

NEVAC BLAD

jaargang 54 / nummer 2 – juli 2016

Fotoverslag NEVAC-dag

Oppervlaktewetenschap onder druk

Wim Bras over DUBBLE



NEDERLANDSE
VACUÛMVERENIGING

Optical detection of
carbon monoxide for
solar fuel production



50 YEARS OF LEAK DETECTION

Experience makes sense!

Pfeiffer Vacuum is the supplier with the widest range of leak detectors on the market. We provide solutions for applications using helium and hydrogen as tracer gas.

From portable devices to complex leak detection systems – we always offer the optimum solution to detect leakages in many different industrial sectors.

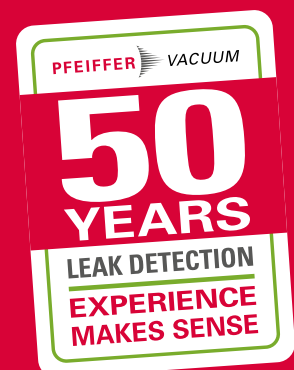
Competence, quality and service from a single source.



Learn everything
about leak detection here:

leak-detection.pfeiffer-vacuum.com

Are you looking for a perfect vacuum solution? Please contact us:
Pfeiffer Vacuum Benelux B.V. · T +31 345 478 400 · F +31 345 531 076
office@pfeiffer-vacuum.nl · www.pfeiffer-vacuum.com



Colofon

Redactie

Claud Biemans, eindredacteur
 Bas Dielissen
 Hans van Eck, hoofdredacteur
 Ad Ettema
 Rients de Groot
 Karine van der Werf

Web-adres

www.nevac.nl

Redactiesecretariaat

NEVAC
 Delftechpark 26
 2628 XH Delft
 redactie@nevac.nl

Abonnementenadministratie

NEVAC
 Delftechpark 26
 2628 XH Delft

Abonnementen

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

Advertentie-exploitatie

NEVAC
 Delftechpark 26
 2628 XH Delft
 penningmeester@nevac.nl

Grafische vormgeving

Claud Biemans
 www.frontlinie.nl

Verschijningsstijdstippen 2016

April
 Juli
 December

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

Vergoeding kopij

Artikelen in het Nederlands over vacuümtechniek en haar toepassingen in de wetenschap en industrie worden door de redactie zeer op prijs gesteld. Voor studenten en promovendi is een vergoeding van € 250,- per gepubliceerd artikel beschikbaar.

ISSN 0169-9431

Bij de omslag



Op de voorpagina staat een foto genomen op de bedrijvenmarkt tijdens de NEVAC-dag in Leiden. In dit nummer het verslag.

- 5 **Van de voorzitter:** Het nut van de NEVAC *Ingmar Swart*
- 6 **Interview:** Wim Bras: “Het niveau van het onderzoek bij DUBBLE is erg hoog” *Claud Biemans*
- 8 **Optical detection of carbon monoxide for solar fuel production: Searching for ways to bring sunlight into our engines** *Patrick D. Machura, Mark Damen, Richard Engeln*
- 13 **Student of promovendus? Win 15 minutes of fame & 1000 euro!**
- 14 **Oppervlaktewetenschap onder druk** *Rik V. Mom, Marcel J. Rost, Joost W.M Frenken, en Irene M.N. Groot*
- 18 **NEVAC-dag: Vacuümtechniek voor een beter begrip van de natuur** *Claud Biemans*
- 22 **Nieuwe redactieleden**
- 23 **Boekbespreking:** De geschiedenis van het luchtledige *Theo Mulder*
- 23 **Agenda**

De sluitingsdatum van kopij voor het derde nummer van het *NEVAC blad 2016* is 16 oktober 2016.

TURBOVAC TURBOLAB



All new smart **High Vacuum** pumps and systems

Turbomolecular pumps from the **TURBOVAC i(X)** line with integrated electronic drive will allow you to optimize pump-down times and consistently hit your target regarding pressures and gas flows. Designed to offer the best performance-size ratio available in the ISO 63/100/160 size range, they feature a rotor and drag stage design to achieve maximum performance and unparalleled speed, especially for light gases.

TURBOLAB are plug-and-play high vacuum pump systems, comprising turbomolecular pump, backing pump and an innovative display unit. The basic TURBOLAB can be upgraded with accessories and gauges to cover individual demands.

Highlights

- Enhanced pump performance
- Compact design; benchmark in reliability and functionality
- Covering a wide range of applications



COMPACT • POWERFUL • SMART • PLUG & PLAY

Oerlikon Leybold Vacuum Nederland BV
Floridadreef 102
NL-3565 AM Utrecht
T +31 (30) 242 63 30
F +31 (30) 242 63 31
sales.vacuum.ut@oerlikon.com
www.oerlikon.com/leyboldvacuum

oerlikon
leybold vacuum



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. Makkink
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

Dr. I. Swart, voorzitter
Dr. A.F. Otte, vicevoorzitter
J.W.M. van Kessel, secretaris
Dr. A.R.H.F. Ettema, penningmeester

Verenigingssecretariaat

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

IBAN: NL50 INGB 0001 8515 29 o.v.v.:
Penningmeester NEVAC,
t.a.v. Dr. A.R.H.F. Ettema,
Delftechpark 26,
2628 XH Delft

Contributies

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

Het nut van de NEVAC

Voor u ligt de tweede editie van het *NEVAC blad* van 2016. Het is de eerste editie die verschijnt sinds mijn aantreden als voorzitter van de vereniging.

Zoals gebruikelijk ben ik de afgelopen twee jaar vicevoorzitter van de vereniging geweest. In die periode heb ik de NEVAC leren kennen als een vereniging die elk jaar weer verschillende mooie en nuttige activiteiten voor de leden organiseert. Daarbij denk ik vooral aan de NEVAC-dag, de excursies, en de opleidingen die onder auspiciën van onze vereniging georganiseerd worden. Om een persoonlijk voorbeeld te geven: op de afgelopen NEVAC-dag leerde ik een lid kennen dat actief is in een compleet ander vakgebied dan ikzelf en die voorstelde om te kijken naar de mogelijkheden om samen een nieuw onderzoeksproject te starten. Daarnaast heb ik tijdens de NEVAC-dag gezien welke mooie nieuwe producten er op de markt zijn gekomen en hoe die te pas kunnen komen in mijn onderzoek. Zonder de NEVAC-dag had ik dit gesprek en deze ideeën waarschijnlijk niet gehad.

Het feit dat de NEVAC zo'n nuttige vereniging is, komt deels door het werk dat mijn voorgangers hebben verzet. Wat mij betreft zijn hele grote koerswijzigingen de komende jaren dan ook niet aan de orde. Een van de punten waar naar mijn mening nog aan gewerkt kan worden is de NEVAC interessanter en relevanter te maken voor technici met een MBO- en HBO-achtergrond. Tot slot wil ik een oproep doen. Het bestuur probeert de vereniging zich zo te laten ontwikkelen dat de NEVAC ook in de toekomst nog net zo relevant en nuttig is als nu. Hoe meer mensen meedenken, hoe scherper en beter de ideeën. Daarom: indien u een suggestie heeft om de vereniging te verbeteren, op welk gebied dan ook, ik hoor graag van u!

Ingmar Swart



Oproep

De Excursiecommissie Buitenland is op zoek naar ideeën voor de bestemming van een nieuwe excursie die in 2017 of 2018 zal worden georganiseerd. Stuur je voorstel met korte motivatie naar: excursies@nevac.nl

De indiener van het winnende voorstel zal uitgenodigd worden om de excursie mede te organiseren, voorwaar een eervolle taak in een gemotiveerd en ervaren team.

De Excursiecommissie

Wim Bras: “Het niveau van het onderzoek bij DUBBLE is erg hoog”

Nederland heeft geen eigen synchrotron. Nederlandse onderzoekers die gebruik willen maken van röntgenstraling kunnen wel afreizen naar Grenoble. Daar staat de European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), een synchrotron met ongeveer vijftig bundellijnen. Twee daarvan worden gefinancierd door de Nederlandse Organisatie voor Wetenschappelijk Onderzoek (NWO) en het Fonds Wetenschappelijk Onderzoek Vlaanderen (FWO), en staan bekend als de Dutch Belgian Beamline, DUBBLE. Wim Bras is projectleider van DUBBLE. Een van zijn taken is het bij potentiële gebruikers onder de aandacht brengen dat ze de faciliteiten voor hun onderzoek kunnen gebruiken.

Claud Biemans

Wim Bras is als projectleider zowel organisatorisch als technisch bezig. Hij vertelt: “DUBBLE is een gebruikersfaciliteit. Mijn taak is ervoor te zorgen dat de twee bundellijnen en dus twee opstellingen klaarstaan, zodat de mensen die hierheen komen hun experimenten kunnen doen. Maar ik zorg er ook voor dat die bundellijnen technisch uitgewerkt en ontwikkeld worden. Onze twee bundellijnen zijn heel hard nodig, want Nederland heeft geen eigen synchrotronstralingsbron. Dat hebben de meeste hoogontwikkelde landen in Europa wel. De technieken die landen het meest gebruiken bij de eigen nationale synchrotrons zijn röntgenspectroscopie, kleine-hoekverstrooiing van röntgenstralen (*small angle x-ray scattering*, SAXS), en poederdiffractie. De ESRF is dan eigenlijk de saus die eroverheen gaat voor de speciale technieken die op nationaal niveau wat minder gevraagd worden, maar waar wel behoefte aan is, waar je dan deze Europese bron voor hebt. De twee privé-bundellijnen die we hier hebben moet je dus eigenlijk zien als de nationale Nederlandse bron, met technieken die voor een hoogontwikkeld land eigenlijk

onontbeerlijk zijn in allerlei takken van sport, zoals katalyse, kunststoffen en nanotechnologie. Die onderzoekers zouden erg onthand zijn als ze daar geen toegang toe zouden hebben. Nederland kan ook terecht in het centrale laboratorium. Een kwart van de ESRF-bundellijnen is bestemd voor eiwitkristallografie en daar maken Nederlandse eiwitkristallografen gebruik van. De bundeltijd die de ESRF daarvoor kan leveren is voldoende. Voor de technieken die wij doen: kleine- en grote-hoekverstrooiing van röntgenstralen (SAXS en WAXS), en röntgenabsorptie-spectroscopie (XAFS) is de beschikbare bundeltijd van de ESRF voor de Nederlands-Vlaamse gebruikersgemeenschap niet voldoende.”

De ESRF-versneller

In de ESRF worden röntgenstralen opgewekt door elektronen die met hoge snelheid bewegen door een cirkelvormige vacuümbuis met een omtrek van 1 kilometer. Door magneetvelden worden de elektronen gedwongen van richting te veranderen. Hierdoor zenden ze een continu spectrum uit van röntgenfotonen, met een hoge intensiteit.

Wim Bras: “Het systeem van de centrale versneller naar de sample-opstelling is eigenlijk helemaal hoog-vacuüm met daarin allerlei componenten die allemaal *remote* bewogen moeten worden. Je kan er ook niet bijkomen gedurende operatie, want dan is het een stralingsomgeving. De componenten die erin zitten moeten tot op microradialen en micrometers goed staan in de hoge stralingsomgeving. Het speciale aan een synchrotron is dat er straling valt op de dingen die in vacuüm staan en die worden daardoor warm, dus die moeten gekoeld worden. Het zijn geen heel extreme omstandigheden, maar het is zeker niet simpel. Wij gebruiken vacuüm, maar vacuüm-technisch wordt hier niets ontwikkeld of vernieuwd. We gebruiken eigenlijk standaardcomponenten. Ik heb wel mijn hele carrière met vacuüm gewerkt van heel diep vacuüm tot ruw vacuüm, maar dat

De twee DUBBLE-bundellijnen

Naam	Techniek	Energie	Minimale bundelafmeting	Maximale bundelafmeting
BM26A	EXAFS	4,0 - 32,0 keV	10,0 x 10,0 μm^2	2,0 x 0,3 mm^2
BM26B	SAXS/WAXS	5,0 - 30,0 keV	10,0 x 10,0 μm^2	300,0 x 300,0 μm^2

BM26A wordt vooral gebruikt voor katalyse-onderzoek. BM26B wordt veel ingezet voor zachte gecondenseerde materie, maar ook bijvoorbeeld geologen, mineralogen, en metallurgen zijn frequente gebruikers.

is volgens mij het lot of het noodlot van een fysicus.”

