

ニオブ，タンタル中の水素同位体の電界拡散

橋爪，健一
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

川畑，幸寛
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

松本，幸造
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻：原子燃料工業（株）

堤，信郎
九州大学工学部応用原子核工学専攻：日立製作所（株）

他

<https://doi.org/10.15017/17295>

出版情報：九州大学大学院総合理工学報告．15（1），pp.9-15，1993-06-01．九州大学大学院総合理工学研究科
バージョン：
権利関係：

ニオブ、タンタル中の水素同位体の電界拡散

橋 爪 健 一* · 川 畑 幸 寛* · 松 本 幸 造**

堤 信 郎*** · 藤 井 克 彦† · 杉 崎 昌 和*

(平成5年2月26日 受理)

Electromigration of Hydrogen Isotopes in Niobium and Tantalum

Ken-ichi HASHIZUME, Yukihiro KAWABATA, Kozo MATSUMOTO,
Nobuo TSUTSUMI, Katsuhiko FUJII and Masayasu SUGISAKI

Effective valences Z^* of protium and deuterium in alpha phase of niobium and those of protium, deuterium and tritium in alpha phase of tantalum were measured by electromigration experiment with a stationary state method in a temperature region from 370K to 550K.

In the case of in Nb, the obtained values of Z^* are larger than unity and decrease with temperature and definite isotope dependence of Z^* is not observed. In the case of Ta, the values of Z^* are less than unity and increase with temperature, and isotope dependence of Z^* such as $Z^*(H) > Z^*(D) > Z^*(T)$ is observed.

1. 緒 言

水素同位体が固溶した金属に電界をかけ直流電流を流すと、水素同位体はこの電界および電流を駆動力として、見かけ上 Z^* という原子価（あるいは eZ^* という電荷）をもつ粒子のように振舞う。すなわち、水素同位体は電流の一部を担いながら陰極側あるいは陽極側に移動する。この現象を、金属中における水素同位体の電界拡散（electromigration あるいは electrotransport）現象、 Z^* を有効原子価（effective valence または effective charge number）と呼ぶ。

金属中の水素同位体の挙動に関しては、電界拡散を含めて核融合炉材料あるいは水素エネルギー関連材料という観点から多方面での研究が行われている。金属-水素系における電界拡散の研究は、金属中での水素の荷電状態および伝導電子との相互作用といった最も基礎的な情報を与えてくれる。本研究で取り上げた Nb-H, Ta-H 系は、水素の拡散、固溶等に関連する現象がよく調べられている系であり、水素同位体の拡散

係数に代表されるように、物性値に顕著な同位体依存性が観測されるという特徴がある。電界拡散においてもこの Z^* の同位体依存性という側面から有益な情報が期待できる。

これまで数人の研究者によって Nb, Ta 中の水素同位体の Z^* に関する報告^{1)~12)}がなされているが、報告された Z^* の実験値はばらついており、明確な同位体依存性に関する結論も出されていない。この原因は、水素の固溶量などの実験条件が異なっていて報告されている Z^* の値を単純には比較できないこと、および実験誤差が大きいことなどが考えられる。そこで、本研究では、精度の高い電界拡散実験を行うことによって、 Z^* の同位体依存性を明らかにすることを試みた。

2. 実 験

まず、Nb 試料（2mm ϕ \times 50mm, 純度99.8%）、Ta 試料（2mm ϕ \times 40mm, 純度99.95%）中の含有水素を取り除くために、約1000°C、 1×10^{-4} Pa 中で1時間真空加熱処理を行った。その後、気体吸収法により金属中に水素同位体を固溶させた。本実験では水素同位体と金属試料の組成比 H/M を0.005に統一した。なお、水素同位体は、軽水素と重水素についてはほぼ100%組成のもの、トリチウムについては軽水素で希釈しそ

*材料開発工学専攻

**材料開発工学専攻（現在原子燃料工業㈱）

***工学部応用原子核工学科（現在日立製作所㈱）

†工学部応用原子核工学科

の組成比 T/H が $1/10^6$ のものを使用した。水素を吸収した試料は、一旦、大気中に曝し試料表面に酸化層を形成させた。この酸化膜により実験温度250℃まで試料からの水素同位の漏洩を防ぐことができる。次に、試料内の水素濃度分布を均一化させるため、0.1Paより高い真空度のもとで Nb については250℃で5日以上、Taについては250℃で9日以上、拡散焼鈍を行った。

