

FACET

informatieblad van de

dutch association for crystal growth



NVKG

nederlandse vereniging voor kristalgroei

2 november 2008

nummer 2

FACET

informatieblad van
de NVKG, sectie van
de KNCV en de NNV

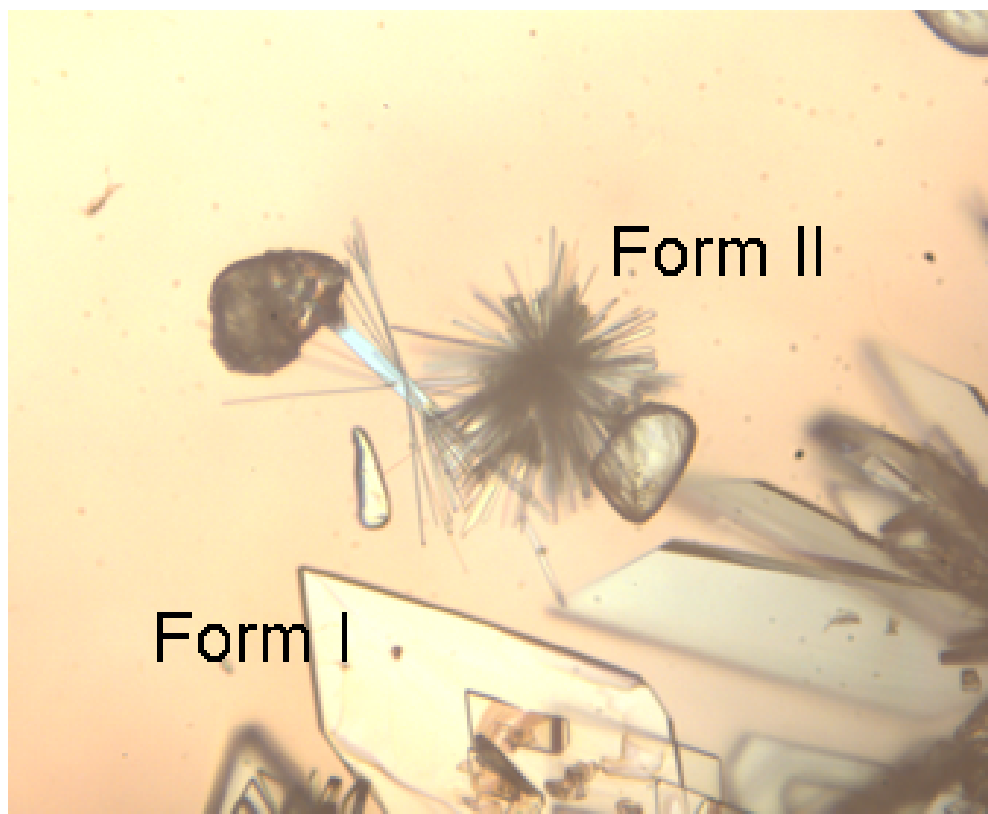
redactie

R. van Gastel

Redactieadres

dr. R. Van Gastel
VasteStofFysica
Universiteit Twente
Postbus 217
7500 AE Enschede
tel (053) 4893106 (3147)
fax (053) 4891101
R.vanGastel@tnw.utwente.nl

inhoud:



Redactioneel en mededelingen 2

DACG Annual meeting 2008 3

Agenda jaarvergadering 2008 5

Notulen jaarvergadering 2007 5

Jaarverslag NVKG 2007-2008 7

Verslag JANE 2008 9

RUG/AKZO kristalgroeiwedstrijd 2008 10

Recente proefschriften 11

Congressen en symposia 16

Secretariaat NVKG

dr.ir. J.H. ter Horst
Technische Universiteit Delft
Leeghwaterstraat 44
2628 CA Delft
Tel: 015 - 2786661
Fax: 015 - 2786975
E-mail: J.H.terHorst@tudelft.nl

Bestuur NVKG

prof.dr. E. Vlieg	voorzitter
dr.ir. J.H. ter Horst	secretaris
dr. P. Verwer	penningmeester
dr. R. van Gastel	FACET/WWW
dr. M.J. Rost	lid
dr.ir. L. van Oord	lid
dr. G. Bögels	lid

Omslagfoto/Cover

The stable form I (plate-like) and metastable form II (needles) of a co-crystalline compound of 1:1 Carbamazepine and Isonicotinamide. Both crystals appeared during a solvent-mediated transformation of the pure component crystals in ethanol. While the pure component crystals dissolve, both co-crystal forms appear. Eventually, form I remains at the expense of form II (J.H. ter Horst, P.W. Cains, Crystal Growth Design 8(7) (2008) 2537).

De figuur is aangeleverd door Joop ter Horst van de Technische Universiteit Delft en Peter Cains van Avantium Technologies.

Electronische verzending FACET

Indien U deze FACET niet via de reguliere mailing aan de NVKG-leden heeft ontvangen, vragen wij U om aan de [redactie](#) van de FACET een geldig emailadres door te geven, danwel kenbaar te maken of U de FACET in papieren vorm wilt blijven ontvangen.

De FACET verschijnt uiteraard ook nog altijd gelijktijdig met de emailversie op de website van de NVKG. De meest recente FACET kan daar te allen tijde uit het FACETtenarchief gedownload worden. Net zoals de vorige elektronische FACETten, bevat ook dit

exemplaar weer handige, automatische links voor web en e-mail.

Redactioneel

Voor u ligt de tweede FACET van het jaar 2008. Het afgelopen half jaar is voor de NVKG als sponsor, dan wel organisator, een druk half jaar geweest met vele kristalgroeiactiviteiten als het chiraliteitssymposium te Nijmegen, de ISIC te Maastricht en de Japans-Nederlandse JaNe bijeenkomst in Japan. Van een aantal van deze activiteiten treft U in deze FACET een verslag aan. Tevens kijken we vooruit naar de aanstaande kristalgroeiactiviteiten als het najaarssymposium dat op 14 november bij Friesland Foods in Deventer zal worden gehouden, als ook het NVKG voorjaarssymposium bij de Unversiteit Twente van 15 mei 2009, wat in het teken zal staan van katalytische materialen.