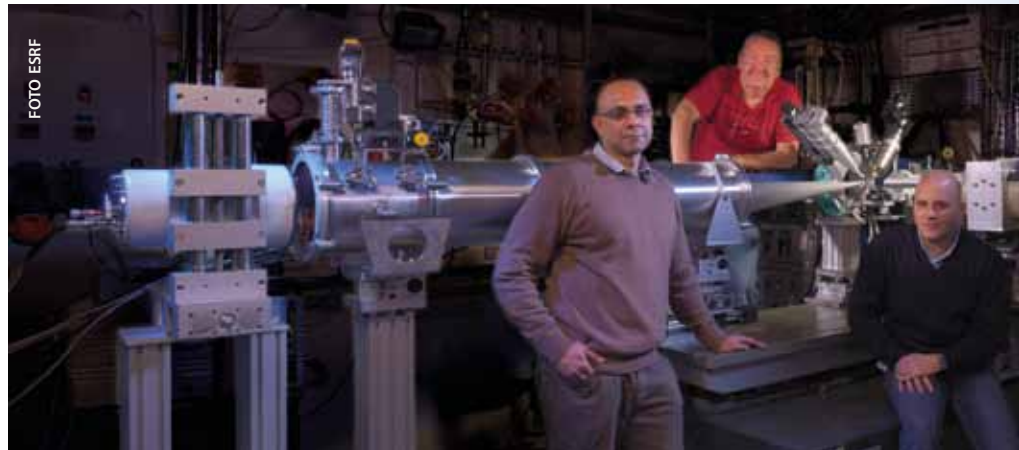
Oak Ridge

In augustus verruult Wim Bras zijn positie bij DUBBLE voor een nieuwe baan in de Verenigde Staten: “Ik ga naar de neutronendivisie van Oak Ridge National Laboratory en wordt daar divisiedirecteur voor zachte gecondenseerde materie en biologie. Daar zijn twee neutronenbronnen voor onderzoek aan materialen: de High Flux Isotope Reactor, zoets als Institut Laue-Langevin in Grenoble, en de Spallation Neutron Source, de Amerikaanse – al werkende – tegenhanger van de European Spallation Source, die nu wordt gebouwd in Lund.” Wie de opvolger wordt van Bras is bij het schrijven van dit artikel nog niet bekend.

Wim Bras was vanaf het begin betrokken bij DUBBLE. De bundellijnen zijn geopend in 2001. “Tijdens het concept van DUBBLE werkte ik al bij NWO, maar bij een ander synchrotron, in Daresbury, Engeland. Ik ben toen naar AMOLF overgeplaatst waar op dat moment de voorbereidingen voor dit project plaatsvonden. Later ben ik projectleider geworden.”

Huidonderzoek

Een van de experimenten waar hij met plezier aan terugdenkt was de vervorming van kristalstructuren door inwerking van gepulste 30 tesla-magneten, wat gevolgd kon worden met röntgendiffractie. “In Nijmegen kunnen ze ook dit soort velden opwekken, maar uit experimenteel oogpunt vond ik het wel heel erg leuk om dit met röntgendiffractie te combineren. Een van de dingen waar ik erg trots op ben is de ontzettend hoge output van DUBBLE (honderd papers in 2015) en het hoge niveau. De gemiddelde impactfactor van de gepubliceerde artikelen is erg hoog voor dit soort materiaalonderzoek. Het is moeilijk om er één hoogtepunt uit te halen maar er is bijvoorbeeld wel een groep waar ik vrij trots op ben en dat is de groep van Joke Bouwstra, die huidonderzoek doet in

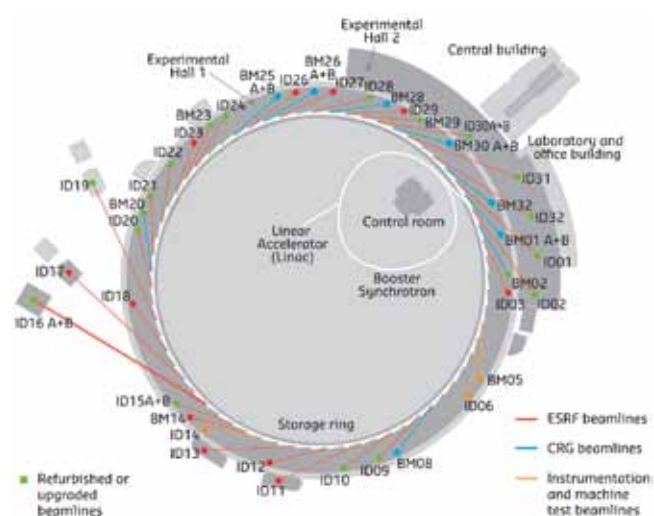


Wim Bras (rood shirt) en twee onderzoekers bij bundellijn BM26A, waarmee gelijktijdig SAXS-, XAFS- en WAXS-metingen kunnen worden gedaan.

Leiden. Ze maken al 28 jaar lang gebruik van dit soort technieken om onder andere de structuur van vetten in huid en het effect van medicijnen daarop te onderzoeken en dat is ontzettend succesvol en ook maatschappelijk bijzonder relevant. Het is niet mijn project, maar ik heb het door de jaren mede mogelijk gemaakt.” De DUBBLE-bundellijnen zijn ook toegankelijk voor bedrijven. “Zolang men publiceert is DUBBLE vrij toegankelijk, ook voor industrieel onderzoek. Men kan hier ook voor de bundeltijd betalen, maar dan zijn de kosten toch wel vrij hoog. Een bedrijf dat hier een probleem kan oplossen in de productielijn is wel bereid om dat soort bedragen neer te leg-

gen, maar het gebeurt zelden. Hier wordt meer achtergrondonderzoek gedaan, de toegepaste kennis voor over vijf tot tien jaar. Vijftig procent van het onderzoek dat hier gebeurt heeft op de achtergrond een bedrijf dat erin geïnteresseerd is, zij financieren dan een postdoc of een student via de universiteit. Dat fundamentele achtergrondonderzoek wordt gepubliceerd, maar er zit wel een duidelijke industriële interesse achter.”

De volgende deadline voor het aanvragen van bundeltijd in 2017 is 1 oktober 2016. Meer informatie: www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/CRG/BM26/Dubble



Plattegrond van het synchrotron van ESRF, met bovenin BM26 A+B, de bundellijnen van DUBBLE. De röntgenstralen functioneren als een 'supermicroscop' waarmee positie en beweging van atomen in beeld gebracht kunnen worden.

Optical detection of carbon monoxide for solar fuel production: Searching for ways to bring sunlight into our engines

Producing hydrocarbons from CO₂ by making use of renewable energies has great potential to satisfy the ever increasing global energy demand while at the same time being CO₂ neutral. The production process involves the dissociation CO₂ to CO, which is the most energy costly step and therefore needs to be optimised. Non-equilibrium plasma discharges have been shown to be promising candidates to achieve efficient conversion. To investigate the conversion efficiency, it is necessary to measure the amount of CO produced. For this purpose, a two-photon absorption laser induced fluorescence (TALIF) diagnostic system has been realized that can yield temporally and especially spatially resolved measurements. Thus, the dissociation processes in plasma discharges can be studied and optimised.

Patrick D. Machura, Mark Damen, Richard Engeln

*Faculteit Technische Natuurkunde, Technische Universiteit Eindhoven, Postbus 513, 5600MB Eindhoven
p.d.machura@tue.nl*

Fossil fuels such as oil, coal or gas are the pillars of our modern energy supply, providing for about 80% of our global energy consumption [1]. However, they have two major disadvantages: First, these resources are limited; the depletion of oil and gas is predicted to happen within the next one hundred years [2]. The global energy demand is rising at the same time, driven by the industrial and economic progress of emerging countries all over the world. Second, the usage of fossil fuels for energy production results in the emission of carbon dioxide (CO₂), the greenhouse gas which is generally considered to be the main driver of global warming [3].

To tackle these challenges, a lot of research has been performed in the past decades to find and optimise new path-

ways to renewable and clean energy such as solar or wind power. These, however, come with challenges of their own: while sun and wind may be viewed as sources of 'unlimited' energy, their output is somewhat uncontrollable. Solar energy can only be harvested during the daytime, while wind has to be considered entirely erratic. To use the gained energy effectively, it is necessary to store surpluses and use them when sun and wind power fall short. Another issue is the transport of solar and wind energy from the production site to wherever it is needed. A prominent example is the idea proposed by the DESERTEC foundation to secure the energy production of the EU by setting up solar power plants in the Sahara desert [4]. All political implications aside, bringing this power from

Africa to Europe remains the key challenge. This is where the so-called solar fuels come in – a new method to store and transport energy.

Solar fuels – Turning sunlight into value-added chemicals

Figure 1 shows the cycle of solar fuel production: the greenhouse gas CO₂ is collected and then dissociated to form carbon monoxide (CO). Electric energy from clean, sustainable sources powers the process and is converted into chemical energy stored within the CO. To make this chemical energy usable, the Fischer-Tropsch process is applied. This is an efficient chemical process used to turn carbon compounds, with the addition of water, into liquid hydrocarbons, i.e. fuels like gasoline or kerosene. These fuels can

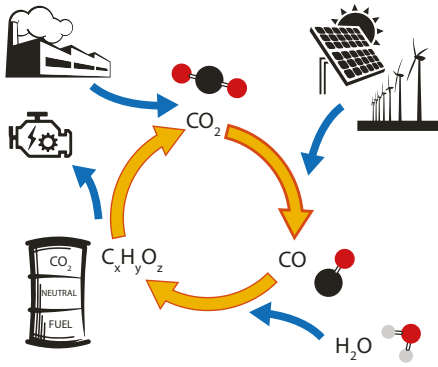


Figure 1 The cycle of solar fuel production: CO_2 is dissociated into CO using renewable energies. Value-added hydrocarbons are made from this CO and water. These hydrocarbons can be used in conventional engines, where they are burnt to form CO_2 again. By reusing CO_2 , the cycle is kept carbon neutral.

then be directly used in conventional engine systems as they are similar to classical fossil fuels. This way, the solar or wind energy gets stored in liquid fuels that are easy to transport and easy to use. There is no need to develop new engines, keeping the implementation costs low. Once the fuels are burned, they are turned into CO_2 again, which can be collected and used again to create more fuels – the cycle is closed and remains CO_2 neutral.

The most energy costly step and so the bottleneck of this cycle is the dissociation of CO_2 into CO . To make the cycle energy efficient, this step must be optimised as much as possible. Energy efficiency also means cost efficiency and thus plays a major role in the financial aspect: in order to convince the energy industry to switch to a new technique, it has to be cheaper than the established ones.

