

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 3 日現在

機関番号：13302

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26600024

研究課題名(和文) 構造を規定した酸化物表面をテンプレートにした水分子の結晶化に対する電場効果の解明

研究課題名(英文) Study of Crystallization of H₂O molecules on Well-defined Oxide Surfaces

研究代表者

笹原 亮 (SASAHARA, Akira)

北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス研究科・研究員

研究者番号：40321905

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：表面原子を周期配列させた(構造を規定した)酸化物表面に水中で電場を発生させ、表面を鋳型として水分子を結晶化させることを目標とした。超高真空(UHV)中で作製した二酸化チタン(110)-(1×1)表面を高圧水蒸気、大気、水に暴露した後、UHVに再導入して構造・組成を解析した。(1×1)構造が高湿度環境で安定であることを明らかにし、(1×1)表面が鋳型として有望であると結論した。また、UHVへの導入時に水分子が解離して、その生成物が(1×1)表面に吸着することを見出した。水分子由来の表面種を特定できたことで、含水ガスや水溶液から吸着する原子・分子をUHV中で高感度・高空間分解能に解析できる。

研究成果の概要(英文)：The aim of this study is to fabricate H₂O crystals by using atomically well-defined oxide surfaces as atomic scale templates. By applying a high electric field to the template surfaces in water, H₂O crystals with non-equilibrium structures may be obtained. It was found that the titanium dioxide (110)-(1×1) surface prepared in ultrahigh vacuum (UHV) maintained its atomic structure in laboratory air and water. The (1×1) surface is therefore a promising candidate for the template. When the (1×1) surfaces exposed to the humid environments were reintroduced to UHV, hydroxyl groups, hydroperoxyl groups, and O adatoms were present on the surfaces. These surface species were concluded to be formed by dissociation of H₂O molecules coordinated to the (1×1) surface. The identification of the evacuation-induced species opens the door to the characterization of the (1×1) surfaces in aqueous solutions by surface-sensitive techniques in UHV.

研究分野：表面科学

キーワード：固液界面 酸化物 二酸化チタン 走査トンネル顕微鏡 水

1. 研究開始当初の背景

クリスタルエンジニアリングは、水素結合や配位結合等の非共有性結合で分子を配向・配列させ、新規な光機能、誘電・圧電性、化学反応場を持つ結晶を構築する結晶工学である。新規な結晶相を創出する手法の一つに、分子を帯電・分極させる高電場がある。個々の分子やその凝縮相に固有の静電エネルギーを与えることで、無電場下の平衡状態から逸脱した特異な結晶相が得られる場合がある。

原子を周期配列させた(構造を規定した)結晶表面に高電場を発生させれば、結晶表面をテンプレートとして分子配向を制御するクリスタルエンジニアリングが期待できる。これまで、単結晶表面の構造規定はほぼ全て超高真空中(UHV)で実施されてきた。UHV中ではイオンパッタや加熱により表面を原子/分子レベルで清浄化でき、結晶構造や結晶面に固有の、熱力学的に安定な原子配列が実現する。しかし、UHV中で作製した構造規定表面を大気に暴露することは避けられてきた。大気中の分子が表面に堆積して表面構造の精密分析が妨げられ、吸着分子が構造変化を誘発する場合もあるためである。表面構造を常圧環境で規定する方法として、加熱した結晶を純水中で急冷するアニールクエンチ法がある。しかし、アニールクエンチ法で構造を規定できる結晶は金や白金等、少数の金属結晶に限られる。結晶表面をテンプレートとするクリスタルエンジニアリングを実現するためには、高压ガスや液体中で構造を維持できる単結晶表面が必要である。

2. 研究の目的

本研究では、構造を規定した酸化物表面をテンプレートとした結晶成長を、 H_2O 分子を用いて実証することを目標とした。そのために、大気中や水溶液中で原子スケール構造を維持できる、テンプレートとなる酸化物表面を特定する。この酸化物表面に水中で非接触型原子間力顕微鏡(NC-AFM)の探針を接近させ、酸化物表面と探針先端のナノギャップに高電場を発生させる。酸化物表面における H_2O 分子の吸着構造、水和層における力学的弾性やエネルギー散逸を精密に解析して、高電場下における H_2O 分子の結晶化ダイナミクスを解明する。