Een vast item op deze plek is de oproep voor input voor de FACET. Wat kunt u bijdragen ?

- Aankondigen van lezingen, symposia en congressen (niet alleen de activiteiten die u zelf organiseert, maar ook activiteiten waarover u langs andere weg bent geïnformeerd)
- Verslagen van (kristalgroei)-conferenties
- Artikelen (mag ook heel kort zijn!) over een opmerkelijke ontdekking
- Advertenties: bijvoorbeeld i.v.m. vacature
- Omslagfoto's (met toelichting). Telkens zal de beste ingezonden foto op de omslag van de FACET worden afgedrukt samen met een korte toelichting aan de binnenzijde van het blad. Bovendien zullen de foto's op de fotogalerij van onze webstek worden gepost.

De drempel voor uw bijdragen is *zeer laag*: aanleveren kan per brief, fax, [e-mail](#), of telefoon. En we staan natuurlijk open voor alle direct of indirect met de NVKG verwante onderwerpen. De volgende FACET verschijnt volgens schema begin mei 2008.

[Raoul van Gastel](#)

Programma DACG Annual meeting 2008

De aanmelding voor het najaarssymposium geschiedt via het aanmeldformulier op de [website](#) van de NVKG.

Wanneer: 14 November 2008
Waar: Friesland Foods
Harderwijkerstraat 41006-VD
7418 BA Deventer
Thema: Food and pharma
Organizatoren: Sabine Fischer and Elias Vlieg

Programma

- 10.00 Coffee
- 10.20 Welcome
- 10.30 On the extraordinary slowness of fat crystallization,
Pieter Walstra (Wageningen University)
- 11.15 Title to be announced
Paul Smith (Cargill)
- 11.45 Co-crystals of Atenolol
Sukanya Srisanga/Joop ter Horst
- 12.15 lunch
- 13.30 DACG Annual Meeting
- 14.00 Venlafaxine salts, an unexpected journey
Rolf Keltjens (Synthon BV).
- 14.40 Twinning superlattices in indium phosphide nanowires
Elias Vlieg (Radboud University Nijmegen)
- 15.00 lab tour
- 16.00 closing reception

Route to Friesland Foods – Corporate Research

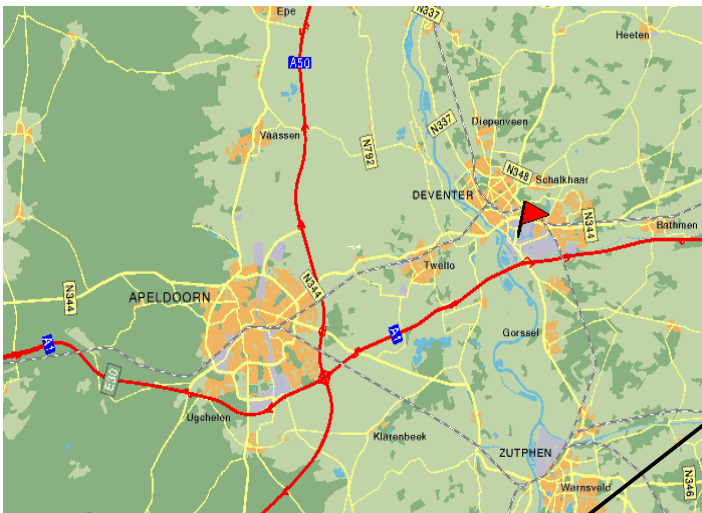


By car

On the A1, take exit Deventer (#23). Follow the directions to Deventer. In Deventer follow the directions to 'Doorgaand verkeer / N348'. After passing the bridge, turn right at the traffic lights to the Harderwijkerstraat. Turn right through the gate after 90m, keeping the chimney on your left. Follow indicators. Check in at the reception.

By public transport

Coming from the railway station Deventer, take bus line 81, destination Zutphen. Departure of the bus is 8 minutes before every half hour (08:22, 08:52 and so on). Get off at Industrieweg. From the bus stop you have to walk another 450 m. Walk in easterly direction to the crossing with Hanzeweg and turn right. Turn left at the traffic lights to Harderwijkerstraat. Turn right through the gate after 90m, keeping the chimney on your left. Follow indicators. Check in at the reception.



Bus stop Industrieweg



Corporate Research
Harderwijkerstraat 41006
PO Box 87, 7400 AB Deventer, the Netherlands
Tel. +31 (0) 570 695 911
Fax. +31 (0) 570 695 918

Agenda NVKG jaarvergadering 2008

Te houden: 14 november 2008 (Friesland Foods, Deventer)

1. Opening
2. Vaststelling agenda
3. Ingekomen stukken
4. Notulen jaarvergadering 2007
5. Jaarverslag 2007-2008
6. Financieel Jaarverslag 2007
7. Mededelingen bestuur
8. Activiteiten 2009:
 - Kristalgroeisymposium 2009 (UT, 15 mei 2009)
 - DACG Annual meeting 2009 (Voorstel: PANalytical, Almelo)
9. Bestuurssamenstelling en verkiezing nieuwe kascommissieleden
 - Aftredend en niet herkiesbaar zijn:
 - Elias Vlieg (RU, voorzitter)
 - Gertjan Bögels (RU)
 - Lianne van Oord (DSM)
 - Functiewissel wordt door het bestuur voorgesteld voor:
 - Joop ter Horst (TUD, voorzitter)
 - Marcel Rost (UL, secretaris)
 - Kandidaat zijn:
 - Peter van Hoof (Schering-Plough)
 - Hugo Meekes (RU)
10. Rondvraag
11. Sluiting

Notulen jaarvergadering 2007

Gehouden op 17 november 2007 te Avantium Technologies, Amsterdam

Aanwezig: Elias Vlieg, Jan van der Eerden, Joop ter Horst, Paul Verwer, Raoul van Gastel en zo'n 20 leden.

