

University of Groningen

Internal oxidation of 5sp-impurities in silver.

Segeth, Wouter Herman

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

1987

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Segeth, W. H. (1987). *Internal oxidation of 5sp-impurities in silver*. s.n.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

SAMENVATTING

Zilver is een edelmetaal, wat inhoudt dat het niet of nauwelijks met zuurstof reageert. Hierdoor is het mogelijk zilver te verwarmen in een zuurstof omgeving zonder dat het metaal oxideert, terwijl wel een zeer kleine hoeveelheid zuurstof in oplossing wordt gebracht. Deze opgeloste atomen bewegen zich vrij door het metaal en worden gemakkelijk gevangen aan onedele metalen die als onzuiverheden in het zilver kunnen voorkomen. Deze vorm van preferentiële oxidatie van onedele onzuiverheden staat bekend onder de naam *interne oxidatie*.

Het proefschrift behandelt het onderzoek gedaan naar de kinetiek van interne oxidatie van 5sp-onzuiverheden in zilver één-kristallen. Het gewenste 5sp-element werd ingebracht door middel van ionen-implantatie, een methode waarmee de concentratie van de onzuiverheids atomen nauwkeurig te regelen valt. De implantatieschade werd grotendeels verwijderd door het kristal na de implantatie een warmtebehandeling te laten ondergaan. De interne oxidatie werd uitgevoerd onder goed gedefiniëerde omstandigheden, waarbij gelet werd op de zuurstofdruk, de oxidatie temperatuur en de duur van de oxidatie behandeling.

Het onderzoek naar de microscopische structuur van de zo gevormde onzuiverheid-zuurstof complexen werd uitgevoerd met twee analyse methoden van geheel verschillend karakter. Met *ion beam analysis* - methoden (IBA-methoden), die gebruik maken van lichte ionen bundels van hoge energie, kon zowel de diepteverdeling (m.b.v. de *depth profiling* - methode) als de roosterpositie (m.b.v. de *channeling* - methode) van het ingevangen zuurstof worden bepaald. Informatie over het electromagnetische veld ter plaatse van de kern van het 5sp-onzuiverheidsatoom werd verkregen met behulp van *Hyperfine Interaction* - methoden (HFI-methoden). Deze methoden zijn gebaseerd op het registreren van kleine verschillen in het verval van radioactieve isotopen. Hiertoe werd naast het gewenste

stabiele 5sp-element een zeer kleine dosis radioactief isotoop van het zelfde element geïmplanteerd. *Mössbauer spectroscopy* (MS), een methode waarmee zeer kleine verschuivingen in de energie van het gamma-verval worden gemeten, werd gebruikt voor o.a. de bepaling van de valentietoestanden van het radioactieve isotoop. Met *perturbed angular correlation* (PAC), waarmee verstoringen in de γ - γ hoekcorrelatie worden geregistreerd, kan een beeld worden verkregen van het elektrisch quadrupool veld ter plaatse van de radioactieve kern.

Na een algemene inleiding in hoofdstuk 1 en een beschrijving van de gebruikte technieken in hoofdstuk 2, volgt in hoofdstuk 3 de beschrijving van de experimenten welke gedaan zijn aan interne oxidatie van antimoon-onzuiverheden in zilver één-kristallen. Uit de Mössbauer metingen blijkt dat na oxidatie bij 550 K geïsoleerde antimoon-zuurstof complexen gevormd worden waarbij het antimoon altijd in een 4^+ valentie-toestand verkeert. De IBA metingen wijzen uit dat precies twee zuurstof atomen zijn gevangen aan één antimoon atoom. Aangenomen dat ieder zuurstof atoom twee elektronen van het antimoon atoom weghaalt, lijkt dit de Mössbauer metingen te kunnen verklaren. Verder blijkt uit channeling metingen dat de zuurstof atomen op octahedrische interstitiële plaatsen in het zilver rooster zijn gelocaliseerd. Op grond van deze resultaten bleek het mogelijk te zijn een microscopisch model van het geïsoleerde antimoon-zuurstof complex te ontwerpen.

