

金属の水素化反応に伴う原子空孔形成

大阪大学・工・マテリアル科学専攻 榊浩司、水野正隆、荒木秀樹、白井泰治

1. はじめに

代表的な水素吸蔵合金である LaNi₅ や ZrMn₂ に水素を吸蔵させると過剰な空孔が形成される現象を我々は陽電子寿命法を用いて見出した^{1),2)}。しかしながら、なぜこのような過剰空孔が水素化によって形成されるのかという点についてはわかっていない。水素化に伴うこの特異な空孔形成現象の普遍性を証明するために、今回は純金属である Pd について研究を行った。本研究では空孔型欠陥を敏感に検出することが可能な陽電子寿命測定と、DV-X α 法を用いた陽電子寿命の理論計算を併用し、水素化によって形成される欠陥の詳細な同定を行った。

2. 計算及び実験方法

2.1 計算方法

陽電子寿命値を理論的に算出するためには、結晶中の電子状態を知る必要がある。今回は電子状態計算に第一原理計算である DV-X α 分子軌道法を用いた^{3),4)}。この計算では分子軌道を原子軌道の線形結合で表す LCAO(Liner Combination of Atomic Orbital)近似を導入している。モデルクラスターは 100~200 原子によって構成した。

陽電子が固体中で感じるポテンシャルは次のように陽電子密度の極限で表すことができる。

$$V_+(r) = V_c(r) + V_{corr}(n_-(r))$$

$V_+(r)$ は陽電子が感じるポテンシャル、 $V_c(r)$ は原子核及び電子からの Coulomb ポテンシャル、 $V_{corr}(n_-(r))$ は電子-陽電子相関ポテンシャル、 $n_-(r)$ は電子密度である。 $V_{corr}(n_-(r))$ の密度依存性に対して、多体計算⁵⁾の結果に基づく Bronski と Nieminen⁶⁾による関数を用いた。非局在陽電子の場合、陽電子に対する境界条件は、Wigner-Seitz 胞の表面での波動関数の法線方向の一回微分がゼロになることが要求される。また局在陽電子の場合は、捕獲サイトから十分離れた点での波動関数の値がゼロになることが要求される。求められた電子密度と陽電子密度から以下の式より陽電子消滅速度 λ が求められる。

$$\lambda = \pi r_0^2 c \int n_+(r) n_-(r) \gamma(r) dr$$

r_0 は古典電子半径、 c は光速、 γ は陽電子密度のゼロ極限におけるエンハンスメントファクターである。また χ は Puska らによる Lantto⁷⁾のデータに対するフィッティングで得られた関数である。陽電子寿命値はこの陽電子消滅速度の逆数であることから算出した。

2.2 実験方法

今回使用した Pd 板は純度 99.99%で、これを $10 \times 10 \times 1.0$ mm³ のサイズに切り出し、陽電子寿命測定を行った。この圧延試料中に存在している格子欠陥を除去するために、900°Cで 14.4ks の間アルゴン雰囲気において歪取り焼鈍を行った。また表面の酸化膜を除去するために塩酸:硝酸=3:2 の溶液を用いて酸洗を行った。歪取り焼鈍で格子欠陥が完全に除去されていることを確認するために陽電子寿命測定を行った。次に試料全体が均一に水素化できるように、室温で水素圧 5MPa、保持時間 1.7×10^2 ks の条件で水素化を行った。水素化直後に再び陽電子寿命測定を行った。

また水素化による多量の格子欠陥の形成が確認できたので、等時焼鈍を行い回復過程において陽電子寿命測定を行った。等時焼鈍の条件は 323~523 K の範囲では 25 K 間隔で、保持時間 15 min、548~1073 K の範囲では 50K 間隔で、保持時間 30min とした。