1. Opening

De voorzitter Elias Vlieg opent de vergadering en bedankt Peter Gains van Avantium Technologies en Joop ter Horst voor de organisatie van het wetenschappelijke gedeelte van de jaarvergadering. Met lezingen van de gastsprekers Melissa Birch van Pfizer en Nair Rodriguez-Hornedo van de University of Michigan is het een zeer interessante dag geworden.

2. Notulen vorige jaarvergadering

De notulen van de jaarvergadering 2006, gehouden op 17 november 2006 bij de TU Delft, worden zonder commentaar goedgekeurd.

3. Jaarverslag 2006/2007

Het jaarverslag 2006/2007 wordt goedgekeurd.

4. Financieel jaarverslag 2006/2007

De penningmeester Paul Verwer heeft een beknopt financieel jaarverslag gemaakt dat door de kascommissie bestaande uit Herman Kramer (TU Delft) en Jan van Kessel (RU Nijmegen) is goedgekeurd. Het jaarverslag wordt ook door de leden goedgekeurd en de penningmeester gedechargeerd. De voorzitter bedankt de leden van de kascommissie en de penningmeester. Voor volgend jaar worden Herman Kramer en Menno Deij (Avantium Technologies) bereid gevonden in de kascommissie plaats te nemen.

5. Mededelingen bestuur

1. De voorzitter oppert de mogelijkheid van de combinatie van het NVKG/DACG-kristalgroeisymposium met de KNCV spring meeting. Besloten wordt om het programma van de KNCV spring meeting 2008 te bekijken en aan de hand daarvan vast te stellen of een combinatie gewenst is.
2. Het bestuur is tevreden over het functioneren van de vereniging. De hoofdambitie blijft om twee keer per jaar een NVKG-activiteit te ontplooiën: Een kristalgroeisymposium in het voorjaar en een jaarvergadering in het najaar. De facet verschijnt regelmatig en is een nuttig informatiekanaal met dank aan Raoul van Gastel.

6. Kristalgroeprij

De KNCV/NVKG kristalgroeprij is gewonnen door Yohana Perez-de Diego voor haar proefschrift "Production of controlled drug delivery microparticles using supercritical CO₂". Hieronder volgt het juryrapport.

De jury heeft het proefschrift van Yohana Perez de Diego getiteld "Production of controlled drug delivery microparticles using supercritical CO₂" gekozen als beste proefschrift in de afgelopen periode.

De volgende overwegingen liggen hieraan ten grondslag.

Het proefschrift behandelt een aantal verschillende superkritische technieken in alle facetten. De thermodynamica, fasegedrag, stoftransport, kinetiek en producteigenschappen komen aan de orde.

Studie van het fasegedrag en de druppelgrootte na ontmenging leidde tot het inzicht dat de huidige apparaten voor het PCA (precipitation in een compressed antisolvent) verbeterd konden worden door het ontmengingproces en het strippen van het solvent te ontkoppelen. Door drukken, temperatuur en solvent/anti solvent ratio's te variëren kunnen deeltjes van enkele nanometers tot enkele micrometers gemaakt worden.

Dit is met experimenten met polymere materialen ook aangetoond.

Verder onderzoek liet zien dat werken boven of onder het kritisch punt van CO₂ het menggedrag ingrijpend verandert en daarmee ook de producteigenschappen. Door met andere componenten de ligging van het kritisch punt te manipuleren werd het mogelijk het PCA proces onder andere omstandigheden te bedrijven waardoor het mogelijk werd deeltjes te maken die geschikt zijn voor inhalatie.

Het werk biedt een aantal nieuwe inzichten in het pca proces en is van hoog wetenschappelijk niveau. Daarnaast worden de nieuwe inzichten meteen gebruikt om tot een beter beheersbaar proces te komen waar direct belangrijke eigenschappen gecontroleerd kunnen worden.

7. NVKG/DACG Activiteiten 2008

- Het kristalgroeisymposium 2008 wordt georganiseerd door Raoul van Gastel bij de Universiteit Twente op 23 mei 2008.

- Het International Symposium on Industrial Crystallization (ISIC) wordt gehouden in Maastricht, september 14-17, 2008.
- De JaNe is een Japans-Nederlands kristalgroeicongres dat eens in de 2 a 3 jaar georganiseerd wordt in Japan of Nederland. De volgende JaNe is mogelijk in oktober 2008, Sapporo, Japan. (*inmiddels vastgelegd op 19-23 oktober 2008*).
- De Jaarvergadering 2008 zal plaatsvinden op 14 november bij Friesland Foods in Deventer. De organisatie is in handen van Sabine Fischer van Friesland Foods.

8. Bestuurssamenstelling

De secretaris Jan van der Eerden wordt bedankt voor zijn werk. Hij treedt af en wordt met goedkeuring van de leden vervangen door Joop ter Horst die al lid was van het NVKG bestuur. Marcel Rost (ULeiden) wordt als lid opgenomen in het bestuur.

9. Rondvraag

Er wordt geen gebruik gemaakt van de rondvraag en de voorzitter sluit de vergadering.

NVKG jaarverslag november 2007 – november 2008

Secretariaat:

Dr. Ir. J.H. ter Horst
 Intensified Reaction & Separation Systems (PE – 3mE)
 Delft University of Technology
 Leeghwaterstraat 44
 2628CA Delft

Phone: +31 15 278 6661 / 6678

Fax: +31 15 278 6975

www.pe.tudelft.nl

E-mail: J.H.terHorst@tudelft.nl

Ledenbestand:

Het ledenaantal is momenteel ongeveer 130.

