer een unieke gelegenheid om over de grens te kijken in letterlijke maar ook figuurlijke zin. Weg van de dagelijkse sleur of waan van de dag. In aanraking komen met een compleet andere cultuur. Gelijgezinden ontmoeten die de zelfde vraagstukken vanuit hun eigen werkelijkheid benaderen. Het is vaak verassend om te ontdekken hoe het anders kan en altijd aanleiding om weer eens na te denken over de eigen routines of te ervaren wat het is om vaste overtuigingen aan het wankelen te brengen. Een prachtige kans om te leren en de dagelijkse praktijk meer out of the box te benaderen.

Gecombineerd met de ontspannen sfeer als je ver van huis bent en de ruimte om open te staan voor contact met bekende en onbekende vacuümcollega's en reisgenoten, ontstaan nieuwe inzichten in een leeggemaakt hoofd. Inderdaad, door op reis en onderweg te zijn

evacueert het hoofd van sleur en vastgeroeste ideeën. Het ontstane vacuüm maakt de weg vrij om zich vol te zuigen met nieuwe indrukken. Zo kan vacuüm ook een metafoor zijn. De vervulling van een leegte. Vandaar deze volledig door ons verzorgde Lustrumexcursie waar je vol energie van terugkeert en in 2012 verdere vakantieplannen overbodig maakt.

Het programma ziet er als volgt uit:

- Vertrek naar Seoul op vrijdag 8/6 eind van de middag met tussenstop in Dubai met een extra overnachting en zaterdag ruim de tijd voor een uitstapje (niet inbegrepen).
Of vertrek op zaterdag 9/6 met een rechtstreekse vlucht (tegen meerkosten).
- Aankomst zondagmiddag in Seoul. Tijd om bij te komen van de reis, gezellige borrel en vroeg naar bed.
- Excursies van maandag 11/6 t/m zaterdag-



ochtend 16/6 met op woensdag een gezamenlijk galadiner

- Terugvlucht rechtstreeks naar Nederland op zondagochtend 18/6, aankomst eind van de middag, in verband met tijdswinst bij het reizen naar het westen.

Voor echte liefhebbers wordt er nog een tweede week georganiseerd als er voldoende belangstelling is. Dat wordt een uitgebreide rondreis door Zuid-Korea, vanzelfsprekend ook geheel verzorgd en de mogelijkheid om te combineren met een eigen programma.

De deelnameprijs bedraagt per persoon:

- € 950,- voor NEVAC leden en evt. partner.
- € 1.300,- voor niet leden.

Er moet rekening gehouden worden met zakgeld voor niet inbegrepen maaltijden, eigen uitstapjes en een eventuele overnachting in Dubai, ongeveer €100,- tot €200,- p.p.

De kosten van de tweede week zullen ongeveer €900,- extra bedragen.

Vóórinschrijving; zie bijgevoegd invulformulier.

Inschrijfformulier buitenlandexcursie Seoul 2012 (uiterlijk 16 maart 2012 retour)

Gebruik bij voorkeur het formulier op de NEVAC internet pagina: <http://www.nevac.nl/seoul.htm>

Eventueel dit inschrijfformulier invullen en terug mailen of faxen aan: NEVAC excursie commissie, faxnummer 0348 560060

Ondergetekende wenst deel te nemen aan de excursie van de NEVAC naar Seoul in juni 2012:

naam: _____

adres: _____ pc + woonplaats: _____

tel.: _____ e-mail: _____

naam bedrijf/instelling: _____

adres: _____ pc + plaats: _____

tel.: _____ e-mail: _____

is NEVAC lid (€ 950,-)

neemt een partner mee

tweede week rondreis door Zuid-Korea (geschat: €900,-)

is geen NEVAC lid (€ 1.300,-)

rechtstreekse heenvlucht (meerkosten ongeveer €300,-)

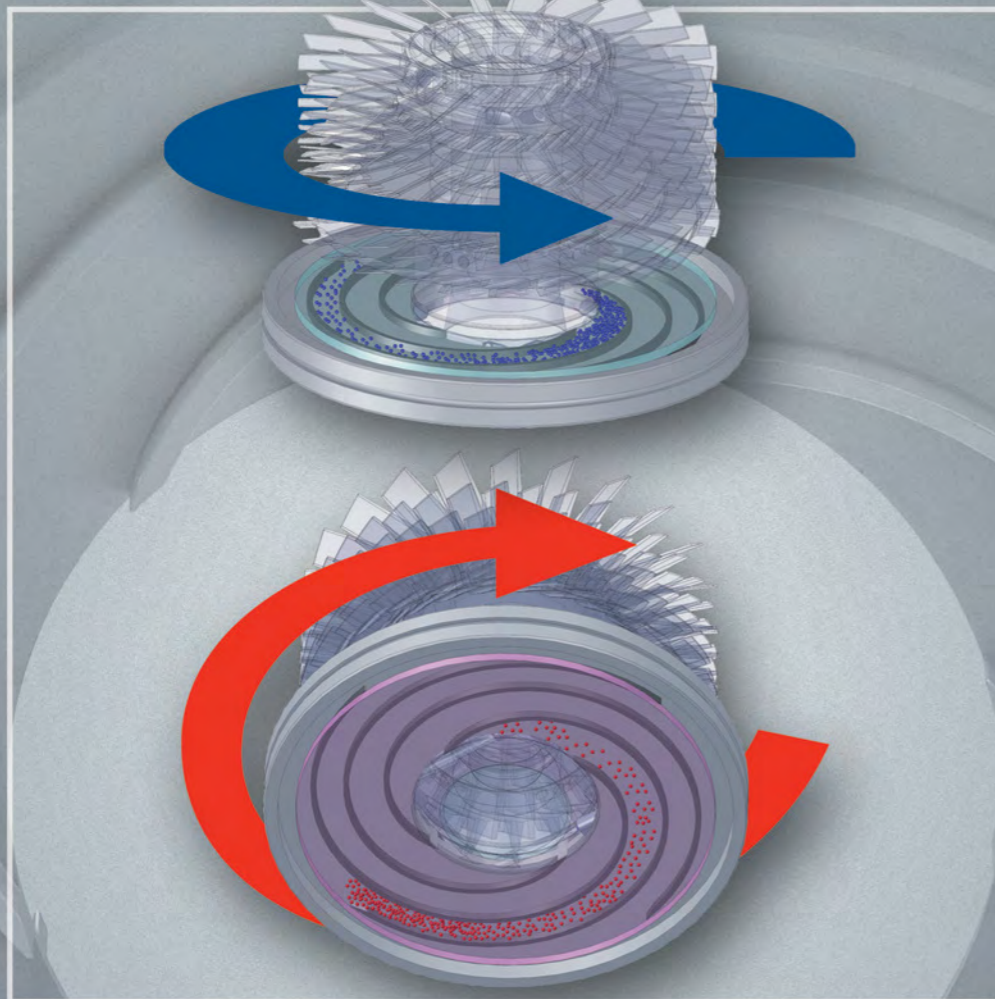
Datum: _____ 2012 Handtekening: _____

Na ontvangst van de reissom, uiterlijk 1 april a.s. zullen wij u inschrijving als definitief beschouwen. Deze reissom kunt u overmaken naar:
R. Klöpping
P2418708 onder vermelding van: SEOUL

Voor meer informatie kunt u contact opnemen met:
Martin Smit, tel. 0348 560075 of 06 1502 6772
e-mail: msmit@eurovacuum.eu
Rob Klöpping, tel. 020 5922091
klöpping@nikhef.nl

TwisTorr

The New Molecular-Drag Technology



Vacuum Products Evolution: TwisTorr Technology

New spiral design molecular drag section with highest vacuum performance and most compact design.

The Agilent Turbo-V TwisTorr Series represents a new category of Turbomolecular Pumps and outpaces competition in terms of:

- Pumping speed (> 700 l/s)
- Compression ratio (up to 10^{11})
- Compact (length from 240 mm up)
- Advanced electronics (Field Oriented Control solution)
- Clean and dry, maintenance-free UHV solution



Agilent Technologies Netherlands B.V.
Tel: +31 118 671570 Toll Free: 00 800 234 234 00

www.agilent.com/chem/vacuum

© Agilent Technologies, Inc. 2011

ReactorSTM en ReactorAFM: kijken naar katalyse

S.B. Roobol¹, C.T. Herbschleb¹, M.E. Cañas-Ventura¹, D. Stoltz¹, Q. Liu¹, V. Navarro¹, J.W. Bakker¹, I. Taminiau¹, W.G. Onderwaater¹, P.C. van der Tuijn¹, G. Verdoes¹, M. Bergman¹, A.C. Geluk¹, E. de Kuyper¹, R.C.T. Koehler¹, L. Crama¹, M.J. Moene¹, J.H. Voordes¹, C.F. Overgouw¹, A. Ofitserov², G.J.C. van Baarle² en J.W.M. Frenken¹

¹ Kamerlingh Onnes Laboratorium, Universiteit Leiden, Postbus 9504, 2300 RA Leiden. www.interfacephysics.nl

² Leiden Probe Microscopy BV, Niels Bohrweg 2, 2333 CA Leiden. www.leidenprobemicroscopy.com

Voor onderzoek naar katalysereacties zijn in Leiden bijzondere versies ontwikkeld van een Scanning Tunneling Microscope (STM) en Atomaire Kracht Microscoop (AFM). Met deze systemen kan het oppervlak van modelkatalysatoren bekeken worden tijdens chemische reacties, bij atmosferische druk en hoge temperatuur.

De ReactorSTM en ReactorAFM zijn twee bijna identieke systemen, en bestaan elk uit een STM- respectievelijk AFM-scanner in een kleine hoge druk flow reactor, geheel omvat in een Ultra Hoog Vacuüm (UHV) systeem. De UHV systemen beschikken over diverse standaard technieken voor oppervlakpreparatie en -karakterisering, en preparaten kunnen in en uit de reactor worden gehaald zonder deze aan lucht bloot te stellen. De reactor kan gevoed worden met een breed scala aan ter plekke samengestelde gasmengsels. Een massaspectrometer wordt gebruikt om de reactieproducten te analyseren.

Met deze systemen kunnen diverse typen modelkatalysatoren, onder andere éénkristallen en metalen nanodeeltjes op oxide substraten onderzocht worden, onder omstandigheden die relevant zijn voor echte katalytische processen.

Ter illustratie van de mogelijkheden van deze systemen worden STM metingen aan de reductie van NO met CO over een platina (100) oppervlak besproken. Voor het eerst is de quasi-hexagonale oppervlakreconstructie van platina (100) onder hoge druk waargenomen. Dit is een uitstekend voorbeeld van het feit dat traditionele metingen bij lage druk niet eenvoudig geëxtrapeerd kunnen worden naar hoge druk. Het benadrukt het belang van directe waarnemingen onder realistische omstandigheden, zoals mogelijk gemaakt door de ReactorSTM en ReactorAFM.

Katalysatoren zijn de werkpaarden van chemische reacties. De chemische industrie, en daarmee eigenlijk de hele moderne maatschappij, dankt haar bestaan aan katalyse. Katalysatoren maken het mogelijk om chemische reacties te versnellen en te sturen, op

kleine schaal (bijvoorbeeld in een autokatalysator) of op grote schaal (bijvoorbeeld in raffinaderijen).

Een katalysator is per definitie een stof die een chemische reactie versnelt door deel te nemen aan die reactie, maar die zelf niet wordt verbruikt. Het begrijpen van de werking van katalysatoren is al tweehonderd jaar een uitdaging voor chemici en fysici. Het grootste deel van de katalyseprocessen valt onder de noemer heterogene katalyse: de katalysator en de reactanten bevinden zich in verschillende fases. Typisch is de katalysator vast en de reactanten gasvormig of vloeibaar.

Historisch gezien zijn er lange tijd twee belangrijke verschillen geweest tussen fundamenteel onderzoek naar heterogene katalyse en de toepassing ervan door bijvoorbeeld de chemische industrie. De technieken die veelal gebruikt werden om de interactie tussen de reactanten en de katalysator te bestuderen komen uit de oppervlakfysica en zijn beperkt tot hoog vacuüm (HV) en UHV omstandigheden (typische druk 10^{-10} tot 10^{-6} mbar), terwijl in de industrie katalyseprocessen

typisch plaatsvinden bij 1 tot 100 bar – een drukverschil van al snel 10 ordes van groottes tussen laboratorium en praktijk.

Het andere verschil is de structuur van de katalysator. Vanuit de oppervlakfysica werden meestal modelkatalysatoren in de vorm van oppervlakken van een metalen éénkristal gebruikt. Dit soort katalysatoren kunnen zeer zuiver geprepareerd worden en de oppervlakken kunnen tot op atomair niveau vlak zijn. Een echte katalysator bestaat typisch uit metalen nanodeeltjes tot een paar nanometer klein op een poreus substraat. Op deze manier wordt de oppervlakte/volumeratio van de metalen deeltjes gemaximaliseerd, waardoor de effectiviteit van de katalysator per eenheid massa omhoog gaat, en de hoeveelheid (dure) metalen beperkt blijft. Ook hier zit dus een verschil van vele ordes van grootte: deeltjesgroottes in de orde van 1 cm bij fundamenteel onderzoek, 1 nm in de industrie. Daar komt nog bovenop dat de industrie geen extreem zuivere materialen gebruikt, en zelfs doelbewust kleine hoeveelheden andere stoffen inbrengt (promotoren) om de effectiviteit te verbeteren.

Deze twee verschillen staan bekend als de pressure gap en de materials gap. Het extrapoleren van resultaten van de ene kant van zo'n kloof naar de andere kant werkt vaak niet. Pas gedurende het afgelopen decennium lukt het om deze kloven te overbruggen door de ontwikkeling van nieuwe meettechnieken. Toch bestaan er nog steeds maar weinig technieken die informatie kunnen leveren over het oppervlak van katalysatoren tijdens de reactie onder realistische omstandigheden: in-situ waarnemingen bij hoge druk en hoge temperatuur vormen de heilige graal van het hedendaagse katalyseonderzoek [1].

De zoektocht naar in-situ meetmethodes
Technieken gebaseerd op elektronen, zoals

QUADRUPOLES FOR ADVANCED SCIENCE



PRECISION GAS ANALYSIS

- Instruments for residual gas analysis (RGA)
- Evolved gas analysis
- TPD/TPR
- Vacuum process monitoring



THIN FILM SURFACE ANALYSIS

- Static and dynamic SIMS
- Chemical composition & depth profiling
- SIMS for FIB including bolt-on modules & integrated SIMS-on-a-Flange
- Choice of primary ions
- Complete SIMS workstations



PLASMA CHARACTERISATION

- EQP ion mass and energy analyser
- RF, DC, ECR and pulsed plasma
- Neutrals and neutral radicals
- Time resolved analysis
- HPR-60 extends analyses to atmospheric pressure processes



HIDEN
ANALYTICAL

info@hiden.co.uk
www.HidenAnalytical.com

for further details of
Hiden Analytical products
contact:

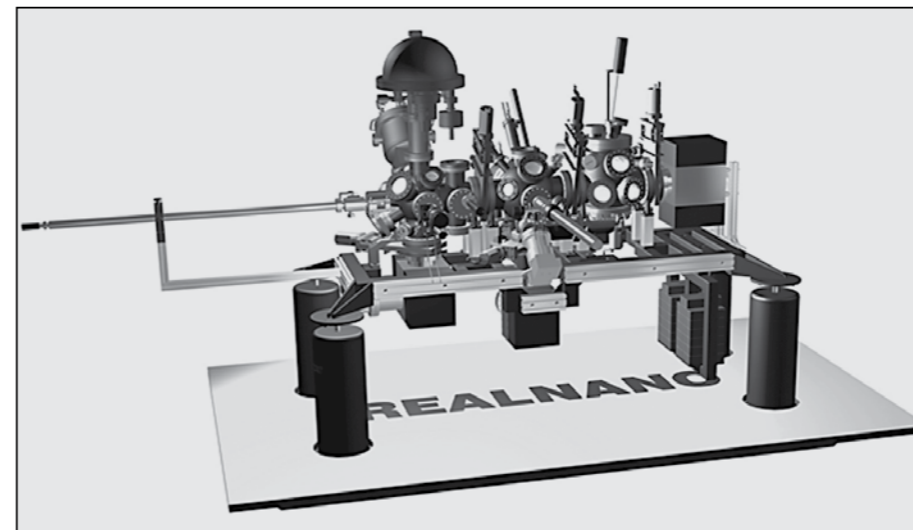


BENELUX PROCESS
PROCESS & VACUUM TECHNOLOGY

www.benelux-process.com

represented by

Quadrupoles for advanced science



Figuur 1. Tekening van de UHV opstelling, rustend op 4 laminaire flow trillingsdempende poten, met uiterst links de hoofdtransportmanipulator. Het frame is voor een uitstoottent. De drie deelkamers zijn v.l.n.r. de analysekamer voorzien van XPS en laadsluis voor preparaten, de preparatiekamer met ionenkanon en LEED/AES, en de STM/AFM kamer.

elektroon-diffractie, elektronenmicroscopie of foto-elektron spectroscopie, zijn moeilijk toepasbaar door de korte vrije weglengte door het gas van elektronen bij hoge druk. Toch worden ook hier resultaten geboekt in de vorm van differentieel gepompte opstellingen voor röntgen foto-elektron spectroscopie (XPS) [2], en zeer dunne “nanoreactoren” voor transmissie elektronen-microscopie [3].

Foton-gebaseerde technieken, waaronder verschillende varianten van infraroodspectroscopie [4] en röntgen oppervlaktediffractie [5] zijn wel eenvoudiger toepasbaar bij hoge drukken, maar leveren altijd informatie over het gemiddelde gedrag van een macroscopisch groot deel van het oppervlak.

Twee technieken die bij uitstek geschikt zijn om directe waarnemingen te doen tijdens reacties, en die lokale informatie leveren tot op atomair niveau, zijn Raster Tunnel Microscopie, beter bekend als Scanning Tunneling Microscopy (STM) en Atomaire

Kracht Microscopie (AFM). Beide technieken stammen uit de jaren 80 [6] en maken gebruik van een scherp naaldje waarmee een oppervlak lijn voor lijn afgetast wordt om zo een beeld te vormen.

