



Title	Studies on the Electronic Structure of Passive Films Formed on Ti and Cr
Author(s)	金, 成哲
Citation	大阪大学, 2024, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/98614">https://doi.org/10.18910/98614</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

## 論文内容の要旨

氏名(金成哲)	
論文題名	Studies on the Electronic Structure of Passive Films Formed on Ti and Cr (TiおよびCrに生成する不働態皮膜の電子構造に関する研究)
論文内容の要旨	
<p>金属材料の耐食性は、表面に生成する不働態皮膜が腐食環境との接触を遮断することによりもたらされる。多くの金属・合金表面に生成する不働態皮膜は半導体的性質を示し、不働態皮膜の電子構造は耐食性と関係することが知られている。本研究では、CrおよびTi不働態皮膜の優れた耐環境機能の理解に重要な不働態皮膜の電子構造および半導体的特性を電気化学応答、電気化学インピーダンス法、X線光電子分光(XPS)を用いて検討した。さらに、不働態皮膜の光電気化学応答においてみられた過渡応答を解析し、不働態皮膜の様々な半導体物性を導出できる数値モデルを構築した。本論文は全5章からなり、各章で得られた成果を以下に示す。</p> <p>第1章では、金属の不働態化および半導体電気化学の基礎、不働態皮膜の電子構造とその評価法の概要を述べた。また、本研究の目的および構成も示した。</p> <p>第2章では、ハンクス液および生理食塩中で生成したTi不働態皮膜の化学的構造および電子構造を、XPSおよび光電気化学応答を用いて検討して得た成果をまとめた。XPSから、Ti不働態皮膜は溶液の種類によらず、少量の<math>Ti_2O_3</math>、<math>TiO</math>、ヒドロキシ基、水を含んだ、主に<math>TiO_2</math>で構成されていることが明らかとなった。また、ハンクス液中では不働態皮膜表面にカルシウムおよびリン酸イオンが吸着する、もしくはリン酸カルシウムが生成することがわかった。Ti不働態皮膜の光電気化学応答から、皮膜は二つのn型半導体、すなわち大きなバンドギャップエネルギー(<math>E_g</math>)をもつ内層酸化物層と小さな<math>E_g</math>の外層水酸化層で構成されることを明らかにした。不働態皮膜の<math>E_g</math>は溶液の種類によって異なり、ハンクス液では内層の<math>E_g</math>が3.3 – 3.4 eVであり、外層の<math>E_g</math>が2.9 eVであった。一方、生理食塩水では、内層の<math>E_g</math>が3.3 eV、外層は2.7 eVであった。ハンクス液中で生成した不働態皮膜の、特に外層の<math>E_g</math>が生理食塩水より大きいのは、リンとカルシウムが皮膜に取り込まれていることに起因すると考察した。</p> <p>第3章では、pH 7リン酸緩衝溶液においてCrおよびTi上に生成した不働態皮膜の電子構造を光電気化学応答、電気化学インピーダンス法、XPSを使用して検討した。光電気化学応答から得た結果を基に、Cr上の不働態皮膜は<math>E_g</math>が3.6 eVであるp型酸化物内層と2.5 eVであるp型水酸化物外層で構成され、Ti上の不働態皮膜は<math>E_g</math>が3.2 eVであるn型酸化物内層と<math>E_g</math>が2.5 eVであるn型水酸化物外層で構成されていることを明らかにした。また価電子帯XPS測定において下地金属と不働態皮膜のスペクトルを分離解析することで、下地金属のフェルミエネルギーと不働態皮膜の価電子帯上端とのエネルギー差を評価した。その結果Tiでは皮膜の価電子帯上端が下地金属のフェルミレベルから2.7 eV低いエネルギーに位置すること、Crでは内層および外層の価電子帯エネルギーが下地金属のフェルミレベルからそれぞれ0.3および0.4 eV低いことが明らかとなり、不働態皮膜の<math>E_g</math>と合わせて考えるとTi不働態皮膜はn型、Cr不働態皮膜はp型半導体であることがわかった。また、提案した不働態皮膜の電子構造モデルを用いてインピーダンス法で得た結果を矛盾なく説明できることを示した。</p> <p>第4章では、n型半導体であるTiの不働態皮膜およびアノード皮膜に発生する光電流の過渡応答を解析するための数値モデルを構築した。数値計算には電荷キャリアの生成・消滅およびドリフト・拡散によって生じる、キャリア濃度の変化を記述する偏微分方程式を用いた。方程式を離散化した後、様々な半導体物性値を変数として、数値計算を行った。実験で得た過渡応答に数値計算結果をフィッティングすることで、電子移動度、ドナー密度、再結合係数、界面反応速度係数を導出した。再結合速度およびドナー密度は測定電位に依存して変化しており、再結合サイトおよびドナーの分布が皮膜内で均一ではないと考察した。一方、電子移動度および界面反応速度係数は測定電位によらずほぼ一定であり、これらが皮膜固有の物性値であると判断した。</p> <p>第5章では、本研究の成果を総括した。</p>	