Bestuur:

De taakverdeling binnen het bestuur was als volgt.

Prof. dr. E. Vlieg	Voorzitter
Dr. ir. J.H. ter Horst	Secretaris
Dr. P. Verwer	Penningmeester
Dr. R. van Gastel	FACET en web-pagina
Dr. M. Rost	Lid
Dr. ir. L. van Oord	Lid
Dr. G.J. Bögels	Lid

Het bestuur heeft twee maal vergaderd in het verslagjaar. Besluitenlijsten van de bestuursvergaderingen worden gepubliceerd in de FACET.

Verenigingsblad

Het verenigingsblad FACET is, zoals gewoonlijk, twee maal per jaar verschenen. Het blad is bedoeld om de communicatie tussen onderzoekers en gebruikers van kristallisatie in Nederland te bevorderen. Het blad bevat onder meer samenvattingen van relevante proefschriften, 'mooie' plaatjes uit kristalgroeionderzoek en data van congressen en activiteiten die voor kristalgroeiërs interessant zijn. Initiatieven, besluiten en plannen van de NVKG worden in de FACET gepubliceerd. De FACET

wordt zoveel mogelijk elektronisch verspreid. Leden van de NVKG worden uitgenodigd kopij in te leveren.

Webpagina

Op de webpagina www.dacg.nl wordt informatie gegeven over de structuur en activiteiten van de NVKG. Verder zijn alle nummers van FACET sinds 2000 in elektronische vorm beschikbaar en worden links naar de Nederlandse onderzoeksgroepen op het gebied van kristallisatie en naar buitenlandse zusterverenigingen gegeven. Suggesties voor aanvullingen zijn welkom en kunnen aan Raoul van Gastel worden doorgegeven.

Jaarvergadering en excursie 2007

Deze zijn gehouden op vrijdag 17 november 2007 bij de Avantium Technologies in Amsterdam. De organisatie was in handen van Joop ter Horst (TU Delft) en Peter Cains (Avantium Technologies). De jaarvergadering bij Avantium Technologies met ongeveer 27 deelnemers was een succes. Met lezingen van de gastsprekers Melissa Birch van Pfizer en Nair Rodriguez-Hornedo van de University of Michigan en een rondleiding door het lab van Avantium Technologies is het een zeer interessante dag geworden.

Kristalgroeisymposium 2007

Het kristalgroeisymposium is vooral bedoeld om jonge onderzoekers kennis te laten nemen van elkaars werk. Het jaarlijkse kristalgroeisymposium is dit jaar komen te vervallen. Dit was mede vanwege de nabijheid van het symposium Chirality and crystallisation op 20 juni 2008 gehouden in Nijmegen. Volgend jaar (2009) zal het kristalgroeisymposium bij de Universiteit Twente plaatsvinden.

Jaarvergadering en excursie 2008

Deze zullen worden gehouden op vrijdag 14 november 2008 bij Friesland Foods in Deventer. De organisatie is in handen van Elias Vlieg (Radboud Universiteit) en Sabine Fischer (Friesland Foods). Het programma zal onder meer de rol van kristallisatie in voedingsmiddelen en farmaceutische producten belichten.

KNCV/NVKG Kristalgroeprijns 2007

De kristalgroeprijns wordt eens per twee jaar, in de oneven jaren, uitgereikt. De prijs wordt gesponsord door de KNCV. De prijs wordt tijdens de jaarvergadering uitgereikt aan een jonge onderzoeker voor hoogstaand wetenschappelijk onderzoek op het gebied van de kristalgroei. De KNCV/NVKG kristalgroeprijns 2007 is gewonnen door Yohana Perez de Diego voor haar proefschrift "Production of controlled drug delivery microparticles using supercritical CO₂". In 2009 zal er weer een Kristalgroeprijns worden uitgereikt.

Ondersteunende activiteiten

De NVKG stimuleert dat voor kristalgroei belangrijke congressen in en/of mede door Nederland georganiseerd worden. Daartoe geeft het bestuur advies en ondersteuning aan leden die bij de organisatie van evenementen als BIWIC, JANE en andere kristalgroeimeetings betrokken zijn. De NVKG is aangesloten bij de internationale kristalgroeiorganisatie IOCG. Veel leden bezoeken de driejaarlijkse ISSCG zomerscholen en ICCG congressen.

Een aantal bestuursleden was direct betrokken bij de organisatie van het grote internationale industriële kristallisatiecongres ISIC 2008. Het bestuur heeft morele en financiële steun gegeven. Hiertoe is de Stichting ter bevordering van de Kristalgroei-congressen gereactiveerd.

Verder geeft de NVKG soms bescheiden financiële ondersteuning aan wetenschappelijke symposia en andere activiteiten die van belang zijn voor de kristalgroeiwetenschap.

Het bestuur werkt aan de instelling van een kristalgroeiwedstrijd voor middelbare scholieren. In België is een dergelijk initiatief een groot succes gebleken. De KNCV heeft belangstelling getoond om bij de organisatie betrokken te worden.