Non-equilibrium plasma discharges – a pathway to efficient CO_2 conversion

One promising pathway to achieve efficient CO_2 conversion is the application of non-equilibrium plasma discharges as they open up chemical pathways that might otherwise remain unattainable. The particles (electrons, ions, neutral atoms and molecules etc.) in these discharges are not in thermal equilibrium:

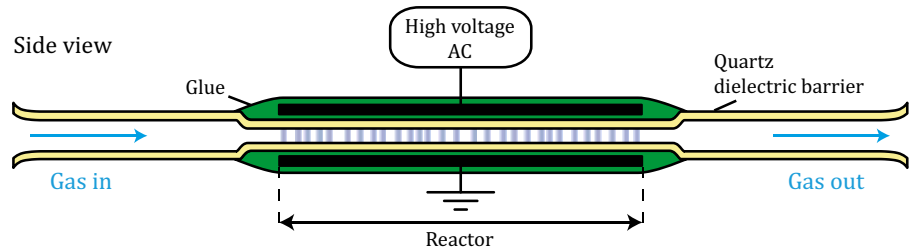


Figure 2 Schematic depiction of a DBD reactor. Two electrodes are glued onto a quartz glass tube that serves as the dielectric. CO_2 gas can flow through the tube. When a voltage is applied, filamentary plasma discharges are formed between the electrodes.

due to their light mass, the electrons pick up a lot of kinetic energy, while the plasma bulk remains cold. In recent years, two kinds of discharges have been studied in particular, both with their own advantages and disadvantages.

One is the dielectric barrier discharge (DBD) as shown in figure 2: two electrodes separated by a dielectric (quartz glass in this case), with a gap for a gas flow in between. When a voltage is applied, filamentary electric sparks spanning across the gap start creating a plasma. Parts of the CO_2 gas flowing through the discharge gap are then dissociated into CO . This type of discharge has been chosen for two main reasons: firstly, it can be run at atmospheric pressures, keeping the investment cost low as no expensive vacuum pumps are needed. Secondly, as this type of discharge was invented over 150 years ago, its properties are well known making it a suitable system for research. However, in experiments, DBDs have exhibited one major drawback: the gas conversion and energy efficiency amount up to only a few percent [5]. While suitable for fundamental research, for the time being, DBDs do not appear to be the way to achieve CO_2 conversion on a large scale.

The search for a more promising plasma source has led to so-called microwave discharges. For that purpose, an electromagnetic microwave is used to couple power into the CO_2 , creating a plasma where CO is produced. Unlike DBDs, however, these discharges are operated at sub-atmospheric pressures in the order

of a few hundred mbar, requiring some vacuum equipment like a simple rotary pump. Simulations have predicted a gas conversion rate of up to 80% and an energy efficiency of about 20% for these discharges – significantly higher than in the DBD [6]. First experiments have been performed to verify the predicted trend and have achieved conversion rates up to 30% [7]. Based on the model, it is assumed that the main driver of CO_2 dissociation in the discharge is the vibrational excitation of CO_2 molecules [6].

Two-photon absorption laser-induced fluorescence on CO

Pinpointing the mechanisms and conditions that lead to efficient CO_2 dissociation is the scientific key question. Optical diagnostic techniques are one way to obtain information about what is happening in the plasma. We are using a method called two-photon absorption laser-induced fluorescence (TALIF) to detect the produced CO . It makes use of the phenomenon of fluorescence, where atoms (or in our case molecules) are excited by light of one certain wavelength to emit light of a different wavelength. This phenomenon can be observed for example with UV black lights that make certain dyes or body paint ‘glow in the dark’. The same happens in our experiment: UV light coming from a laser gets absorbed by the CO , which then emits light in the visible range of blue to green colour; our measured TALIF spectrum of CO is given in figure 5 and is in good agreement with literature [8]. The amount of emit-

TALIF on CO – theory and experiment

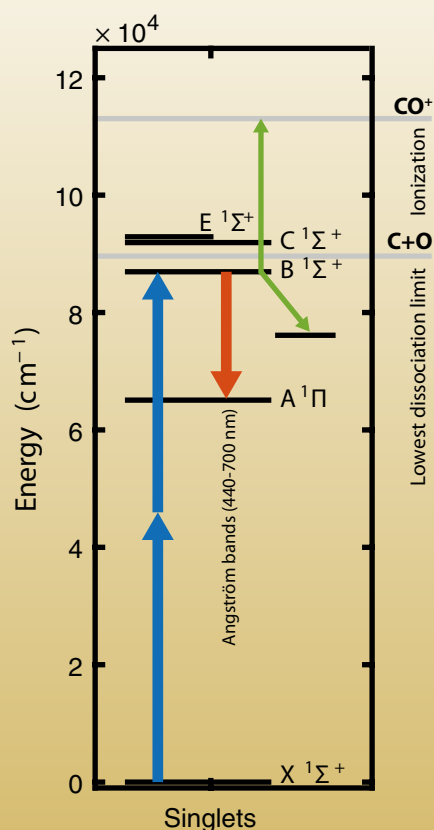


Figure 3 The excitation scheme of CO. Two photons of 230 nm excite the molecule from the electronic ground state to the second excited state. From there, it relaxes to the first excited state emitting light at 400-700 nm.

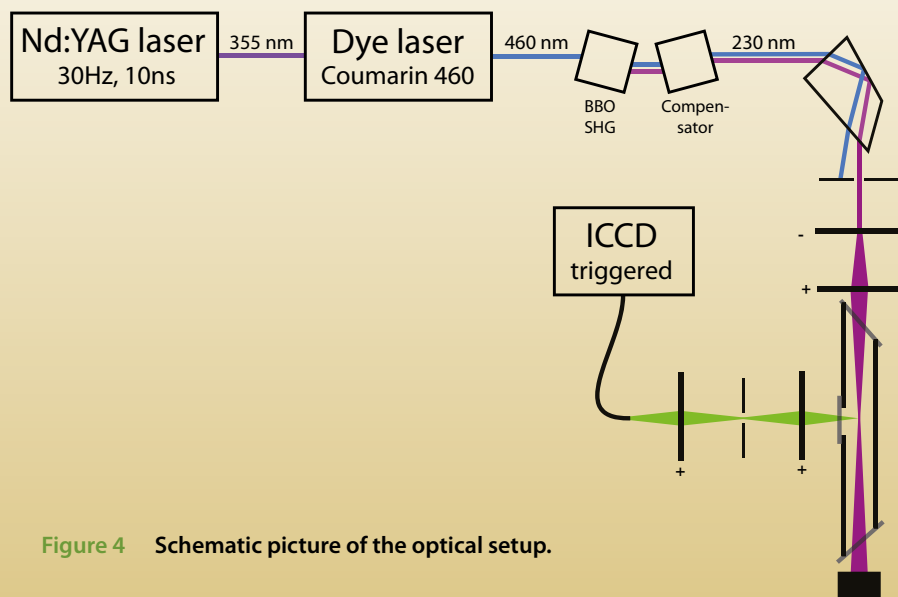


Figure 4 Schematic picture of the optical setup.

In order to obtain fluorescence emission from CO molecules, they must be excited to higher energy levels. Figure 3 shows the excitation scheme applied in this experiment: the molecules get excited from the ground state $X^1\Sigma^+$ to the second excited state $B^1\Sigma^+$. In the case of TALIF, two photons are absorbed (2×230 nm in this case) instead of one as in conventional laser-induced fluorescence (LIF); this is a way to reach higher energies than would otherwise be difficult or even impossible to achieve with the available laser systems. After excitation, the molecules relax to the first excited state $A^1\Pi$, emitting a photon in the so-called Ångström band of 400-750 nm (red arrow) that is subsequently detected. The TALIF signal intensity is directly proportional to the number density of CO molecules in the ground state. The molecules in the excited state may also lose their energy, e.g. due to collisions, without emitting fluorescence, this effect is called quenching (green arrows).

The optical setup of the experiment used to realise TALIF is depicted in figure 4: a frequency-tripled Nd:YAG laser is used to pump a dye laser. To achieve the necessary 230 nm the light emitted by the Coumarin 460 dye at 460 nm is doubled by a BBO crystal. A Pellin-Broca prism is used to separate the 230 nm photons from the remaining 460 nm. The laser beam is then focused into a reference cell or plasma reactor. The induced fluorescence is detected at a 90° angle to the laser beam; it is focused onto an optical fibre that is connected to a triggered ICCD camera and a spectrograph. In this way the fluorescence spectrum can be recorded and evaluated.

ted light (integrated over the peaks) gives information about how much CO has been produced. In this way, the conversion efficiency of the plasma discharge can be studied with high resolution in space (the spatial resolution is defined by the size of the laser spot) as well as in

time (the pulse rate of the laser defines the temporal resolution). It is also possible to spread the laser beam into a sheet of laser light to collect two-dimensional information from the measurements. However, there is one major challenge to deal with: so-called quenching ef-

fects. Quenching is a collective term for all kinds of effects that take the energy from the excited molecule before it can emit the fluorescence; these effects are often caused by collisions with other particles but ionisation or dissociation also play a role. This means that higher pres-

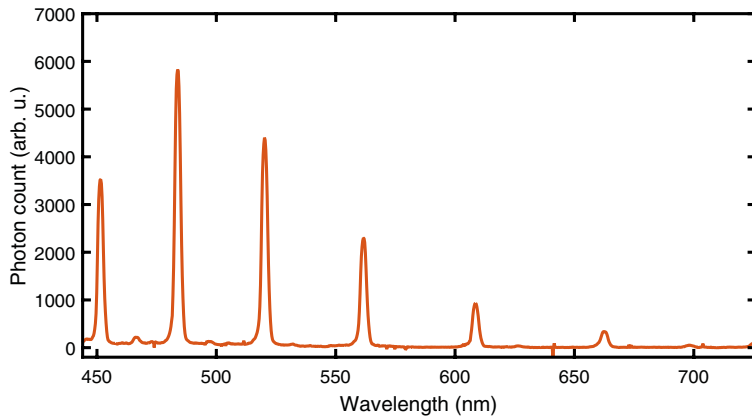


Figure 5 Measured TALIF spectrum of CO.

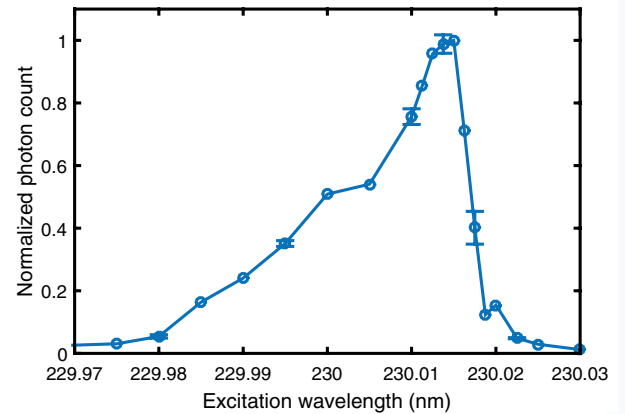


Figure 6 Total CO fluorescence emission plotted against the excitation wavelength. The optimum excitation wavelength was found to be 230.015 nm. All measurements were in pure CO at a pressure of 100 mbar.

tures, and so higher collision frequencies between particles in the plasma, raise the quenching rate; lower pressures can therefore be favourable for the application of laser-induced fluorescence.

The quenching rates in an experiment are not constant, they depend for example on the different species in the gas and their partial pressures. It is very challenging to quantify these effects and thus to quantify the TALIF signal. That is why laser-induced fluorescence is rather used for relative than absolute measurements of species densities. In our experiment, we plan to use infrared laser absorption spectroscopy to help us quantify the TALIF signal.

Characterisation of the system

In order to fully understand the fluorescence spectrum, it needs to be characterised for different experimental conditions. The first step is to find the optimum excitation wavelength for the laser. For this, a wavelength scan is performed with our tuneable dye laser on a reference cell filled with 100 mbar of pure CO. The fluorescence intensity is recorded and plotted against the laser wavelength as shown in figure 6. The optimum laser wavelength was found at 230.015 nm and is in good agreement with literature [8]. Using this wavelength, the next step is to investigate the pressure range in which a reasonable TALIF signal can be ob-

tained. Two ‘competing’ effects make up the pressure dependence of the TALIF signal intensity: obviously, if more molecules are present (i.e. high number density), more fluorescence will be emitted; the fluorescence intensity increases linearly with the number density. On the other hand, a higher number density also means higher pressure and more collisions within the gas. The excited molecules are being quenched without emitting the desired fluorescence; this effect decreases the signal exponentially. The combination of both effects can be observed in figure 7 where the total intensity is plotted against the CO pressure

in the reference cell: for pressures below ~250 mbar, the signal increases with pressure, while for higher pressures, the quenching becomes dominant and the TALIF signal starts to decrease. However, in further experiments it has been observed, that collisions between CO and CO₂ (which would be the predominant case in a DBD) cause far weaker quenching, leading to higher TALIF signals that are easier to detect.

