

〈研究論文〉

箔型 알루미늄 固體蓄電器的 製造 및 評價

—陽極酸化皮膜의 임피던스 特性에 關하여—

張 賢 球*

Impedance Properties of Solid Aluminum Capacitors

H. K. Chang

Department of Metallurgy, Sung Kyun Kwan University

Abstract

The frequency dependences of equivalent series capacitance and resistance were analyzed to determine the impedance properties of anodic oxide films on aluminum. Dielectric oxide film was formed by anodizing in a aqueous solution of 3% ammonium borate galvanostatically and potentiostatically. The solid electrolyte was applied on anodic oxide films by pyrolysis of manganese nitrate. The impedance properties of anodic oxide films on aluminum well coincided with the dielectric theory of barrier oxide layers. Heat treatment of the oxide films in hydrogen and argon atmosphere reduced capacitance and dissipation factor. It is attributed to the reduced resistance of outmost oxygen excess layer in γ - Al_2O_3 film. During heat treatment in air and pyrolysis, however, increased the resistance and dissipation factor.

초 록

알루미늄 固體蓄電器의 製造過程中 陽極酸化皮膜의 特性에 關하여 研究하였다. 誘電酸化皮膜은 3% 붕산암모늄 수용액 중에서 定電流 및 定電壓化成을 通하여 形成시켰고 固體電解質은 질산망간을 熱分解하여 被覆시켰다. 알루미늄 陽極酸化皮膜의 임피던스測定結果는 最近의 誘電皮膜理論과 좋은 一致를 보여 주었다. 水素 및 아르곤 分圈氣에서 熱處理하여 주면 알루미늄 陽極酸化皮膜의 容量 및 損失($\tan \delta_f$)은 減少하였다. 그 理由는 γ - Al_2O_3 의 外側酸素過剩層의 抵抗減少에 起因하는 것으로 分析되었다. 反面 空氣中에서의 加熱이나 高純度해질을 被覆시키기 爲한 熱分解時에는 抵抗 및 損失이 增加하였다.

1. 序 論

알루미늄, 탄탈 및 니오비움 등은 辨金屬(valve metal)이라하여 그 酸化皮膜을 整流子 및 誘電체로 使用하여 왔다. 지금도 많이 사용되고 있는 濕式電解蓄電器는 液體電解質을 利用한 것이기 때문에 液의 凍結 및 蒸發에 따라 電氣의 特性이 크게 變하며 수명이 길지 못하다. 固體蓄電器는 電解質로 二酸化망간(MnO_2)과 같은 固體를 입혀 준다. 이 MnO_2 層은 電解傳導가 아니라 電子傳導機構에 依하여 半導體役割을 담당¹⁾하므로 溫度, 周波數 變化等에 對하여 蓄電器의 特性을 安定化시키기 때문에 신뢰도가 높고, 사용온도 범위가 넓은 蓄電器의 製造에 利用되고 있다.

알루미늄 固體축전기는 燒結型^{2),3)} 및 箔型^{4),5)}의 두 가지 種類로 연구되었다. 前者는 알루미늄粉末의 燒結溫度가 비교적 낮은 온도이기 때문에, 2,000°C 정도의 高溫中에서 소결하여 제조하는 탄탈固體蓄電器에서 처럼 陽極電極의 高純度化가 이루어지지 않아 實用되기에 문제가 많다. 故로 腐蝕(etching) 과정을 통하여 陽極表面上的 不純物濃度を 줄일 수 있는 箔型알루미늄固體蓄電器에 관한 實用方案이 集中的으로 研究되고 있다.

이 實驗에서는 알루미늄板을 腐蝕시켜 組立하는 알루미늄固體蓄電器의 製造工程中 陽極酸化皮膜의 電氣의 特性, 熱處理效果 및 固體電解質의 補效果에 對하여 主로 다루었다. 腐蝕處理에 關한 諸問題는 다음 報文中에서 別度로 다루기로 한다.

* 成均館大學教 理工大學 金屬工學科 助教授

2. 實 驗

이 實驗에서는 99.99%의 純度를 갖는 1 mm 두께의 알루미늄板을 陽極으로 사용하였다. 알루미늄固體蓄電器의 製造工程은 Fig. 1 과 같다. 알루미늄板을 表面積 10 cm² 되게 잘르고 3 cm 정도의 tab를 남겨 리드선으로 이용하였다. 5% NaOH 수용액 중에서 5분간 脫脂한 후 60°C의 크롬황산용액(무수크롬산 5%+황산 5%) 중에서 15분간 침적시켜 表面酸化물을 除去하였다.