Verslag JANE-2008



De volledige naam van het JANE symposium is "The Japan-Netherlands Symposium on Crystal Growth: Theory and in-situ Measurements". De eerste bijeenkomst werd gehouden in 1999 in Woudschoten in Nederland en is sindsdien een vast terugkerend item op de agenda van de NVKG met bijeenkomsten in Sendai (2002), Guldenberg (2006). De bijeenkomst werd in 2008 opnieuw georganiseerd. De organisatie was in handen van Elias Vlieg, Yoshinori Furukawa, Katsuo Tsakamoto en Gen Sazaki in Sapporo op het meest noordelijke eiland, van Japan, Hokkaido. Zo'n veertig wetenschappers uit de kristalgroiegemeenschappen van Japan en

Nederland kwamen met gezamenlijke financiële steun van de Nederlandse Organisatie voor Wetenschappelijk Onderzoek (NWO) en de Japan Society for the Promotion of Science (JSPS) gedurende een week bijeen in het Chateraise Gateaux Kingdom Resort in Sapporo, Japan. Het programma was in de geest van de samenstelling van de NVKG divers en werd gezien de omvang van de bijeenkomst deze keer ook opgeluisterd met een postersessie met niet minder dan twintig posterbijdragen. Zo'n dertig sprekers deden verslag van hun bevindingen die varieerden van fundamentele oppervlaktefysica en elementaire kristalgroei tot industriële kristallisatie en toegepaste kristalgroei. De deelnemers werden naast het wetenschappelijke programma door de lokale Japanse organisatoren getraakteerd op een stukje lokale cultuur met een bezoek aan het Hokkaido Village en een zeer geslaagd Japans diner bij het Sapporo Beer Museum (zie foto). De mogelijkheden voor een vervolgbijeenkomst in Nederland worden onderzocht.



RUG/AKZO Nobel zoutkristalgroeiwedstrijd

Onderstaand is weergegeven een bijdrage uit het Dagblad van het Noorden over de door AKZO Nobel georganiseerde kristalgroeiwedstrijd voor scholieren.



"Oma kon niet geloven dat ik heb gewonnen", glundert de 10-jarige Martijn van Assen. De mobiele telefoon is net uitgedrukt en de jonge Groninger showt vol trots zijn bokaal voor het mooiste zoutkristal van het Noorden. "Echt superleuk dat ik gewonnen heb!"

Door Jasper Bunskoek

GRONINGEN ■ De collegezaal in de Bernouilliborg puilt uit van de fans. Met spandoeken en aanmoedigingen proberen zij hun favoriet van de zeven finalisten voor de zoutkristalwedstrijd van de RUG, Akzo Nobel en het *Dagblad van het Noorden* naar de winst te juichen. Martijn van Assen is uiteindelijk de gelukkige. Met de uitleg

En de winnaar is... Martijn van Assen

over zijn spinnenweb van zoutkristal weet hij de jury te overtuigen.

Een geheel verzorgde dag naar Nemo in Amsterdam voor de hele klas haalt de jonge hobbywetenschapper daarmee binnen. "Ze zullen wel blij met me zijn", grijnst Martijn. Broerlief Wouter is maar wat trots. "Ik hoop wel dat ik mee mag naar Nemo. Anders moeten we dat maar gaan regelen."

Janek Bosman en Jeffrey Amatdjoerat hebben ook een spinnenweb van zoutkristal gemaakt. De twee zijn even

*'Ik wetenschapper?
Nee joh, ik wil
pilot worden!'*

voor de uitslag nog vol vertrouwen. Uitgedost in lange witte jassen en met een speciale 'zouthelm' geven ze trots uitleg bij hun kristal. "Wij gaan winnen." De speciale kledij was een eigen idee van de twee jonge Groningers. "Mijn burens zijn dokter, dus de jassen hadden we al binnen. De speciale zouthelm heb ik gemaakt van een reclamehelm die we thuis hadden", vertelt Janek.



De jury luistert naar de uitleg van Lisa.

Foto: Corné Sparidaens

Als uiteindelijk Martijn van Assen met de eer strijkt, kijken de twee toch even sip. Maar de overhandiging van een microscoop maakt veel goed. Alle finalisten krijgen er één. "Jullie zijn toch eigenlijk allemaal winnaars", vindt juryvoorzitter Elias Vlieg.

Het gaat allemaal langs Martijn heen. Als Vlieg - voorzitter van de Nederlandse Vereni-

ging voor Kristalgroei - zijn naam noemt, klinkt er een volmondig 'yes'. "Ik had het niet verwacht. Die andere kristallen zijn allemaal ook erg mooi." De winnaar ziet voornog niets in een toekomst in de wetenschap. "Nee joh, ik wil pilot worden. Als dat niet lukt wil ik misschien wel wetenschapper worden. Heel misschien."

Recente proefschriften

Dr. Joop van Deelen

"III-V compound solar cells: material studies and development of thin-film and tandem cells"

Promotor: prof.dr. P.K. Larsen

Verdedigd op: 14 april 2008

Summary

Photovoltaic cells harvest the virtually limitless source of solar energy. III-V materials, produced with metalorganic chemical vapor deposition, are successfully applied in photovoltaic energy conversion, achieving world records for the best single junction, multiple junction (tandem) and concentrator solar cells. InGaP₂/GaAs/Ge tandem cells have now reached efficiencies of more than 32% (under standard AM1.5, 1000 W/m² illumination) and are used in space satellites. For terrestrial applications, a major drawback of these cells is their relatively high cost, because on earth the cost effectiveness of solar cells prevail over superior efficiencies. The GaAs substrate, on which the solar cell structure is deposited, entails about 85% of the total cost of a III-V cell, but is not necessary for its actual operation. Therefore, the recycling of the GaAs substrate can dramatically reduce the cost of materials used for III-V solar cells. The recycling of GaAs substrates can be achieved by using the epitaxial lift-off (ELO) technique to separate the active (thin-film) cell structure from its substrate after deposition. Another way for effective cost reduction of photovoltaic energy conversion is concentrating the incident light with relatively cheap systems of lenses or mirrors onto a solar cell of much smaller dimensions than would be required in a flat panel module.

This thesis presents research on III-V thin-film (tandem) cells as performed during the last four years in our group. Related material studies are described in part I of this thesis. The first issue, addressed in chapters 3 to 5, is the development of a highly p-type doped material for use in tunnel junctions, that serve as ohmic contacts between the top and bottom cells in monolithic InGaP₂/GaAs tandem cell

structures. For this a detailed parameter study of intrinsic carbon doping of Al_xGa_{1-x}As was performed.