STM wordt meestal gebruikt in UHV, maar is ook in lucht of vloeistof toepasbaar. STM geeft tweedimensionale informatie over de elektronische structuur van een geleidend oppervlak, al wordt dit veelal als “hoogte” gepresenteerd. In vacuüm wordt routinematig atomaire resolutie behaald op metaal- en halfgeleideroppervlakken. De techniek werkt door de punt van de naald, de tip, op een afstand van ongeveer 0.5 nm van het oppervlak te houden d.m.v. een piezo-elektrische actuator. Deze afstand is zo klein dat elektronen, geholpen door een spanningsverschil van enkele mV tot enkele V, van tip naar preparaat kunnen tunnelen. De stroom die hierdoor gaat lopen (typisch in de orde van nA) hangt exponentieel af van de afstand tussen tip en preparaat en deze afstand wordt middels een feedbackmecha-

Figuur 2. Schematische doorsnede van de reactor met scanner. Het preparaat (geel) vormt de bovenkant van de reactor en wordt aan de achterkant verhit door een filament. Het preparaat is verbonden met een thermokoppel, en zit samen met het filament gemonteerd in een preparaatouder, die door het gehele vacuümsysteem kan worden verplaatst. In de scanpiëzo (groen) bevindt zich de STM/AFM-tip met houder (blauw). De tiphouder is magnetisch en wordt aangetrokken door een magneet buiten de reactor (paars). Voor de grove nadering van tip naar preparaat kan de tiphouder naar boven en beneden schuiven door de piëzo als stick-slip motor aan te sturen. In de piëzo is een dubbel-laags schild geplaatst (donkergrijs) dat de binnenwand van de reactor vormt en tevens zorgt voor elektrische afscherming. Twee o-ringen (lichtblauw) vormen de afsluiting tussen de diverse onderdelen, en twee capillairen zorgen voor aan- en afvoer van de gassen (respectievelijk rood en blauw). Het totale volume van de reactor is 0.5 ml.

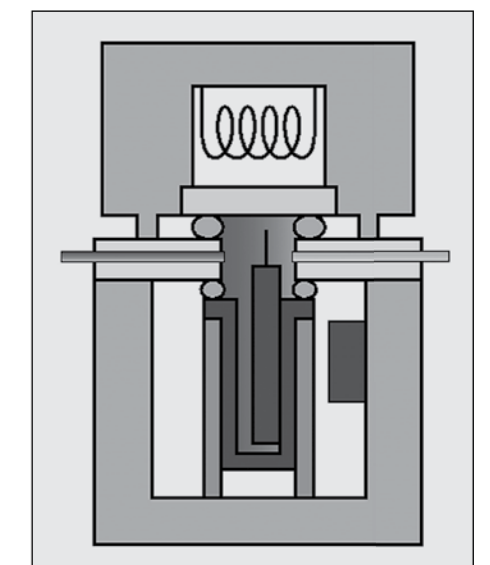
nisme constant gehouden. Door de tip lateraal over het oppervlak te bewegen ontstaat een hoogteplaatje van het oppervlak.

AFM is een techniek die minder eisen stelt aan omgeving en preparaat en daardoor veel breder toepasbaar is. AFM werkt eenvoudig in vacuüm, lucht of vloeistof, en ook op niet-geleidende preparaten. Toepassingen zijn o.a. beeldvorming van zachte biologische preparaten en karakterisering van dunne films en micro- of nanostructuren. AFM “voelt” de totale interactiekracht tussen tip en oppervlak, door de doorbuiging van een hefboomje te meten met bijvoorbeeld een laser of via het piezo-elektrisch effect. Afhankelijk van het type preparaat en de instrumentatie krast de tip over het oppervlak (zogenaamde contact mode), stuiterde tip over het oppervlak (tapping mode, ook geschikt voor kwetsbare preparaten), of raakte de tip het oppervlak nèt niet terwijl deze wel beïnvloed wordt door de atomaire interactie potentiaal (non-contact mode). De typische laterale resolutie is 1 nm, maar resoluties tot 0.01 nm zijn haalbaar, waardoor zelfs sub-atomaire structuur zichtbaar wordt [7].

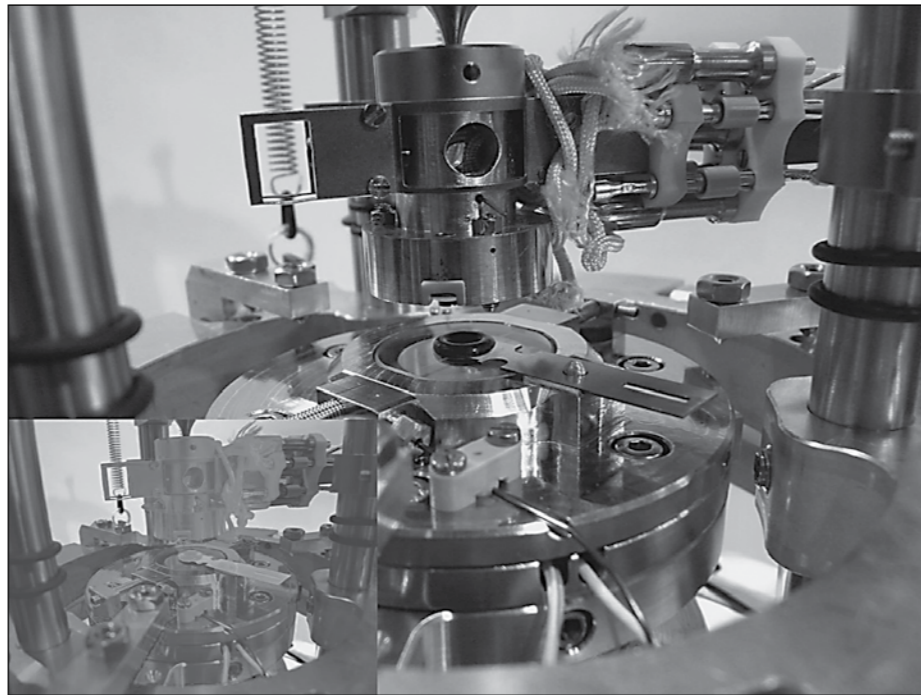
Het ontwerp van de ReactorSTM en ReactorAFM

STM en AFM hebben weinig last van hoge druk en een chemisch actieve omgeving en zijn daardoor erg geschikt voor katalyseonderzoek. Wel moet enige zorg in acht genomen worden dat de tip niet aangetast wordt, want een stabiele tip is essentieel voor goede beeldkwaliteit.

Ook zijn er nog diverse technische uitdagingen bij de toepassing onder realistische katalyseomstandigheden. Om hoge resolutie te behalen dient het preparaat extreem



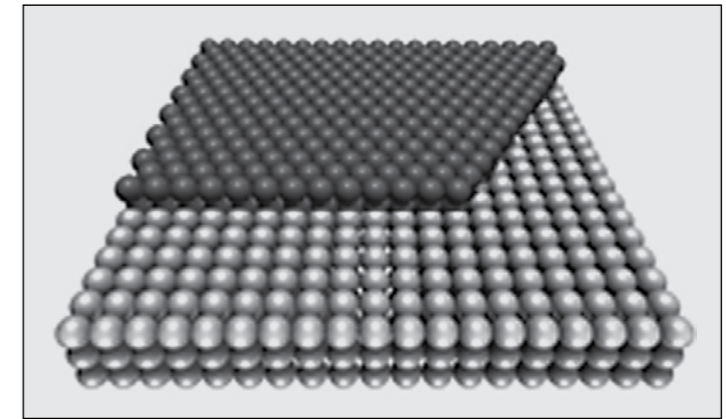
schoon en vlak te zijn, m.a.w. het moet in UHV geprepareerd worden. Aan de andere kant moet het preparaat wel onder hoge druk bestudeerd worden, en alleen aan welgedefinieerde en zeer zuivere gasmengsels blootgesteld worden. Het volume van de reactor moet afgesteld zijn op de grootte van de modelkatalysator zodat een goede tijds-resolutie behaald kan worden. De afsluiting van de reactor moet zo ontworpen zijn dat het vacuüm erbuiten intact blijft als de reactor tot een atmosferische druk gevuld is. Het mechanisch ontwerp van de scanner moet een zeer hoge mechanische- en temperatuurstabiliteit hebben, om het mogelijk te maken bij hoge temperatuur en bij hoge scansnelheden een stabiel beeld te vormen. Mechanische en akoestische trillingen uit de omgeving mogen niet inkoppelen, en de hoogfrequente beweging van de scan piëzo mag geen mechanische resonanties aanslaan in de scanner. De ReactorSTM en -AFM zijn ontworpen om aan deze eisen te voldoen. De twee systemen zijn bijna identiek, alleen de tip en de elektronica voor uitlezing daarvan verschilt. Elk systeem bestaat uit een UHV kamer (figuur 1), met daarin een 0.5 ml hoge druk flow reactor (figuur 2). Het



Figuur 3. Close-up foto van de scanner en reactor, in geopende stand, zonder tip. Om de reactor te sluiten wordt een balg opgepompt zodat de scanner omhooggeduwd wordt tegen de preparaathouder. In de inzet is met blauw de veerophanging met wervelstroomdemping aangegeven, met groen de preparaathouder, met rood de behuizing van de scanner en met geel de Kalrez o-ring met houder die de afsluiting verzorgt. De binnendiameter van deze flexibele o-ring is 4 mm.

preparaat (typische afmeting 10x10 mm) vormt de bovenzijde van reactor. De onderkant van de reactor is gemaakt van Zerodur glas en bevat de scanner. Een Kalrez o-ring vormt de afsluiting tussen de behuizing van de scanner en het preparaat; tegelijkertijd zorgt een drie-punt-contact voor mechanische stabiliteit. De scanner wordt tegen het preparaat aangedrukt door een balg te vullen met perslucht. Als de balg vacuüm wordt gepompt opent de reactor zich en kan het preparaat verwisseld worden (figuur 3).

De gevoelige onderdelen van de scanner zoals de scan piëzo zitten buiten de reactor, zodat deze nooit aan de hoge druk en mogelijk schadelijke gassen worden blootgesteld. Een Viton o-ring vormt de flexibele afsluiting tussen de piëzo en de scanner behuizing. De STM/AFM tip bevindt zich wel in de reactor en de materiaalkeuze hiervan is een compromis tussen goede beeldkwaliteit en lage chemische activiteit voor de reactie die onderzocht wordt. Alle andere oppervlakken binnen de reactor zijn inert voor de reacties die onderzocht worden (gebruikte materialen zijn aluminium, PEI, glas, coatings van goud of silica, en de elastomeren Kalrez en Viton).



Figuur 5. Balmodel van het (100) oppervlak van platina, met in groen de quasi-hexagonale reconstructie van de buitenste atoomlaag.

De piëzo-actuator wordt ook gebruikt als stick-slip motor voor grove nadering van tip naar preparaat over een totale afstand van enkele millimeters. De reactordruk kan oplopen tot 5 bar en het preparaat kan worden verhit tot 325°C. De temperatuur van het preparaat wordt gemeten met een thermokoppel, die buiten de reactor met het preparaat verbonden is. Bij metalen preparaten gebeurt dit met een puntlas voor optimaal thermisch contact, bij andere preparaten wordt het thermokoppel er simpelweg tegenaan geklemd.

Het UHV systeem beschikt over diverse standaardtechnieken uit de oppervlaktefysica voor preparatie (ion sputtering, annealing tot over 1000 K, opdampen van dunne films, behandeling met zuurstof- of waterstofgas), en karakterisering (Low Energy Electron Diffraction (LEED), Auger Electron Spectroscopy (AES), en op den duur ook XPS).

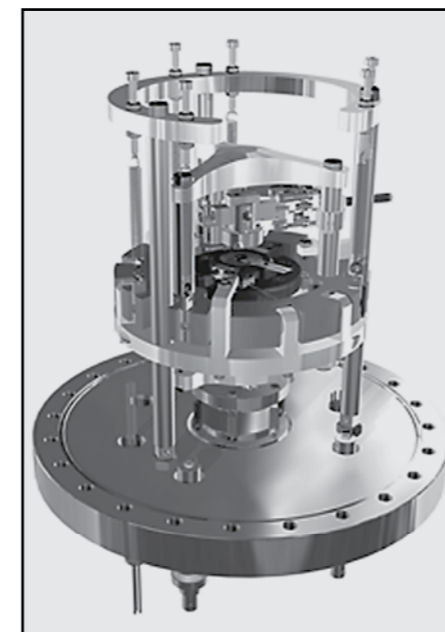
Het systeem is opgedeeld in drie deelkamers, voor respectievelijk karakterisering, preparatie en de STM/AFM scanner. Elke deelkamer is uitgerust met een eigen ionenpomp met titaansublimatiepomp, en er is één turbopomp voor de hele opstelling. De LEED/AES, de ionenpompen en de turbo zijn individueel te isoleren. Hierdoor blijft het grootste deel van de opstelling in UHV tijdens eventueel verontreinigende preparatie stappen. Het systeem is uitstookbaar tot 150°C, voorzien van een laadsluis voor preparaten en haalt een typische achtergrond-druk van 10-10 mbar.

Tijdens STM/AFM metingen staat de turbo uit zodat de opstelling trillingsvrij is. Om trillingen uit de omgeving niet in te koppelen is de opstelling geplaatst op luchtvering, en staat het geheel op een aparte fundering.

De STM/AFM scanner hangt aan een veersysteem met wervelstroomdemping in de vacuümkamer (figuur 4). Voor het transporteren van preparaten kan de scanner in een vaste positie vergrendeld worden door een tweede balg te vullen met perslucht. Tijdens metingen wordt deze balg onder laag vacuüm gehouden, er is dan geen stijve verbinding meer tussen de scanner en de buitenwereld.

De reactor wordt gevoed door een computergestuurd gasflowsysteem, en een monster van de reactieproducten wordt real-time geanalyseerd door een massaspectrometer. De massaspectrometer is gemonteerd in een aparte UHV kamer die door een turbopomp gepompt wordt. Dankzij een combinatie van mass flow controllers en back pressure controllers kan het gassysteem tot vijf verschillende gassen mengen in elke verhouding tussen 1:1 en 1:100 met een typische totale flow van 5 ml bar/min, bij een druk tussen 0.06 en 6 bar. Het systeem is uitgevoerd met capillairen met een binnendiameter van 0.75 mm en heeft een totaal volume van 135 ml. Het is geoptimaliseerd voor een zo klein mogelijk dood volume en heeft daardoor een reactietijd van enkele seconden.

De STM/AFM elektronica is afkomstig van het spin-off bedrijf Leiden Probe Microscopy [8]. Deze elektronica is geoptimaliseerd voor lage ruis en zeer hoge bandbreedte (tot 600kHz), waardoor het mogelijk is met videosnelheid afbeeldingen te nemen [9]. De AFM tip is gebaseerd op een kwarts stemvork en werkt volgens het non-contact of frequentiemodulatie principe. Hierbij wordt een Phase Locked Loop gebruikt om de resonantiefrequentie van de stemvork uit te lezen terwijl deze verandert ten gevolge van de interactie met het oppervlak [10]. Het hele systeem, inclusief de STM/AFM



Figuur 4. Tekening van de STM/AFM flens. De flens bevat diverse elektrische- en gasdoorvoeren. Op de flens is een frame gemonteerd met de veerophanging en de wervelstroomdemping (goudkleurig). Vlak boven de flens is de balg zichtbaar die gebruikt wordt om de veerophanging te vergrendelen. In het midden bevindt zich de scanner (donker) en de preparaathouder.



MDC vacuum products are now available from Evatec Process Systems BV

Contact us for **MDC** products including:

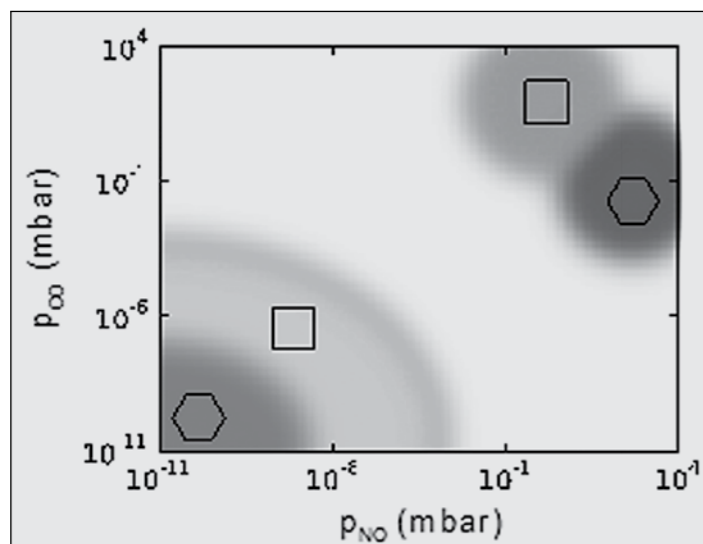
- Valves: Gate, Angle, In-Line and Leak
- Flanges and Fittings
- Roughing Components
- Pressure Measurement
- Glass and Ceramic Components

- Feedthroughs: Electrical and Optical
- Motion and Manipulation
- Thin Film and Sputter Deposition
- Chambers
- Custom Fabrications



Evatec Process Systems B.V.
Hoefzijde 4-01
3961 MX Wijk bij Duurstede

Systems and Processes for Evaporation, Sputter, PECVD, ICP Tel. +31 343 595 470 info@evatec.nl www.evatec.nl



Figuur 6. Schets van het fasesdiagram van het platina oppervlak als functie van de partiële CO en NO druk. De quasi-hexagonale reconstructie was eerder in UHV waargenomen (lichtblauw), en verdwijnt bij blootstelling aan lage drukken NO en CO (lichtblauw). Metingen met de ReactorSTM wijzen erop dat deze structuur terugkeert bij hoge druk en hoge NO:CO ratio (donkerrood), maar niet bij lage NO:CO ratio (donkerblauw).

moment van schrijven aan de laatste tests onderworpen.

Een serie metingen die goed illustreert waartoe de ReactorSTM in staat is reeds gepubliceerd [13]. De reductie van NO met CO over een (100) oppervlak van een platina éénkristal is bestudeerd met een prototype van de ReactorSTM bij 1.25 bar en temperaturen nabij 400 K. Deze reactie, die de schadelijke gassen NO en CO omzet tot het veel minder schadelijke broeikasgas CO₂ en het onschadelijke N₂, is één van de drie reacties die plaatsvinden in de driewegkatalysator in auto's.