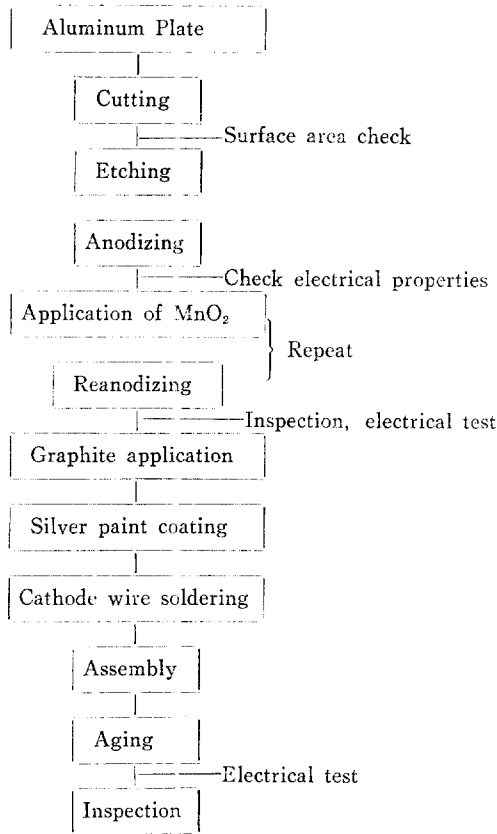


Fig. 1. Manufacturing process for solid aluminum capacitors

恒溫槽中에서 10 g// CrO₃를 含有하고 있는 10% HCl 溶液을 使用하여 板을 腐蝕시켰다. 再蒸溜水中에서 腐蝕液을 3~4回 행구어 낸 다음 3% 붕산암모늄水溶液中에서 0.5 mA/cm²의 低電流密度로 定電流化成을 행하고 電流密度가 충분히 낮아질 때까지 30分 이상 定電壓化成을 행하였다.

陽極酸化皮膜의 임피단스特性은 Signal Generator 및

Impedance Bridge (General Radio 1608-A)를 使用하여 白金網을 對極(counter electrode)으로 測定하였다. 一次 測定이 끝난 試片을 空氣, 알곤 및 水素分置氣에서 300°C, 1시간동안 熱處理하여 酸化皮膜의 特性變化를 다시 測定하였다.

또 이산화탄산固體電解質을 陽極酸化皮膜上에 印히기 爲하여 50% 질산망간水溶液을 含침시켜 300°C에서 熱分解시켰으며 이 處理에 따른 영향도 살펴 보았다.

이산화탄산의 皮복 및 再化成은 數回 反復한 다음 교질형혹연을 印히고 그 위에 은페인트를 塗布하여 陰極리드線을 뽑하고 케이스에 封入하였다.

3. 結果 및 檢討

1. 陽極酸化皮膜의 特性

固體蓄電器에 있어서 酸化物層의 構造와 特性은 蓄電器의 電氣의 特性을 결정하여 주는 가장 重要한 要素라 할 수 있다. 辨金屬의 陽極酸化皮膜層의 構造에 對하여 일찌기 Haring⁶⁾은 酸化物層內에 過剩金屬이온의 濃度勾配가 形成되어 電子半導體의 役割을 한다고 說明하였다. Scholte 등⁷⁾은 좀 더 分析的인 方法으로 알루미늄酸化皮膜의 金屬은 알루미늄이 過剩으로 存在하는 n-type, 電解質측은 酸素가 量論的인 量보다 많이 含有된 p-type의 半導體으로 다루어 皮膜內의 위치에 따라 값이 變하는 多數의 容量 및 抵抗으로 된 CR unit로 생각하였다. 그 후 Young은⁸⁾ 위와 같은 對稱構造를 假定하여 陽極酸化層의 比抵抗分布가 위치에 따라 指數函數로 變한다고 생각하여 陽極酸化皮膜의 임피단스 特性을 論하였다. 임피단스는 等價直列容分(C) 및 抵抗(R)으로 表示된다.

Young의 誘導結果는 다음과 같다.

$$\frac{1}{C} = \frac{36\pi \cdot 10^{11} d}{\epsilon A \log [\rho(d)/\rho(o)]} \left[\log f + \log \left(\frac{\epsilon \rho(d)}{18 \cdot 10^{11}} \right) \right] \dots (1)$$

$$R = \frac{36\pi \cdot 10^{11} d}{\epsilon A \ln [\rho(d)/\rho(o)]} \cdot \frac{1}{4f} \dots (2)$$

여기서 d; 陽極酸化物層의 두께

ε; 酸化物의 誘電率

A; 表面積

f; 周波數

ρ(d); 皮膜 두께 d에서의 比抵抗

ρ(o); 金屬과 酸化皮膜 界面에서의 比抵抗

(1) 및 (2)式的 周波數 依存關係를 간단히 表示하면 다음과 같다.