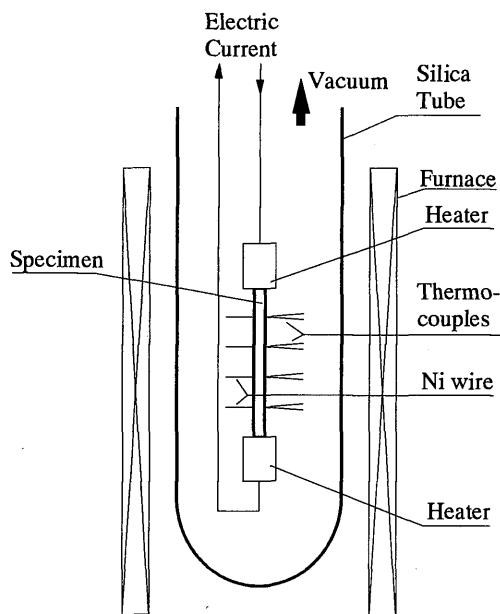


Fig. 1 Schematic apparatus and specimen arrangement.

試料に温度測定用のクロメル-アルメル熱電対と電位測定用の Ni 線をスポット溶接し、Fig. 1 に示す装置にセットして電界拡散実験を行った。実験温度範囲は100℃から250℃で、試料軸方向に5ないし9Aの直流定電流を流した。この際、試料軸方向の温度の不均一を0.5℃以内に制御し熱拡散の影響を防いだ。実験時間は、拡散方程式の過渡状態の解析¹³⁾¹⁴⁾によって規定される緩和時間 τ の4倍以上にとった。実験時間 4τ で、定常状態で形成される水素同位体の濃度の再分布値の98%を越えるので、事実上、本実験で得られる水素濃度分布は定常値と見なすことができる。なお、緩和時間 τ は、試料長さ l 、水素同位体の拡散係数 D により $\tau = l^2 / \pi^2 D$ とあらわされる。緩和時間の算出には、Qiら¹⁵⁾によって報告された水素同位体の拡散

係数 D を用いた。

電界拡散実験終了後、試料を室温に急冷して水素濃度分布を凍結し、試料を6ないし8分割した。各試料片中の水素同位体を真空中で高温抽出し、軽水素と重水素については容量法によって定量した。トリチウムは、軽水素とともに真空中で高温抽出したあと、酸化してトリチウム水として捕集し、その放射能を液体シンチレーションカウンターにより測定することによって定量した。

3. 結 果

3.1 Z^* の決定

本実験の水素同位体濃度は十分に低く、理想溶液と見なすことができる。このような条件のもとで一次元の電界拡散現象を考えると、電位勾配 $d\Phi/dX$ と濃度勾配 dC/dX が共存する系内での水素同位体の拡散流束 J は、次式であらわされる、

$$J = -D \left(\frac{dC}{dX} + \frac{eZ^*C}{kT} \frac{d\Phi}{dX} \right) \quad (1)$$

ここで、 D は拡散係数、 Z^* は有効原子価、 e は素電荷、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。試料から水素同位体が漏れないという条件のもとでは、この式より、定常状態における、試料位置 X 、試料温度 T での水素濃度 $C(X, T)$ は次式となる。

$$\ln C(X, T) = eZ^*EX/kT + \text{const.} \quad (2)$$

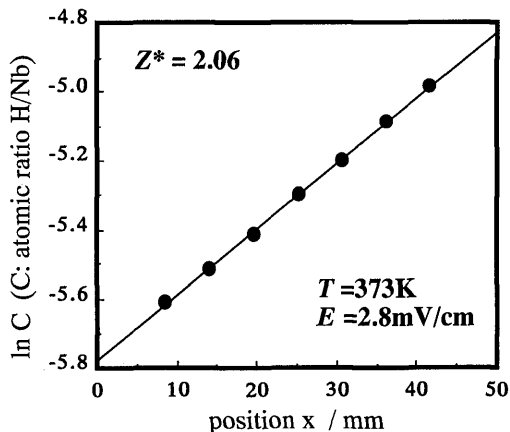


Fig. 2 Protium concentration in Nb vs position.