Detecting CO for solar fuel production

First measurements on CO₂ conversion in a plasma discharge have been

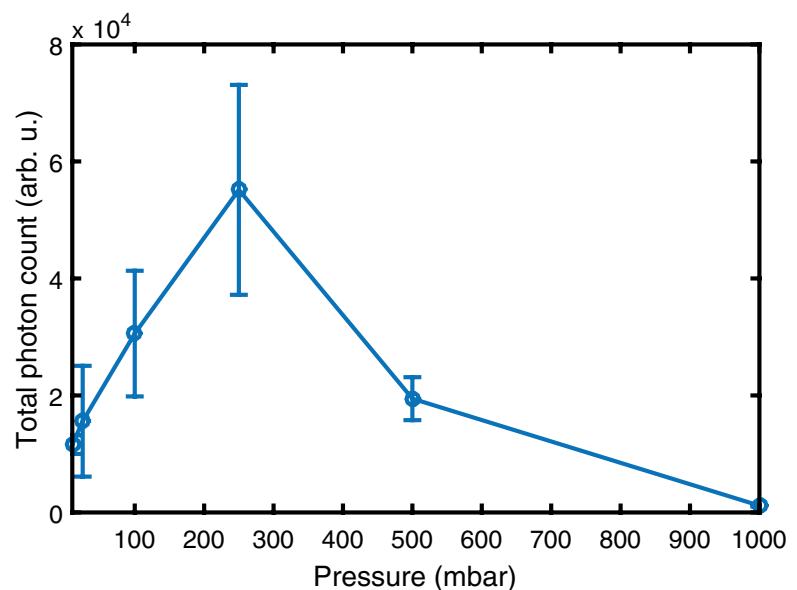


Figure 7 Total CO fluorescence emission plotted against the CO pressure.

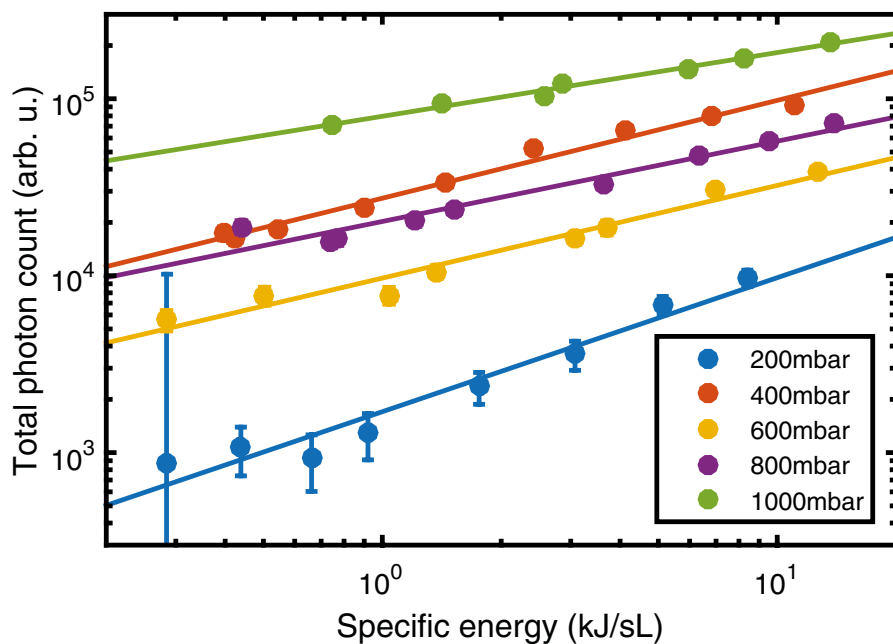


Figure 8 Total CO fluorescence emission of a DBD plotted against the specific energy input (i.e. the energy input per molecule) for different pressures. The working gas for the discharge was CO₂, all detected CO is a product of the dissociation process.

performed. For this, a similar DBD as depicted in figure 2 has been used. Measurements were taken for different pressures (200-1000 mbar) and different powers. The results are shown in figure 8, where the total photon count (a measure for the number density of produced CO) is plotted against the specific energy input (i.e. the energy input per molecule) in kilojoule per standard litre on a log-log scale. It is shown that the CO production increases with the energy input. As it is difficult to quantify the TALIF signal, it is not possible to obtain a conversion efficiency from this measurement. However, previous measurements under similar conditions have shown a conversion efficiency of 1% or below.

The aim of this experiment was to see if the TALIF diagnostic is suitable for solar fuel research. The linear trend on a log-log scale that can be seen in figure 8 is in agreement with our expectations from previous experiments [5], showing that it can be used to study the CO production. The effects of quenching, however, cannot be neglected: the slopes of the linear fits in the graph should be about the same, but they decrease with increasing

pressure. The fluorescence signal is lost due to quenching.

Conclusions

CO₂ can be converted to CO by using non-equilibrium plasma discharges. To do this efficiently, it is important to understand the various physical and chemical processes happening in the plasma. To study these processes and their individual influence, a TALIF diagnostic system has been realised and tested. First measurements show that it is suitable for solar fuel research, but also that quenching effects have to be characterised and taken into account. Future measurements will help understanding how to efficiently dissociate CO₂ into CO so the process can be used to store and transport surpluses of clean wind and solar energy in the form of fuel.

Acknowledgements

This project has received funding from the European Union's Seventh Framework Programme for research, technological development and demonstration under grant agreement no 606889.

References

- 1 Energy Information Administration, *Annual energy outlook 2013*, US Department of Energy, Washington DC (2013).
- 2 Shafiee, S. & Topal, E., When will fossil fuel reserves be diminished? *Energy Policy* **37**, 181-189 (2009).
- 3 Allen, M.R., Frame, D.J., Huntingford, C., Jones, C.D., Lowe, J.A., Meinshausen, M. & Meinshausen, N., Warming caused by cumulative carbon emissions towards the trillionth tonne, *Nature* **458**, 1163-1166 (2009).
- 4 DESERTEC Foundation. Global Mission. www.desertec.org/en/global-mission. Website accessed on January 31st 2016.
- 5 Brehmer, F., Welzel, S., van de Sanden, M.C.M. & Engeln, R., CO and byproduct formation during CO₂ reduction in dielectric barrier discharges, *Journal of Applied Physics* **116**, 123303 (2014).
- 6 Kozák, T. & Bogaerts, A., Splitting of CO₂ by vibrational excitation in non-equilibrium plasmas: a reaction kinetics model, *Plasma Sources Science and Technology* **23**, 045004 (2014).
- 7 Van Rooij, G.J., van den Bekerom, D.C.M., den Harder, N., Minea, T., Berden, G., Bongers, W.A., Engeln, R., Graswinckel, M.F., Zoethout, E. & van de Sanden, M.C.M., Taming microwave plasma to beat thermodynamics in CO₂ dissociation, *Faraday Discussions* **183**, 233-248 (2015).
- 8 Linow, S., Dreizler, A., Janicka, J. & Hassel, E., Comparison of two-photon excitation schemes for CO detection in flames, *Applied Physics B: Lasers and Optics* **71**, 689-696 (2000).

Student of promovendus? Win 15 minutes of fame & 1000 euro!



Wil jij een winnaar zijn, net als Martijn Vos, en presenteer jij je werk tijdens de NEVAC-dag in 2017? Win jij 1000 euro, de NEVAC-prijs voor het beste artikel gerelateerd aan vacuüm?

Deel je onderzoek en je kennis op het gebied van vacuümtechniek in een helder geschreven artikel van 2000 woorden. De lezers van het *NEVAC blad* hebben een technische, fysische of chemische achtergrond en aan jou de taak om voor dit brede publiek een begrijpelijk verhaal te schrijven. Stuur het uiterlijk **1 februari 2017** naar: redactie@nevac.nl

Geplaatste artikelen van studenten/promovendi worden **altijd beloond met 250 euro!**

Ken je iemand die het *NEVAC blad* niet leest en wel een toepasselijk artikel kan schrijven, wijs die persoon dan op de mogelijkheid om deel te nemen. Bijdragen in het Engels van in Nederland werkende niet-Nederlands-taligen zijn welkom.

Uitgebreide richtlijnen voor auteurs staan op:

www.nevac.nl/1019/richtlijnen-voor-auteurs

Do you want to be a winner, like Martijn Vos, and are you going to present your work during the next NEVAC day 2017? Will you receive 1000 Euro: the NEVAC prize for the best paper related to vacuum?

Share your research and knowledge on vacuum related science in a clearly written 2000 word paper. *NEVAC blad* readers have technical, physical or chemical backgrounds and all of them should be able to understand your article. The deadline is **February 1, 2017**. Email your paper to: redactie@nevac.nl

Notice that NEVAC always rewards published articles written by (PhD) students **with 250 Euro!**

If you know a student with a great vacuum research story to tell, whom might not receive this *NEVAC blad* please pass on this message. Non-Dutch speaking students working in the Netherlands are allowed to publish in English.

Extensive author guidelines are published at:

www.nevac.nl/1370/author-guidelines

Oppervlaktewetenschap onder druk

De studie van grensvlakken tussen gas en vaste stof is al decennia vrijwel onlosmakelijk verbonden met het gebruik van vacuüm. Het werken bij lage druk brengt immers belangrijke voordelen met zich mee: controle over de oppervlaktestructuur tot op het atomaire niveau en de mogelijkheid om elektronen, ionen en zachte röntgenstraling te gebruiken in experimenten. Veel belangrijke industriële processen, voor bijvoorbeeld filmgroei en katalyse, vinden echter plaats bij drukken van meerdere millibar of zelfs tientallen bar. Om deze zogeheten pressure gap het hoofd te bieden zonder de voordelen van het vacuüm te verliezen is in de laatste twee decennia een spectrum van nieuwe technologie ontwikkeld. In dit artikel wordt ingegaan op de belangrijkste ontwerpprincipes hiervan.

Rik V. Mom, Marcel J. Rost, Joost W.M Frenken, en Irene M.N. Groot

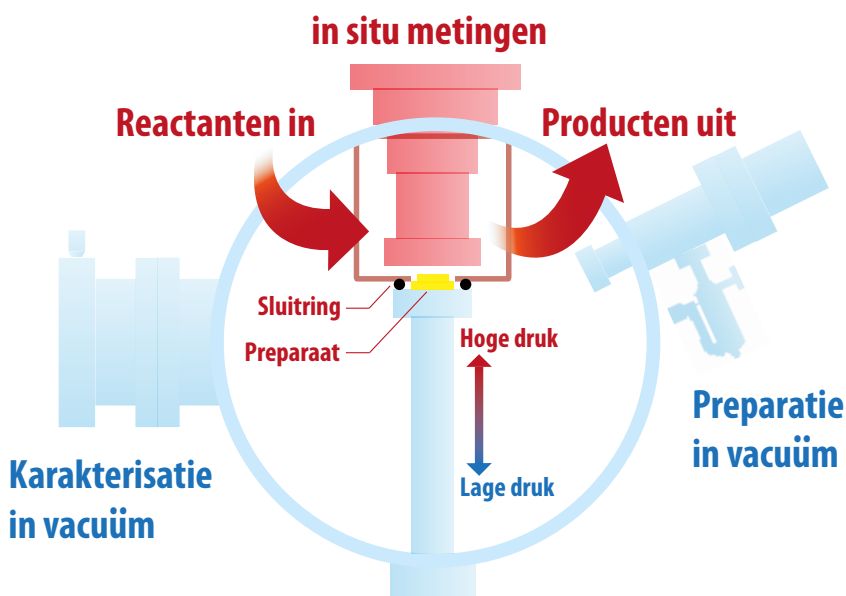
Huygens-Kamerlingh Onnes Laboratory, Leiden University P.O. Box 9504, 2300 RA Leiden
mom@physics.leidenuniv.nl

Om met een goed gedefinieerd preparaat-oppervlak te starten is het veelal noodzakelijk een sample in ultrahoog vacuüm (UHV, $\sim 10^{-10}$ mbar) te prepareren. Hierna kan het oppervlak worden blootgesteld aan hogere drukken in de reactieomgeving. De eenvoudigste manier

om dit te doen is door de UHV-kamer te vullen met het reactiegas, of door een aparte reactiekamer te gebruiken die kan worden afgesloten met een UHV-klep. Deze oplossingen hebben echter grote nadelen zoals het lange na-ijlen van de reactiegassen in de kamer en het grote

volume (veelal giftig) gas dat gebruikt moet worden.