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + b \log f \dots (3)$$

$$R = R_0 + a/f \dots\dots\dots (4)$$

여기서

$$b = \frac{36\pi \cdot 10^{11} d}{\epsilon A \log[\rho(d)/\rho(o)]}, a = \frac{36\pi \cdot 10^{11} d}{\epsilon A \ln[\rho(d)/\rho(o)]} \cdot \frac{1}{4}$$

이므로

$$b/a = 4 \cdot \ln 10 \approx 9.2 \dots\dots\dots (5)$$

(5)式的 관계에서 b 는 $1/C$ vs $\log f$ 曲線의 기울기이며 a 는 R vs $1/f$ 曲線의 기울기로서 이 두 曲線의 기울기비가 $4 \ln 10$ 에 해당한다. 니오비움에 對한 Young의 實驗結果는 上記 (3), (4), (5)式을 잘 만족시켜 주었다.

또 Winkel 등⁹⁾은 誘電體의 物性에서부터 출발하여 特別한 假定없이 有用한 關係式을 誘導하였다. 즉 誘電分極(dielectric polarization)에 기여하는 可動粒子的 弛緩時間(relaxation time) $\tau = \tau_0 \exp(q/KT)$ 에서 q 를 誘電體를 通하여 位置에 따라 變하는 活性化 에너지로 생각하여 誘電常數(dielectric constant)의 實數 및 虛數成分을 誘導, 이로부터 다음 關係式을 얻었다.

$$\frac{1}{\epsilon'} \frac{\partial \epsilon'}{\partial \omega} = -\frac{2\epsilon''}{\pi \omega \epsilon'} \dots\dots\dots (6)$$

여기서 ω ; 角周波數(= $2\pi f$)

ϵ' ; 誘電常數의 實數部

ϵ'' ; 誘電常數의 虛數部

式 (6)으로 부터

$$\frac{\partial \epsilon'}{\epsilon' \partial \ln \omega} = -\frac{2}{\pi} \tan \delta \dots\dots\dots (7)$$

$\tan \delta = \omega R_s C_s$ 이므로

$$\frac{1}{C_s} \frac{\partial C_s}{\partial \ln \omega} = -\frac{2}{\pi} \omega R_s C_s \dots\dots\dots (8)$$

따라서

$$\frac{\partial(1/C_s)}{\partial \ln f} = 4 \cdot \frac{R_s}{1/f} \dots\dots\dots (9)$$

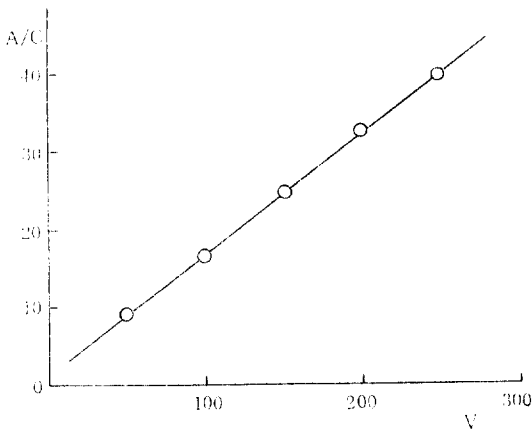


Fig. 2. Relationship between capacitance and anodizing voltage. (at 1KHz)

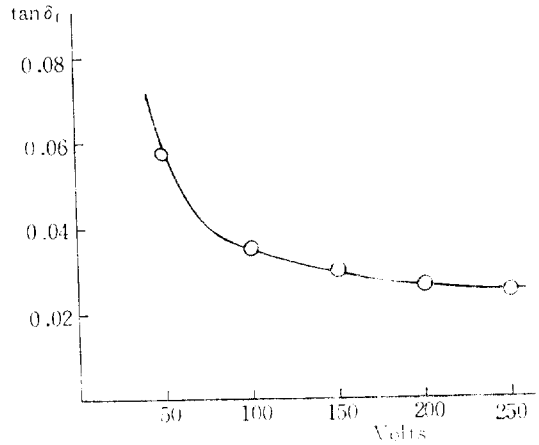


Fig. 3 Dissipation factor of Al_2O_3 film as a function of anodizing voltage (at 1KHz, $25^\circ C$).
 $\tan \delta_f = \tan \delta - \omega CR_0$

(9)式에서 $\partial(1/C_s)/\partial \log f$ 는 b 이고 $R_s/(1/f)$ 은 a 이므로 b/a 는 $4 \cdot \ln 10$ 이 된다.

Fig. 2는 電壓과 容量의 關係를 나타낸 것이다.

酸化皮膜의 等價直列容量은 式(1)에서 보는 바와같이 表面積(A)에 比例하고 酸化物層의 두께(d)에 反比例한다. 또 酸化物層의 두께는 化成電壓(V)에 비례하여 成長하여 $11.3 \sim 14.4 A^\circ/V^{1/2}$ 의 比例常數를 가지므로 容量은 化成電壓에 反比例하게 된다. 고로 容量의 值數(A/C)에 對한 化成電壓(V)의 그래프는 直線관계가 成立한다.