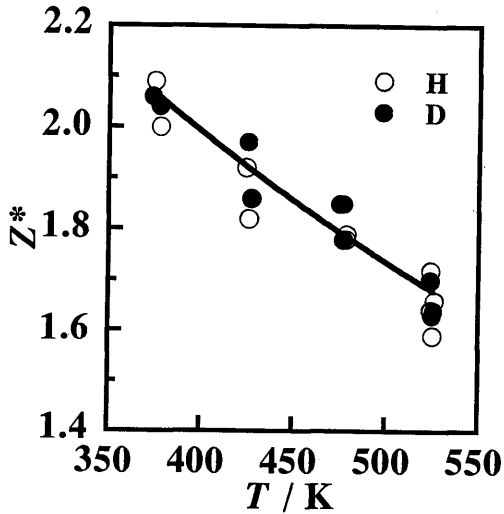


Fig. 3 Temperature dependence of the effective valences Z^* of protium and deuterium in Nb.

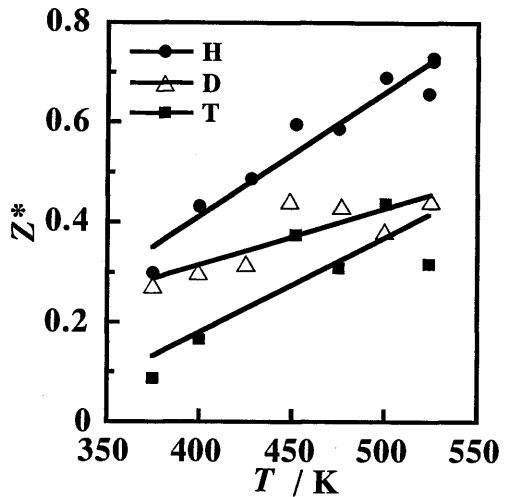
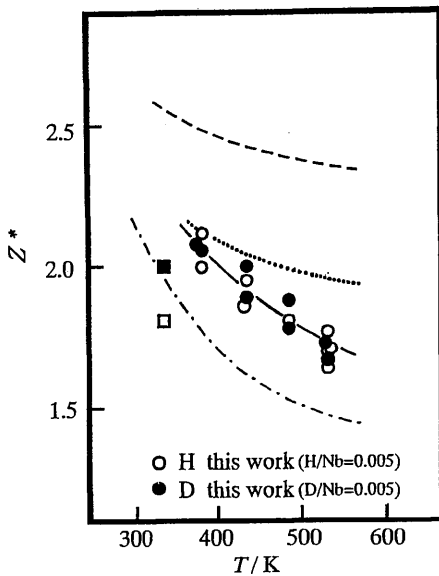
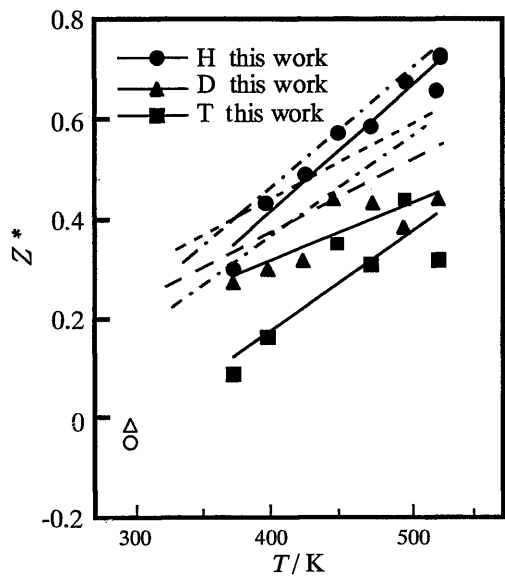


Fig. 4 Temperature dependence of the effective valences Z^* of protium, deuterium and tritium in Ta.



- H Verbruggen et al. ($H/Nb=0.01$)
- H Erckmann & Wipf ($H/Nb=0.0039$)
- D Erckmann & Wipf ($D/Nb=0.0046$)
- H Peterson & Jensen ($H/Nb: 0.01-0.023$)
- D Peterson & Jensen ($D/Nb: 0.01-0.023$)

Fig. 5 Comparison with effective valences Z^* of hydrogen isotopes in Nb reported by other investigators.