陽電子寿命スペクトルの解析は Resolution⁸⁾ 及び Positronfit Extended program^{9),10)}を用いて行った。

3. 計算及び実験結果

3.1 計算結果

Pd の完全結晶における陽電子寿命計算値は 106 ps であった。この陽電子寿命値は Pd の完全焼鈍体における陽電子寿命値と一致した。この実験値との一致は本計算の妥当性を示している。またこのときの陽電子密度分布を Fig. 1(a)に示した。Fig. 1(a)は陽電子が結晶中に広く分布し、イオンコアからのクーロン反発のため格子間位置で自由電子と主に対消滅していることを示している。次に Pd 中の単空孔における陽電子寿命計算値は 183 ps と完全結晶に比べて 77 ps 高い値であった。空孔を含む結晶における陽電子密度分布は Fig. 1(b)に示したように、陽電子は空孔位置にトラップされ、局在化してい

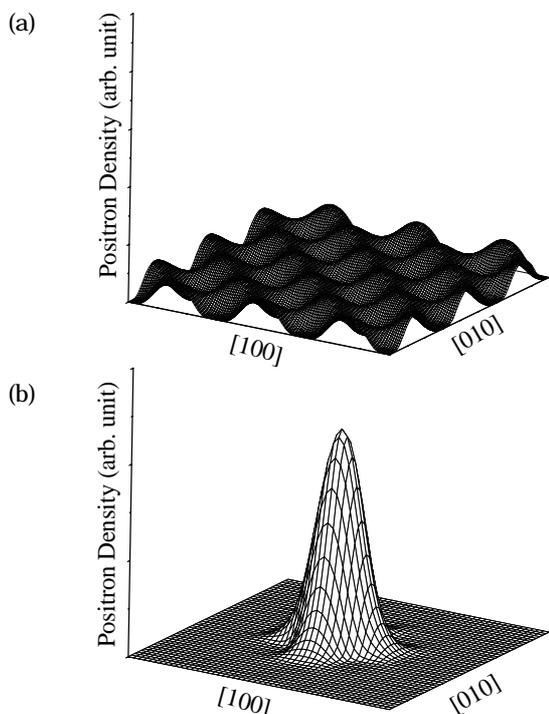


Fig.1 Calculated positron density in FCC Pd. (a) perfect lattice, (b) Pd vacancy

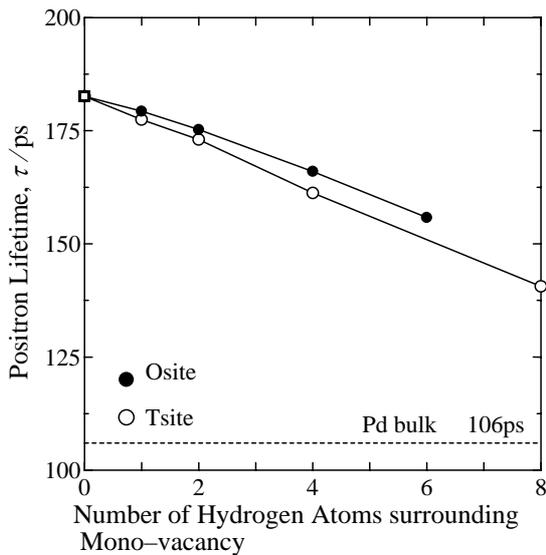


Fig.2 The calculated positron lifetimes for vacancy - hydrogen clusters in Pd.

ることがわかる。

水素吸蔵過程で形成される空孔の陽電子寿命値に空孔周りに水素が存在すると、どのような影響を与えるのかを調べた。Pd 中の水素の占有サイトは 2 種類ある。4 面体サイト (T-site) と 8 面体サイト (O-site) である。我々が対象としている実験条件での水素の占有サイトは O-site であるが、今回は両方のサイトについて計算を行った。T-site と O-site で占有できる水素の最大数はそれぞれ 8 個と 6 個である。そこで、単空孔周りに水素を分布させたクラスターモデルを作成し、陽電子寿命計算を行った。その結果を Fig.2 に示した。水素の占有サイトとは無関係に空孔周りの水素の数が増加すると陽電子寿命値は減少した。さらに陽電子は水素との消滅率が増加していることから、この寿命値の減少は水素が存在することによる空孔サイトにおける電子密度の増加に起因していると考えられる。また T-site と O-site の比較では空孔と水素の距離が短い T-site の方が寿命値を減少させる効果が大きかった。しかしながら、空孔周りのすべての T-site を水素が占有し電子密度が高くなっても、陽電子寿命値は 140 ps と完全結晶における値に比べて十分高い値で、そのと