化成電壓에 對한 誘電損失($\tan \delta$)의 變化는 Fig. 3과 같다. 誘電損失은 낮은 化成電壓下에서 높은 값을, 電

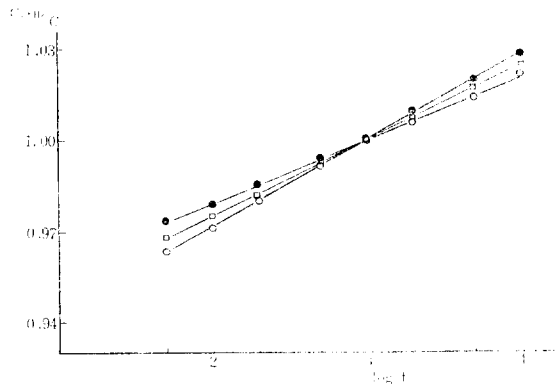


Fig. 4 Frequency dependence of reciprocal capacitance for anodic oxide layer of aluminum. anodizing voltage; \circ : 50V, \square : 100V, \bullet : 200V

壓이 높아질수록 점차 減少하여 거의 一定한 값을 갖게 된다. 이것은 酸化層의 두께가 增加할수록 均質한 皮膜을 形成함을 시사하여 준다.

Fig. 4는 化成條件(電流密度 및 化成電壓)을 달리 한 시편들의 $1/C$ vs $\log f$ 曲線이다. $1/C$ 값은 $\log f$ 에 對하여 直線的으로 變하고 있으며 이것은 Young 및 Winkel의 測定결과와 잘 一致한다.

또 몇가지 化成電壓에서 처리한 試片의 R vs $1/f$ 관계를 그리면 Fig. 5와 같다. 陽極酸化電壓이 增加할수록 直線의 기울기가 커지는 것은 酸化皮膜 두께의 增加에 기인한다. $1/f = 0$ 에서의 抵抗은 電解質의 抵抗을 가르키는 것으로 (4)式의 R_0 에 해당한다. 여기서 R_0 는 9 ohm 정도이다.

Fig. 6은 $\partial(1/C)/\partial \log f$ 와 $R'f$ ($R'=R-R_0$)의 관계를 表示한 것으로 그 기울기는 (5) 및 (9)式에서와

같이 9.2에 근사한 값을 보여주고 있다.

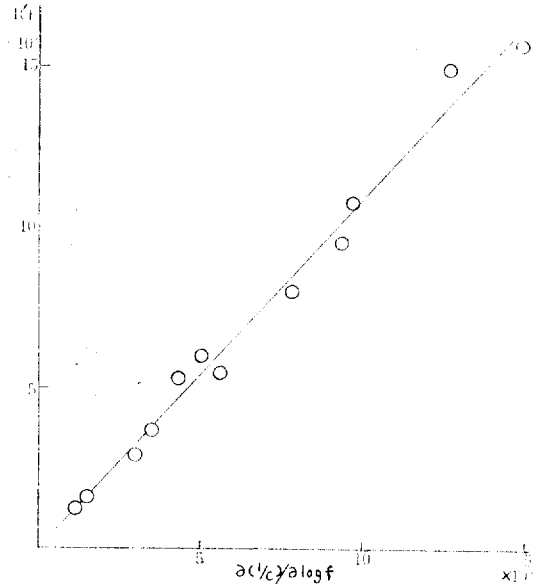


Fig. 6 $R'f$ vs $\partial(1/c)/\partial(\log f)$ for films on several specimens in 3% ammonium borate solution

2. 熱處理에 의한 影響

다음은 熱處理效果를 調査하였다. 陽極酸化시킨 試片을 空氣, 水素 및 알곤分圈氣中 300°C에서 한시간 동

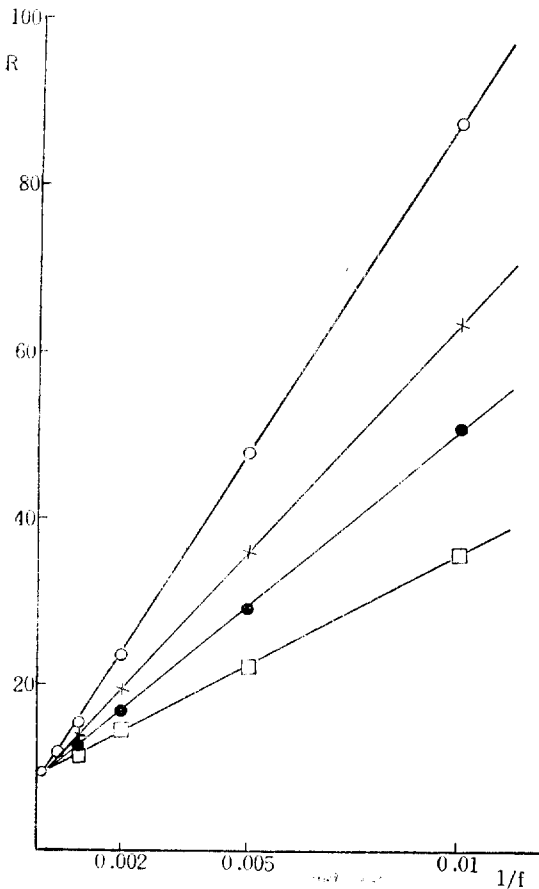


Fig. 5 Plot of equivalent series resistance vs reciprocal frequency. Anodizing Voltage; ○ : 300V, × : 200V, ● : 100V, □ : 50V