Carbon concentrations as high as $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ were observed with SIMS for the temperature range 530°C – 650°C and V/III ratios ≤ 1 in Al_xGa_{1-x}As with x ranging from 0.09 to 0.2. Over this temperature range, hole concentrations of more than $7.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ were achieved, while a maximum hole concentration of $1.25 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ was reached at a low growth temperature of 530°C for Al_{0.09}Ga_{0.91}As, which is more than sufficient for application in tunnel junctions. These results show that it is possible to obtain high carbon and hole concentrations at high growth temperatures. Maintaining a high growth temperature during the deposition of various layers is considered advantageous for the growth sequence, since it avoids the temperature ramping, which might deteriorate the quality of interfaces.

In addition, the aluminum content of the layers was investigated. At a growth temperature of 650°C and a V/III ratio of 132, the Al/Ga ratio in the grown Al_xGa_{1-x}As layer is similar to the ratio of the source gases TMAI/TMGa.

However, using a constant ratio of these source gases, it was found that the aluminum fraction in the Al_xGa_{1-x}As layer can drop as much as 70%, when the growth temperature and/or the V/III ratio is lowered to obtain high hole concentrations by intrinsic carbon doping.

The second issue addressed with respect to the production of thin-film InGaP₂/GaAs cells concerns the difficulties encountered during pattern etching of thin-film Al_xGa_{1-x}InP₂ structures. This process is an important step in the production of the thin-film solar cell for reaching the back contact metallization and to prevent short circuits at the rims of the pn-junction. A detailed material study with respect to this topic is presented in chapter 6. It is concluded that the non-etching behavior of thin-film (Al_xGa_{1-x})InP₂ in HCl cannot be attributed to a single cause, but is related to a combination of factors, most probably exposure of the layers to the ELO process and strain induced by the foreign carrier, to which the thin-film structure is transferred during

ELO. It was found that a mixture of HBr and Br₂ in water can successfully etch thin-film (Al_xGa_{1-x})InP₂ without destroying the photoresist mask or the gold contact.

Part II of this thesis involves the development of thin-film and tandem solar cells. Chapter 7 describes how the application of the ELO process has resulted in different new types of GaAs cells, such as semi-transparent bifacial and mirror cells. The mirror cells were obtained by the deposition of a gold reflector at the backside of the thin-film cells, to enhance the absorption probability of the photons, compared to regular GaAs cells on a substrate. As a result, thin-film cells were found to require a significantly thinner base layer than regular III-V cells, while simultaneously achieving an efficiency of 24.5%, which is a world record for thin-film single junction cells.

The next step in this research involved the development of a wide band gap semi-transparent thin-film Al_xGa_{1-x}InP₂ cell to be placed on top of silicon cells. In this study, which is described in chapter 8, semi-transparent InGaP₂ cells with a maximum efficiency of 15.2 % were achieved. Furthermore, the optical properties of InGaP₂ top cells with and without antireflection coatings (ARC) on the front side (ZnS/MgF₂) and back-side (ZnS) were modeled and measured with UV-vis transmission measurements. Thin-film semi-transparent InGaP₂ top cells were provided with an ARC on the back and were stacked on a 16.0% commercially available silicon (Si) cell, leading to a total efficiency of 22.6%. Chapter 9 describes the monolithic integration of InGaP₂ top cells with GaAs bottom cells, using tunnel junctions that contain highly carbon doped Al_{0.12}Ga_{0.88}As layers. So far, we achieved an InGaP₂/GaAs tandem cell with an efficiency of 25.7%. In chapter 10 it is argued that the use of (thin-film) tandem cells in concentrator modules give the opportunity for economically viable large-scale photovoltaic energy conversion.

Dr. Paul Poodt

“Suppression of convection during protein crystal growth”

Promotores: prof.dr. E. Vlieg en prof.dr. J.C. Maan

Verdedigd op: 21 april 2008

Summary

Protein crystal growth in microgravity is believed to yield higher quality crystals than their terrestrial grown counterparts, because of the suppression of buoyancy driven convection, diffusion limited transport of protein molecules and the reduction of the growth rate, impurity incorporation and sedimentation. The quality of a protein crystal is important for determining the molecular structure of the protein by X-ray crystallography, because the better the crystal quality the higher the accuracy of the determined molecular structure. Because good quality protein crystals can be very difficult to grow, the crystal quality is often the limiting factor in the structure determination process. That is why a considerable effort has been put in growth of protein crystals in microgravity in space. The high costs, complexity and low accessibility can make this approach less practical however. On top of that, although space growth experiments have a history of over 25 years, the answer whether microgravity crystal growth really leads to an improvement of protein crystal quality is still not conclusively answered.

This thesis describes research performed on two alternative methods for improving protein crystal quality without having to go to space; by gradient magnetic fields and by an upside-down geometry.

Part 1

With gradient magnetic fields, a magnetic force can be applied on an object that compensates the gravitational force to let it appear weightless.

Demonstrations of levitation by gradient magnetic fields raised the question whether this technique could also be used for creating a microgravity-like environment for protein crystal growth. If so, it would offer an alternative for experiments in space. The levitation of diamagnetic materials is possible with commercially available superconducting