Steeds populairder zijn daarom reactorcellen met klein volume (microliter tot milliliter) die in het UHV worden geplaatst. In dergelijke ontwerpen is de cel open tijdens de preparatie van het oppervlak. Voor het hoge-druk-experiment wordt de cel vervolgens afgesloten door de preparaathouder tegen de reactor aan te drukken, met een sluitring tussen beide (zie figuur 1). De sluitring zorgt voor een gasdichte afsluiting van de reactor, zodat deze op druk kan worden gebracht zonder dat het ultrahoog vacuüm in de rest van de opstelling wordt aangetast. Na het hoge-druk-experiment wordt de reactor kortstondig afgepompt en kan het oppervlak onmiddellijk worden bestudeerd met conventionele UHV-technieken.



Figuur 1 Schematische weergave van een opstelling voor hoge-druk-oppervlaktewetenschap. Na preparatie in UHV wordt de preparaathouder (in het midden van het schema) tegen de reactorcel aangedrukt, waarna een reactie kan plaatsvinden. De sluitring zorgt voor een goede afdichting tussen vacuüm en reactorcel.

Reactor-sluitringen: Herbruikbaar en UHV-dicht

Om de afdichting te maken tussen een reactor met een druk van enkele bar en UHV zijn hoogwaardige sluitringen nodig. Fluoropolymeren als Viton en

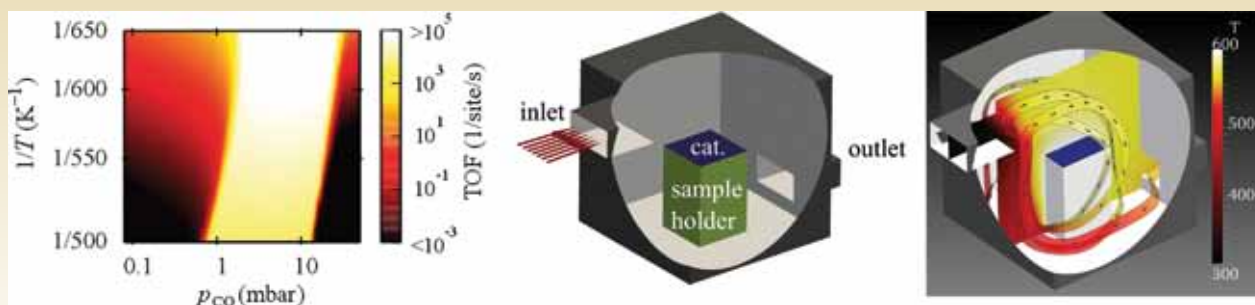
Massa- en warmtetransport in de reactor

In de chemische industrie is aan het ontwerp van de reactor veelal net zo veel ontwikkeling voorafgegaan als aan het proces dat erin plaatsvindt. De reden hiervoor is dat het transport van warmte, reactanten en producten zeer bepalend kan zijn voor de reactiesnelheid en selectiviteit (mate waarin het gewenste proces optreedt ten opzichte van zijreacties). Wanneer een reactie op het katalysator/substraat-oppervlak plaatsvindt worden reactanten in producten omgezet en komt (meestal) warmte vrij. De concentratie van reactanten bij het oppervlak hangt dus af van de snelheid van de reactie en de manier waarop de gassen in de reactor mengen! Om deze reden zullen experimenten met dezelfde vloeisnelheid, reactantencompositie, druk en temperatuur in verschillende reactoren vaak toch verschillende resultaten geven.

Om wetenschappelijk relevante uitspraken te doen is het daarom belangrijk om een standaardreactor te gebruiken, of een inschatting te maken van de gasconcentraties en temperatuur aan het oppervlak. Zogeheten computational fluid dynamics-berekeningen zijn hierin zeer succesvol gebleken [1]. De berekeningen zijn echter kostbaar om twee redenen:

- 1 Vaak is er sprake van turbulente stroming, wat resulteert in een complex vloeipatroon. Alleen met zeer gedetailleerde berekeningen kan dit afdoende worden voorspeld.
- 2 De reactiesnelheid aan het oppervlak is een belangrijke factor in de berekeningen. Deze is op zijn beurt afhankelijk van de samenstelling van het gas bij het oppervlak, die wordt bepaald door de gasmenging. De berekeningen moeten dus iteratief worden uitgevoerd. Daarnaast is kennis noodzakelijk van de reactiesnelheid als functie van gassamenstelling en temperatuur. Deze informatie kan uit quantummechanische modellering worden verkregen, wat eveneens kostbaar is, of kan worden geschat op basis van de experimentele reactiviteitsdata (die echter beïnvloed zijn door de gasmenging in de reactor, wat een tweede iteratieve cirkel veroorzaakt). Een voorbeeld van dit proces is te zien in de figuur hieronder.

De aanwezigheid van turbulente stroming betekent dat de verdeling van warmte over de reactor niet gelijkmatig zal zijn, en over de tijd zal variëren.



Figuur 2 Quantummechanische (DFT + kinetic Monte Carlo) en computational fluid dynamics modellering van CO oxidatie op Pd(100) [1]. Links: reactiviteit (TOF, omzettingen per seconde per atoom katalysator oppervlak) als functie van CO druk en temperatuur in 30 mbar O_2 , midden: schema van de reactor met de Pd katalysator aangeduid als cat., rechts: vloeipatroon en temperatuur van gas in de reactor.

Kalrez zijn een voor de hand liggende keus, omdat ze vele malen herbruikbaar zijn. Bijkomend voordeel van deze materialen is dat ze weinig interactie met reactieve gassen vertonen. Zo hebben we in de Operando Research in Catalysis-groep (Leiden) aangetoond dat Kalrez-sluitringen hun eigenschappen over langere tijd behouden in 1 bar HCl, NO_2 , CH_3SH en H_2S , zelfs bij temperaturen boven de 100 °C.

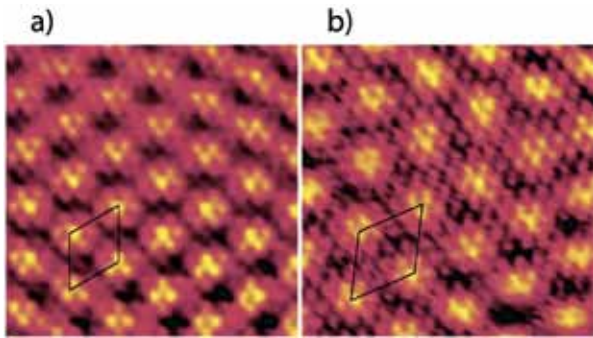
Temperaturen boven de 300 °C zijn echter buiten bereik voor sluitringen

gemaakt van polymeren. Voor toepassingen waarbij dit noodzakelijk is, wordt gebruikgemaakt van *V-seals*, die hun oorsprong vinden in de vliegtuigindustrie. Een dergelijke afsluiting bestaat uit een metalen, goud-gecoate ring met een V-profiel. Wanneer de *V-seal* wordt aangedrukt werkt de V-vorm als een veer, waardoor de kracht gelijkmatig verdeeld wordt over de afsluitende randen. Het zachte goud vervormt onder de druk en maakt zo een vacuümdichte afsluiting. In tegenstelling tot de bekende koperen rin-

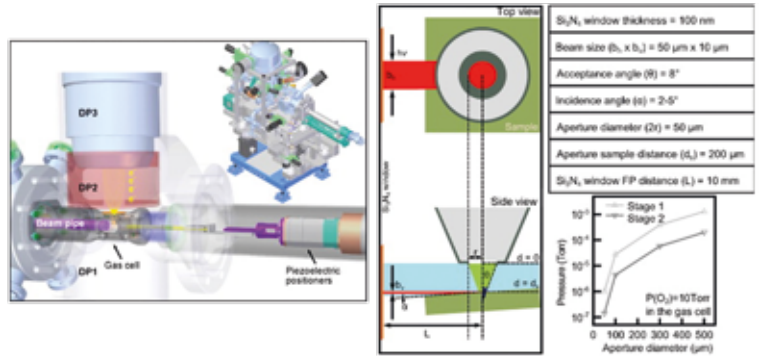
gen in UHV-technologie zijn *V-seals* vele malen herbruikbaar.

Gasaanvoer: To flow or not to flow?

Eenmaal met de sluitring afgesloten kan de reactor op druk worden gebracht. Het vullen van de reactorcel kan eenmalig plaatsvinden, of het gas kan continu aan- en afgevoerd worden. In het eerste geval is er sprake van een batchreactor, in het tweede geval van een flowreactor. Het grote voordeel van de laatste is dat de gassamenstelling van de reactor continu



Figuur 3 Afbeeldingen gemaakt met in situ raster-tunnelmicroscopie (STM) van reversibele koolstofmonoxidestructuren op Pt(111) [2], 5,5 nm x 5,5 nm. a) Structuur bij $1,3 \times 10^{-2}$ mbar, 0,6 monolaag bedekking b) Structuur bij 950 mbar, 0,7 monolaag bedekking.



Figuur 4 Opstelling voor in situ röntgen-fotoelektronenspectroscopie (XPS) [6] met Si_3N_4 venster om röntgenstraling binnen te laten, en een opening van 200 micrometer boven het preparaat om elektronen naar buiten te laten. Links: Overzicht van de opstelling. DP1-3 zijn de achtereenvolgende kamers die het gas dat uit de reactor lekt stapsgewijs afpompen. Rechts: Schematische weergave van de reactorcel met opening naar de elektron energie analysator.

gecontroleerd kan worden (hoewel in beperkte mate, zie kader). In een batch-reactor daarentegen zullen de concentraties van de gassen tijdens een chemische reactie veranderen, afhankelijk van de snelheid van de reactie. De experimentator kan dit alleen via de temperatuur beïnvloeden.

Het nadeel van een flowreactor is dat het gas af/aanvoersysteem veel gecompliceerder is. Immers, de stroomsnelheid, druk en samenstelling van de gassen moet continu worden gecontroleerd. Dit leidt tot hogere constructiekosten en een groter aantal koppelingen in de leidingen, waardoor meer lucht zal inlekken. Deze 'luchtverontreiniging' blijkt ook in kleine hoeveelheden soms bepalend te zijn voor de oppervlaktestructuur van het preparaat. Zo is een 0,1 % verontreiniging van water (bij 1 bar) voldoende om de oppervlaktestructuur van $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$ te veranderen en zorgt zuurstofverontreiniging voor oxidevorming tijdens de Fischer-Tropschreactie op $\text{Co}(0001)$. Het gebruik van specifieke gasfilters kan deze effecten beperken.