- H Mishra & Sivertsen (1983)
- △ D Mishra & Sivertsen (1983)
- H Verbruggen et al. (1986)
- H Erckmann & Wipf (1976)
- D Erckmann & Wipf (1976)

Fig. 6 Comparison with effective valences Z^* of hydrogen isotopes in Ta reported by other investigators.

(2)式より、実験で得られた水素同位体の濃度の対数 $\ln C$ を位置 X (あるいは電位 EX) に対してプロットすれば、その傾きから有効原子価 Z^* を決定することができる。

3.2 ニオブ中の水素同位体の有効原子価

本実験で得られた水素濃度分布の一例を Fig. 2 に示す。図中の直線は(2)式をもとに最小自乗法により最適化した濃度分布で、この直線の傾きから、Nb 中の水素同位体の有効原子価 Z^* を決定した。こうして求めた Z^* の値を実験温度に対してプロットしたものを Fig. 3 に示す。本実験で得られた、軽水素および重水素の Z^* の値は+1より大きく、温度の上昇と共に低下する傾向が見られる。また、本実験で Z^* に明確な同位体依存性は見られなかった。

3.3 タンタル中の有効原子価

Z^* の値を実験温度に対してプロットしたものを Fig. 4 に示す。本実験で得られた、水素同位体の Z^* の値は+1より小さく、温度の上昇と共に増大する傾向が見られ、これは Nb の場合と全く逆である。また、本実験では Z^* に明確な同位体依存性が見られ、その傾向は、 $Z^*(H) > Z^*(D) > Z^*(T)$ であった。

4. 考 察

4.1 他の実験者による報告値との比較

Fig. 5 は、Nb に関する本実験の結果と他の研究者の報告値²⁾³⁾⁷⁾⁻¹²⁾を比較したものである。温度依存性については、Verbruggen, Erckmann and Wipf らの結果と同じ傾向を示している。同位体依存性については Erckmann and Wipf の結果は $Z^*(H) > Z^*(D)$ 、一方、Peterson and Jensen の結果は $Z^*(H) < Z^*(D)$ という傾向が見られている。彼らの実験値が、本実験の結果と一致しない理由としては、1) 水素濃度が統一された実験ではなく単純に比較ができないこと、2) 水素濃度分布測定が抵抗法などによる間接的な方法であるため、 Z^* の値に実験誤差を含み易い恐れがある、などが考えられる。

Fig. 6 に Ta について、本実験の結果と他の研究者によって報告された実験結果²⁾⁶⁾⁸⁾⁻¹⁰⁾を比較したものを示す。 Z^* の温度依存性は、Verbruggen, Erckmann and Wipf の結果と同じ傾向を示している。軽水素と重水素については Erckmann and Wipf により測定が行われているが、これも水素濃度が異なっており同位体依存性は明確にされていない。特に、Ta の場合、 Z^*

の値が小さく電界拡散実験時の水素濃度変化が小さいため、抵抗法などの間接的な水素濃度の測定では誤差を含み易いと考えられる。

4.2 Z^* の比抵抗依存性

水素同位体の電界拡散に限らず、様々な物質の有効原子価 Z^* の実験値は、測定温度および濃度によって変化することが報告されている。一方で、これらの問題を説明するためのモデルや理論が展開されており、水素同位体の Z^* の温度および濃度依存性は温度および濃度変化による比抵抗の変化で説明される。ここでは、これらの理論的取り扱いをもとに本実験結果の考察を行う。

外部電場 E の中で有効電荷 eZ^* をもつ水素同位体に働く力 F は、

$$F = eZ^*E \quad (3)$$

とあらわすことができる。金属中の水素同位体は、水素同位体の電荷状態に応じて外部電場から直接受ける力 F_d (direct force と呼ばれる) とキャリア (伝導電子、正孔) との相互作用によって生じる力 F_w (wind force と呼ばれる) の両方の影響を受けるものと考えることができる。すなわち、力 F は、

$$F = F_d + F_w \quad (4)$$

と表される。さらに F_d と F_w はそれぞれ、

$$F_d = eZ_dE \quad (5)$$

$$F_w = eZ_wE \quad (6)$$

と表することができる。ここで、 Z_d は direct valence Z_w は wind valence と呼ばれる。 Z_d は、金属中の水素同位体が外部電場がかけられたときに示す真の原子価と見なすことができ、金属のような導体中の水素の原子価は、伝導電子によるスクリーニングを受け0から1のあいだの値をとると考えられる。また、 Z_w は、水素同位体とキャリアとの相互作用を水素同位体の原子価に置き換えたものと見なすことができる。