magnets. However, experiments with growing crystals levitating in gradient magnetic fields showed that levitation is not the proper condition. Instead, the variation of the magnetic and gravitational force with concentration has to be taken in account, resulting in a factor 3 higher product of magnetic field and gradient for suppression of convection than for levitation of diamagnetic protein solutions, and a factor 3 smaller for paramagnetic solutions. This brings creating a microgravity like condition for diamagnetic protein crystal growth beyond the reach of most magnet facilities. The High Field Magnet Laboratory at the Radboud University Nijmegen, however, possesses magnets that can reach these conditions, offering the unique possibility to study the effects of suppression of convection on crystal growth in great detail. The possibility to suppress convection with gradient magnetic fields was investigated with nickel sulfate hexahydrate and hen egg-white lysozyme crystal growth. Although nickel sulfate is not a protein, it is much easier to handle than proteins and acts as a model system to study the effects of the magnetic field on the fluid dynamics, mass transport and crystal growth. It is also paramagnetic, requiring a much lower gradient magnetic field than for diamagnetic materials to suppress convection. Special microscopes were constructed that fit in the bore of the magnet and that can not only visualize the growing crystal but also concentration gradients and convective flows, as described in chapter 2. Chapter 3 shows the first experimental example of suppression of convection during crystal growth by gradient magnetic fields. A nickel sulfate crystal growing in a gradient magnetic field was observed by schlieren microscopy to visualize the disappearance of the convection plume and the formation of a wide depletion zone, just as would happen in microgravity. The use of magnetic fields, however, offers the unique possibility to tune the effective gravitational acceleration, and thus the amount of convection, even including negative gravity. The tunability of the amount of convection is explored in depth in chapter 4, where the width of the depletion zone was measured as a function of the effective gravity by varying the gradient magnetic field, showing a behavior as

expected from fluid dynamics theory. The growth rate shows a significant decrease when convection is suppressed. An analysis of the field profile of the magnet used shows the importance of choosing the proper position within the magnet to minimize the inhomogeneity of the effective gravity. Nevertheless it is shown that in the vicinity of the crystal, effective gravitational accelerations in the milligravity range were still sufficient to suppress convection.

The next step was to suppress convection for crystal growth of a diamagnetic protein. Although technically challenging due to the high gradient magnetic fields required, in chapter 5 it is shown that for protein solutions, convection can also be suppressed during crystal growth. Using shadowgraphy, the disappearance of the convection plume during lysozyme crystal growth was visualized, showing that gradient magnetic fields can be used as an alternative for microgravity. However, the very high gradient magnetic field required to do this for diamagnetic proteins ($-4500 \text{ T}^2/\text{m}$) imposes a restriction on the growth experiments, because these high magnetic fields can only be sustained for a few hours, much too short to perform a full growth experiment. So unfortunately, checking whether growth under these conditions leads to an improvement of crystal quality could not be done.

In most crystal growth experiments, the drag on the flowing solution during convection that is caused by the walls of the growth container cannot be ignored. If crystal growth from solution takes place in a closed container, a critical gravitational acceleration can be defined, below which buoyancy driven convection is suppressed and mass transport is completely determined by diffusion at gravitational accelerations higher than $0g$. In chapter 6, using finite element simulations and an analytical model, we show that it is possible to predict this critical value. This result can be used to optimize growth conditions for microgravity protein crystal growth, if the gravitational acceleration cannot be cancelled completely, like in space, or is cancelled inhomogeneously, like in gradient magnetic fields.

In chapter 7, the finite element simulations are extended to compare them to the experiments on crystal growth in gradient magnetic fields for nickel sulfate and lysozyme. These simulations include the inhomogeneous effective gravity that accompanied the magnet experiments, giving further insight into the observations described in chapters 3 to 5.

Part 2

Part 2 of this thesis discusses another method to suppress convection for the improvement of protein crystal quality. In chapter 8, a new method is proposed to achieve all the beneficial effects of microgravity crystal growth, by making use of buoyant forces instead of compensating for them, by using an upside-down geometry. We show by finite element simulations and growth experiments on sodium chlorate that crystal growth in an upside-down geometry leads to the formation of a buoyancy assisted depletion zone. The effects on growth rate and morphology that are observed are all indicative of diffusion limited growth, just as would happen in the absence of gravity. The simplicity of this growth method offers the possibility to perform large scale protein crystal growth experiments under microgravity-like conditions, without the requirement of compensating for gravity.

In chapter 9, the upside-down crystal growth method is applied to the growth of tetragonal hen egg-white lysozyme using silanized mica nucleation substrates. The morphology of the grown crystals indicates growth at low supersaturation caused by a buoyancy assisted depletion zone. The crystal quality was verified by X-ray diffraction measurements. No effects of the growth method on X-ray crystal quality could be observed, indicating that the lysozyme crystals, even the ones with lower quality, are already of such perfection that improvement could not be detected.

Conclusion and outlook

The question whether crystal growth in gradient magnetic fields really helps to increase crystal quality could not be answered because the required conditions could not be sustained long enough for a complete growth experiment. To overcome this, a custom magnet has to be constructed that can sustain

high gradient magnetic fields for a long period of time with a considerable homogeneity. Another option is to focus on paramagnetic proteins which require much lower gradient magnetic fields, so that the current equipment can be used. Either way, the use of gradient magnetic fields is a very promising technique for the improvement of protein crystal quality. Although no proof was obtained that supports this, all the boundary conditions that are held responsible for crystal quality improvement in microgravity, like suppression of convection, diffusion limited mass transport and a reduced growth rate, are shown to be present. In fact, this brings this technique more or less in the same position as crystal growth in space! An added benefit is the ability to control the amount of convection by tuning the magnetic field. This can also be of interest for other fields of research in fluid dynamics, heat/mass transport, cavitation, or any other system where gradients in magnetic susceptibility are present. With gradient magnetic fields, the amount of convection becomes a newly accessible variable.

The upside-down crystal growth method shows great potential as an alternative for microgravity crystal growth, because of its simplicity and compatibility with well established crystallization methods. However, more research is required, for instance on the nucleation substrate and the influence of the shape and size of the growth container on the formation of the buoyancy assisted depletion zone. Nevertheless, this technique finally offers the possibility to answer the question whether suppression of convection and all its related phenomena really can improve the quality of protein crystals.