Reactorwanden: Chemisch inert

Wanneer de reactor gevuld is zal de binnenzijde in chemisch zware omstandigheden moeten standhouden. Industriële processen maken namelijk vaak gebruik van zeer reactieve gassen en hoge temperaturen, een milieu waarin veel mate-

rialen degraderen. Zo kunnen metalen als ijzer, molybdeen en nikkel vluchtig worden na reactie met koolstofmonoxide, en corroderen vrijwel alle metalen in HCl en H_2S . In minder extreme gevallen kunnen de reactorwanden katalytische activiteit vertonen, waardoor het onduidelijk wordt of een reactie heeft plaatsgevonden op het preparaat-oppervlak of elders. Het gebruik van (goud)coatings, glas, keramiek, polymeren of legeringen als Hastelloy C garandeert een inerte reactorwand.

In situ metingen

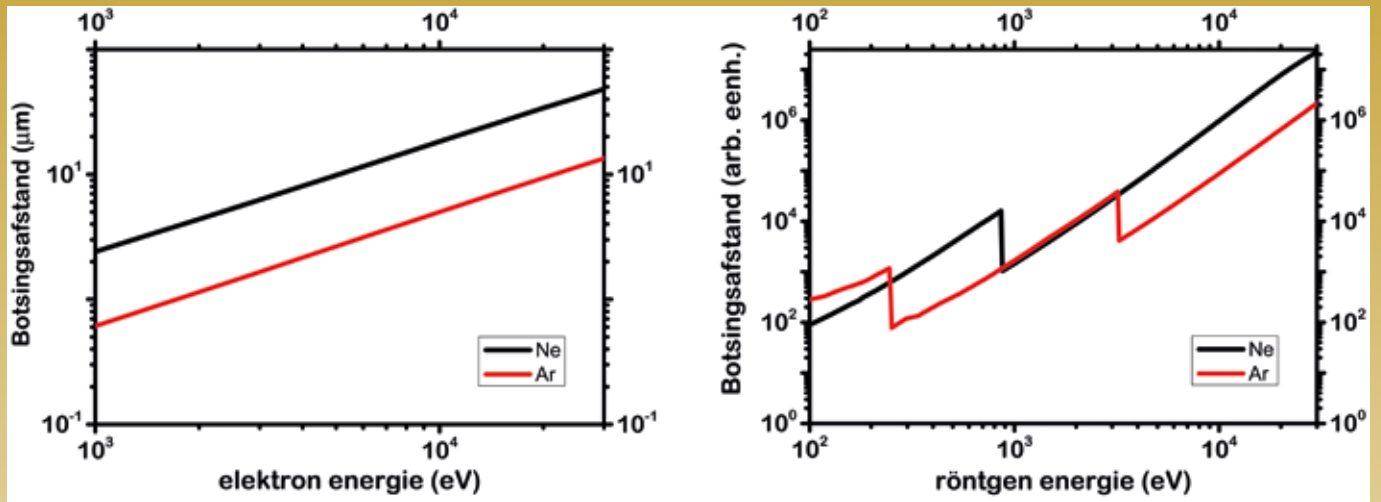
In de eerste hoge-druk oppervlaktewetenschap-experimenten werden metingen doorgaans niet tijdens het blootstellen van het oppervlak in de reactiekamer/reactorcel uitgevoerd, maar pas achteraf. Door pas na het afpompen van de reactieve gassen te meten konden zo toch conventionele vacuümtechnieken worden gebruikt. Oppervlaktestructuren die ontstaan door adsorptie van gas bij hoge druk zijn echter vaak reversibel, waardoor ze verdwijnen zodra het afpompen begint. Om deze reden zijn in situ metingen noodzakelijk voor het begrijpen van interacties tussen gas en vaste stof bij hoge druk. Een voorbeeld hiervan is te zien in figuur 3, waarin verschillende (reversibele) adsorptiestructuren van koolstofmonoxide op $\text{Pt}(111)$ worden getoond [2].

Reactoren voor in situ metingen

Het meten in een gasomgeving zorgt voor een aantal technische uitdagingen. Bij spectroscopische technieken moet rekening worden gehouden met verstrooiing en absorptie door de reactorwanden en het gas in de reactor. Microscopische technieken kunnen daarnaast hinder ondervinden van het fluctuerende warmte-transport dat gassen in de reactor kunnen veroorzaken (zie kader *Massa- en warmtetransport in de reactor*). Dit veroorzaakt ongecontroleerde uitzetting/krimp met vervormingen in de opgenomen plaatjes als gevolg.

Voor spectroscopie heeft de reactor vensters nodig. Voor de meeste soorten licht kan men met de bekende glazen vensters (SiO_2 of CaF_2) toe. Voor röntgenstraling en elektronen, die sterk geabsorbeerd worden door vaste stoffen, zijn echter speciale materialen noodzakelijk. Lichte elementen (H, Be, Al, C, O, N, Si) zorgen voor verminderde absorptie en verstrooiing. Om de vensters tevens zo dun mogelijk te maken, wordt voor sterke materialen gekozen zoals Si_3N_4 . Bij kleine vensterdiameters is een dikte in het regime van nanometers al voldoende om een drukverschil van 1 bar te kunnen weerstaan [5,6] (zie figuur 4). Wanneer zelfs zulke vensters niet volstaan, kan een kleine opening in de reactor worden gemaakt. Het gas dat weglekt door de opening wordt dan trapsgewijs weggepompt

Röntgenstraling en elektronen in een gas



Figuur 5 Gemiddelde afstand tussen gas-elektron en gas-röntgenstraal botsingen voor verschillende energieën in neon en argon. Links: elektron-gas botsingsafstand bij 1 bar en 300 K [3]. Rechts: röntgen-gas botsingsafstand [4].

In ultrahog vacuüm kunnen röntgenstralen en elektronen zich vrijwel ongehinderd voortbewegen. De kans op botsingen stijgt echter lineair met de druk. Bij zo'n botsing kunnen elektronen en röntgenstralen van richting veranderen (verstrooien) of energie verliezen, wat metingen bemoeilijkt. Voor elektronen is dit effect veel sterker dan voor röntgenstraling: in 1 bar stikstof kan een elektron met een energie van 1000 eV zich gemiddeld zo'n 1 micrometer verplaatsen voordat het een botsing ondergaat [3], terwijl dit voor een röntgenfoton met dezelfde energie ongeveer een millimeter is [4]. Welk gas het is en welke energie de elektronen of röntgenstralen hebben, maakt hierbij wel uit. Voor elektronen is het verband in het relevante energiebereik vrij simpel (zie figuur): Hoe hoger de energie en hoe lichter de atomen in het gas,

hoe groter de afstand tussen botsingen. Voor röntgenstraling is het verband wat gecompliceerder (zie figuur). Hoewel de globale trend hetzelfde is als voor elektronen, zitten er scherpe stappen in de energie-afhankelijkheid. De oorzaak hiervan zijn de stappen in de kans dat een röntgenfoton een elektron uit een atoom losslaat. De elektronen in een atoom zijn met verschillende sterktes aan de kern gebonden. Als de röntgenstralen een lage energie hebben, dan zijn ze niet in staat de sterk gebonden elektronen uit het atoom te slaan. Telkens wanneer de röntgenfotonen precies genoeg energie hebben om een elektron uit een sterker gebonden toestand vrij te maken, is er weer een extra mogelijkheid om elektronen uit het gas los te maken. Dat zie je terug in een stap in de kans op botsingen.

door een serie kamers tussen de reactor en de elektronen/röntgenbron of detector. Eenmaal in de reactor is er nog altijd verstrooiing en absorptie door het gas mogelijk (zie kader *Röntgenstraling en elektronen in een gas*). Om deze reden wordt de afstand tussen de vensters en het preparaat zo klein mogelijk gemaakt. Voor elektronen is de afstand vaak slechts enkele honderden micrometers.

Conclusie

Om hoge-druk-oppervlaktewetenschap te bedrijven met de voordelen en mo-

gelijkheden van vacuümtechnologie, is een uitgebreide *tool box* aan technologie ontwikkeld. Het gebruik van een reactor in een vacuümsysteem haalt het beste uit zowel hoge druk als vacuüm. Aan de ene kant maakt vacuüm goed gedefinieerde oppervlaktepreparatie en het gebruik van elektronen en zachte röntgenstraling mogelijk. Aan de andere kant zorgt de reactor voor een zinvolle nabootsing van industriële processen bij hoge druk. In situ metingen zijn essentieel voor het bestuderen van deze processen en vergen een voortdurende ontwikkeling waarin

gespecialiseerde reactorgeometrieën en vensters centraal staan.

Referenties:

- 1 S.Matera *et al.*, *ACS Catal.* **4**, 4081-4092, 2014.
- 2 S.R. Longwitz *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **108**, 38, 2004.
- 3 G.D. Danilatos, *J. Microscopy* **234**, 26-37, 2009.
- 4 B.L. Henke *et al.*, *Atom. Dat. and Nuc. Tab.* **54**, 2, 181-342, 1993.
- 5 C.Escudero *et al.*, *J. Synchrotron Rad.* **20**, 504-508, 2013.
- 6 S.Kaya *et al.*, *Catalysis Today* **205**, 101-105, 2013.



Vacuümtechniek voor een beter begrip van de natuur

Verslag: Claud Biemans

Tijdens de NEVAC-dag op 27 mei in Leiden passeerde een revue van de nieuwste natuurkunde: van superzware botsende zwarte gaten, via moleculaire structuren en quantumtoestanden van nieuwe materialen, tot elementaire deeltjes en de ontdekking van het higgsboson. Sense Jan van der Molen (Quantum Matter and Optics, UL), ondersteund door Ellie van Rijsewijk, had een programma samengesteld van recente wetenschappelijke ontwikkelingen die alleen mogelijk zijn met behulp van vacuümtechniek.

De nieuwe voorzitter van de NEVAC, Ingmar Swart (Debye Institute for Nanomaterials Science, UU) opende het programma. Hij werkt aan het in beeld brengen van chemische reacties op moleculair niveau. Waar je eigenlijk nooit bij stilstaat is dat je met je vingertoppen kleinere details kunt onderscheiden dan met je ogen. Structuren kleiner dan micrometers kun je niet zien, terwijl onze vingertoppen structuren van tientallen nanometers hoog op een oppervlak kunnen voelen. Voor het visualiseren van moleculen hebben we apparaten nodig als een rastertunnelmicroscop (ofwel STM, *scanning tunneling microscope*) die in een vacuümomgeving als het ware

oppervlakken 'aftast' met een naald die eroverheen scant. Door de naald loopt een stroom die evenredig is met de afstand tot het oppervlak. Op die manier kan een beeld vervaardigd worden van de hoogteverschillen van het oppervlak. De nieuwste technieken verbeteren de resolutie door de naald verticaal te laten trillen met behulp van een extreem kleine stemvork: de amplitude is minder dan een Ångström. Op deze manier is het mogelijk elektrostatische potentialen in een molecuul in beeld te brengen en dat schept mogelijkheden voor het visualiseren en controleren van reacties tussen verschillende moleculen: chemie live in beeld.

Zwaartekrachtsgolven

Het grote nieuws in februari dit jaar was het artikel over de eerste directe waarneeming van zwaartekrachtsgolven. Op 14 september 2015 is een signaal gedetecteerd door de toen net vernieuwde LIGO-interferometer in de Verenigde Staten, met stations in Hanford (Washington) en Livingston (Louisiana). Het artikel telde maar liefst rond de duizend auteurs. Om zwaartekrachtsgolven te meten is een extreme precisietechniek nodig die alleen tot stand kan komen in een wereldwijde samenwerking. NIKHEF speelt hierin een belangrijke rol en Alessandro Bertolini, een van de co-auteurs, vertelde over wat er technisch allemaal bij komt kijken. Zwaartekrachtsgolven zijn eigenlijk rimpelingen in de ruimtetijd. Honderd jaar geleden publiceerde Albert Einstein zijn algemene relativiteitstheorie, waarin de verdeling van massa en energie gerelateerd werd aan de kromming van de ruimtetijd en hij voorspelde het bestaan van dit fenomeen. En hoewel de sterkste zwaartekrachtsgolven veroorzaakt



Ingmar Swart.