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏名(金成哲)		
論文審査担当者	(職)	氏名
	主査 教授	藤本 慎司
	副査 教授	山下 弘巳
	副査 教授	安田 弘行
	副査 准教授	土谷 博昭

## 論文審査の結果の要旨

金属材料の耐食性は、表面に生成する不働態皮膜が腐食環境との接触を遮断することによりもたらされる。多くの金属・合金表面に生成する不働態皮膜は半導体的性質を示し、不働態皮膜の電子構造は耐食性と関係することが知られている。本研究では、CrおよびTi不働態皮膜の優れた耐環境機能の理解に重要な不働態皮膜の電子構造および半導体的特性を光電気化学応答、電気化学インピーダンス法、X線光電子分光(XPS)を用いて検討している。さらに、不働態皮膜の光電気化学応答においてみられた過渡応答を解析し、不働態皮膜の様々な半導体物性を導出できる数値モデルを構築している。本論文は以下の5章から構成される。

第1章では、金属の不働態化および半導体電気化学の基礎、不働態皮膜の電子構造とその評価法の概要とともに、本研究の目的を述べている。

第2章では、ハンクス液および生理食塩水中で生成するTi不働態皮膜の化学的構造および電子構造を、XPSおよび光電気化学応答を用いて検討している。XPSを用いた検討では、溶液の種類によらずTi不働態皮膜が少量のTi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO、水酸基、水を含んだTiO<sub>2</sub>で構成されることを報告している。一方、ハンクス液においては皮膜表面へのカルシウムおよびリン酸イオンの吸着、もしくはリン酸カルシウムの生成も確認している。光電気化学応答では、皮膜は2つのn型半導体、すなわち大きなバンドギャップエネルギー( $E_g$ )をもつ内層酸化物と小さな $E_g$ の外層水酸化物からなることを明らかにするとともに、 $E_g$ は溶液の種類によって異なり、ハンクス液では内層が3.3–3.4 eV、外層が2.9 eV、一方、生理食塩水では、内層、外層それぞれ3.3 eV、2.7 eVであることを見出している。ハンクス液中で生成する不働態皮膜外層の $E_g$ が生理食塩水より大きいのは、リンとカルシウムが皮膜に取り込まれることに起因すると考察している。

第3章では、pH 7リン酸緩衝溶液においてCrおよびTi上に生成する不働態皮膜の電子構造を光電気化学応答、電気化学インピーダンス法、XPSを用いて検討している。光電気化学応答では、リン酸緩衝溶液中でCrに生成する不働態皮膜がp型内層酸化物( $E_g = 3.6$  eV)とp型外層水酸化物( $E_g = 2.5$  eV)、Tiではn型内層酸化物( $E_g = 3.2$  eV)およびn型外層水酸化物( $E_g = 2.5$  eV)から構成されることを明らかにしている。また価電子帯XPS測定において、下地金属のフェルミエネルギーと不働態皮膜の価電子帯上端とのエネルギー差を評価し、Tiでは皮膜の価電子帯上端が下地金属のフェルミレベルから2.7 eV低いこと、Crでは内層および外層の価電子帯上端が下地金属のフェルミレベルからそれぞれ0.3および0.4 eV低いことを見出し、光電気化学応答を支持する結果を得ている。また提案した不働態皮膜の電子構造モデルを用いて電気化学インピーダンス法で得た結果を矛盾なく説明できることを示している。

第4章では、いざれもn型半導体である、Tiの不働態皮膜および高電位で生成したアノード皮膜に発生する光電流の過渡応答を、電荷キャリアの生成・消滅およびドリフト・拡散によって生じる、キャリア濃度変化から解析する数値モデルを構築している。様々な半導体物性値を変数として得た数値計算結果を、実験で得た過渡応答にフィッティングすることで、電子移動度、ドナー密度、再結合係数、界面反応速度係数を導出している。再結合係数およびドナー密度は測定電位によって変化し、再結合サイトおよびドナーの分布が皮膜内で均一ではないと考察している。一方、電子移動度および界面反応速度係数は皮膜固有の物性であるため、測定電位によらずほぼ一定であると説明している。

第5章では、本研究の成果を総括している。

以上のように、高耐食金属であるCrおよびTiに生成する不働態皮膜の電子構造を様々な解析手法により明らかにするとともに、皮膜の半導体物性を導出する数値モデルを構築しており、本論文は腐食科学および材料学の発展に寄与している。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。