In hoofdstuk 4 wordt het onderzoek naar de interne oxidatie van indium-onzuiverheden in zilver één-kristallen beschreven. Uit de PAC-metingen blijkt dat er twee verschillende configuraties voor het indium-zuurstof complex bestaan. Het z.g. 2a-complex, dat gevormd wordt door oxidatie bij 550 K, resulteert in een brede verdeling van niet al te hoge quadrupool frequenties. IBA-metingen aan dit 2a-complex tonen aan dat geïsoleerde InO_2 -complexen zijn gevormd die enige gelijkenis in de geometrische opbouw vertonen met het geïsoleerde SbO_2 -complex uit hoofdstuk 3. De 2a-complexen veranderen in 2b-complexen door verwarming van het kristal bij 700 K. Voor het 2b-complex liggen de quadrupool frequenties duidelijk hoger dan voor de 2a-complex. Uit channeling metingen blijkt dat de zuurstof atomen in de buurt van rooster plaatsen zijn terecht gekomen. Wij denken dat deze verschuiving van de zuurstof

atomen een ge
aan het 2a-co

In hoofds
naar de adsor
is gebruik
spectroscopy
van een scho
mbar resulte
Oxidatie bij
gebonden zuur
de laagste to
waargenomen
oxidatie is wa
is voor de ui

In hoofds
kinetiek van
dat zolang ee
voorbij komer
geoxideerd is
deerde antimo
scherpe overg
en niet zijn
model gaat erv
is en dat door
complex een v
dissociatie e
diepte profie
intern geoxid

atomen een gevolg is van de vangst van thermisch gegenereerde vacatures aan het 2a-complex.

In hoofdstuk 5 worden de resultaten gepresenteerd van een onderzoek naar de adsorbtie van zuurstof atomen aan een Ag(110)-oppervlak. Hierbij is gebruik gemaakt van *angular resolved ultra-violet photoemission spectroscopy* (ARUPS) en *low energy electron diffraction* (LEED). Oxidatie van een schoon Ag(110)-oppervlak bij 300 K in een zuurstofdruk van 100 mbar resulteerde in een zwak gebonden zuurstof laag aan het oppervlak. Oxidatie bij temperaturen boven 500 K had de vorming van een sterk gebonden zuurstoflaag met een $c(2 \times 2)$ LEED-structuur tot gevolg. Aangezien de laagste temperatuur waarbij de vorming van deze zuurstoflaag werd waargenomen overeenkomt met de laagste temperatuur waarbij interne oxidatie is waargenomen, zou het zo kunnen zijn dat deze laag noodzakelijk is voor de uitwisseling van zuurstof aan het oppervlak.

In hoofdstuk 6 worden twee modellen voor de beschrijving van de kinetiek van interne oxidatie vergeleken. Wagner's model gaat ervan uit dat zolang een onzuiverheid nog niet volledig is geoxideerd deze een voorbij komend zuurstof atoom zal invangen, net zolang tot het volledig geoxideerd is. De gemeten concentratie profielen van het intern geoxideerde antimoon en indium laten echter zien dat Wagner's model een veel te scherpe overgang voorspelt tussen de gebieden waarin de onzuiverheden wel en niet zijn geoxideerd. Het door ons ontwikkelde twee stappen oxidatie model gaat ervan uit dat een onzuiverheid met één zuurstof atoom instabiel is en dat door de vangst van een tweede zuurstof atoom aan het instabiele complex een volledig geoxideerd stabiel complex wordt gevormd. Met een dissociatie energie van 0.6 eV voor het instabiele complex konden de diepte profielen van zowel het intern geoxideerde antimoon als van het intern geoxideerde indium worden gereproduceerd.