De actieve delen van zo'n autokatalysator bestaan uit platina-, palladium- en rhodiumdeeltjes [14], en het (100) oppervlak van platina vormt een uitgebreid bestudeerde modelkatalysator voor deze reactie [15]. De metingen met de ReactorSTM zijn echter uniek: met zeer hoge resolutie is de structuur van de modelkatalysator in kaart gebracht onder omstandigheden vergelijkbaar met die in een autokatalysator.

De metingen wijzen op een nieuwe faseovergang van het platina oppervlak. Een oppervlaktestructuur die eerder alleen is waargenomen in UHV en verdwijnt bij blootstelling aan minieme hoeveelheden NO of CO, keert terug bij hoge drukken. Dit is een manifestatie van de pressure gap:

resultaten bij lage drukken zijn niet te extrapoleren naar hoge drukken.

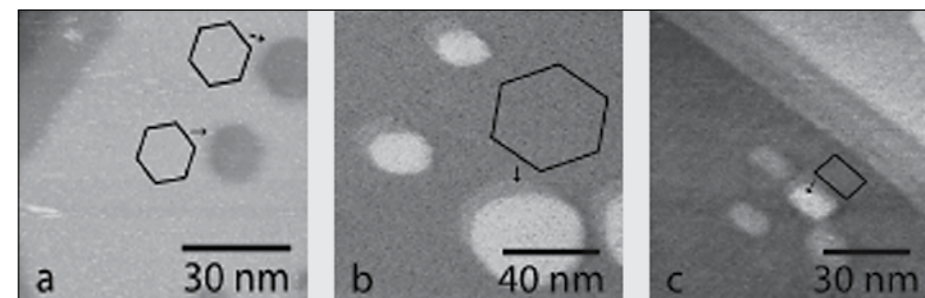
De faseovergang die waargenomen is, is een bekende onder UHV omstandigheden. In UHV is het platina (100) oppervlak gereconstrueerd, de bovenste atoomlaag neemt een bijna hexagonale symmetrie aan, terwijl de bulkstructuur een kubisch rooster heeft (figuur 5). Deze zogenaamde quasi-hexagonale laag heeft een 20% hogere dichtheid dan de lagen in het inwendige. Uit metingen in vacuüm blijkt dat onder invloed van adsorbaten als NO of CO de reconstructie wordt opgeheven en het vierkante rooster verschijnt [16]. Veel oppervlakken vertonen een soortgelijke faseovergang en dit is in detail bestudeerd bij lage drukken met technieken als LEED en STM.

Kennis van dit soort faseovergangen is van groot belang voor katalyse, omdat de structuur van het oppervlak directe invloed heeft op de reactie. Zo is van dit systeem bekend dat bij lage drukken NO reductie alleen plaatsvindt op een vierkant platina rooster, en er nauwelijks activiteit is op een hexagonaal rooster van platina [17].

Deze metingen met de ReactorSTM, wijzen erop dat bij hoge druk de quasi-hexagonale structuur kan terugkeren. De verhouding tussen NO en CO is de parameter die dit bepaalt: in een NO-rijke omgeving is de quasi-hexagonale reconstructie aanwezig, in een CO-rijke omgeving niet (figuur 6). De resolutie van deze metingen is niet hoog genoeg om individuele atomen te onderscheiden, maar er zijn diverse indirecte aanwijzingen die tot deze conclusie leiden.

Allereerst blijkt dat alle hoogteverschillen die te zien zijn overeenkomen met de dikte van één atoomlaag van platina. Dit is een sterke indicatie dat het oppervlak alleen uit platina bestaat, en er geen andere chemische samenstellingen (bijvoorbeeld oxides) voorkomen.

Ten tweede, als een vlak oppervlak met de quasi-hexagonale structuur overgaat in het vierkante rooster, is er te veel materiaal om weer een mooi oppervlak te vormen. Doordat het hexagonale rooster een 20% hogere dichtheid heeft ontstaan er ophopingen (eilanden). Andersom, als een vlak oppervlak met het vierkante rooster overgaat in het quasi-hexagonale rooster vallen er gaten (vacature eilanden) in de bovenste atoomlaag. In figuren 7 en 8 is precies dit effect te zien bij de overgang NO-rijk naar CO-rijk en terug.



Figuur 9. De verschillende vormen van (vacature) eilanden onder (a, b) NO- of (c) CO-rijke omstandigheden, waarin een zwakke hexagonale respectievelijk rechthoekige symmetrie zichtbaar is.

Ten derde, er is een sterke invloed van de STM-tip te zien vlak na de overgang van NO-rijk naar CO-rijk. De eilanden die ontstaan liggen in horizontale banen op het oppervlak, precies in de richting waarin de tip beweegt. Dit duidt op een hoge dichtheid van zeer mobiele adiatomen en kleine eilanden op het oppervlak direct na de faseovergang. Na enkele minuten neemt de ruwheid van het oppervlak af en verdwijnt dit effect.

Tot slot wijst ook de vorm van de eilanden in de richting van de quasi-hexagonale structuur (figuur 9). De vacature-eilanden onder NO-rijke omstandigheden lijken een licht hexagonale symmetrie te hebben, terwijl de eilanden onder CO-rijke omstandigheden een meer rechthoekige vorm hebben. De identificatie van de twee verschillende oppervlaktestructuren biedt een handvat om ook met een nieuwe blik naar de kinetiek van de reactie te kijken: het is te verwachten dat de reactiesnelheid voor beide fasen verschillend is. Een analyse hiervan wijst erop dat de er meer NO adsorptie plaatsvindt op de quasi-hexagonale structuur dan op de vierkante structuur. Ook de vervolgstap – afhankelijk van het precieze reactiepad is dit NO dissociatie of de productie van N₂O – lijkt makkelijker te verlopen in deze fase. Vervolgmetingen zullen hier meer helderheid over moeten verschaffen.

... bieden hoge verwachtingen voor de toekomst

Meer begrip en kennis van katalysereducties is de enige manier om op den duur katalysatoren te gaan ontwerpen in plaats van trial and error als uitgangspunt te nemen. Directe observaties van het oppervlak van de katalysator onder realistische omstandigheden (hoge druk en temperatuur) zijn hiervoor essentieel, omdat waarnemingen gedaan bij lage temperaturen en in vacuüm niet zomaar geëxtrapoleerd kunnen worden. De ReactorSTM en -AFM maken dit soort observaties mogelijk en vormen een nood-

zakelijke stap om de pressure gap en materials gap te overbruggen.

Dit project wordt financieel ondersteund door een Nederlandse SmartMix subsidie en de NIMIC partner organisaties via NIMIC (Nano Imaging under Industrial Conditions) [12], een publiek-private samenwerking.

Referenties

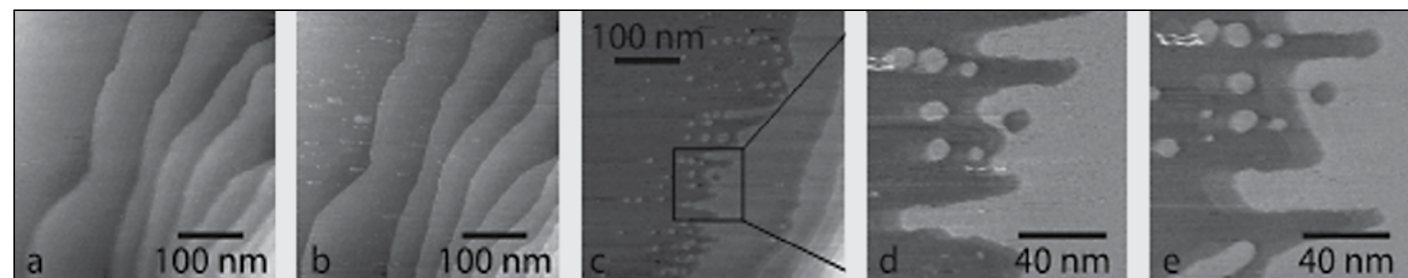
- [1] A. Stierle en A. Molenbroek. *MRS Bulletin* 32, 1001 (2007)
- [2] H. Bluhm et al. *MRS Bulletin* 32, 1022 (2007)
- [3] J.F. Creemer et al. *IEEE 22nd International Conference on Micro Electro Mechanical Systems*, 2009.
- [4] G. Rupprechter. *MRS Bulletin* 32, 1031 (2007)
- [5] R. van Rijn et al. *Review of Scientific Instruments* 81, 014101 (2010)
- [6] *Springer Handbook of Nanotechnology*, Bharat Bhushan (ed.), Springer 2004.
- [7] F.J. Giessibl, S. Hembacher, H. Bielefeldt en J. Mannhart. *Science* 289, 422 (2000)
- [8] *Leiden Probe Microscopy BV*, Niels Bohrweg 2, 2333 CA Leiden. www.leidenprobemicroscopy.com
- [9] M.J. Rost et al. *Review of Scientific Instruments* 76, 053710 (2005)
- [10] F.J. Giessibl. *Reviews of modern physics* 75, 949 (2003)
- [11] *Interface Physics groep*, Kamerlingh Onnes Laboratorium, Universiteit Leiden. www.interfacephysics.nl
- [12] NIMIC (Nano Imaging under Industrial Conditions). www.realnano.nl
- [13] C.T. Herbschleb, S.C. Bobaru en J.W.M. Frenken. *Catalysis Today* 154, 61 (2010)
- [14] R.M. Heck en R.J. Farrauto. *Applied Catalysis A* 221, 4433 (2001)
- [15] B.E. Nieuwenhuys. *Advances in Catalysis* 44, 259 (1999)
- [16] A. Hopkinson en D.A. King. *Chemical Physics* 177, 433 (1993)
- [17] J.M. Gohndrone en R.I. Masel. *Surface Science* 209, 44 (1989)

scanner, de vacuümkamers en het gas-systeem, is ontwikkeld bij de Universiteit Leiden [11] binnen het kader van het SmartMix project NIMIC (Nano Imaging under Industrial Conditions) [12], met een voortraject binnen NWO, FOM en NanoNed. Een commerciële uitvoering van het systeem is onlangs op de markt gebracht

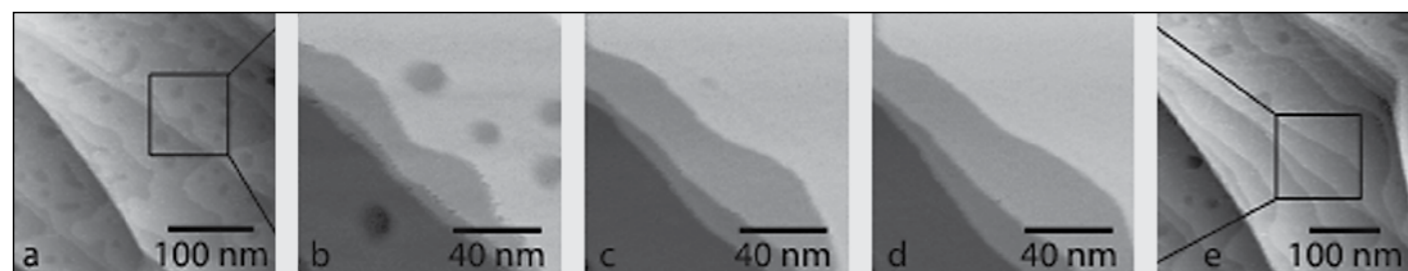
door Leiden Probe Microscopy [8].

In het verleden behaalde resultaten...

De ReactorSTM is volledig operationeel, en behaalt atomaire resolutie, ook bij hoge druk en hoge temperatuur. Beeldsnelheden tot 2 beelden/s zijn mogelijk, de typische snelheid is 10 s/beeld. De AFM wordt op het

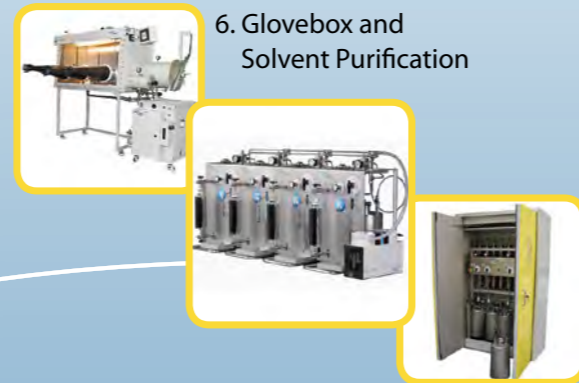


Figuur 7. STM beelden genomen bij 1.25 bar totale druk en 395 K. (a) toont vlakke terrassen in een NO-rijke omgeving (90%), steeds met een hoogteverschil van één atoomlaag. (b) is genomen tijdens overgang naar CO-rijk, (c-e) enkele minuten later in CO-rijke (75% en hoger) omgeving. Er ontstaan eilanden op de terrassen, en de stapranden worden kronkelig. Deze ruwheid neemt af na verloop van tijd.



Figuur 8. STM beelden in NO-rijke omgeving (85%), kort na overgang uit een CO-rijke omgeving. Voor blootstelling aan NO was het platinaoppervlak vlak, na blootstelling ontstaan vacature-eilanden ("gaten") in de bovenste lagen. Na verloop van tijd vlakt het oppervlak weer uit, de vacature-eilanden verdwijnen en de stapranden worden rechter.

Vacuum Products



DeMaCo Holland bv
Oester 2
Postbus 4
NL 1723 ZG Noord-Scharwoude
www.DeMaCo.nl
vacuum@DeMaCo.nl
Tel.: +31(0)226 33 21 00
Fax: +31(0)226 33 21 11

ISO 9001 - ISO 3834-2 - PED H/H1 - VCA**

Oct.2011



Nederlandse Vacuumvereniging
Werkgroep Constructies

**Aankondiging
Excursies**

Er kunnen slechts 25
personen deelnemen.
Dus ben er snel bij!

‘Meer dan honderd jaar vacuümtechniek in omgeving Eindhoven’

*Een reis door het verleden, heden en toekomst
van de vacuümtechniek in deze regio*

Programma donderdag 27 September 2012

8.30 Verzamelen voorzijde Station Eindhoven bij standbeeld Anton Philips

Verleden

9.00 Bezoek aan Philips Lampen Fabriek uit 1891
<http://www.philipsfabriek1891.nl/>

10.15 Wandeling naar Strijp-S

10.40 Rondleiding Historie Strijp-S

12.00 Lunch op Strijp-S

Heden/Toekomst

13.00 Bezoek aan FEI Electron Optics

14.00 Bezoek aan mogelijk ander bedrijf

Toekomst

15.30 Bezoek aan Technische Universiteit Eindhoven

16.30 Afsluiting + Borrel



Aanmelden

E-mail: m.driessen@dm-vacuumsystemen.nl

Maximaal: 25 personen

Kosten excursie: € 65,- per persoon

**Totaal leverancier
in de vacuümtechniek!**

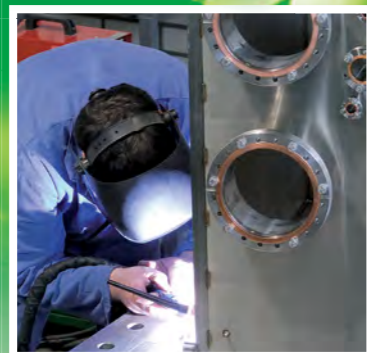


Engineering



- 3d CAD modellering van specials/systemen
- Concept tot volledige realisatie
- Uitwerken van klantspecifieke ideeën

Manufacturing



- CNC draaien en CNC frezen (bewerken vacuümkamers tot 1.7x 2.2m)
- Vacuümdicht lassen/solderen
- Ultrasoonreinigen/uitstoken
- Cleanroom assembleren/verpakken

Service&Support



- Onderhoud en reparatie aan Vacuümsystemen / componenten
- Lekdetectie service
- Pomprevisie
- Kalibratie drukopnemers (DIN)
- Praktische trainingen

**‘Finding
and realizing
your vacuum
solutions’**

Structurele karakterisatie van halfgeleider nanostructuren met cross-sectional scanning tunneling microscopie en atom probe tomografie

J.G. Keizer
Faculteit Technische Natuurkunde, Technische Universiteit Eindhoven

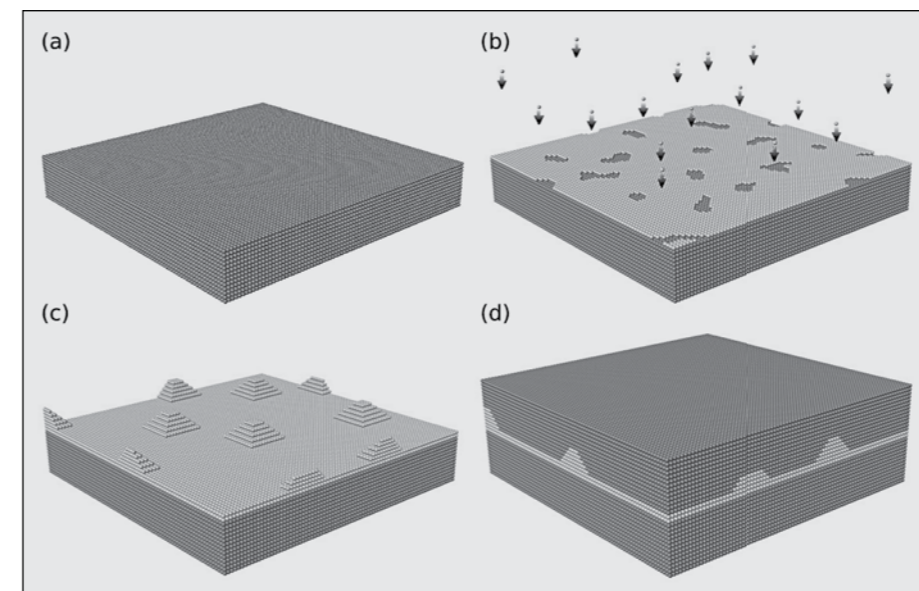
In het laatste decennium hebben nanostructuren hun intrede gedaan in de wereld van de consumenten elektronica. Het recentste voorbeeld is de nieuwste generatie laserpointers die in het groene golflengtegebied emitteert. In deze laserpointers worden quantum punten (QPen) gebruikt voor het genereren van het laserlicht.