Alessandro Bertolini.

worden door botsingen van de zwaarste objecten die we kennen in het heelal, neutronensterren en zwarte gaten, zijn ze extreem moeilijk te meten omdat ze nauwelijks wisselwerken met materie. Een zwaartekrachtsgolf veroorzaakt een minuscule verandering in de afstand tussen twee objecten. In de LIGO-interferometer wordt een laserstraal in twee bundels gesplitst en via de twee stations weer bij elkaar gebracht, waarna de interferentie gemeten wordt. Deze verandert volgens een bepaald patroon als er een zwaartekrachtsgolf voorbijkomt. Het signaal van september vorig jaar werd veroorzaakt door twee samensmeltende zwarte gaten op 1,4 gigalichtjaar van de Aarde. Hierbij werd een nieuw zwart gat gevormd. In 200 milliseconde werd daar twee miljoen keer de massa van de zon omgezet in energie, waardoor de armen van de interferometer op aarde een fractie van de straal van een proton ten opzichte van elkaar verschoven.

Het onderzoek naar zwaartekrachtgolven staat nog maar in de kinderschoenen, er wordt nu gewerkt aan nog meer detectoren. In oktober van dit jaar zal de Advanced Virgo-detector in Italië operationeel worden, met het grootste vacuümsysteem in Europa. Deze opstelling heeft twee armen van 3 km lang met een druk van 10^{-9} mbar in een volume van 3000 kuub. Uitbakken van zo'n groot systeem, na de eerste keer bij de installatie, is onmogelijk. NIKHEF heeft daarom

vier cryogene vacuümlinks gemaakt, die water uit het systeem moeten wegvangen. Ook bouwde NIKHEF voor Virgo een extreme isolatie van seismische ruis en andere trillingen: de *super attenuator*. NIKHEF is ook betrokken bij de aangekondigde bouw in Zuid-Limburg van de Einstein Telescoop, die een nog tien keer betere resolutie zal krijgen dan LIGO en Virgo.

NEVAC-prijs

Na dit superstaaltje techniek was het tijd voor de uitreiking van de NEVAC-prijs 2016 door hoofdredacteur Hans van Eck aan Martijn Vos (Plasma and Materials Processing, TUE). Hij schreef het artikel over het maken van zonnecellen met molybdeenoxide, met behulp van atoomlaagdepositie. Nederlandse bedrijven, zoals Levitech en Solaytec, spelen een grote rol bij de ontwikkeling van deze zeer transparante zonnecellen, met een hoge efficiëntie. Het artikel is gepubliceerd in het vorige nummer.



Martijn Vos.

Algemene Ledenvergadering

Tijdens de Algemene Ledenvergadering van de NEVAC nam Ingmar Swart de voorzittershamer over van Sander Otte. Sander is komend jaar de vicevoorzitter. De NEVAC nam afscheid van Fred Schenkel (technicus bij het Leids Instituut Onderzoek Natuurkunde) die een



Het NEVAC-bestuur: Jan van Kessel, Ad Ettema, Sander Otte en Ingmar Swart.

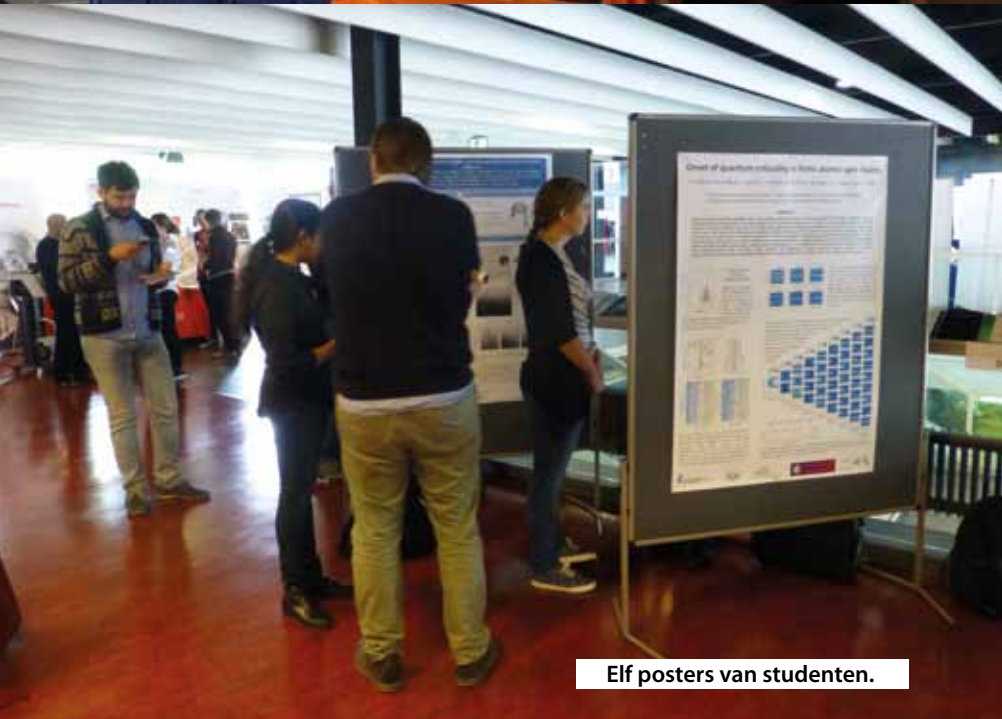


De vacuümmarkt.



FOTO LION/EA

Sonia Conesa Boj.



Elf posters van studenten.

dat elektronenmicroscopie, nu 85 jaar na de uitvinding, veel meer is dan een techniek om afbeeldingen mee te maken. Sinds de uitvinding begin jaren 1930 door de latere Nobelprijswinnaar Ernst Ruska samen met zijn promotor Max Knoll is de resolutie van elektronenmicroscopen met een factor 1000 verbeterd en er wordt op dit moment gewerkt aan voor sferische aberratie gecorrigeerde (scannende) transmissie-elektronenmicroscop (Cs-TEM) systemen die atomen in beeld kunnen brengen. Ook verbeterde data-analyse draagt bij aan de toenemende waarde van elektronenmicroscopen.

Sonia Conesa Boj gebruikt TEM voor het bestuderen van samengestelde nanodraden, waarvan de optische eigenschappen samenhangen met de kristalstructuur. Nanodraden hebben zulke kleine afmetingen dat ze kunnen worden opgebouwd uit verschillende kristalvormen, zoals zinkblende en wurtziet, waarvan de kristalroosters in groter verband niet op elkaar passen. Zinkblende heeft een kubisch vlakgecentreerde, en wurtziet een hexagonale kristalstructuur. Ook in de kleine stapelingen kan er spanning in het materiaal ontstaan die aanleiding geeft tot defecten en scheurvorming. Met

aantal jaar actief was als redacteur van het *NEVAC blad*. Karine van der Werf (ECN) en Riens de Groot (FEI) zijn toetreden tot de redactie. Rob Klöpping deed namens de excursiecommissie verslag van de geslaagde reis vorig jaar naar San José. De commissie opleidingen bracht het goede nieuws van veel geslaagde cursisten Vacuümtechniek, waarvan twee met een 10. De commissie constructies is opgeheven.

Vacuümmarkt en posters

De bedrijfsleden van de NEVAC zijn degenen die de apparatuur leveren waarmee geavanceerde wetenschap en pro-

ductieprocessen mogelijk zijn. Ze waren in Leiden weer goed vertegenwoordigd met stands waar ze vertelden over hun nieuwste producten. Daartussen stond ook een mooie 'oude bak': in het kader van hun 50-jarig bestaan had Pfeiffer de allereerste lektester van Alcatel meegenomen, die overigens nog steeds werkt. De jonge garde van de wetenschap was ook naar de NEVAC-dag gekomen en er waren maar liefst elf posters te bewonderen van promovendi uit het hele land.

Moderne elektronenmicroscopie

Sonia Conesa Boj (Photonics and Semiconductor Nanophysics, TUE) liet zien

TEM kunnen deze processen in beeld worden gebracht. Deze kennis kan gebruikt worden voor het ontwerpen van nieuwe nanodraden met verbeterde eigenschappen, zoals een grotere mobiliteit van gaten in een nanodraad met een kern van germanium omhuld door silicium. Door het toepassen van verschillende groeiorientaties kun je draden maken zonder defecten of juist met dislocaties.

Moleculaire LEGO

Johannes Jobst (postdoc en VENI-onderzoeker in de groep van Sense Jan van der Molen, UL) onderzoekt kunstmatige materialen opgebouwd uit tweedimensionale lagen, zogenaamde Van der Waals-heterostructuren. Ze zijn niet zo sterk aan elkaar gebonden als moleculen; met een stukje plakband trek je de lagen van elkaar. Een voorbeeld is grafeen met hexagonaal boornitride. Als de verschillende lagen onderling wisselwerken, dan krijg je door de stapeling een nieuw materiaal. Als de interactie ontbreekt, behouden de lagen hun eigenschappen en dan heb je een dunne isolerende laag. Met behulp van hoek-opgeloste elektronenspectroscopie (ARPES) kan informatie verkregen worden over de niet-bezette elektronentoestanden in deze gestapelde materialen. Met lage-energie elektronenmicroscopie (LEEM) kun je bestuderen wat er gebeurt met de bandenstructuur in een heterostructuur van bijvoorbeeld grafiet en boornitride als je steeds meer lagen op elkaar stapelt. Voor het bestuderen van deze moleculaire LEGO met LEEM is een behoorlijk groot UHV-systeem nodig: er wordt gemeten onder een druk van 5×10^{-10} mbar.

Nieuwe natuurkunde

Ivo van Vulpen (UvA/NIKHEF) is samen met Sense Jan van der Molen de man achter de muurformules in Leiden. De formule van de algemene relativiteit van Albert Einstein is op een muur van Museum Boerhaave geschilderd, als eerste van een serie (zie foto). Je kunt de twee linker termen van de formule zien



Johannes Jobst.



Ivo van Vulpen.

als het podium (het vacuüm), waarop de twee rechter termen, de acteurs (deeltjes) zich manifesteren. Met behulp van deze formule voor algemene relativiteit en het bestuderen van deeltjes kun je dus iets over het vacuüm ontdekken.

Volgens het standaardmodel, de theorie over elementaire deeltjes, mogen deeltjes geen massa hebben. Dat klopt duidelijk niet met de werkelijkheid, daarom is er in de theorie een higgsboson opgenomen dat de andere deeltjes massa geeft. De Large Hadron Collider bij CERN in

Genève is onder andere gebouwd om meer te weten te komen over het higgsboson. Daarvoor worden protonen in tegenovergestelde richtingen versneld in een 27 km lange cirkelvormige vacuümbuis met een totale inhoud van 141 m³, een gemiddelde druk van 10⁻⁹ mbar en een temperatuur van 1,9 K. Magneten van 8 tesla leiden de deeltjes door de ring tot ze bijna zo snel gaan als het licht. Dan botsen de protonen tegen elkaar waarbij vele deeltjes vrijkomen. De megagrote datastroom die dat oplevert wordt gefil-



Tjerk Oosterkamp.



De borrel.

terd, op zoek naar gebeurtenissen waar- bij een higgsboson kan optreden. Twee detectoren lieten in 2013 een piekje zien bij een massa die werd voorspeld voor het higgsboson: een enorme prestatie die het standaardmodel 'compleet' maakte. Maar er kwamen ook nieuwe problemen bij: volgens de higgstheorie is de energiedichtheid van het vacuüm 10^8 GeV^4 , terwijl metingen van de kosmologische constante een maximale waarde aangeven van 10^{-46} GeV^4 . Nogal een verschil. Misschien heeft dat wel iets te maken met de 96 % van het universum dat bestaat uit iets dat we donkere energie en donkere materie noemen, maar waar we niets van weten. Inmiddels lijkt het erop dat de LHC ook een piekje laat zien bij 750 GeV. Dat duidt ook op nieuwe natuurkunde. In augustus zijn er drie keer zoveel data geanalyseerd en zullen we daar vast meer over horen.