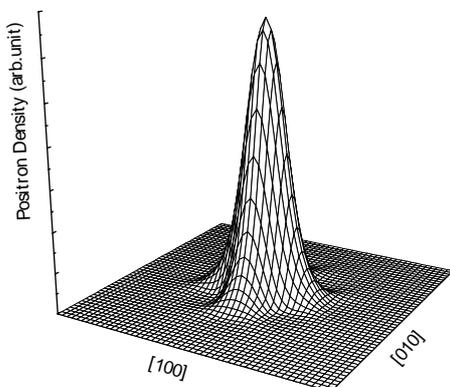


Fig.3 Calculated positron density for 1V-8H cluster in FCC Pd.

きの陽電子密度分布も十分局在化していることが Fig.3 からわかる。従って、水素が存在していても、形成される空孔型欠陥を陽電子寿命測定法で調べる事が可能であることがわかる。

空孔が 3 次元的にクラスタリングし複空孔となったときの陽電子寿命値を知ることは、形成された空孔の回復過程を実験的に調べる際に非常に重要である。そこで今回は Pd と PdH の結晶構造において 3 次元的な空孔集合体のクラスターモデルを作製し、陽電子寿命計算を行った。今回は 6 重空孔までの計算を行った。この計算結果すなわち空孔集合体中の陽電子寿命のサイズ依存性を Fig.4 に示した。

まず完全結晶については Pd と PdH で陽電子寿命計算値は同じ値となった。これは水素化物形成に伴う格子膨張に起因した電子密度の減少と水素の存在に起因した電子密度の増加の効果が釣り合ったためであると考えられる。そこで Pd のクラスターモデルの O-site にすべて水素を占有させた PdH クラスターモデル、PdH のクラスターモデルから水素を取り除いた Pd クラスターモデルを作製し、計算を行ったところやはり 2 つのファクターによる電子密度の増減が釣り合っていた。

Pd と PdH とともに空孔集合体の陽電子寿命値は集合体のサイズが大きくなるとともに単調に増加する傾向を示した。このことは Puska^[11]らが他の純金属において行った計算結果と一致している。また PdH 中の空孔集合体の陽電子寿命値は Pd における結果よりも短い値となった。このことは陽電子の消滅サイトにおいて水素の存在に起因した電子密度の増加の寄与が大きくなったためである。

3.2 実験結果

3.2.1 各種状態における陽電子寿命の理論及び実験値

歪取り焼鈍後の純 Pd 中の陽電子寿命値は 106 ps で、この値は DV-X α 法による Pd 格子における理論計算結果 106 ps と良い一致を示した。

焼鈍前の Pd の陽電子寿命値は 160 ps で、完全結晶の寿命値より 54 ps も高い寿命値であった。歪取り焼鈍を行っていないため、試料中には圧延による多量の格子欠陥が存在していることがわかる。またこの値は DV-X α 法による空孔の陽電