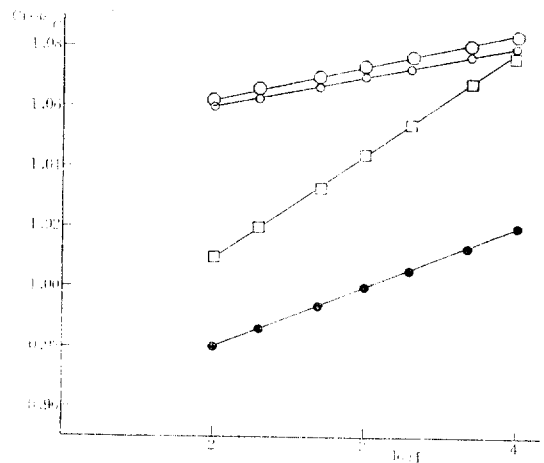


Fig. 7 Reciprocal capacitance as a function of $\log f$ for heated Al_2O_3 in various atmospheres.
○ : heat treated in hydrogen
○ : heat treated in argon
□ : heat treated in air
● : as anodized (100V)

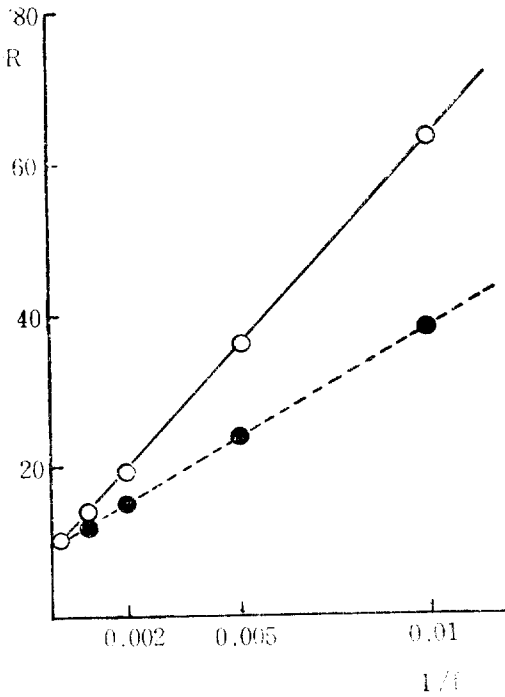


Fig. 8 R vs $1/f$ curve for heated oxide layer in hydrogen atmosphere. ○ : 200V, as anodized ● : heat treated in H_2 atmosphere

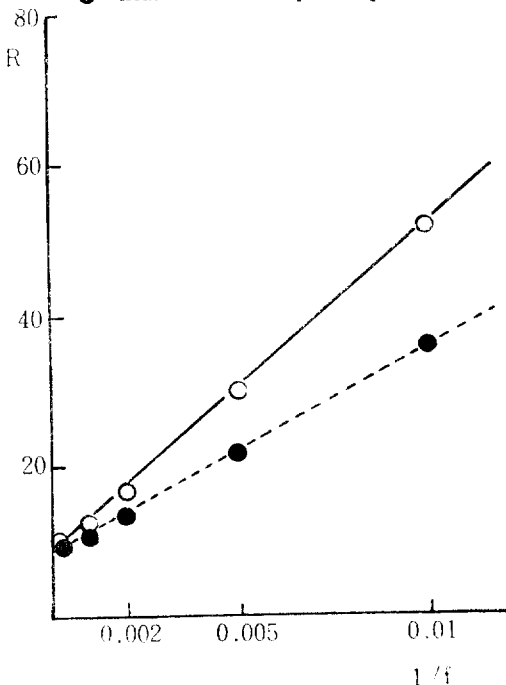


Fig. 9 R vs $1/f$ curve for heated oxide layer in argon atmosphere. ○ : 100V, as anodized ● : heat treated in argon atmosphere

안 加熱하여 준 후에 임피던스를 測定하여 Fig. 7, 8, 9 및 10 과 같은 결과를 얻었다.

Fig. 7에서 보는 바와 같이 熱處理에 依하여 容量은 모두 감소하여 $\log f$ 에 對한 C_{1KHz}/C 曲線은 處理前 曲線 보다 上部에 놓이게 된다. C_{1KHz} 는 처음 陽極皮膜의 1 KHz 에서의 容量이다.