Nieuwe gebruikersfaciliteit

Tjerk Oosterkamp (Quantum Matter and Optics, UL) was de laatste spreker op de NEVAC-dag. Hij onderzoekt quantumfases in materialen met een combinatie van magnetische resonantie en atoomkrachtmicroscopie (MRFM). Hierbij wordt de kracht tussen een magnetische tip en kernspins gemeten, die in de orde van attonewton is. Hij bouwt op dit moment een nieuwe gebruikersfaciliteit die gaat werken met combinatie van verschillende technieken: STM, AFM, MRFM met een resolutie van atomaire schaal, bij temperaturen tot 1 millikel-

vin (nu 5 mK) in UHV. Dat laatste is nog een uitdaging. Het apparaat komt in een nieuwe trillingsvrij lab in Leiden, terwijl het apparaat gekoeld wordt met een pulsbuskoeler en helium. Daarvoor heeft Oosterkamp een slim systeem voor trillingsisolatie ontwikkeld. Bijzonder is dat er in de opstelling verschillende experimenten tegelijk naast elkaar kunnen plaatsvinden. De machine kan dus ge-

deeld worden en zo is er meer meettijd beschikbaar. Bovendien kan het ook nog gezellig worden en kunnen er nieuwe samenwerkingsverbanden ontstaan.

De NEVAC-dag werd afgesloten met een gezellige borrel, waarin de grote en kleine onderwerpen van de dag werden nabesproken en de onderlinge banden tussen de NEVAC-leden werden verstevigd.

Nieuwe redactieleden



Ik ben Karine van der Werf. Ik ben in 1989 tijdens een stage voor de HTS (natuurkunde) bij AMOLF voor het eerst in aanraking gekomen met vacuümtechniek. Na mijn studie heb ik zo'n twintig jaar bij de Universiteit Utrecht gewerkt als onderzoekstechnicus en labbeheerder in de vakgroep waar onderzoek gedaan werd aan dunne film silicium zonnecellen. Daar heb ik dus veel ervaring opgedaan met (PE)CVD en PVD en de daarbij behorende vacuümtechniek. Nu werk ik al weer vier jaar voor ECN bij Solliance in Eindhoven. In mijn dagelijkse werk raakt de vacuümtechniek nu een beetje op de achtergrond. Ter compensatie hiervan kom ik graag de redactie van het *NEVAC blad* versterken!



Ik ben Riens de Groot en als nieuwe redacteur toegetreten tot het *NEVAC blad*-redactiegezelschap. Ik ben werkzaam bij FEI Company en dagelijks met vacuüm bezig, als systeemengineer, systemdesigner, integrator en vacuümexpert. Het vacuüm in onze systemen is nodig om de plaatjes met elektronenmicroscopie mogelijk te maken. Als redacteur zal ik trachten een bijdrage te leveren om de bestaande en vernieuwende vacuümtechnologie voor het voetlicht te brengen. Ik sta open voor ideeën, suggesties en discussie om onze vereniging levend(ig) te houden. Ik hoor graag van jullie. Groeten, Riens (06-13228621) degroot@iae.nl

De geschiedenis van het luchtledige

Klaus Liebers, *Das Wunder Vakuum Experimente, die Geschichte schrieben*

Taal: Duits

ISBN 978-3-7375-9188-1

176 blz, prijs € 12,90

epubli GmbH, Berlin

zie: www.epubli.de/shop/autor/Klaus-Liebers/8905

In maart verscheen *Das Wunder Vakuum*. De schrijver, Klaus Liebers, vertelt op onderhoudende wijze hoe het vacuüm is ontdekt en welke moeilijkheden de verschillende onderzoekers hebben ondervonden. Dat waren niet alleen de technische moeilijkheden bij hun experimenten, maar vooral het strijden tegen de algemeen gevestigde filosofie dat het luchtledige niet kon bestaan, een stelling die Aristoteles reeds vele eeuwen geleden had geponeerd.

Stap voor stap doet Klaus Liebers verslag van de levendige gesprekken tussen de verschillende geleerden, die zich met het vraagstuk 'luchtledigheid' bezighielden. Het is alsof de lezer werkelijk aanwezig is bij de discussie tussen de geleerden in hun studeerkamer.

De denkwijze van Galileï wordt gevolgd door de eerste experimenten met de waterbarometer van Berti en Magiotti, met

als tegenspelers de paters Nicollò Zucchi en Athanasius Kircher. Het is alsof je er zelf als een zeventiende-eeuwse toeschouwer in de straten van Rome naar staat te kijken.

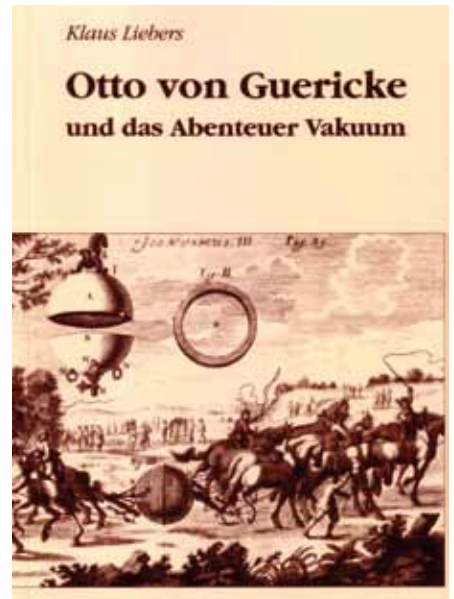
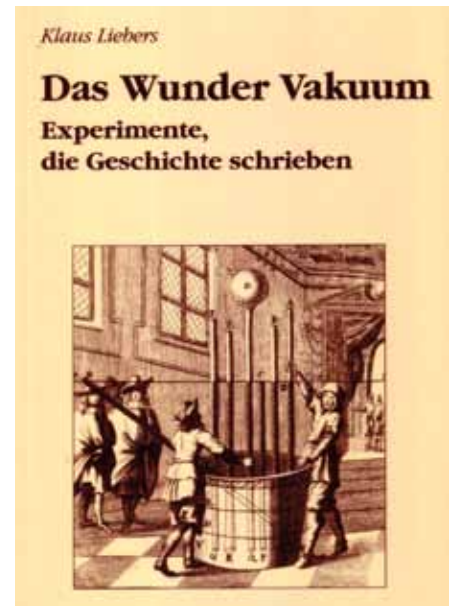
Bij de vele experimenten met verschillende glazen buizen met kwik, uitgevoerd door Torricelli en Viviani, lijkt het net of de gesprekken tussen beiden gisteren nog zijn gevoerd.

Werkelijk interessant is het om de gedachten en gesprekken van Blaise Pascal te volgen. Leerzaam is het hoe hij de experimenten van Torricelli voor een groot publiek in Rouan uitvoert en van tevoren laat voorspellen wat de uitkomst zal zijn. Toch zijn er nog velen die de uitkomst niet willen geloven en vasthouden aan de leer van Aristoteles.

Hoe de geschiedenis van het onderzoek naar het luchtledige verder verliep, is te lezen in het vorig jaar verschenen boek van Liebers: *Otto von Guericke und das Abenteuer Vakuum* (ISBN 978-3-7375-3662-2, € 11,90).

Het zijn leerzame boeken, op een zeer plezierige manier geschreven, gestoeld op aantoonbare feiten, een *must have* voor een ieder die iets met vacuüm doet.

Theo Mulder



Agenda

11-15 juli 2016
IVNC, the 29th International Vacuum Nanoelectronics Conference
Vancouver, Canada

24-27 juli 2016
ALD 2016, Dublin, Ireland

17-21 augustus 2016
77th IUVSTA Workshop
Surface processes, gas dynamic and vacuum technology of cryogenic vacuum systems, Fufuki, Japan

21-26 augustus 2016
IVC20, Busan, Korea

28 augustus - 2 september 2016
ECOSS-32, Grenoble, Frankrijk

24-28 oktober 2016
80th IUVSTA Workshop: Ultra Low Emittance Light Source Vacuum Systems, Hsinchu, Taiwan

6-11 november 2016
AVS 63rd International Symposium and Exhibition
Tennessee, VS

Links naar websites: zie de agenda op www.nevac.nl

Tailored Solutions

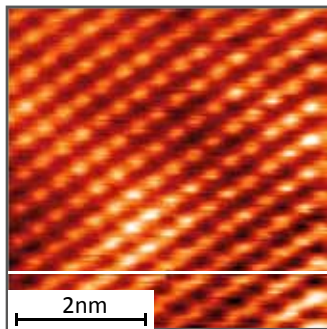
from an unparalleled spectrum of technologies.

Most Advanced Solutions

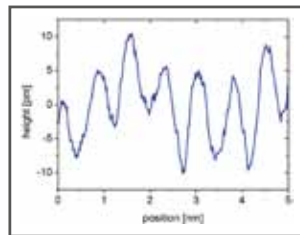
Scienta Omicron offers the most advanced capabilities in:

- Photoelectron Spectroscopy (PES),
- Scanning Probe Microscopy (SPM),
- Thin-Films and
- System Solutions

QPlus AFM on NaCl (100) at T = 10 K



Atomic resolution QPlus AFM image



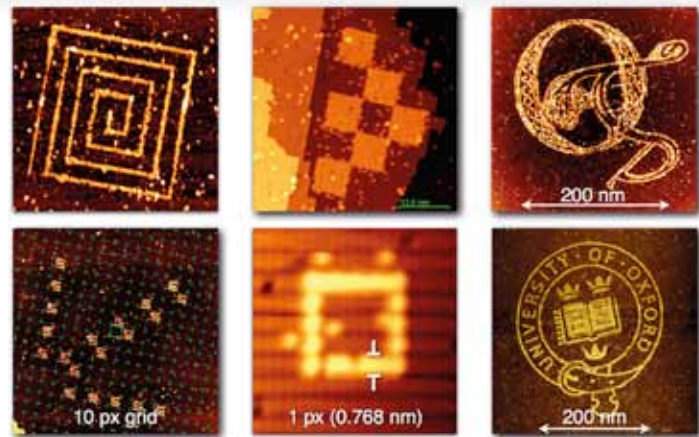
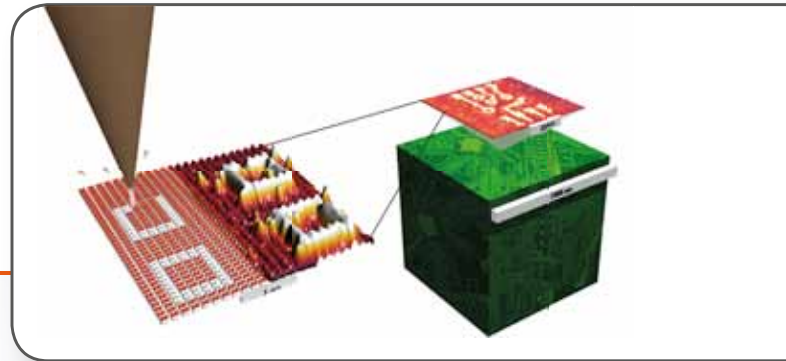
Profile along the white line



QPlus sensor

Closed Cycle - STM & QPlus* AFM results from our R&D department

Here we present STM and QPlus* NC-AFM results of a new cryogen-free cooled ultra-high vacuum scanning probe microscope (SPM). The Closed Cycle SPM is capable of high stability STM and QPlus NC-AFM operation at sample temperatures down to T = 9K.



Scanned Probe Lithography

The combination of our MATRIX Control system and ZyVector is turning the Scienta Omicron STMs into atom precise lithography tools for atomistic controlled dopant structuring for quantum computing.

Please visit our website for more information: www.scientaomicron.com

scientaomicron

www.ScientaOmicron.com