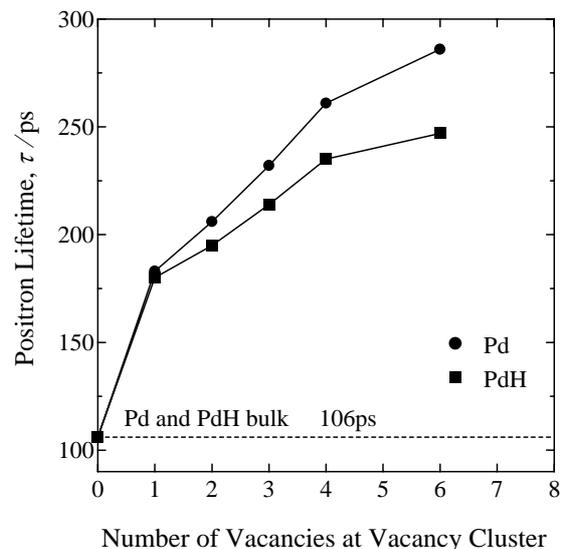


Fig.4 The calculated positron lifetimes at three - dimensional vacancy clusters in Pd and PdH.

子寿命値より 23 ps も短い。転位による陽電子寿命値は一般的に空孔の陽電子寿命値より短いので¹²⁾、焼鈍前の Pd に存在している陽電子寿命成分は主に転位によるものである。

3.2.2 焼鈍過程における陽電子寿命変化

水素化した Pd の等時焼鈍過程における平均陽電子寿命の変化を Fig. 5 に示した。まず水素化直後の平均陽電子寿命値は 177 ps であった。この値は完全焼鈍体や圧延された Pd の平均陽電子寿命値よりずっと大きな値である。一般に、空孔及び空孔集合体における陽電子寿命値は転位における陽電子寿命値よりも高い。従ってこの結果から Pd の水素化過程において空孔が形成されたことがわかる。平均陽電子寿命値は 400 K 付近から減少し、923 K で完全焼鈍体における陽電子寿命値 106 ps となった。

χ^2/q は解析の妥当性を示すもので、もし χ^2/q の値が 1 より大きい場合スペクトルの解析が不十分であることを示している。すなわち陽電子の消滅サイトが複数存在することを示している。室温から 398 K と 723~873 K の温度範囲において χ^2/q の値は 1 より大きくなっている。水素化によって導入された格子欠陥の回復過程をより詳細に調べるためにすべての陽電子寿命スペクトルの多成分解析を行った。その多成分解析の結果得られた陽電子寿命値、相対強度、 χ^2/q を Fig. 6 に示した。

まず χ^2/q はすべての温度範囲でほぼ 1 となっている。したがって今回行った 2 成分解析で十分解析できていることがわかる。水素化直後の Pd における陽電子寿命スペクトルは 206 ps と 142 ps の陽電子寿命を持つ 2 つの成分に分解することができた。206 ps の陽電子寿命値は単空孔における理論計算値 183 ps よりも高いので、空孔集合体における陽電子寿命成分である。また、142 ps の陽電子寿命値は単空孔の陽電子寿

命値より低く、転位における陽電子寿命成分と考えられる。上述した理論計算の結果をふまえると、実験で得られた陽電子寿命値 206 ps は 2 重空孔または 3 重空孔における陽電子寿命値であると考えられる。206 ps の空孔集合体の陽電子寿命成分は 378 K から 498 K の焼鈍で、160 ps まで減少した。この結果から、空孔集合体の移動温度は 378 K であり、空孔は移動することで 3 次元的な void タイプの空孔集合体ではなくて 2 次元的に緩和した転位ループタイプの空孔集合体を形成することがわかった。M. Victoria らはプロトン照射した Pd の TEM 観察において空孔は移動すると小さな転位ループを形成することを示している¹³⁾。我々の実験結果はこの報告と良く対応している。498 K から転位ループの相対強度は徐々に減少し 673 K で 0 となる。従って転位ループは 498 K から移動し、673 K で完全に消滅したことがわかる。

673 K 以上で完全焼鈍体より短い陽電子寿命値を持った新たな陽電子寿命成分が現れた。試料中に格子欠陥が存在すると、陽電子がその格子欠陥にトラップされるため格子間位置で消滅する陽電子寿命値は見かけ上完全焼鈍体のものより短くなる^{14,15)}。この新たな陽電子寿命成分は格子間位置での陽電子の消滅に起因している。