水素 및 알곤中에서의 處理結果는 變化가 작은 直線性이 잘 유지되고 있으나 空氣中에서의 熱處理結果는 상당히 큰 容量의 變化를 나타내고 있다.

또 等價直列抵抗은 Fig. 8 및 9 에서와 같이 水素 및 알곤分圍氣에서 熱處理結果 R vs $1/f$ 曲線에 있어서 本來의 直線性이 유지되면서 그 값이 감소하였고 Fig. 10 의 空氣中에서의 處理結果는 直線을 유지하지 못하면서 增加하였다.

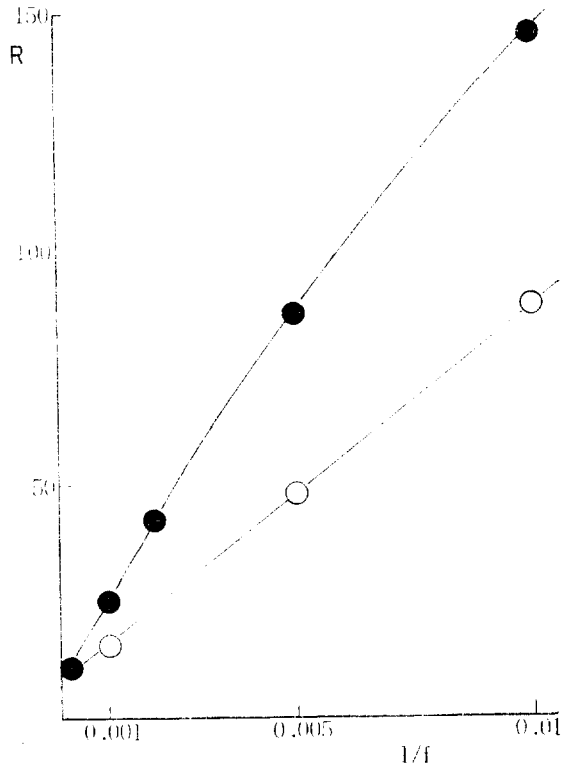


Fig. 10 R vs $1/f$ curve for heated oxide layer in air ○ : 300V, as anodized ● : heat treated in air

일찍기 탄탈酸化皮膜은 300°C 이상에서의 熱處理에 依하여 容量이 增加함이 觀測되었다¹¹⁾. 이 事實은 陽極酸化過程中 形成된 誘電層內의 酸素가 탄탈素地 쪽으로 擴散되어 가기 때문에 有效誘電幅(effective dielectric thickness)이 減少하며 대신 擴散層(diffusion layer)이 增加함에 기인한다고 說明하였다.¹²⁾ 最近 燒

結晶탄素에 形成된 陽極酸化皮膜의 熱處理結果¹³⁾에서도 誘電層內의 傳導度分布에 어떤 永久變形이 發生하여 酸化皮膜의 달라진 傳導度分布(conductivity distribution)로 인하여 容量 및 抵抗이 모두 增加함을 보여 주었다. 탄탈陽極酸化皮膜은 非晶質(amorphous)로 200°C 以上の 溫度에서 熱處理하면 再結晶現象이 일어나 皮膜自體의 比抵抗 및 誘電常數에도 變化가 發生하는 것으로 알려져 있다.

반면 알루미늄의 陽極酸化皮膜은 탄탈에서와는 다른 熱處理特性을 보여주고 있다. 그것은 알루미늄의 陽極酸化皮膜이 γ -Al₂O₃¹⁴⁾인 結晶質로 되어 있기 때문이다. Heine 등¹⁵⁾은 化學的 薄膜化(chemical thinning)에 의하여 이 皮膜의 A-C 抵抗分布를 調査하였다. 즉 金屬弱 酸化物에는 두께 60~80Å°의 낮은 電子抵抗(electronic resistivity)層이, 電解質쪽에는 20Å° 정도의 높은 이온 抵抗(ionic resistivity)層이 存在함을 確認하였다. 이는 알루미늄의 陽極酸化皮膜이 p-i-n 接合構造로 되어 있다는 理論을 뒷받침하는 것이다.

이 모델에 依하면 알루미늄素地부근의 酸化物層은 알루미늄이 過剩으로 存在하여 낮은 比抵抗의 n-type 電子傳導層, 電解質側은 酸素過剩에 依한 p-type의 半導體層, 그리고 中間層은 理論的인 γ -Al₂O₃의 固有層(intrinsic layer)으로 되어 있다. 따라서 中間層은 일정한 比抵抗을 지나며 兩측 半導體層은 위치에 따라 分布가 다른 比抵抗을 지나게 될 것이다.