Dr. Maurits Heijna

"On Mass Transport and Surface Kinetics in Protein Crystal Growth"

Promotor: prof.dr. E. Vlieg en prof.dr. W.J. De Grip

Verdedigd op: 21 april 2008

Summary

Protein molecules play an important role in the machinery of life, participating in every process within cells. Knowledge of their three-dimensional structure can provide insight into

the way they function and thus into the way life functions. X-ray diffraction (XRD) is the main route to determine the three-dimensional molecular structure of proteins. The success of this method depends on the availability of high-quality protein single crystals. Due to the wide variety of protein molecules a single recipe for the growth of XRD-quality crystals does not exist. To find the right crystallisation conditions for a given protein, one needs to perform an extensive screening of solution conditions. On the one hand, technology speeds up the process of finding the proper conditions using large-scale (automated) trial-and-error screening methods. On the other hand, understanding the fundamentals of the crystal growth processes can help in reducing the parameter space.

Crystal growth from solution, like protein crystal growth, can be regarded as a combination of two successive processes; mass transport of growth units toward the crystal, and incorporation of those growth units into the crystal, i.e. the surface kinetics. The growth rate of the crystal is determined by the slower of these two processes. This thesis focuses on the balance between mass transport and surface kinetics in protein crystal growth, and aims to contribute to the understanding of these processes. Hen egg-white lysozyme (HEWL) is an often used test case for protein crystal growth experiments, and as a result literature on HEWL is widely available. To take advantage of this large base of knowledge, lysozyme is used in the studies on protein crystal growth in this thesis.

In chapter 2 and 3 the surface kinetics during growth of lysozyme crystals are investigated by using optical and atomic force microscopy. Atomic force microscopy reveals rounded, highly anisotropic spirals on the (001) surface of triclinic lysozyme. The sticking fraction for HEWL molecules to become attached to a kink site at a step on the (001) surface is significantly different from that of the orthorhombic lysozyme polymorph. The difference between lysozyme polymorphs is further investigated by optical microscopy in chapter 3. Series of time-lapse microscope images show different growth kinetics for different polymorphs. Depending on the symmetry of the polymorph the growth of one

of a pair of opposite crystal faces is blocked. This effect may be attributed to the surface phenomenon of self-poisoning; molecules can metastably attach to the surface in the wrong orientation with respect to the crystal structure. Such an effect might explain why some proteins are notoriously difficult to crystallise.

Moving toward the subject of mass transport, in chapter 4 spherulitic growth of lysozyme crystals is investigated. Spherulites consist of a bundle of crystalline needles, which often are found in protein crystallisation processes and are usually discarded as they are useless for XRD structure determination. With respect to surface kinetics, a tip splitting mechanism is proposed for the formation of the characteristic sheave-like structure of the lysozyme spherulites. For the mass transport mechanism, growth kinetics indicate that for a single needle surface kinetics determine the overall growth process, but all needles together deplete the solution faster than mass diffusion can replenish.

Besides the separation into a diluted solution phase and a crystalline phase, a lysozyme solution has a third phase consisting of a dense liquid phase. The formation of this phase is called liquid-liquid phase separation. The dense liquid phase is dense to such an extent that a gel network is created. This gel prohibits the formation of crystals in the dense phase, thus leaving the nucleation to the dilute phase. When crystals have formed, a three-phase system exists consisting of the dilute liquid phase, the dense gelled phase, and the crystalline phase. The presence of the dense liquid phase offers a means to investigate mass transport, as explained in chapter 5. Optical micrographs and comparison with a computer simulation indicates that the presence of a third phase influences the kinetics of the growth process by changing the supply of growth units.

Convection is considered an important mass transport process in protein crystallisation, because it is efficient in supplying impurities to the crystal surface. When present at the crystal surface, these impurities may be incorporated into the crystal and break down the crystal quality. Natural convection is a result of solution density differences created by the growing crystal combined with gravity.

When gravity is cancelled, these density differences do not give rise to convection, and the much slower process of mass diffusion remains. To damp convection, various methods have been and are being developed, including experiments in microgravity. Normally, microgravity for a prolonged time as needed for protein crystal growth can only be achieved in outer space. Another way to counteract the gravitational forces is to use a magnetic force, albeit at present not long enough for a typical protein growth experiment. Chapter 6 shows the utilisation of this technique for the paramagnetic salt nickel sulphate hexahydrate, for which an inhomogeneous field of around 1.6 Tesla is required. In these experiments, the concentration profiles are visualised by schlieren microscopy. Proteins typically are diamagnetic and thus require a significantly larger magnetic field, 27 Tesla for lysozyme, to damp convection. Chapter 7 describes this experiment in which shadowgraphy is used to visualise the disappearance of natural convection during lysozyme crystal growth. Whether convection occurs or not depends not only on gravity but also on (vertical) system size and viscosity. In chapter 8 a study is

presented into the influence of polyethylene-glycol on the morphological stability of tetragonal lysozyme. In the almost two-dimensional system of a droplet of solution placed in between two glass microscope slides, the viscosity of the solution controls the rate of mass diffusion. If mass transport limits the growth rate, a crystal loses its faceted shape because its corners protrude, increasing locally the supply of growth units. In the experiments, lysozyme crystal growth is followed from start to depletion of the closed system, i.e. equilibrium between solution and crystal, showing the whole spectrum of different balances between mass transport and surface kinetics.

The experiments described in this thesis show that the way a protein crystal grows depends on the balance between mass transport and surface kinetics. One can improve a protein crystallisation by in-situ observations of the growth process. By observing the protein crystal growth process, one can explain unexpected end results based on the crystals early life, and even act upon these observation to improve crystallisation conditions, for instance with respect to the balance between mass transport and surface kinetics.

AANKONDIGING CONGRESSEN EN SYMPOSIA

**NVKG Kristalgroeisymposium,
15 mei 2009, Universiteit Twente
Organizers: Raoul van Gastel and Arie van Houselt
[Zie de volgende FACET voor meer details](#)**