トラッピングモデルを用いると、このときの転位密度を見積もることが可能である。試料中に転位のみが存在するとき以下のような関係が成り立つ。

$$\kappa = \mu_d \times C_d = I_d \times \left(\frac{1}{\tau_0} \right) - \left(\frac{1}{\tau_d} \right)$$

μ_d は転位における陽電子の比捕獲速度、 C_d は転位密度である。 μ_d として一般的な金属における転位の比捕獲速度 $0.5 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ を用いると、673 K における陽電子寿命スペクトルの多成分解析の結果相対強度 93% から、転位密度は約 10^{11} cm^{-2} と推定できる。空孔の回復時に転位は上昇運動を起こし回復することが可能である。従って水素化直後の転位密度は 10^{11} cm^{-2} 以上であると考えられる。

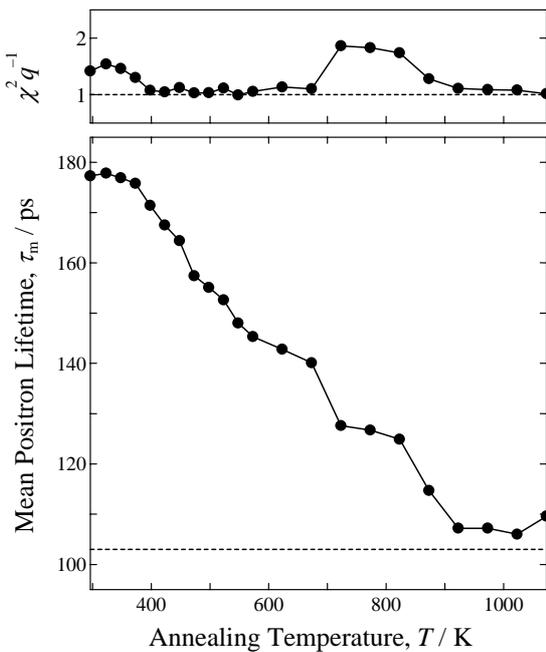


Fig.5 Mean positron lifetime change in degassed Pd during the isochronal annealing.

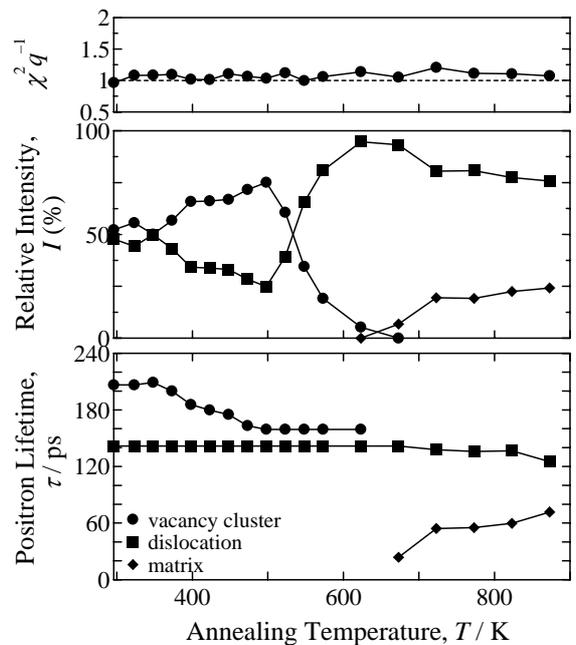


Fig.6 Results of the component analysis of the lifetime spectrum during the isochronal annealing of degassed Pd.