Een QP is een nanostructuur die bestaat uit een cluster van honderd tot enkele tienduizenden atomen. Zulke clusters kunnen gemaakt worden, in jargon “gegroeid worden”, met molecular beam epitaxy of aanverwante technieken, zie figuur 1. Het bijzondere aan een QP is dat veel van de fysische eigenschappen overeen komen met die van een enkel atoom. Zo hebben beiden discrete energieniveaus. Echter, in een enkel atoom liggen deze energieniveaus vast. Dit

is niet het geval in een QP waar de ligging bepaald wordt door de samenstelling, afmeting, en de vorm van de QP. Door deze parameters te veranderen is het mogelijk de ligging van de energieniveaus te veranderen en daarmee ook de emissiegolflengte van de QP. Deze techniek wordt toegepast in de nieuwe generatie laserpointers; door gebruik te maken van QPen met een juiste ligging van de energieniveaus is het mogelijk emissie in het groene golflengtegebied te

realiseren in plaats van in het traditionele rode golflengtegebied. Het vinden van de juiste vorm en samenstelling die de juiste ligging van de energieniveaus oplevert is echter geen sinecure. Vooral nog wordt dit voornamelijk gedaan met een “trial and error” benadering; er wordt een QP gegroeid waarvan achteraf de vorm, samenstelling, en de emissiegolflengte worden bepaald. In dit artikel worden twee technieken besproken waarmee de vorm en samenstelling van een QP bepaald kan worden. De eerste techniek, scanning tunneling microscopie (STM), wordt al meer dan een decennium hiervoor gebruikt. Voor de tweede techniek, atom probe tomography (APT), is de karakterisatie van halfgeleider nanostructuren een recente ontwikkeling. De STM metingen zijn uitgevoerd in de Photonics Semiconductor & Nanophysics groep aan de Technische Universiteit Eindhoven. De APT metingen zijn gedaan aan de andere kant van de wereld in het Toshiba Research Lab in Tokio, Japan.

We beginnen met STM. Het principe van deze techniek is schematisch weergegeven in figuur 2a. Een atomair scherpe tip wordt in nabijheid van het te bestuderen oppervlak gebracht. Als de tip zeer dicht bij het oppervlak is (op een afstand van ongeveer een nanometer) kunnen elektronen door de vacuüme van de umbarri tip naar het oppervlak “tunnelen” en andersom. De statistiek van het quantummechanisch tunnel effect kan worden gestuurd door een bias-spanning aan te leggen tussen de tip en het oppervlak. Met deze bias-spanning kan de richting waarin de elektronen tunnelen worden opgelegd. Dit resulteert in een netto stroom, ongeveer een nanoampère, tussen de tip en het oppervlak. Uitwerking van de quantummechanische vergelijkingen van een dergelijk tip-oppervlakstelsel leert dat deze stroom exponentieel afneemt als functie van de afstand tussen beiden: voor elke Ångström (één tiende nanometer) dat de afstand tussen de tip en het oppervlak groter wordt neemt de tunnelstroom een orde



Figuur 1. Fabricatie / groei van QPen met molecular beam epitaxy. Onder ultrahogevacuümcondities (basisdruk $p < 5 \times 10^{-10}$ mbar) worden zuivere materialen verhit in Knudsen effusiecellen totdat ze sublimeren. De gassen die daarbij ontstaan condenseren vervolgens laag voor laag op een substraat. Het groeien van QPen gaat als volgt: (a) Er wordt een bufferlaag (donker) gegroeid. (b) Op de bufferlaag wordt het QP materiaal (geel) gedeponereerd. (c) Door een verschil in roosterconstante tussen bufferlaag en QP materiaal bouwt zich een spanning op in het materiaal. Na depositie van een kritisch aantal lagen vormen er zich door de aanwezige spanning eilanden; de QPen. (d) De QPen worden afgedekt met hetzelfde materiaal als dat van de bufferlaag.



The complete Solution for High Vacuum Applications

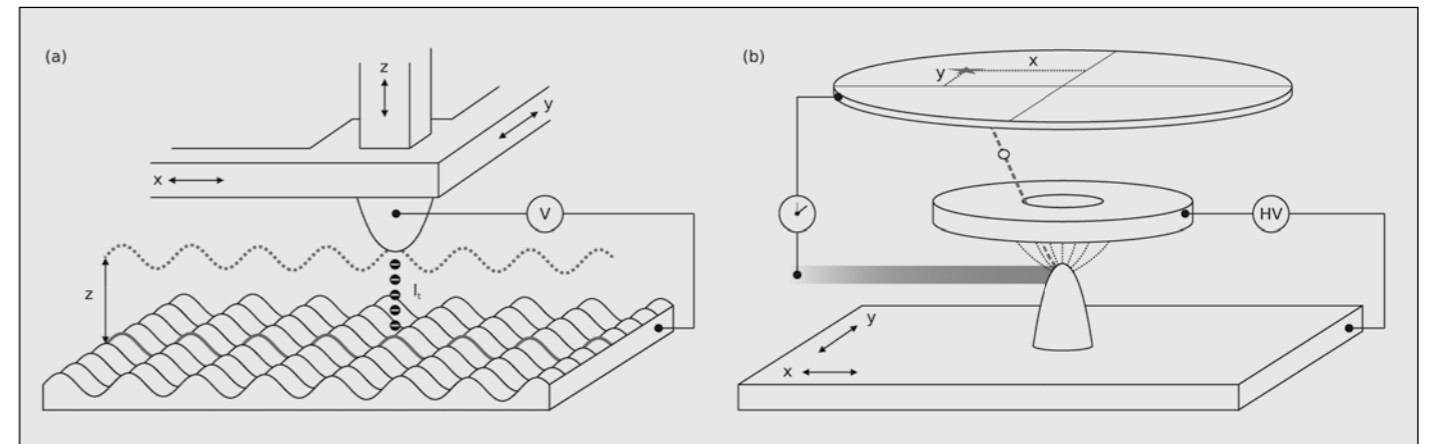
HiCube™ Pro

- Modular pumping station for clean vacuum
- Dry, multi-stage ACP roots pump
- High performance turbopump with integrated drive
- Robust engineering makes for long service life and high reliability

Are you looking for a perfect vacuum solution? Please contact us:

Pfeiffer Vacuum GmbH · Headquarters/Germany
T +49 6441 802-0 · F +49 6441 802-202
info@pfeiffer-vacuum.de

www.pfeiffer-vacuum.com



Figuur 2. Schematische weergave van het principe van (a) STM en (b) APT.

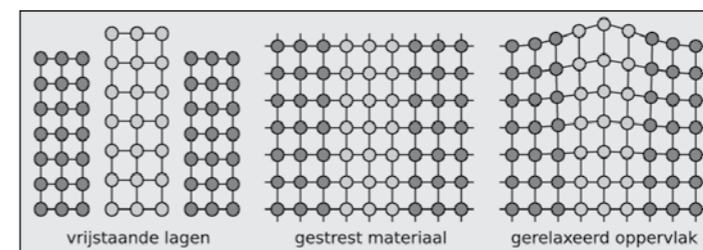
van grootte af. Omdat roosterconstanten een grootte hebben van enkele Ångströms zal de tunnelstroom dus hoofdzakelijk door het laatste atoom van de tip lopen. Door nu de stroom, en dus de afstand, tussen de tip en het oppervlak constant te houden met een terugkoppelingscircuit (de zogenaamde "constant current mode") en vervolgens de tip met piezoactuatoren over het oppervlak te scannen is het mogelijk de structurele en elektronische eigenschappen van een oppervlak met atomaire resolutie te bestuderen.

Een adaptatie van de STM techniek is de zogenaamde cross-sectional scanning tunneling microscopie techniek (XSTM). In XSTM wordt een monster langs de groei-richting doormidden geklieft en wordt het kliefvlak met een STM afgebeeld. Om vervuiling van het kliefvlak te voorkomen worden de metingen uitgevoerd onder ultrahogvacuüm condities ($p < 5 \times 10^{-11}$ mbar). XSTM heeft een aantal beperkingen bij het analyseren van QPen. Zo is de XSTM techniek van nature tweedimensionaal. Om toch een driedimensionaal beeld van de QPen te vormen moet via een statistische methode de afbeeldingen van meerdere QPen aan elkaar gekoppeld worden. Een andere precair punt is het bepalen van de samenstelling van de QPen; het is vaak lastig om met XSTM de verschillende chemische

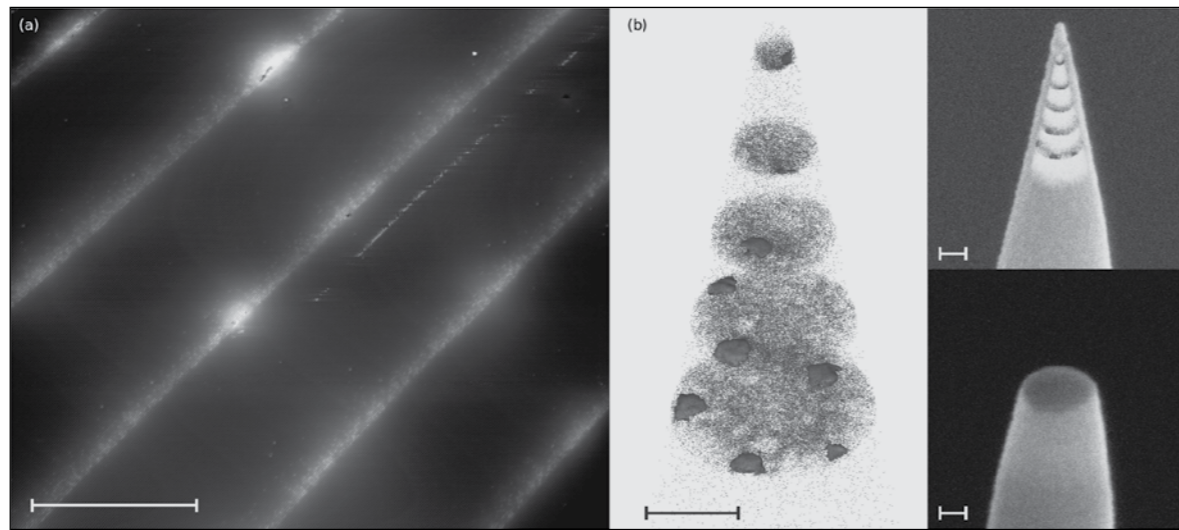
elementen van elkaar te onderscheiden. Verder is er het probleem van de zogenaamde uitwaartse relaxatie. Doordat de QPen en de omliggende matrix doorgaans verschillende roosterconstanten hebben zal er een spanning aanwezig zijn in het materiaal. Als het materiaal geklieft wordt zal het oppervlak zich relaxeren, zie figuur 3. Hierdoor kan de chemische informatie ondergesneeuwd worden door de topografische informatie. De uitwaartse relaxatie is echter niet alleen maar een last bij het bepalen van de samenstelling, het kan juist ook gebruikt worden om de samenstelling te bepalen. Hiertoe wordt met behulp van zogenaamde finite-element berekeningen het uitwaartse relaxatieprofiel bij een veronderstelde samenstelling gesimuleerd. Door het resultaat met het daadwerkelijke uitwaartse relaxatie profiel te vergelijken, en het invoermodel net zolang aan te passen tot de twee in overeenstemming zijn, is het toch mogelijk de samenstelling van een QP te bepalen.

De tweede techniek die we in dit artikel bespreken is APT. Deze techniek heeft een lange staat van dienst in het analyseren van metallische monsters. De karakterisatie van halfgeleider nanostructuren is echter door de relatief lage geleidbaarheid van dit materiaal een recente ontwikkeling. Het principe van een APT is schematisch weergegeven in

figuur 2b. Ook deze techniek vereist ultrahogvacuüm condities ($p < 8 \times 10^{-11}$ mbar). In tegenstelling tot STM is er in APT geen tip waarmee een monster wordt gescand, maar bestaat het monster juist uit een tip. Tussen de tip, die nu dus de te onderzoeken nanostructuren bevat, en een lokale elektrode wordt een hoogspanning aangelegd, meestal rond de 10 kV. Door de vorm van de tip wordt het elektrisch veld lokaal versterkt. Als het elektrische veld hoog genoeg is zullen de buitenste atomen van de tip worden geïoniseerd en uit de tip worden getrokken (evaporatie). De geïoniseerde atomen bewegen zich langs de veldlijnen naar de lokale elektrode waar een deel door een opening vliegt. Vanaf hier bewegen de atomen ballistisch richting een detector die ongeveer 10 cm verderop is geplaatst. Met deze detector wordt de plaats van inslag van de geïoniseerde atomen geregistreerd. Als er continue atomen van de tip geëvaporeerd worden en alléén de plaats van inslag op de detector wordt geregistreerd is het niet mogelijk een volledig driedimensionaal beeld van de tip te reconstrueren. Om de oorspronkelijke positie van het atoom in de tip te bepalen moet ook de massa-ladingsverhouding van het atoom bekend zijn. Om die te bepalen wordt het volgende gedaan. De spanning tussen de lokale elektrode en de tip wordt zo ingesteld dat er nog net geen evaporatie plaats vindt. Door nu een laserpuls op de tip te schieten worden de atomen alsnog losgemaakt. Als de energie en duur van de laserpuls goed is gekozen zullen de atomen één voor één en laag voor laag worden geëvaporeerd. Door de tijd tussen de laserpuls en de impact van het atoom op de detector te meten kunnen we de massa-ladingsverhouding bepalen. Met deze informatie en met de plaats van inslag op de detector is het nu mogelijk de oorspronkelijke positie van het atoom in de tip te bepalen. Op deze ma-



Figuur 3. Schematische weergave van het principe van uitwaartse relaxatie.



Figuur 4. Vergelijking van de dataset van beide technieken. Alle schaalbalken zijn 50 nm. (a) Topografische XSTM afbeelding. Verscheidene QPen zijn zichtbaar als heldere regio's. (b) ATP reconstructie met alleen de indium atomen (indigo) zichtbaar. De rode 25% indium iso-oppervlakken markeren de QPen. In de bovenste inzet is de reconstructie, nu ook met de gallium atomen (geel) zichtbaar, gesuperponeerd op een elektronen microscoop afbeelding van de tip voor evaporatie. In de onderste inzet is het overblijfsel van de tip na evaporatie afgebeeld.

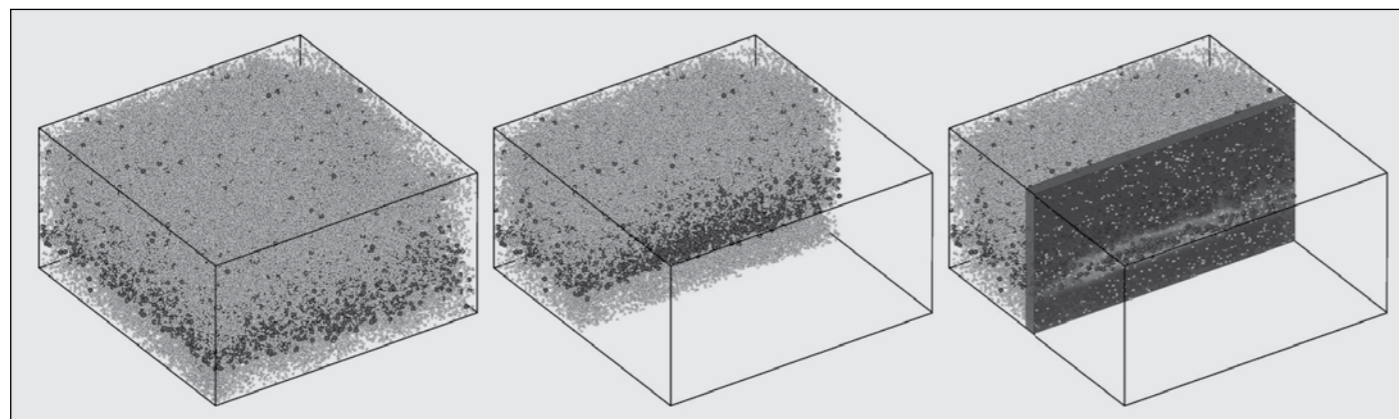
nier kan een volledig driedimensionaal beeld van de tip worden gereconstrueerd.

De twee bovenbeschreven technieken worden nu gebruikt om QPen te onderzoeken. Het monster bestaat uit vijf InAs QP lagen in een GaAs matrix en is gegroeid met molecular beam epitaxy. Figuur 4 laat zien hoe een dataset van beide technieken er voor dit monster uit ziet. In beide figuren zijn de vijf QP lagen goed zichtbaar. Meteen is duidelijk dat de tweedimensionale XSTM dataset wezenlijk verschilt van de driedimensionale APT dataset. Dat APT een volledige driedimensionale techniek is ook goed te zien in figuur 5 waarin geïllustreerd is hoe we uit een APT dataset een doorsnede kunnen nemen om de compositie van een QP te onderzoeken.