F_w に関しては、2つのモデルによる考え方がある。第1は、水素同位体とキャリアの相互作用を剛体球の衝突とみなす剛体球モデル (ballistic model)¹⁶⁾⁻¹⁸⁾、

第2は、散乱された電子が形成する電子密度の不均一によって生じる静電的な力を考慮したモデル¹⁹⁾⁻²¹⁾である。

ballistic model によれば、散乱の際、キャリアの全運動量が水素同位体と与えられると考える。F_w キャリアの平均自由行程 l, 密度 n, 散乱断面積 σ を用いて,

$$F_w = eE (l_h n_h \sigma_h - l_e n_e \sigma_e) \quad (7)$$

とあらわすことができる。ここで、h, e はそれぞれ正孔、伝導電子を意味する。(6)式は、キャリアの種類によって F_w の向きが異なることを意味している。さらに、l_h = l_e と見なして、(7)式をキャリアの平均自由行程 l と金属の比抵抗 ρ の l ∝ 1/ρ なる関係を使って整理すれば、

$$F_w = eEK/\rho \quad (8)$$

とあらわすことができる。ここで、K は定数である。従って、Z* は(3), (4), (8)式により次式となる。

$$Z^* = Z_d + K/\rho \quad (9)$$

すなわち、Z* の温度依存性、不純物濃度依存性は、Z_d が一定とすれば ρ の温度変化、不純物濃度変化によって説明される。

Fig. 7 は Nb, Ta 中の水素同位体の Z* と 1/ρ の関係をあらわしたものである。図中の直線は、(8)式をもとに Z* の実験値から最小自乗法により求めたものである。本実験の結果は、比較的よい直線性を示し、前述した理論が妥当なものであることを示している。この直線を 1/ρ → 0 まで外挿した時の切片から Z_d, 傾

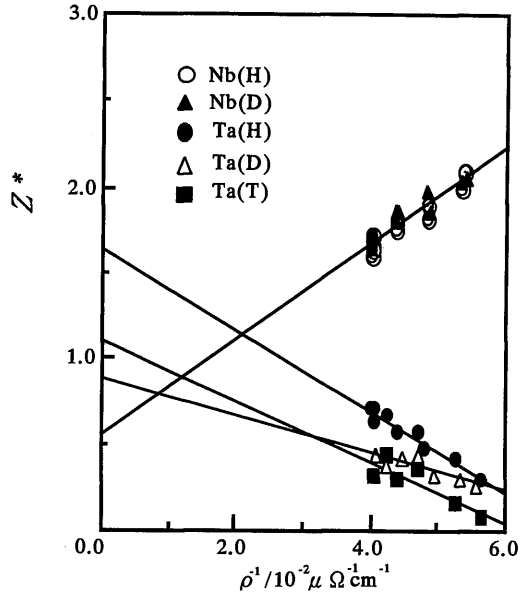


Fig. 7 Resistivity dependence of Z* of hydrogen isotopes in Nb and Ta.

きから K の値を評価した。本実験で得られた Z_d, K の値を Table 1 に示す。本研究で得られた Z_d, K の値は、さきに軽水素について Verbruggen ら⁸⁾⁻¹⁰⁾が報告した値と Nb についてはほぼ一致するが、Ta については K の値が異なりそのため Z_d の値も異なっている。

4.3 水素同位体の Z_d

本実験で得られた Nb 中の水素同位体の Z_d は 0.5 ~ 0.6 であり、水素イオンが伝導電子によってスクリーニングされたものとして理解できる。また、Ta 中の重水素、トリチウムについては、ほぼ +1 でありこれはイオン化した状態を表しているものと考えられる。ただ、Ta 中の軽水素の値は、1.7 と +1 を大きく

Table 1 Parameters obtained from Z* (Z* = Z_d + K/ρ)

	Nb		Ta		
	H	D	H	D	T
Z _d	0.52 ± 0.13 0.44 ± 0.1*	0.59 ± 0.13	1.70 ± 0.11 1.23 ± 0.1*	0.91 ± 0.15	1.15 ± 0.26
K/μΩ·cm	28 ± 3 26 ± 2.5*	27 ± 3	-24 ± 2 -16 ± 1.5*	-11 ± 3	-18 ± 6