3.2.3 水素化によって導入された空孔の濃度

トラッピングモデルを用いると陽電子寿命スペクトルから空孔濃度の算出が可能である。陽電子が空孔と転位によってトラップされる時、欠陥濃度は次のような関係式から算出することができる。

$$C_{vac} = (I_{vac} / (1 - I_{vac})) \times (\mu_{dis} / \mu_{vac}) \times C_{dis}$$

母相と析出物の格子定数に大きなミスフィットがある場合、ミスフィット転位が導入されることは良く知られている。Pd と PdH の格子定数の差は約 3% で、非常に大きい。Brook の式¹⁶⁾を用いると概算ではあるが、転位密度を算出することが可能である。Brook の式より Pd において導入されるミスフィット転位の密度は約 10^{12} cm^{-2} となる。一方、TEM 観察でも水素化により導入される転位密度は 10^{11} cm^{-2} オーダーであると報告されている。上述したように陽電子寿命測定から算出した転位密度は 10^{11} cm^{-2} 以上であるので、空孔濃度を算出するにあたって Pd の転位密度は Brook の式から求めた $1.0 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ とした。Pd 空孔の比捕獲速度 μ_{vac} は一般的な金属の比捕獲速度 $2 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ を用いた。また空孔の相対強度 I_{vac} は水素化直後における値 52% とした。これらの値から算出された空孔濃度は $10^{-3} - 10^{-2}$ で、融点直下における空孔濃度 ($10^{-4} - 10^{-3}$) と比較しても非常に高濃度の空孔が水素化によって導入されることがわかる。

4. 結論

水素化された Pd 中に存在する格子欠陥の等時焼鈍における回復過程を陽電子寿命法で調べた結果、以下の結論を得た。

1. 完全結晶および単空孔の陽電子寿命計算値は、それぞれ 106、183 ps である。
2. 空孔周りに水素が存在していても陽電子は局在化し、高い陽電子寿命値を示す。
3. 水素化過程における特異な空孔形成現象が純金属である Pd においても生じる。
4. Pd 中の空孔の移動温度は 373 K である。
5. 水素化によって形成された空孔は回復過程において 3 次元的な空孔集合体(ポイド)ではなくて 2 次元的な転位ループを形成する。
6. 水素化によって形成された空孔濃度は $10^{-3} - 10^{-2}$ で、融点直下における熱平衡空孔濃度をしのぐ高濃度である。

Reference

- 1) K. Sakaki, H. Araki and Y. Shirai, Mat. Trans. JIM, Vol.43. (2002) 2652-2655.
- 2) Y. Shirai, H. Araki, T. Mori, W. Nakamura and K. Sakaki, J. Alloy. Comp, 330-332 (2001) 125-131.
- 3) H. Adachi, M. Tsukada and C. Satoko, J. Phys. Soc. Jpn. 45 (1978), 875-883.
- 4) D. E. Ellis and G. S. Painter, Phys. Rev. B2 (1970) 2887-2898.
- 5) J. Arponen and E. Pajanne, Ann. Phys. (N.Y.) 121 (1979) 343-389.
- 6) E. Boroński and R. M. Nieminen, Phys. Rev. B34 (1986) 3820-3831.
- 7) L. Lantto, Phys. Rev. B36 (1987) 5160-5170.
- 8) P. Kirkegaard, M. Eldrup, O. E. Morgensen and N. Pedersen, Comput. Phys. Commun, 23 (1981) 307-335.
- 9) P. Kirkegaard and M. Eldrup, Comput. Phys. Commun, 3

(1972) 240-255.

- 10) P. Kirkegaard and M. Eldrup, Comput. Phys. Commun, 7 (1974) 401-409.
- 11) M. J. Puska and R. M. Nieminen, J. Phys. F: Met. Phys. 13 (1983), 333-346.
- 12) Y. Shirai, K. Matsumoto, G. Kawaguchi and M. Yamaguchi, Materials Science Forum, 105-110 (1992) 1225-1228.
- 13) M. Victoria, N. Baluc, C. Bailat, Y. Dai, M. I. Luppó, R. Schäublin, B. N. Singh, J. Nucl. Mater, 276 (2000) 114-122.
- 14) M. Doyama, J. Phys. Soc. Japan, 33 (1972) 1495.
- 15) A. Seeger, Appl. Phys, 4 (1974) 183-199.
- 16) H. Brooks, "Metal Interfaces", ASM, Cleveland (1952), 20-64.