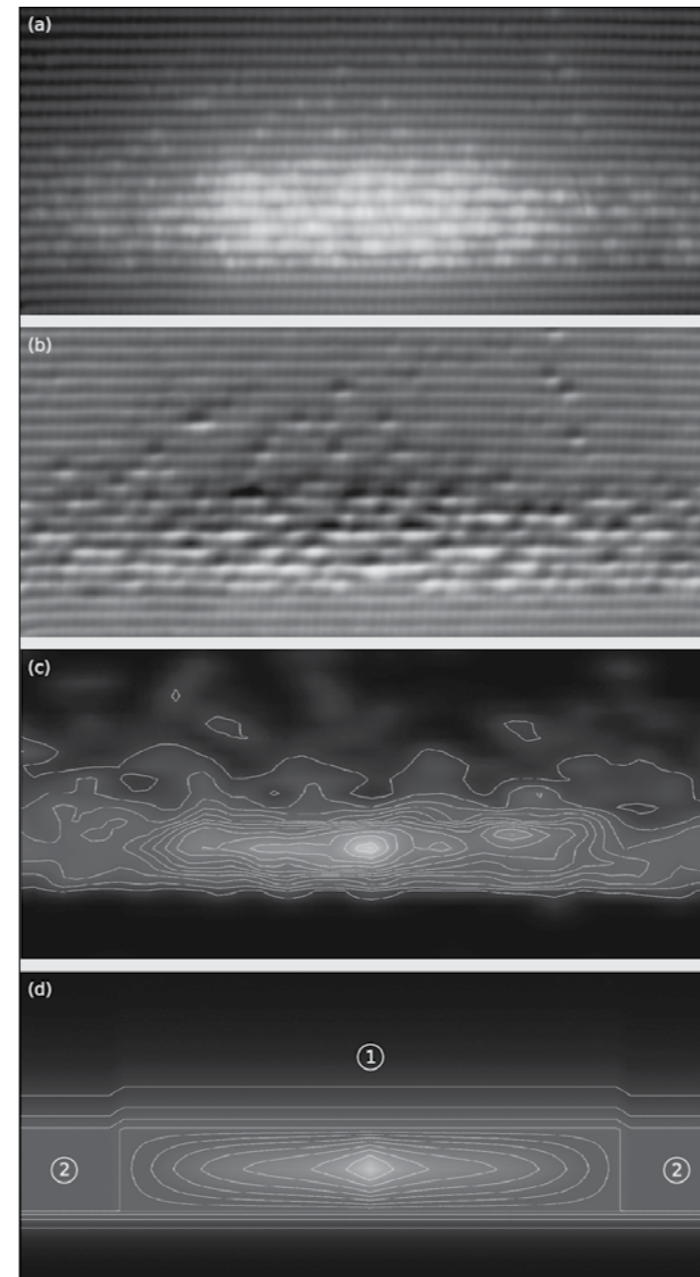
We proberen nu het vergelijk tussen de twee technieken kwalitatief te maken door ons te richten op de XSTM afbeelding van één specifieke QP. De QP in kwestie is uitgekozen omdat het één van de dikste en breedste van alle geobserveerde QPen is. Hierdoor kunnen we aannemen dat deze QP door het midden is geklieft.

Een topografische-en een stroomafbeelding van de QP is weergegeven in figuur 6a-b. Hoewel we in de constant current mode meten, en dus geen contrast in het stroomsignaal verwachten, is de terugkoppeling niet direct en laat het stroomsignaal de afgeleide van het topografisch signaal zien. Hierdoor zijn de individuele atomen duidelijker zichtbaar. Uit figuur 6a-b is het niet direct mogelijk om

de samenstelling van de QP te destilleren; de indium concentratie in het centrum is te hoog om individuele atomen te kunnen onderscheiden. Om toch de samenstelling van deze QP te bepalen en daarmee een vergelijking met APT mogelijk te maken volgen we de weg van de uitwaartse relaxatie. We proberen een driedimensionaal model voor de samenstelling van de gekliefte QP op te stellen dat we vervolgens als invoer voor de finite-element berekening gebruiken. Als uitgangspunt voor dit model gebruiken we een met APT geobserveerde QP van figuur 5b. Uit deze dataset extraheren we langs de doorsnede de samenstelling van de QP in de groeirichting. Het resultaat is afgebeeld in figuur 6c. Voor deze samenstelling stellen we een analytische uitdrukking op die we schalen tot de precieze afmetingen van



Figuur 5. (links) $25 \times 25 \times 13 \text{ nm}^3$ APT dataset. De indium en gallium atomen zijn gevisualiseerd als respectievelijk paarse en gele bollen. (midden) De kern van een QP wordt zichtbaar als we een doorsnede door het midden van het volume nemen. (rechts) De doorsnede van deze QP is gebruikt om het tweedimensionale indium concentratie profiel van figuur 6c te extraheren.

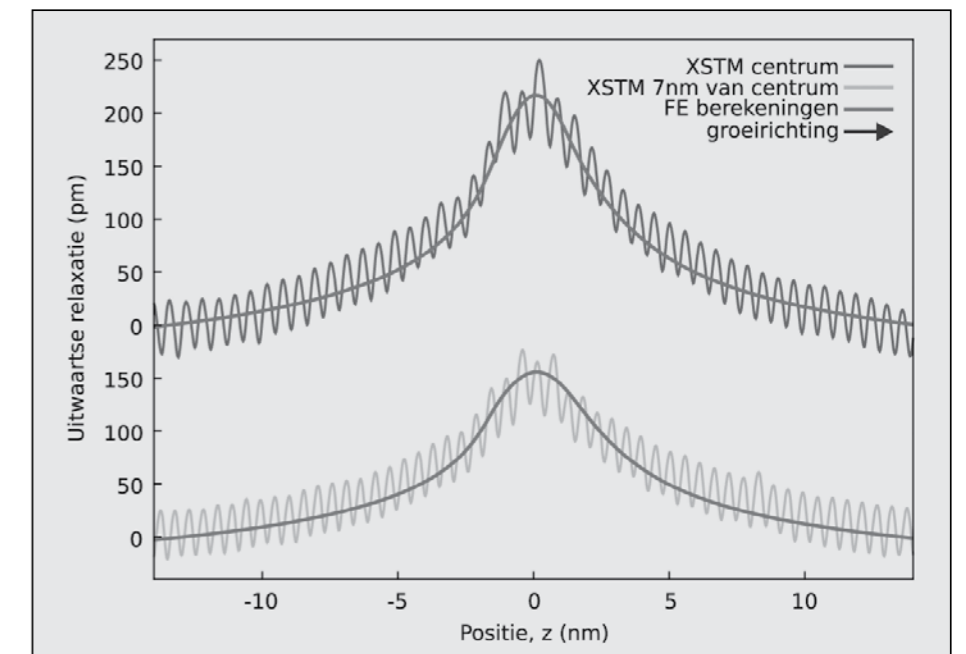


Figuur 6. Vergelijking tussen een met XSTM en APT geobserveerde QP. Alle figuren zijn op dezelfde schaal ($25 \times 13 \text{ nm}^2$). (a) XSTM topografie-en (b) stroomafbeelding. (c) APT indium contourplot. De contourlijnen markeren elke 5% en lopen van 0%–65%. (d) Van de APT-data is een analytisch model gemaakt.

schijnlijkheid niet gelukt om een passend samenstelling te vinden. De reden hiervoor zijn de twee in figuur 6d aangeven regio's. Deze regio's vallen niet of nauwelijq op in de XSTM-afbeeldingen maar blijken wel van cruciaal belang bij het modelleren van de uitwaartse relaxatie. In regio (1) is er in de groeirichting een exponentieel aflopende indium gradiënt en regio (2) kenmerkt zich door een relatief rustige overgang van QP naar de aanliggende matrix. Het is zeer waarschijnlijk dat deze twee kenmerken ook van groot belang zijn bij het modelleren van de emissie eigenschappen van de QPen.

Samenvattend, we hebben de technieken van XSTM en APT gebruikt om InAs/GaAs QP te karakteriseren. Door XSTM en APT met elkaar te verbinden met behulp van de uitwaartse relaxatie hebben we laten zien dat APT daarvoor een zeer geschikte techniek is. Het driedimensionale karakter van de techniek is een groot voordeel ten opzichte van XSTM in structurele karakterisatie. Hierdoor gaat APT een rooskleurig toekomst tegemoet, niet alleen voor de karakterisatie van QPs in laserpointers, maar ook voor bijvoorbeeld de structurele karakterisatie van de steeds kleiner wordende componenten in computerchips.

de met XSTM geobserveerde QP, zie figuur 6d. Dit model dient als invoer voor de finite-element berekening die ons het uitwaartse relaxatie profiel van het oppervlak oplevert. In figuur 7 is het met XSTM gemeten uitwaartse relaxatie van de QP in kwestie en het resultaat van de finite-element berekeningen weergegeven. Beide uitwaartse relaxatieprofielen liggen zeer dichtbij elkaar. De samenstelling van de QP die we met APT hebben verkregen blijkt dus de juiste te zijn. Dit resultaat laat zien dat APT een geschikte techniek is voor de analyse van QPen. Met alleen de XSTM-data was het naar alle waar-



Figuur 7. Gesimuleerde en experimentele uitwaartse relaxatieprofielen. De trilling in het XSTM signaal zijn atomaire rijen.

The Special Thing about Plastics

UHV polymers bake out system from Pfeiffer Vacuum



The use of plastics in high vacuum applications

A plastic material is either synthetic or a modification of organic solids. It consists of long molecular chains (polymers) composed of repeated basic units (monomers).

The really special thing about plastic is that it is adaptable to many requirements, can be used for any functions and is flexible. This is why plastic is in such high demand. Based on their properties and related applications, plastics can be classified into the three groups: thermoplastics, thermosetting plastics, and elastomers.

In vacuum technology, plastics are used as sealing materials for surfaces which need to be detached. In addition, they are also used as materials for small flange components and connecting hoses for vacuum equipment.

Materials of construction in vacuum technology are one of the main influences on the ultimate pressure in the vacuum chamber. The ultimate pressure attainable depends on the following factors:

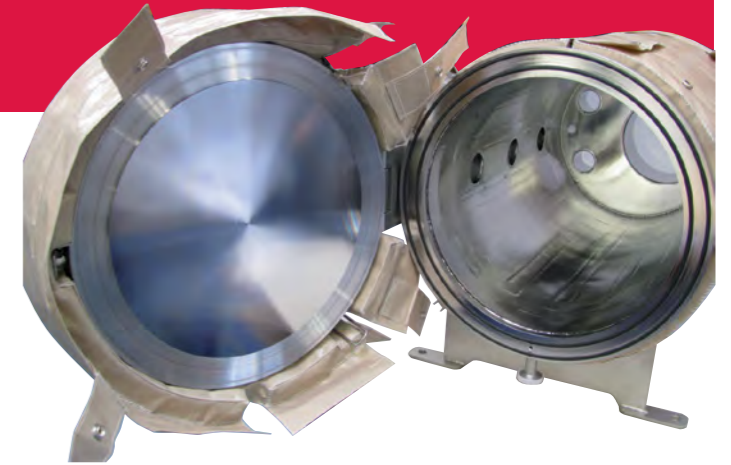
- a) Leaks: Gas leak through small capillaries or virtual leaks.
- b) Outgassing: Gas desorption from the chamber walls.
- c) Permeation: Gas permeability of all materials between vacuum and atmosphere.

In most cases, plastics used in vacuum technology have a relatively low permeability; in contrast, outgassing, which can be accelerated by baking out, is higher.

Plastics – including seals – will give a constant and slow outgassing rate under vacuum. For this reason, the use of elastomers in the high or ultra high vacuum ($p < 1 \cdot 10^{-7}$ mbar) should be avoided if possible. There are, however, applications in gas analysis and semiconductor manufacturing where the use of elastomers in this pressure range, such as cable insulation, is inevitable.

In vacuum technology, it is preferable to use PTFE (polytetrafluoroethylene) as a plastic material for high or ultra high vacuum, because this plastic is capable of achieving low outgassing rates. Another advantage is that this material is temperature resistant up to 300 °C. The delayed gas release and desorption of the plastic used, especially in the form of bound water molecules and volatile hydrocarbons, can nevertheless have a negative impact on the residual gas spectrum and thus on the purity of ultra high vacuum.

The baking out of these materials under high vacuum is one way to minimize these consequences when using polymers in UHV.

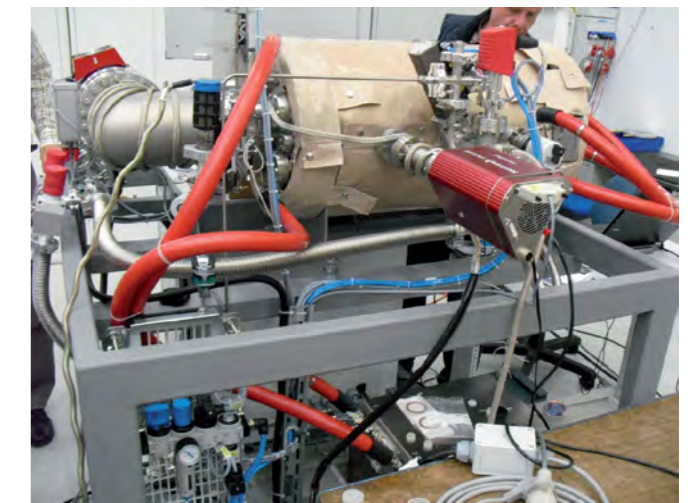


The Pfeiffer Vacuum solution

Pfeiffer Vacuum offers a complete system customized to bake out plastics or other materials for high vacuum applications. The UHV bake out system has the following characteristics:

A cylindrical stainless steel chamber with an electro-polished inner surface can be heated to the required operating temperature by mounted cooling coils and a refrigerating/heating circulator. The chamber door is equipped with a double O-ring seal made of fluororubber (FPM), which allows for easy opening and closing of the chamber without changing seals. The double seal is evacuated by the rough pump to minimize permeation.

All other flanges on the chamber are CF (ConFlat®) to minimize permeation. The CF flange seals are made of metal, and copper constitutes the most widely used sealing material. Conflat flanges seal via a steel knife edge onto a flat copper gasket. The flange uses screws around the collar.



The entire chamber is encased in a special clean room compatible insulation (RRK 7). Customized holding fixtures with the least possible surface area can be constructed for different component shapes. In order to measure pressures up to $5 \cdot 10^{-9}$ mbar, a cold cathode gauge head in combination with a Pirani element (PKR 261) is used for pressure measurement.

High vacuum is generated by a turbopump of the HiPace series or a magnetically levitated turbopump of the HiPace M series, which is mounted on the chamber via a UHV gate valve. For this application the dry backing pump can be chosen between a diaphragm pump and a multi-stage Roots pump of the ACP series.

To determine the outgassing rates of the components to be baked out, the system includes a PrismaPlus mass spectrometer, which can be connected to the bake chamber via a UHV gate valve. The PrismaPlus, with a mass range up to 200 amu, is differentially pumped with a separate HiCube turbopumping station to prevent the analyzer chamber from being unnecessarily contaminated during bakeout. A PBR 260 transmitter is used as an interlock to ensure that the analyzer chamber stays at high vacuum. Low detection limits for

H₂O as well as for the mass range 45 to 100 amu and 101 to 200 amu for light and heavy hydrocarbons are essential for determining the outgassing rates of the plastics.

The Quadera® software as part of the mass spectrometer, enables a detailed yet simple analysis of measured data. In measurement mode, the ion currents of all masses are measured at their respective peak and displayed with the total ion current for each measurement cycle. In a further step, the partial pressure of the desired constituents can be calculated by converting the specific ion currents for the selected masses. The final outgassing characteristics for the plastic can then be verified after the completion of the process.

Typical bake-out procedures for elastomers are implemented at 150 °C for different periods of time (depending on the requirements concerning the outgassing rate).

Pfeiffer Vacuum supports you in the planning and design of your facility. As a full service provider, we provide you with the necessary chamber, the required vacuum pumps as well as the measurement devices to control outgassing rates. We offer the perfect one-stop vacuum solution!

**Leading. Dependable.
Customer Friendly.**

Pfeiffer Vacuum stands for innovative and custom vacuum solutions worldwide, for German engineering art, competent advice and reliable service.

Ever since the invention of the turbopump, we have been setting standards in our industry and this claim to leadership will continue to drive us in the future.



Are you looking for a perfect vacuum solution?
Please contact us:

Pfeiffer Vacuum Benelux B.V.
Landzichtweg 60
4105 DP Culemborg - The Netherlands
T +00800 PFEIFFER
office@pfeiffer-vacuum.nl
www.pfeiffer-vacuum.com

All data subject to change without prior notice. PE 0312 PE (July 2011/0)

De FLEXICOAT-300: een roll-to-roll PECVD systeem voor fabricage van dunne film silicium zonnecellen op folie.

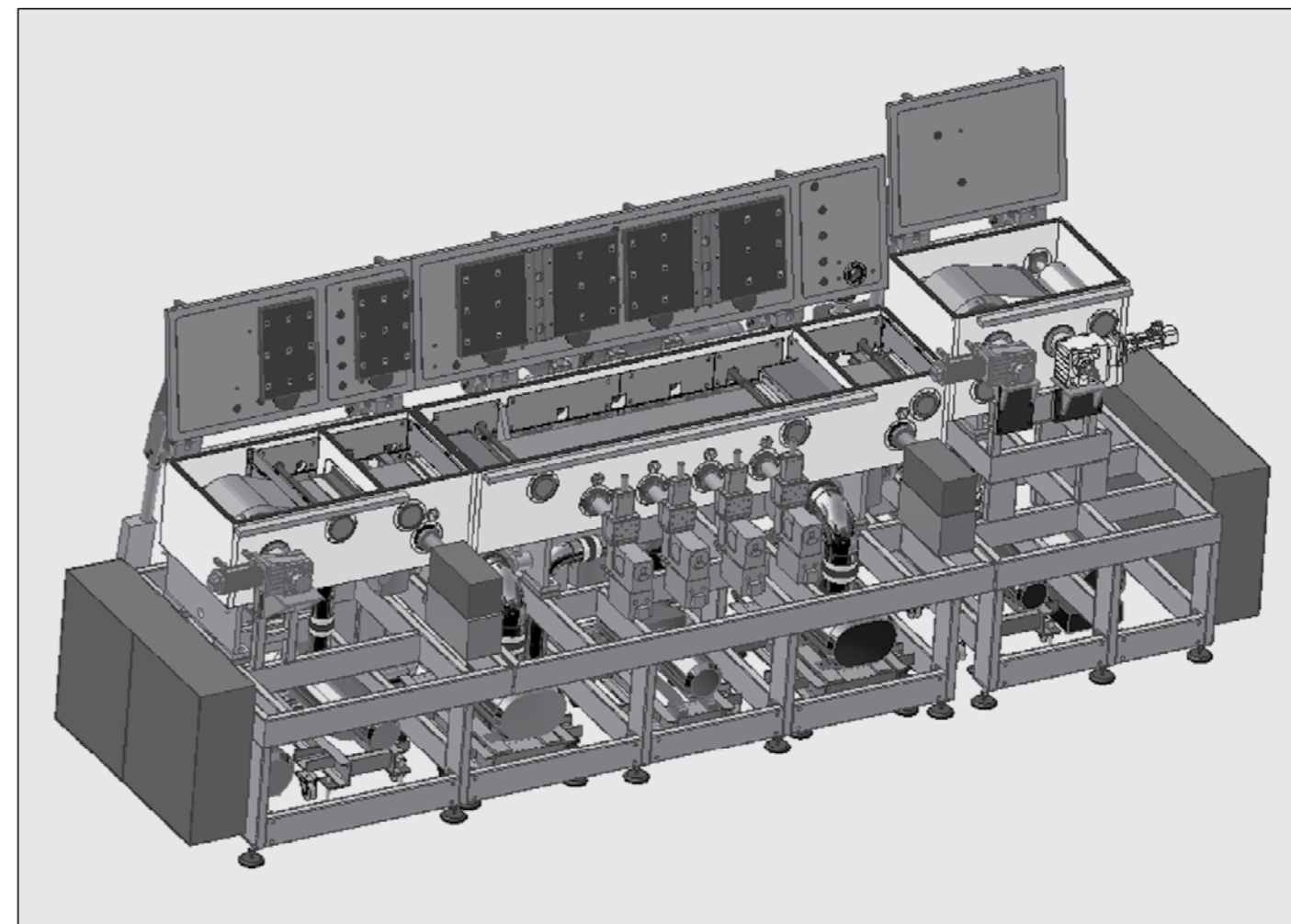
Wim Soppe, Bas van Aken, Maarten Dorenkamper, Camile Devilee, Maurits Heijna en Jochen Löffler, Paul Pex.
ECN Zonne-energie, Postbus 1, 1755 ZG Petten, Nederland.