*ref. 8)

越えている。実際に水素の原子価が+1を越えることは考えにくいので、この系については、高抵抗領域で(9)式的前提条件である Z_d および K が定数であるという仮定が成り立たなくなっていると思われる。

これまで、多くの研究者^{22)~27)}によって Z_d の電子密度依存性、抵抗値依存性が議論されているが、未だ結論が出されていない。また、本実験の Z^* の抵抗に対する変化を説明するには、 Z_d の抵抗による変化に加え、さらに、 K の抵抗値依存性も考慮に入れる必要があると思われる。

4.4 水素同位体とキャリアとの相互作用

Nb と Ta では Z^* の温度依存性（抵抗値依存性）の傾向すなわち K の正負が逆転している。

ballistic model によれば K の符号は正孔と伝導電子のいずれの寄付が大きいかで決まる。Nb および Ta の Hall 係数は、それぞれ $+8.8 \times 10^{-11} \text{m}^3/\text{C}$ 、 $+10 \times 10^{-11} \text{m}^3/\text{C}$ でいずれも正の値をとるので、Hall 係数からだけでは Ta の K が負であるとは説明できない。水素同位体との相互作用が伝導電子と正孔で散乱断面積 σ ((7)式参照) が異なることも考えられるが、この説明を実験的に証明することは難しい。

一方、4.1節で触れた F_w が散乱された電子が形成する電子密度の不均一によって生じる静電的に力とするモデルでは、近年、かなり詳しい計算が行われるようになった。そのなかで、van Ek and Lodder による計算^{28)~30)}は、多くの金属中の水素同位体に関する F_w (Z_w) の評価を行っている。Table 2 に彼らの Nb, Ta 中の軽水素に関する Z_w の報告値を示す。また、その Z_w と抵抗値から軽水素について K の値を算出すると Nb, Ta についてそれぞれ $+30 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 、 $-12 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ と本実験結果と比較的良好一致を示す。彼らの解析によれば、Nb と Ta での K の傾向の違いは、水素同位体による伝導電子の散乱の違いによって説明される。すなわち、Nb の場合、伝導電子は広角度散乱さ

れ、これによって水素同位体の陰極側に電子密度の高い領域が生じ、この静電的な引力によって水素同位体は陰極側に F_w を受ける。従って、 K は正の値をとる。これに対し、Ta では伝導電子の散乱は低角度であり、水素同位体の陽極側に僅かな電子密度の増加が生じ、水素同位体は陽極側に F_w を受ける。よって、 K の値は負となる。このような散乱様式の違いは Nb と Ta の電子構造の違いを反映した結果として説明されている。

4.5 Z^* の同位体依存性

金属中の水素同位体の拡散挙動などの同位体依存性は、水素原子核を量子力学的に取り扱うことによって説明される。すなわち、軽原子核ほど0点振動による存在確率が格子間位置で広がっており、これが周囲の金属格子へも影響し、水素同位体のまわりのポテンシャル場、格子歪み、電子構造が変化する。これらの複合的な影響が同位体依存性の原因となると考えられる。

Ta の場合にはこの水素原子核の0点振動の違いが Z^* に反映されて、 $Z^*(\text{H}) > Z^*(\text{D}) > Z^*(\text{T})$ という傾向が現れたと考えられる。本実験結果から得られた Z_d と K (表1) の値も同位体によって異なっており、特に、軽水素は他の2同位体に比べて差が大きい。これも水素同位体の量子力学的状態の違いの現れと見なすこともできる。

一方、Nb では同位体依存性は観測されなかった。これは拡散係数などいくつもの同位体依存性が観察される系としては意外な結果と言える。Ta の場合と比較して考えてみると、Nb の場合、 Z_d の値が小さい、wind force の寄与が逆転している、wind force の絶対値が大きい、などの特徴が挙げられる。これらのことから、Nb の場合には、 Z^* の値は wind force の寄与が大きく、かつ、wind force には同位体による違いが生じにくいのではないかと推察できる。これが Nb に特有のものかについてはさらに実験的なデータの蓄積が必要であろう。

5. 結 論

Nb, Ta 中の水素同位体の電界拡散実験を行い、水素同位体の有効原子価 Z^* を測定しその同位体依存性を明らかにした。Nb 中の軽水素と重水素の場合には、 Z^* はほぼ同じ値を示し、同位体依存性が見られなかった。一方、Ta 中の軽水素、重水素およびトリチウムの場合には、 Z^* に明確な同位体依存性があり、

Table 2 Wind valence Z_w reported by van Ek and Lodder.