水素分圍氣나 알콘같은 不活性가스 分圍氣에서 熱處理하므로 靜電容量 및 抵抗값이 減少하는 것은 表面의 酸素過剩層의 變化로 解析할 수 있다. 즉 外側의 高抵抗層의 過剩酸素는 還元分圍氣에서 水素와 反應하여 除去되거나, 알콘분위기에서 原子의 熱的에너지 때문에 擴散이 發生하여 낮은 比抵抗의 酸化層으로 變化될 것이다. 反面 酸素가 存在하는 空氣中에서의 熱處理는 酸素의 계속적인 供給이 이루어지므로 表面層에 별 變化없이 内部로의 酸素擴散이 일어날 것이다.

空氣中에서 알루미늄은 450°C 以下の 溫度에서는 酸素와 反應하여 非晶質의 酸化皮膜을 形成하고 500°C 以上에서는 結晶 η -Al₂O₃를 形成하는 것¹⁶⁾으로 알려져 있다. 고로 空氣中에서의 熱處理는 R vs 1/f 曲線의 낮은 周波數에서의 特性을 直線性으로부터 偏倚(deviation)시키게 된다.

Fig. 11은 熱處理前後의 酸化皮膜의 損失 tan δ_f 와 周波數와의 關係를 나타낸 것이다. 測定된 tan δ 값은 皮膜自體의 損失과 電解質抵抗에 依한 損失로 構成되어 있기 때문에¹⁷⁾

$$\tan \delta = \tan \delta_f + \omega CR_0$$

이다.

여기서 ω 는 角周波數 $2\pi f$ 이고 R₀는 電解質의 抵抗으로 R vs 1/f 曲線에서 1/f = 0 時的 抵抗값에 相當한

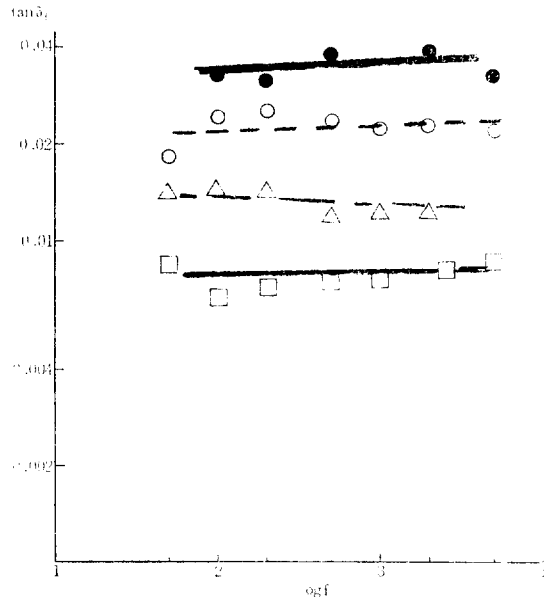


Fig. 11 Relationship between tan δ_f and frequency.
 ● : heat treated in air ○ : as anodized
 △ : heat treated in argon
 □ : heat treated in hydrogen

다. 誘電損失은 空氣中熱處理에 依하여 增加하고 水素 및 알콘中의 熱處理에 依하여 減少한다. 그것은 酸化皮膜의 抵抗이 Fig. 8, 9 및 10에서 보는 바와같이 前者의 경우 增加하고 後者들의 경우 減少하기 때문이다.

3. 固體電解質의 影響

固體電解質은 蓄電器에 있어서 陰極의 役割을 담당하면서 酸化皮膜의 缺陷을 補強시켜 주는 healing mechanism¹⁸⁾을 담당하기도 한다. 가장 널리 使用되는 固體電解質의 被覆方法은 질산망간을 200~300°C에서 熱分解시켜 MnO₂를 酸化皮膜上에 附着시키는 것이다.

Fig. 12는 熱分解法에 依하여 MnO₂層의 피복回數를 증가시켜 주면서 1/C vs log f 曲線을 그린 것이다. 最初 陽極酸化時에 形成된 酸化皮膜의 1KHz에서의 容量(C_{1KHz})을 基準으로 하여 容量變化를 檢討해 보면 MnO₂ 皮膜回數가 많아질수록 容量은 增加하여 C_{1KHz}/C 값이 減少함을 볼 수 있다. 또 MnO₂ 피복에 依하여 全體抵抗은 增加했으며 그것은 MnO₂層의 固有抵抗의 存在에 기인한다.

後 記

本 研究에 좋은 助言을 해 주신 韓國科學技術研究所의 李東寧博士에게 感謝드리며, 임피던스測定에 協助해 주신 成均館大學校 電氣工學科 吳兢烈教授任에 아울러 謝意를 표합니다.