De Flexicoat300 is een experimentele roll-to-roll opstelling van ECN, waarmee een nieuw fabricageproces van dunne film silicium zonnecellen op folie wordt ontwikkeld. In het systeem worden de actieve lagen van de zonnecellen geproduceerd door middel van een Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition proces. Het systeem heeft verschillende plasma depositiebronnen, elk met een specifieke taak in het fabricageproces. Voor de procesbewaking zijn verschillende middelen aanwezig zoals Optische Emissie Spectroscopie, Residual Gas Spectroscopie en Kelvin probe spectroscopie. In het systeem kunnen intrinsieke en gedoteerde; amorphe en microkristallijne siliciumlagen geschikt voor zonnecellen worden gedeponeerd. De eerste cellen die in het systeem zijn gemaakt hebben een rendement van ruim 8%.

In de afgelopen jaren is vraag naar en de productie van zonnecellen stormachtig gegroeid. Deze groei is mede mogelijk gemaakt door stimuleringsmaatregelen van overheden, met name in Duitsland en in Spanje, en heeft er toe geleid dat de kostprijs van foto-voltaïsche (PV) modules enorm gedaald is, van ongeveer 5 Euro/Wp¹ in 2000 tot minder dan 1 Euro/Wp nu. Als deze trend zich doorzet zal in Zuid-Europa over enkele jaren zgn. net-pariteit worden bereikt terwijl in NW-Europa, met z'n lagere hoeveelheden zonuren deze situatie in 2015-2020 zal worden bereikt. Net-pariteit wil zeggen dat voor consumenten de prijs



Figuur 1: foto van de Flexicoat-300 bij ECN.



Figuur 2: opengewerkte tekening van de Flexicoat-300

van stroom die ze zelf opwekken met PV modules op hun dak even hoog is als de prijs die zij moeten betalen aan hun elektriciteitsleverancier. Net-pariteit zal dus voor een enorme extra impuls voor de toepassing van PV gaan zorgen omdat vanaf dat moment de consument dus - zonder overheids subsidie - goedkoper zelf z'n stroom kan produceren met z'n eigen PV modules dan te kopen bij z'n elektriciteitsleverancier.

Het is echter niet eenvoudig om de dalende trend van moduleprijzen ook in de komende jaren vol te houden. Hiervoor zijn significante reducties van de fabricagekosten van PV modules ten opzichte van de huidige stand van de techniek noodzakelijk. Naast verder schaalvergroting van de productie, is reductie van materiaalkosten een belangrijke route hier naar toe. De ontwikkeling van dunne film PV modules is hierbij uitstekend op gericht.

In conventionele PV modules wordt het zonlicht in stroom omgezet in wafers van ultrazuiver silicium, met een dikte van 150 tot 200 micrometer. De materiaalkosten voor deze wafers vormen daarmee een

substantieel deel (ongeveer 1/3) van de totale kosten van de module. In dunne film PV modules zijn de absorberlagen typisch 300-1500 nanometer dik hetgeen dus tot enorme kostenbesparingen kan leiden, mits de verliezen in omzettingrendement binnen de perken blijven.

Voor ECN, het nationale instituut voor energieonderzoek in Nederland, is het verder ontwikkelen van zonnecellen en modules, en het naar de markt brengen van deze technologieën een van de belangrijkste programmalijnen. Meer dan 80 onderzoekers werken er aan nieuwe technologieën voor zowel kristallijn silicium zonnecellen en modules als aan dunne film PV. In de groep dunne film PV werkt ECN onder andere aan een zonnecelconcept gebaseerd op amorf en microkristallijn silicium. De silicium absorberlagen worden met een Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD) proces, in vacuüm, en bij relatief lage temperaturen (beneden 200 °C) gegroeid. Voor dit proces is een roll-to-roll PECVD systeem ontwikkeld en gebouwd en dit systeem zal hieronder verder worden besproken.

De Flexicoat-300: gas- en vacuümsysteem

De Flexicoat-300 is ontworpen samen met, en gebouwd door de Duitse firma Roth&Rau, en is geschikt voor depositie van siliciumlagen op folie, met een breedte van maximaal 300 mm.

Het systeem bestaat uit 5 afzonderlijke vacuümkamers: een afwikkelkamer en een oprolkamer aan de uiterste zijden en daartussenin drie kamers voor depositie van respectievelijk n-gedoteerde, intrinsieke en p-gedoteerde siliciumlagen.

Voor een goede werking van de zonnecellen is de zuiverheid van de intrinsieke siliciumlagen van het grootste belang. In deze lagen worden door invangst van fotonen elektron-gat paren gecreëerd. Om deze elektronen en gaten met een hoog rendement te kunnen collecteren moet de absorberlaag zo defect-arm mogelijk te zijn. Naast rooster/netwerkfouten zijn verontreinigingen, en dan met name zuurstof atomen, de belangrijkste bron van defecten in het silicium. Voor goed werkende zonnecellen

¹ Het vermogen van een PV module wordt uitgedrukt in Wp: dit is het elektrisch vermogen dat een module onder ideale omstandigheden (volle zon en kamertemperatuur) kan genereren.

SPECIAL FASTENERS FOR VACUUM AND HIGH VACUUM APPLICATIONS

A large range of fasteners for vacuum environments are available. Co-engineered for the semiconductor industry by Jeveka, these fasteners can be used in a very wide range of applications.

Available products:

- Socket head capscrew
- Vented socket head capscrew
- Captive
- Vented captive

Available surface treatments:

- Electro polishing, for reducing friction and particles
- Kolsterising, for preventing galling
- Cleaning, for minimizing particles

Available materials:

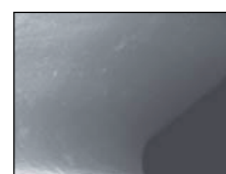
- AISI 316 and A4 Stainless Steel
- Titanium TiAl6v4 (grade 5) rolled thread, pressed head

Jeveka. Since 1937 a leading specialist in the field of fasteners and tools.

A4 stainless steel cap screw



without treatment



after kolsterising and polishing

Keienbergweg 8
NL-1101 GB Amsterdam
P.O. Box 22966
NL-1100 DL Amsterdam

T +31 (0)20 - 342 0 342
F +31 (0)20 - 342 0 302
E info@jeveka.com
I www.jeveka.com



moet de zuurstofconcentratie in de silicium-lagen minder dan $1E-19 \text{ cm}^{-3}$ zijn; dit komt neer op ongeveer 200 ppm. Het is een flinke uitdaging om dergelijk lage concentraties te bereiken met een semi-industrieel productiesysteem. Zuurstofatomen worden namelijk heel gemakkelijk ingebouwd in silicium-lagen tijdens het PECVD proces en daarom eisen we dat de concentratie van zuurstof en water tijdens het depositieproces niet groter is dan 10 ppm.

Bij het ontwerp van de Flexicoat is hiervoor de volgende filosofie gevolgd. De mate van zuurstof-inbouw tijdens de deposities wordt niet zozeer bepaald door het voorvacuüm van het systeem, maar door de zuiverheid van de procesgassen en door inlek.

De strategie om de partiële drukkuren van zuurstof en waterdamp tijdens de deposities in de Flexicoat300 beneden de 10 ppm te houden is gebaseerd op een viervoudige aanpak:

1. een voordruk voor deposities lager dan $1 \times 10^{-5} \text{ mbar}$;
2. spoelen van de kamers voorafgaand aan de deposities met zuiver H_2 ;
3. leksnelheid voor alle kamers kleiner dan $3.3 \times 10^{-9} \text{ l.bar/s}$;
4. gas zuiveraars die garanderen dat de concentratie van O_2 en H_2O in de procesgassen minder dan 1 ppm is.

Het vacuüm in de kamers wordt gecreëerd door een set van droge pompen. Voor de grootste kamer (voor de deposities van de i-lagen) gebeurt dit met een combinatie van een Drystar Pump GV600 plus een Mechanical Booster Pump EH2600IND (BOC Edwards). Voor de kleinere kamers (voor de n- en p-lagen) gebeurt dit met een combinatie van een Drystar GV80 en een EH500IND. Hiermee worden in alle

depositiekamers drukken van minder dan $5 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ bereikt. De afwikkel- en opwikkelkamer tenslotte worden afgepompt met scroll pompen van het type XDS35i. Hoewel deze pompen een einddruk hebben van 10^{-2} mbar , wordt via de naastgelegen depositiekamers toch ook hier drukken van minder dan $5 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ bereikt. De typische afpomptijden hierbij zijn 5-10 uur.

De procesgassen die gebruikt worden om intrinsiek silicium te groeien zijn silaan (SiH_4) en waterstof. Teneinde de hoogst mogelijke zuiverheid te garanderen passen we MicroTorr gas reinigers van SAES toe. Deze reinigers garanderen dat het H_2O en O_2 gehalte in de procesgassen minder dan 1 ppb is.

Een dunne film silicium zonnecel bestaat echter uit meer dan alleen een laag van intrinsiek silicium. Voor de diodewerking zijn ook n- en p-type lagen nodig en daarnaast worden er verschillende tussenlagen toegepast om het elektrisch en/of het optisch gedrag van de cel te verbeteren. Voor het maken van dit soort lagen heeft de Flexicoat een uitgebreid gasdistributiesysteem waarbij naast SiH_4 en H_2 ook PH_3 , B_2H_6 , CH_4 , CO_2 , en Ar als procesgassen kunnen worden gebruikt. De Flexicoat heeft voor al deze gassen MicroTorr gasreiners aan boord.

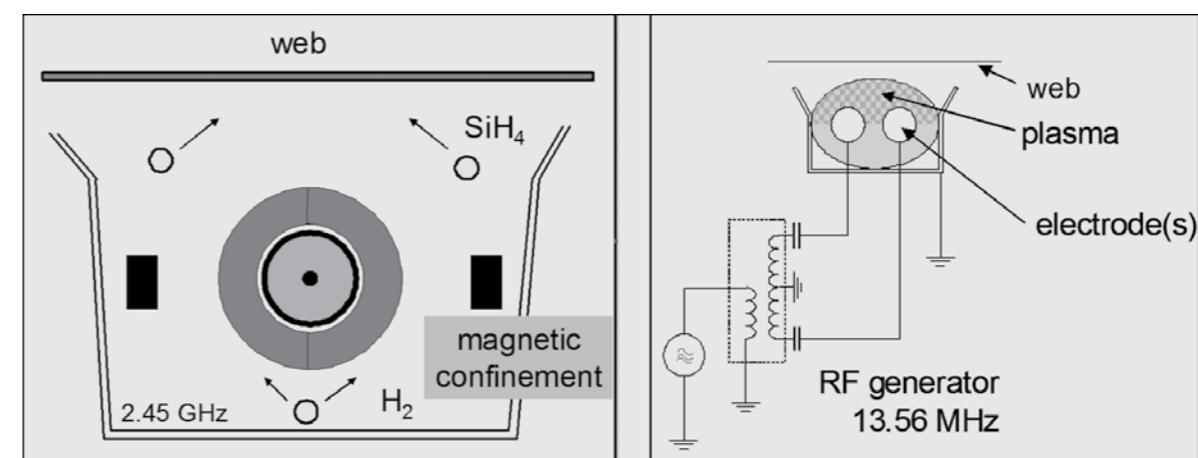
Voor een goede werking van de zonnecellen mogen de intrinsieke siliciumlagen ook niet verontreinigd worden met doteringsgassen uit de n- en p-kamer. Omdat het folie tijdens de deposities onbelemmerd van de ene naar de andere kamer moet kunnen rollen, hebben we dus speciale voorzieningen moeten treffen voor de overgangen tussen de kamers. Deze zgn. gassluizen zijn T-vormige overgangen tussen de kamers waarbij het

folie door de armen van de T loopt en in de romp een schutgas kan worden ingelaten. Aan de onderkant van de T tenslotte, wordt het schutgas weer afgepompt. Deze gassluizen garanderen dat de verhouding tussen de partiële drukkuren van doteringsgassen en de procesdruk in de i-kamer kleiner dan 1×10^{-6} is. De typische procesdrukken liggen overigens in het gebied van 0.05 tot 1 mbar en worden geregeld met vlinderkleppen.

De plasmabronnen

De Flexicoat300 is voorzien van drie types plasmabronnen. Voor de depositie van gedoteerde lagen in de n- en p- kamer worden lineaire Radio Frequency (RF), bronnen gebruikt die opereren bij een frequentie van 13,56 MHz. Voor depositie van intrinsiek silicium wordt geëxperimenteerd met twee verschillende type bronnen: een lineaire microgolf (MW) bron ontwikkeld door Roth&Rau [1] en een lineaire Very High Frequency (VHF) bron ontwikkeld door FAP [2]. De Flexicoat300 is het eerste systeem waarin de lineaire RF bron en de lineaire MW bron worden toegepast voor fabricage van dunne film silicium zonnecellen. Ze hebben allebei gemeen dat het zgn. remote plasma bronnen zijn. Dit betekent dat het substraat elektrisch ontkoppeld is van de plasmaopwekking en dit biedt een grotere vrijheid bij de substraatkeuze. Een ander voordeel van "remote" plasma is de lage ionenenergie. Dit voorkomt dat tijdens depositie deeltjes met grote kinetische energie op het substraat botsen en bestaande lagen beschadigen.

De lineaire VHF bron is een capacitief-plasma bron. Het plasma wordt hier opgewekt tussen twee platen: een VHF elektrode en een gearde elektrode. Het substraat ligt tegen de gearde elektrode aan (of in het geval van staalfolie als substraat vormt het



Figuur 3: dwarsdoorsneden van de lineaire microgolf bron (links) en de lineaire RF bron (rechts).

Photo's by FEI Electron Optics BV



Vacuum Valves



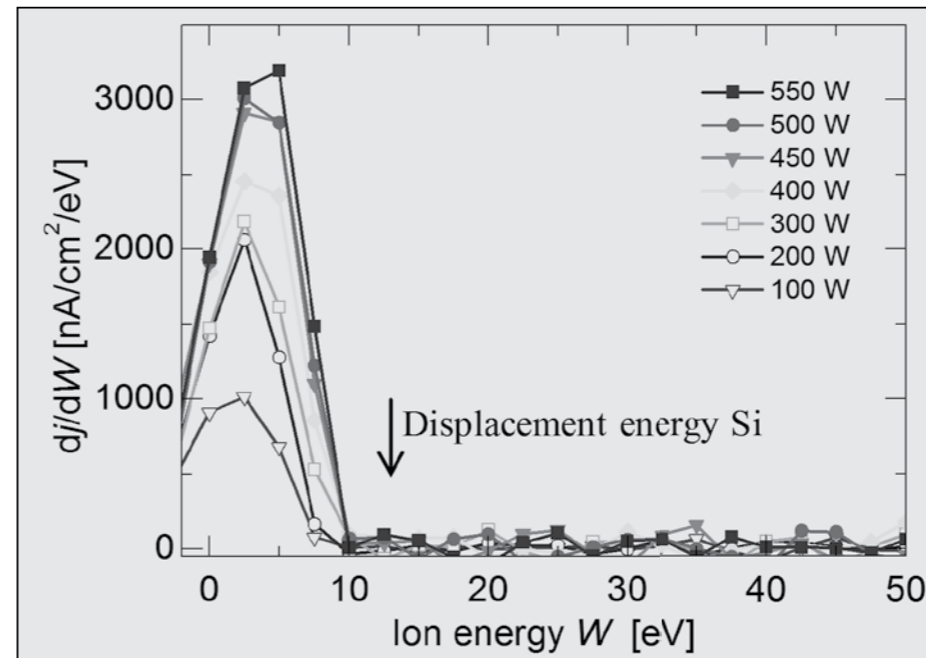
Leader in
Vacuum Valves

- Largest Selection
- Ultimate Quality
- Short Delivery Times

Hoofdkantoor in Zwitserland
VAT Vakuumventile AG
CH-9469 Haag
Tel +41 81 771 61 61
Fax +41 81 771 48 30
Email CH@vatvalve.com

Contactadres in Nederland
Zuiderstraat 30
NL-3434 BH Nieuwegein
Tel 030 601 8251
Fax 030 601 8252
Email NL@vatvalve.com

www.vatvalve.com



Figuur 4: Verdeling van de ionen-energie voor een H₂ plasma als functie van het vermogen, in de lineaire RF bron.

zelfs de tegenelektrode) en is daarmee dus elektrisch gekoppeld aan het plasma. De hoge frequentie van de VHF bron (60 MHz) zorgt er echter voor dat ook in dit geval de energie van de ionen die op het substraat arriveren laag is en geen schade aan de reeds gegroeide laag kunnen aanrichten.