	Nb	Ta
H	+1.78* +0.86**	-0.56* -0.30**
D	+1.75*	-0.59*

* ref. 29) ($T=375\text{K}$)

**ref. 30) ($T=900\text{K}$)

$Z^*(H) > Z^*(D) > Z^*(T)$ なる傾向が見られた。また、Nb と Ta では、 Z^* の温度依存性が異なり、Nb では温度の上昇と共に Z^* の値は低下し、Ta の場合には増大する傾向が見られた。

参 考 文 献

- 1) Y. K. Ivashina, V. F. Nemchenko and V. G. Charnetskiy: Fiz. metal. metalloved, **40**, 97 (1975).
- 2) V. Erckmann and H. Wipf: Phys. Rev. Lett., **37**, 341 (1976).
- 3) D. T. Peterson and C. L. Jensen: Metall. Trans. A, **9**, 1673 (1978).
- 4) W. Maier and H. Wipf: Z. Phys. Chem. N. F., **115**, 129 (1979).
- 5) C. L. Jensen and D. E. Field: Scripta Metall., **15**, 101 (1981).
- 6) B. Mishra and J. M. Sivertsen: Metall. Trans. A., **14**, 2255 (1983).
- 7) R. E. Benenson, P. Baerning and L. Wielunski: Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **40**, 335 (1985).
- 8) A. H. Verbruggen and R. Griessen: Phys. Rev. B, **32**, 1426 (1985).
- 9) A. H. Verbruggen, R. Griessen and D. G. de Groot: J. Phys. F, **16**, 557 (1986).
- 10) A. H. Verbruggen: IBMJ. Res. Develop., **32**, 93 (1988).
- 11) W. Fenzl, G. Göttler, S. Schuppler and J. Peisl: Z. Phys. B, **84**, 229 (1991).
- 12) A. Pusch, W. Fenzl and J. Peisl: J. Less-Common Met., **172-174**, 709 (1991).
- 13) S. R. de Groot: Physica, **9**, 699 (1942).
- 14) J. A. Bierlein: J. Chem. Phys., **23**, 10 (1955).
- 15) Zh. Qi, J. Völkl, R. Lässer and H. Wenzl: J. Phys. F, **13**, 2053 (1983).
- 16) V. B. Fiks: Soviet Phys. Solid State, **1**, 14 (1959).
- 17) H. B. Huntigton and A. R. Grone: J. Phys. Chem. Sol., **20**, 76 (1961).
- 18) H. Wipf: Hydrogen in Metals II, Topics in Applied Physics vol **29**, ed G. Alefeld and J. Völkl (Berlin: Springer), 273 (1978).
- 19) L. J. Sham: Phys. Rev. B, **12**, 3142 (1975).
- 20) W. L. Schaich: Phys. Rev. B, **13**, 3350 (1976).
- 21) A. Lodder: J. Phys. F, **14**, 2943 (1984).
- 22) C. Bosvieux and J. Friedel: J. Phys. Chem. Solids, **23**, 123 (1962).
- 23) R. Landauer and J. W. F. Woo: Phys. Rev. B, **10**, 1266 (1974).
- 24) R. S. Sorbello: Phys. Rev. B, **31**, 798 (1985).
- 25) R. P. Gupta: Phys. Rev. B, **25**, 5188 (1982).
- 26) R. C. Brouwer and R. Griessen: Phys. Rev. Lett., **62**, 1760 (1989).
- 27) A. Lodder: J. Phys., Cond. Matt., **3**, 399 (1991).
- 28) J. van Ek and A. Lodder: J. Phys., Cond. Matt., **3** 7309 (1991).
- 29) J. van Ek and A. Lodder: J. Phys., Cond. Matt., **3** 7331 (1991).
- 30) J. van Ek and A. Lodder: J. Alloys and Compounds, **185**, 207 (1992).