References

- 1) R. L. Taylor and H. E. Haring, A Metal-Semiconductor Capacitor, J. Electrochem. Soc., **103**, 611 (1956)
- 2) Eio Saeki and Hiroko matsumoto, Electronic Materials (Japan), **12**, 67(1966)
- 3) Y.K.Yoon and H.K.Chang, Fabrication and Evaluation of Sintered Aluminum Solid Capacitors, J. Korean Institute of Metals, **9**, 178(1971)
- 4) S. Boone, H. Voeten, and H. Hendriks, An Aluminum Solid Electrolytic Capacitor, IEEE Trans. on Component Parts (CP-10), **1**, 3(1963)
- 5) M.G. Sage, Mullard Solid Aluminum Electrolytic Capacitors, Mullard Technical Communications, **9**, 106 (1967)
- 6) H.E. Haring, The Mechanism of Electrolytic Rectification, J. Electrochem. Soc., **99**, 30(1952)
- 7) J.W. A. Scholte and W. Ch. van Geel, Impedances of the Electrolytical Rectifier, Philips Res. Rep. **8**, 47 (1953)
- 8) L. Young, Anodic Oxide Films, Trans. Faraday Soc., **51**, 1250(1955)
- 9) P. Winkel and D.G. de Groot, Impedance of Dielectric Layers, Philips Res. Rep, **13**, 489(1958)
- 10) W. J. Bernard and J.W. Cook, The Growth of Barrier Oxide Films on Aluminum, J. Electrochem. Soc., **106**, 643(1959)
- 11) D.A. Vermilyea, Some Effects of annealing Ta₂O₅ at High temperature, ACTA Metallurgica, **5**, 113(1957)
- 12) D.M. Smyth, G.A. Shirn and T.E. Tripp, Heat-Treatment of Anodic Oxide Films on Tantalum, J. Electrochem. Soc., **110**, 1264(1963)
- 13) D.N. Lee and Y.K.Yoon, Fabrication and Evaluation of Solid Electrolytic Tantalum Capacitors, J. Korean Institute of metals, **10**, 147 (1972)

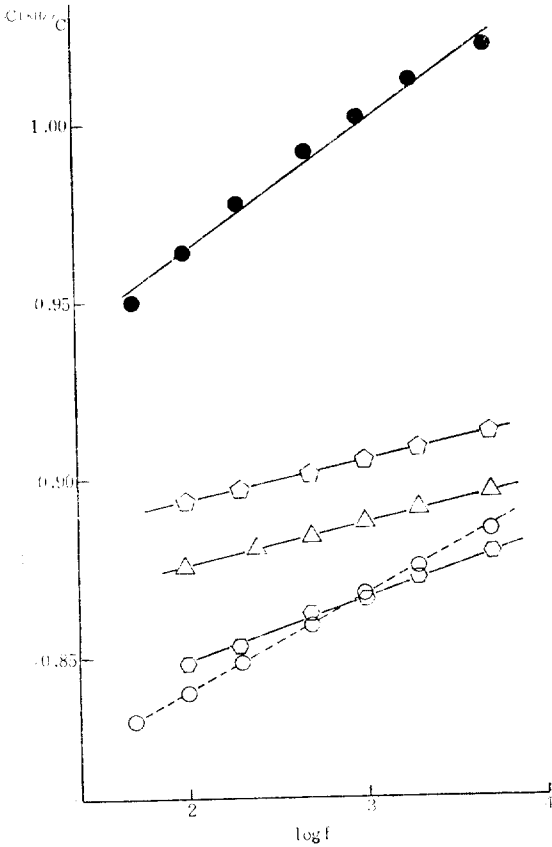


Fig. 12 Effect of solid electrolyte on capacitance.

- : as anodized
- : MnO₂ 1st coating
- △ : MnO₂ 2nd coating
- : MnO₂ 3rd coating
- : reanodized

4. 結 論

알루미늄 陽極酸化皮膜의 임피던스特性을 最近의 誘電皮膜理論에 依하여 分析한 結果 좋은 一致를 보여 주었다. 알루미늄 酸化皮膜의 熱處理에 依한 임피던스 特性의 變化는 탄탈이나 니오비움의 경우와는 相異한 結果를 가져왔다. 즉 水素 또는 알곤 分圍氣에서 加熱 해주던 抵抗 및 容量은 減少하였으며 그것은 r-Al₂O₃ 構造中 外側過剩酸素層의 變化에 기인한다. 反面 酸素 存在下에서 熱處理하여 줄 때에는 抵抗은 增加하고 容量은 減少하였다. 固體電解質의 皮복은 역시 容量 및 抵抗의 增加를 초래하였다.

- 14) E. J. W. Verwey, Electrolytic Conduction of a Solid Insulator at High Fields, *Physica*, **2**, 1059 (1935)
- 15) M. A. Heine and M. J. Pryor, The Distribution of A-C Resistance in oxide Films on Aluminum, *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 1205(1963)
- 16) M. S. Hunter and P. Fowle, Natural and Thermally Formed oxide Films on Aluminum, *ibid.* **103**, 482(1956)
- 17) D. A. McLean, The A-C Properties of Tantalum Solid Electrolytic Capacitors, *ibid.* **108**, 48 (1961)
- 18) D. M. Smyth, Solid-State Anodic Oxidation of Tantalum, *ibid.* **113**, 19 (1966)