Het werkingsprincipe van de capacitieve VHF-bron staat in verschillende tekstboeken beschreven [3,4]. De lineaire RF en MW bron verdienen echter een nadere toelichting. In onderstaande figuur zijn de dwarsdoorsneden van de twee "remote" bronnen weergegeven. De geometrie van beide bronnen is grotendeels gelijk waardoor ze in principe uitwisselbaar zijn. Meer specifieke eigenschappen van de twee bronnen zijn:

- De microgolffron heeft één antenne: een koperen buis met een doorsnede van ongeveer 5 mm. In de dwarsdoorsnede is deze antenne als een zwarte stip in het midden weergegeven. De antenne wordt aan voor- en achterzijde gevoed met microgolff vermogen dat via een waveguide in de antenne wordt ingekoppeld. Elke bron heeft hiervoor zowel aan de voorzijde als aan de achterzijde een microgolffgenerator (2,45 GHz) met een vermogen van 2 kW. De antenne wordt beschermd door een kwartsbuis met een doorsnede van ongeveer 3 cm. In deze buis wordt lucht geblazen om buis en antenne af te koelen (dit is het blauwe gebied in Figuur 3a). Buiten de buis is de druk voldoende laag om een gasontlading te realiseren. Het resulterende plasma (met rood aangegeven in Figuur 3), is zgn. "surface wave sustained" en heeft de grootste dichtheid vlak bij de buis [5,6]. Typische plasmadichtheden dicht bij de buis zijn in de orde van 10¹⁷ tot 10¹⁸ m⁻³. De microgolffron heeft aan weerszijden van de buis twee lineaire arrays van magneten. Deze magneten bewerkstelligen een lokale opsluiting van elektronen, en zorgen voor een hogere plasmadichtheid bij het substraat en daarmee een grotere depositiesnelheid. Tenslotte is te zien dat de procesgassen H₂ en SiH₄ op verschillende posities worden binnen gelaten. Het SiH₄ wordt zo dicht mogelijk bij het substraat binnen gelaten om parasitaire depositie van silicium op de wanden en de kwartsbuis zo gering mogelijk te maken.
- De RF bron heeft twee buisvormige elektrodes. De elektrodes zijn symmetrisch verbonden met de RF generator, dus beide elektrodes zijn 180 graden uit fase. Het elektrisch veld tussen deze twee elektrodes genereert een capacitief plasma, dat zich bij de gebruikte procesdrukken (0.05 tot 1 mbar) ook uitbreidt rondom de elektrodes. Ook bij deze bron wordt het H₂ gas dicht bij de elektrodes ingebracht, en het SiH₄ dicht bij het substraat.
- De MW- en de RF-bron hebben als gemeenschappelijk kenmerk dat ionenenergieën van de deeltjes die op het substraat arriveren erg laag is. In Figuur 4 zijn de ionenenergieën voor de RF bron weergegeven voor typische condities waaronder

de bron bedreven wordt. We zien dat de ionenenergie altijd lager is dan 10 eV. Hetzelfde geldt voor de MW bron. Dit is een zeer gunstige eigenschap van deze "remote" bronnen want het betekent dat er geen plasmashade aan het substraat en de groeiende lagen zal ontstaan. De verplaatsingsenergie van atomen in kristallijn silicium is namelijk ongeveer 15 eV.

Inline diagnostiek

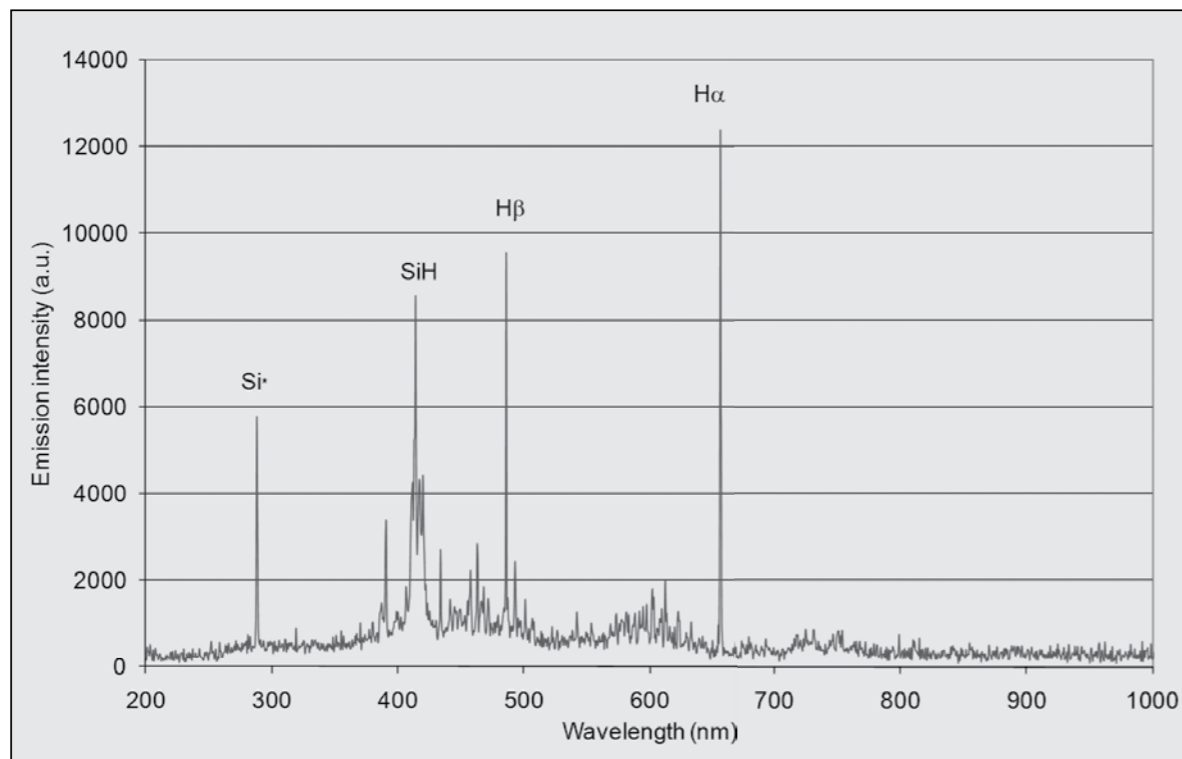
De Flexicoat is ontworpen als een pilot-systeem voor continue, inline depositie van n.i en p-type siliciumlagen. Om de kwaliteit van het proces te bewaken zijn er verschillende monitoring systemen ingebouwd:

a. Alle procesparameters (drukken, flows, plasma-generatorvermogen, gereflecteerd vermogen, temperaturen) in alle kamers wordt continue gemonitord en op harde schijf opgeslagen.

b. Residual Gas Analysis (RGA). Aan de Flexicoat is een Inficon TWare32 Single Sensor quadrupool massaspectrometer gekoppeld. Deze RGA wordt gebruikt om het voor-vacuüm, voorafgaand aan de deposities, te testen en om de scheidende werking van de gassluizen te controleren. Vanwege snelle vervuiling van de massaspectrometer door siliciumafzetting wordt de RGA niet gebruikt tijdens de deposities zelf.

c. Optische emissie spectroscopie (OES). De aangeslagen deeltjes in het plasma zenden bij terugval naar de grondtoestand fotonen uit. We meten de optische emissie van het plasma met een eenvoudige spectrometer in het gebied tussen 200 en 1000 nm. In Figuur 5 staat een typisch OES spectrum van een SiH₄ plasma weergegeven. Gemarkeerd zijn twee Balmerlijnen van waterstof: H α en H β en twee emissielijnen van silaanradicalen SiH* en Si*. Deze vier lijnen geven een goede indicatie van de toestand van het plasma en van de plasmageneratoren en worden daarom continue gemonitord. De verhouding H α / H β is een maat voor de elektronentemperatuur in het plasma en daarmee een maat voor de stabiliteit van het ingekoppelde elektromagnetisch vermogen. De verhouding tussen (bijvoorbeeld) SiH* en H α is een maat voor de verhouding tussen de SiH₄ en H₂ debieten en daarmee een controle op de stabiliteit van de mass flow controllers en de drukregelaars.

d. Kelvin probe monitoring. Een Kelvin probe (KP) meting is een contactloze methode



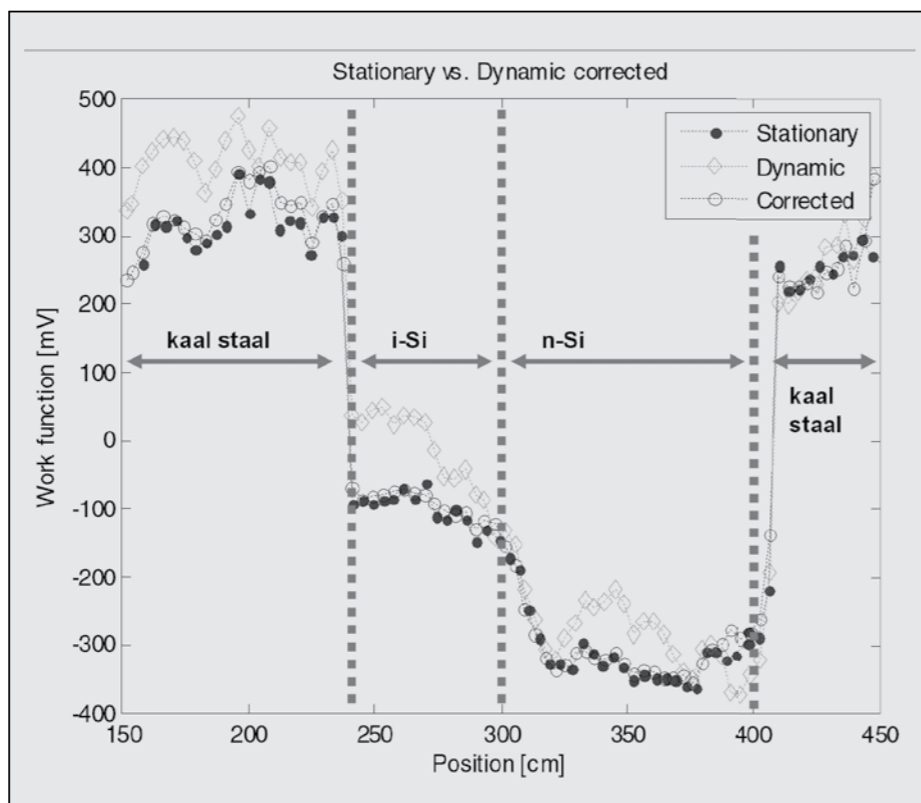
Figuur 5: Optische emissiespectrum van een microgolflasma van SiH₄.

om de elektrische oppervlaktespanning van een substraat te bepalen. Het is in feite een capacitieve meting waarmee het verschil tussen de werkfuncties van een substraat en een (vibrerende) probe wordt gemeten. Door het substraat te belichten kan ook de oppervlakte foto-spanning (surface photo voltage = SPV) worden bepaald. Wij hebben aangetoond dat deze SPV gecorreleerd is aan de open klem spanning van a-Si zonnecellen [8]. Daarmee is KP monitoring dus een goede controle voor de kwaliteit van de gedeponeerde siliciumlagen in de Flexicoat. Wij hebben een in-situ KP van KP-Technologies ingebouwd in de opwikkelkamer van het systeem. In Figuur 6 staat een voorbeeld van in-situ monitoring van een silicium-laag gemaakt in de n-kamer, die in het begin intrinsiek is en waar in de loop van het proces in toenemende mate fosfor is toegevoegd. Het meetsignaal van de Kelvin probe is erg gevoelig voor de afstand tussen probe en folie en door de KP metingen hebben we gemerkt dat de opwikkelrol, ten opzichte waarvan de KP meet, niet 100% cilindrisch is. We moeten het KP signaal dus corrigeren voor periodieke veranderingen tussen probe en folie die hiervan het gevolg zijn. Na deze correctie vallen de inline metingen precies overeen met de statische in-situ metingen die na afloop ter controle zijn uitgevoerd. Het effect van de fosfordotering op de werkfunctie van de siliciumlaag is nu

duidelijk te onderscheiden en de metingen laten zien dat in-situ KP metingen een waardevolle kwaliteitscontrole voor de gedeponeerde siliciumlagen kunnen zijn.

Depositie van intrinsiek en gedoteerd silicium

In de Flexicoat kunnen intrinsieke en gedoteerde siliciumlagen gemaakt worden en

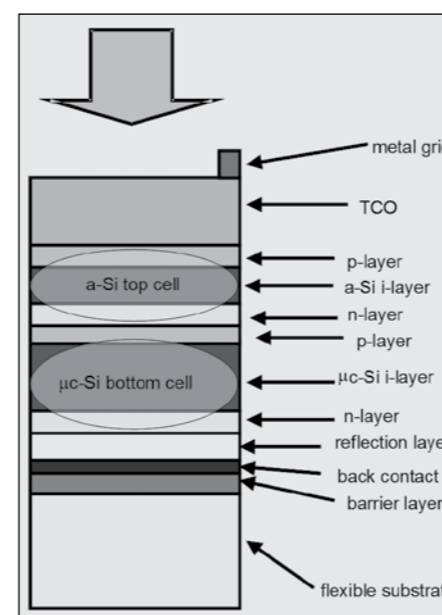


Figuur 6: In-situ monitoring van de werkfunctie van een siliciumlaag gegroeid in de Flexicoat. 150-240 cm: kaal staal. 240-300 cm: intrinsiek silicium; 320-400 cm: n-type silicium gegroeid met toenemende PH₃ toevoer; 400-450 cm (!): kaal staal.--

dan zowel amorf als microkristallijn. Amorf silicium heeft als voordeel dat het heel effectief licht absorbeert en dat het relatief snel groeit, maar heeft als nadeel dat het geen licht absorbeert in het rood en het infra-rood en dat de lagen heel dun moeten zijn om een effectieve collectie van de gegenereerde ladingsdragers mogelijk te maken. De rendementen van amorf silicium zonnecellen zijn daarom lager dan die van conventionele kristallijn silicium zonnecellen. Microkristallijn silicium is een materiaal dat net als a-Si met behulp van PECVD bij lage temperaturen gemaakt kan worden. Het materiaal bestaat uit kleine korrels (10-50 nm) kristallijn silicium ingebed in een matrix van amorf silicium. Dit materiaal heeft de opto-elektronische eigenschappen van kristallijn silicium en absorbeert dus wel in het rode en infrarode golflengte gebied. De lichtabsorptie is net als voor kristallijn silicium echter ook zwakker dan voor amorf silicium en daarom moeten er vrij dikke lagen worden gebruikt om al het zonlicht in te vangen.

Als we beide absorberlagen echter combineren, zoals in de micromorfe tandemcel, dan ontstaat er een nagenoeg ideale structuur voor een hoogrendement dunne film zonnecel.

Deze structuur, die ook de toepassing is waar we bij ECN aan werken, staat schematisch weergegeven in Figuur 7. In zo'n tandemcel komen dus zes verschillende siliciumlagen: een bodemcel bestaande uit een micro-kristallijne n, i en p-laag en een top-



Figuur 7: Opbouw van een micromorf silicium tandemcel op folie.

cel bestaande uit een amorfe n, i en p-laag.

De gedoteerde lagen worden gemaakt met de lineaire RF-bronnen. De taak van deze lagen is om een elektrische veld in de cel te genereren en om de gegenereerde ladingsdragers af te voeren. Daarom moeten deze lagen zo geleidend en transparant mogelijk zijn. n-type lagen worden meestal gemaakt door een fosforhoudend gas aan het SiH₄ en H₂ mengsel in de depositiekamer toe te voegen. Gewoonlijk wordt hiervoor een mengsel van PH₃ in waterstof met een concentratie van 1-5% gebruikt. Voor de p-type lagen wordt een gewoonlijk boor-houdend gas gebruikt om de dotering te bewerkstelligen. De twee meest-gebruikte kandidaten hiervoor zijn B₂H₆ en TMB (TriMethyl-Boor); beiden ook meestal in een 1-5% verdunning in H₂. TMB heeft als voordeel dat het thermisch stabiel is dan B₂H₆. Laatstgenoemde gas kan thermisch ontleden op hete plekken in de reactor (bijvoorbeeld op de verwarmingselementen) en daarmee in de loop van de tijd een oncontroleerbare bron van boor in de reactor worden. TMB heeft weer als nadeel dat bij de plasmaontleding ook koolstof ontstaat dat ingebouwd zal worden in de lagen.

Voor zonnecellen is de transparantie van de p-lagen erg belangrijk. Om de transparantie van de lagen te verbeteren wordt vaak koolstof aan de lagen toegevoegd, door CH₄ in het plasma bij te mengen. Koolstofinbouw zorgt voor een grotere bandgap van het materiaal, en daarmee voor een betere transparantie, maar zorgt voor een vermindering van de elektrische geleiding. In de praktijk moet dus altijd naar een zeker optimum tussen geleiding en transparantie worden gezocht.

Microkristallijn silicium is van nature veel transparanter dan amorf silicium maar hier frustreren boor-atomen de kristalgroei veel sterker dan fosfor-atomen, zodat ook het groeien van dunne lagen p-type microkristallijn silicium niet eenvoudig is.

De lineaire RF bronnen blijken echter goed te voldoen voor het groeien van gedoteerde lagen. In onderstaande tabel wordt een overzicht gegeven van de eigenschappen van de p-lagen die met deze bron in de Flexicoat zijn gemaakt. We zien dat de a-SiC lagen meer transparant zijn maar minder goed geleiden dan de a-Si p-lagen. De verhouding geleiding/transparantie in de SiC lagen kan gemanipuleerd worden door de verhouding B₂H₆/CH₄ te variëren.

In de praktijk blijken de lagen zoals wij die hebben ontwikkeld (en weergegeven in onderstaande tabel), goed te voldoen aan de eisen die gesteld worden voor het maken van state of the art zonnecellen

parameter	μc-Si:H	a-Si:H	a-SiC:H
σd [S/cm]	6×10^{-1}	3×10^{-4}	5×10^{-7}
E_{act} [eV]	0.06	0.19	0.40
E_g [eV]	Nvt.	1.74	1.91
α [104 cm ⁻¹]	1.2	2.4	2.1
ϕ_c [%]	55	nvt	nvt
rd [Å/s]	0.34	0.51	0.71

Tabel 1: overzicht van de belangrijkste eigenschappen van p-lagen gemaakt met de RF bronnen in de Flexicoat. Achtereenvolgens worden de geleiding (σ), de activeringsenergie voor de geleiding E_{act} , de optische bandgap E_g , de absorptie (α) bij 600 nm, de kristalfractie, de groeisnelheid weergegeven voor een laagdikte van ongeveer 200 nm.

De intrinsieke silicium lagen kunnen in de Flexicoat worden gegroeid met MW bronnen en met de VHF bron. Vooralsnog zijn de beste intrinsieke lagen gemaakt met de VHF bron. Hiermee zijn we in staat om dynamische manier (dwz met een bewegend substraat) zowel amorfe als microkristallijne silicium lagen van uitstekende kwaliteit te maken.

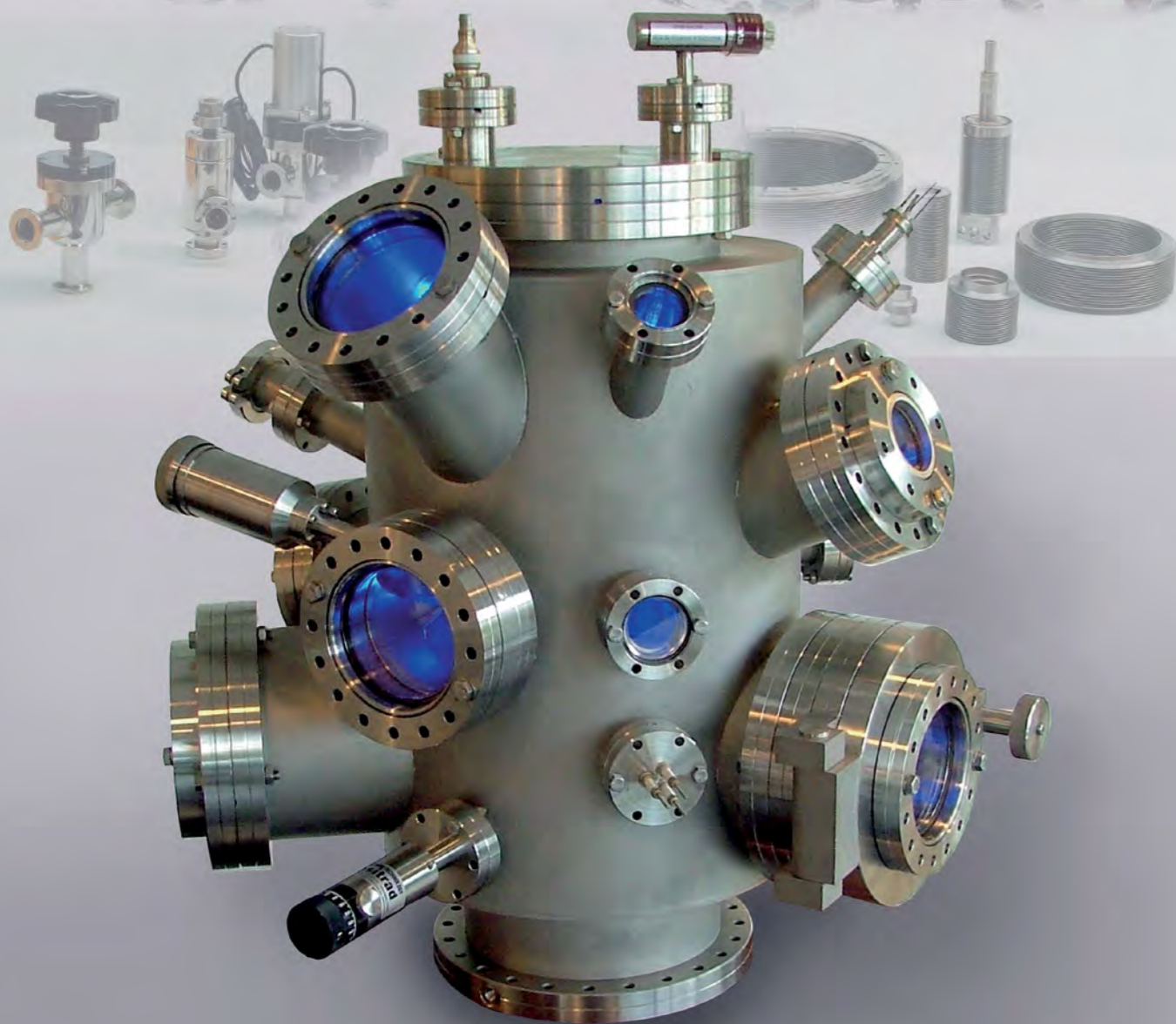
Door de specifieke configuratie van zijn gastoevoer en afvoer (zie ook Figuur 8) is de verhouding van de gasconcentraties in de lengterichting van de VHF-bron niet homogeen, maar vertoont een lineair profiel van inlaat- naar uitlaat-richting¹⁰.

Dit is met name het geval voor depositie van microkristallijn silicium waar gewerkt wordt met een mengsel van weinig SiH₄ en veel H₂. Door de depositie wordt het SiH₄ in grote mate en het H₂ in kleine mate geconsumeerd zodat bij de inlaat de SiH₄/H₂ verhouding groter is dan bij de uitlaat van de bron. In een statische depositie is daarom de kristalfractie in de laag lager bij de inlaat dan bij de uitlaat van de procesgassen. In een dynamische depositie, (dwz met bewegend folie), doorloopt het folie dus verschillende depositieregimes en is het gunstig om het folie aan de uitlaatzijde de bron binnen te laten komen omdat daar de beste condities voor kiemvorming van microkristallijn silicium zijn.

Celresultaten

In de huidige configuratie is de Flexicoat nu ongeveer een half jaar operationeel en we hebben ons in deze beginperiode vooral ge-

Your European Vacuum supplier

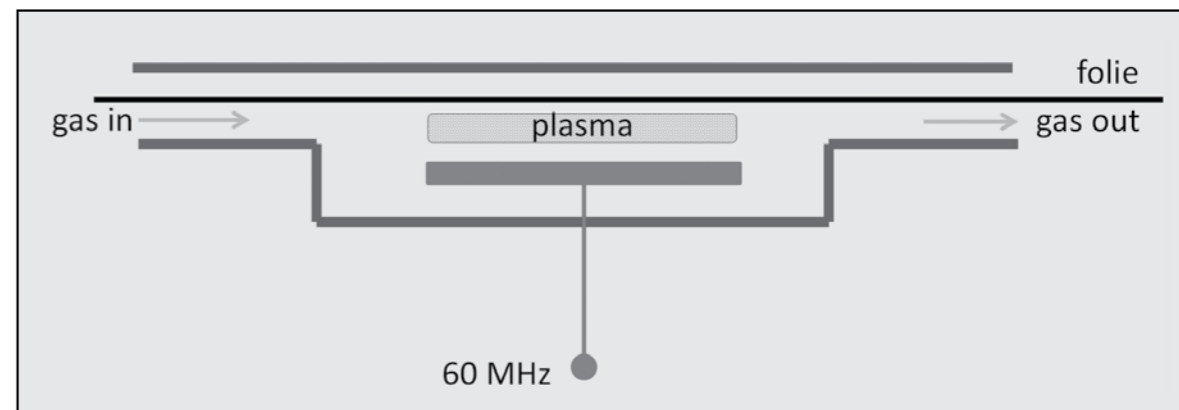


VACUUM TECHNOLOGY
Hositrade

De Wel 44
 3871 MV Hoevelaken
 Holland

Postbus 114
 3870 CC Hoevelaken
 Holland

phone (+31) 33 - 2537210 - fax (+31) 33 - 2535274
 info@hositrade.com - www.hositrade.com



Figuur 8: Schematische weergave van de configuratie van de VHF bron.

richt op het maken van kleinere cellen. We hebben hiervoor een speciale samplehouder ontworpen en gemaakt die aan het transportportfolio wordt gehangen en waarin kleine strookjes folie-substraat door het hele systeem kunnen worden gevoerd. De strookjes zijn typisch $10 \times 3 \text{ cm}^2$ en hierop maken we tientallen kleine cellen van $4 \times 4 \text{ mm}^2$ en $10 \times 10 \text{ mm}^2$. Op deze manier kunnen we snel en effectief de depositieprocessen optimaliseren alvorens over te gaan naar cel-fabricage op de volle breedte van het folie. De celbouw is vooralsnog single-junctie, dus een stapeling van een enkele n, i en p-laag op het substraat. Het substraat bestaat uit staalfolie met daarop een isolerende lak. Deze laklaag kunnen we door middel van nano-imprint een textuur geven die ervoor zorgt dat het licht dat niet in de eerste doorgang is geabsorbeerd en de achterzijde van de cel bereikt, wordt verstrooid zodat het bij de volgende doorgang alsnog wordt geabsorbeerd. Een dergelijke lichtopsluiting is van groot belang om een hoog rendement van de cellen te bereiken¹¹.

De ontwikkeling van microkristallijne cellen is op het moment van schrijven nog in volle gang maar de resultaten van de eerste a-Si cellen zijn zeer bemoedigend. De toepassing van de achterzijdetextuur maakt het mogelijk om een zeer effectieve lichtopsluiting te realiseren waardoor de cellen veel stroom genereren. We hebben a-Si cellen met een absorberlaagdikte van 350 nm gemaakt, die 18 mA/cm^2 genereren en dat is een heel goede prestatie¹². De omzettingrendementen van deze cellen is ruim 8%.

Vooruitzichten

De markt voor zonnecellen en -modules zal in de komende jaren nog enorm groeien. Het grootste marktaandeel zal (voorlopig?) nog zijn weggelegd voor producenten van cellen gebaseerd op kristallijn silicium wafers maar producenten van dunne film zon-

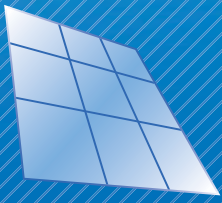
necellen zullen hun marktaandeel kunnen vergroten mits zij kunnen concurreren op de twee hoofdaspecten: kosten en betrouwbaarheid. Op het gebied van betrouwbaarheid heeft dunne film silicium PV een zeker voordeel ten opzichte van andere dunne film concepten door de decennialange ervaring die er ondertussen is opgebouwd met deze technologie. Op het gebied van kosten is de concurrentie de afgelopen jaren erg zwaar geworden voor de producenten van dunne film PV op glas. Hier is echter met roll-to-roll processing nog aanzienlijk winst te boeken. ECN heeft hieraan uitgebreide Cost-of-Ownership en CAPEX berekeningen gedaan en aannemelijk gemaakt dat dunne film silicium zonnecellen op folie tegen een aanmerkelijk lager kosten niveau geproduceerd kunnen worden dan de huidige zonnecellen. Belangrijk is dan wel dat de omzettingrendementen van de cellen en modules op hetzelfde niveau komt te liggen als dat van de concurrerende technologieën (CIGS en CdTe); dat wil zeggen: 12% en meer.

De teloorgang van Helianthos heeft deze noodzaak helaas nog eens extra onderstreept. Benodigde ingrediënten voor celrendementen van 12% en meer zijn verdere verbetering van de lichtopsluiting en verbeterde absorberlagen en interfaces tussen de lagen. Silicon-Light¹³: een door de EU gefinancierd onderzoeksproject, dat geleid wordt door ECN, richt zich met name op deze twee onderwerpen en zal een belangrijke stimulans voor deze ontwikkelingen zijn. In 2012 zullen de dunne film PV activiteiten van ECN verhuizen van Petten naar Eindhoven en daar onder de vlag van Solliance worden gebundeld met andere dunne film zonnecelactiviteiten van Holst, TNO, TU/e en imec. We verwachten dat deze samenwerking, plus de interactie met high-tech bedrijven in deze regio een enorme impuls zal geven aan verdere ont-

wikkeling en het naar de markt brengen van dit type zonnecellen.

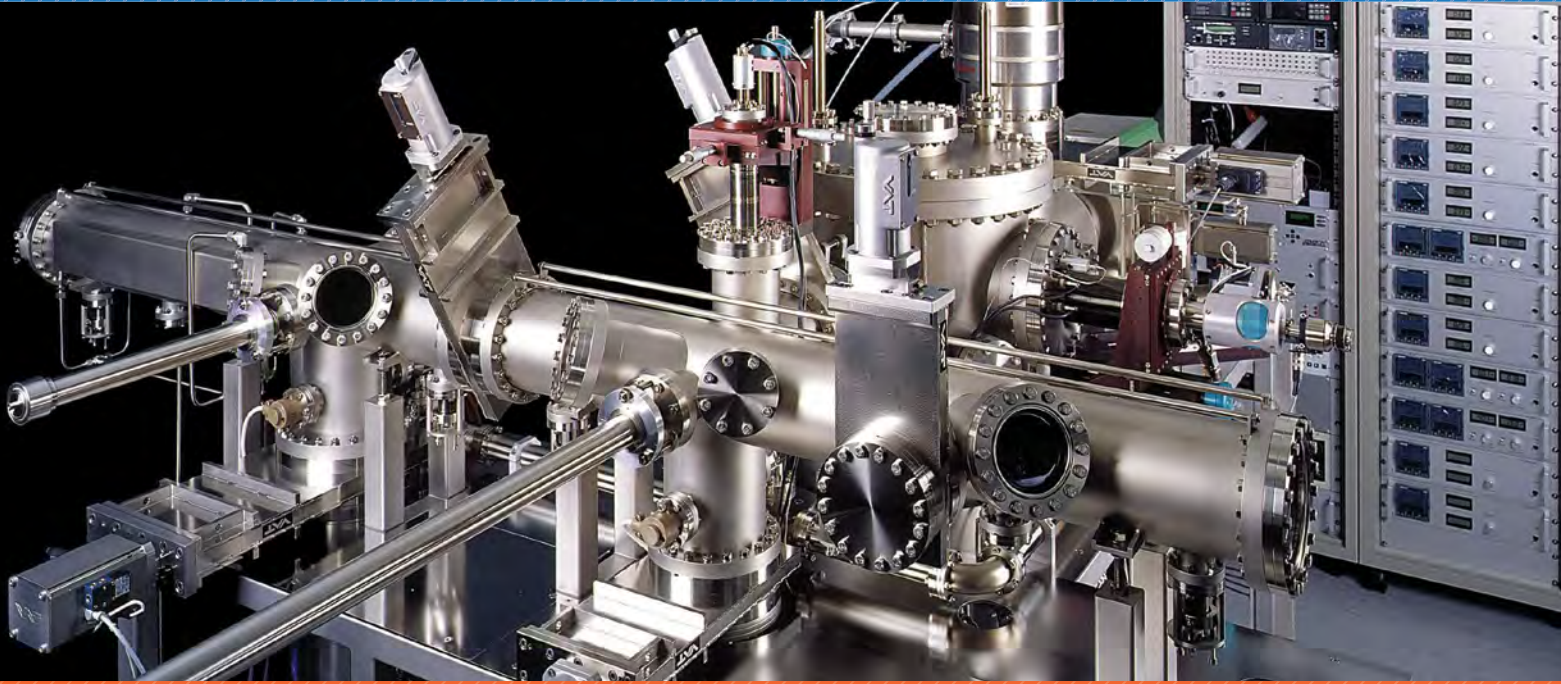
Literatuur

- <http://www.roth-rau.de>
- <http://www.fap-gmbh.de>
- Alfred Grill, "Cold Plasma Materials Fabrication: From Fundamentals To Applications" IEEE Computer Society Press (March 1994)
- Michael Lieberman and Allan Lichtenberg, "Principles of Plasma Discharges and Materials Processing", Wiley & Sons, 1994
- E. Rauchle, "Duo plasma line: a surface wave sustained linear extended discharge". J. Phys. IV France 8 (1998) Pr7-98.
- M. Kaiser et al., "Linearly extended plasma source for large-scale applications", Surface and Coatings Technology 116-119 (1999) 552.
- W. Soppe, B.B. Van Aken, C. Devilee, and H. Schlemm, "A novel linear RF source for PECVD of thin film silicon", presented at the 22th EUPVSEC, Milan 2007.
- B. Van Aken et al., "In situ measurements of surface (photo)voltage of roll-to-roll deposited thin film silicon solar cells", Phys. Status Solidi A 207, No. 3, 682-685 (2010)
- Ruud Schropp and Miro Zeman, "Amorphous and microcrystalline silicon solar cells", Kluwer Academic Publishers, 1998.
- T. Zimmermann et al., "Inline dynamic deposition of a-Si and uc-Si:H thin film solar cells" presented at the 25th EUPVSEC, Valencia, 2010.
- M. Heijna et al., "Roll to roll nanotexturization of layers on steel foil substrates for n-p silicon solar cells.", presented at the 25th EUPVSEC, Valencia 2010.
- A.V. Shah, et al., "Thin-film Silicon Solar Cell Technology", Progress in Photovoltaics, 12 (2004) 113-142
- <http://www.silicon-light.eu/>
- <http://www.solliance.eu/>



DELFT NANOTECHNOLOGY

New Technology for New Science



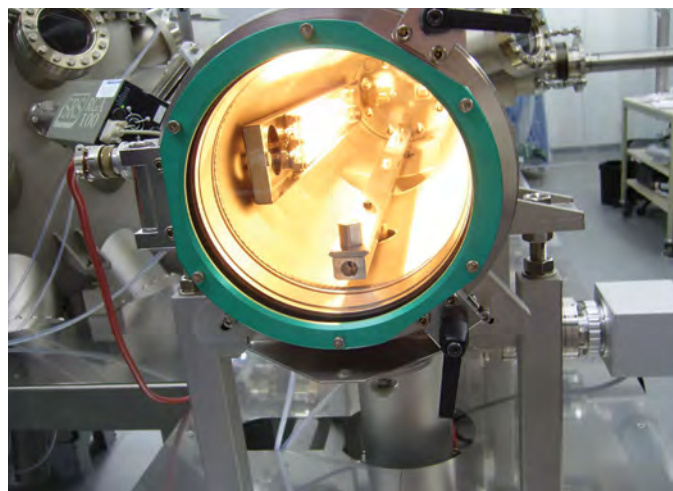
MBE, FIB & RTA systems

Expertise

- MBE, FIB & RTA systems
- HTC effusion cells (2300°C)
- NATC cells (from -50°C to 300°C)
- Substrate heaters
- Development of new sources

Benefits

- Reliability •
- Flexibility •
- Custom solutions •
- Multi chamber systems •
- Clean room systems •



Delft Nanotechnology • Delftechpark 26 • Delft • The Netherlands

Tel: +31 (0)15 2600 406 • info@delft-nanotechnology.com

www.delft-nanotechnology.com