3. 研究の方法

研究では、テンプレートの候補として、Nbドープ TiO_2 (Nb: TiO_2)単結晶表面への SiO_2 超薄膜の作製、 MgO 単結晶表面への難溶性の $Mg(OH)_2$ 膜の作製から着手した。Nb: TiO_2 (110)単結晶表面では SiO_2 堆積時にバルクのNbが表面に偏析し、原子の周期配列構造は得られなかった。また、 $Mg(OH)_2$ の成長は MgO (100)単結晶表面のステップ端に限定された(雑誌論文③)。Nb: TiO_2 (110)表面、 MgO (100)表面のいずれも、テンプレートとして利用できないことがわかった。そこで、非ドープ TiO_2 (110)表

面を高湿度環境に暴露してその構造を調べたところ、原子の周期配列は維持され、テンプレートとなりうる成果が得られた。本稿では、 TiO_2 (110)表面の成果に絞り、報告する。

TiO_2 (110)表面の構造規定とSTM観察は、市販の超高真空型STM装置(JSPM-4500S、日本電子)を用いて実施した。本装置は、STMを備えた顕微鏡室と試料を作製する試料準備室で構成される。各真空槽の圧力は 2×10^{-8} Paだった。試料準備室はイオンスパッタ銃(EX03、Thermo)、低速電子線回折(LEED)装置、四重極質量分析器(e-Vision+, MKS instruments)、を装備している。STM像は、試料バイアスを正として電流一定モードで取得した。探針には、電解研磨で先鋭化したW線を用いた。

TiO_2 (110)表面は、 Ar^+ スパッタと1170 Kでの加熱を繰り返して(1×1)構造表面にした。(1×1)表面は高さ0.33 nmの単原子ステップで区切られた平坦なテラスで構成される。図1は(1×1)表面のモデルである⁽¹⁾。2つのTi原子に配位したブリッジO原子(O_b 原子)が突出し、[001]方向に O_b 原子列を形成している。 O_b 原子の一部は、加熱中に脱離する(O原子欠陥)。このO原子欠陥で真空槽内の残留 H_2O が解離して、2つのTi原子に配位したOH基(OH_b 基)が形成される。残留 H_2O に由来する(1×1)表面に固有の OH_b 基を、本稿ではintrinsic OH_b 基と呼ぶ。 O_b 原子列間には5つのO原子に配位したTi原子(Ti_{5c} 原子)が露出し、[001]方向に列を形成している。 Ti_{5c} 原子に配位した4つの表面O原子はin-plane O原子と呼ばれる。単位格子のサイズは0.30 nm×0.65 nmである。図中の OH_t 基は OH_b 基とは異なり、 Ti_{5c} 原子に結合したOH基である。 OH_t 基は OH_b 基と吸着O原子(O_a 原子)の反応で形成される。 O_a 原子はO原子欠陥における O_2 分子の解離、又は、格子間 Ti_{5c} 原子との反

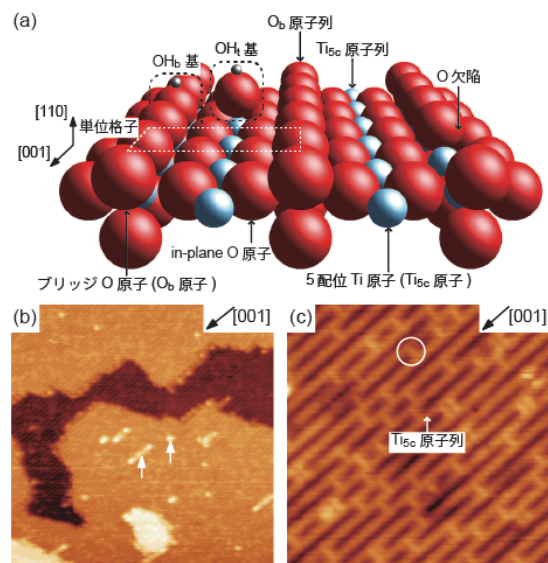


図1 (a) TiO_2 (110)-(1×1)表面のモデル図。赤色の大円、青色の小円、灰色の大円は、それぞれO原子、Ti原子、H原子を表す。(b)(c) TiO_2 (110)-(1×1)表面のSTM像。(b): $40 \times 40 \text{ nm}^2$, (c): $10 \times 10 \text{ nm}^2$ 。試料バイアス (V_s): +1.4 V、トンネル電流 (I_t): 0.2 nA。

応による O_2 分子の解離で形成される。従って、 O_2 が存在しない UHV で作製される (1×1) 表面には、 OH_t 基は存在しない。

図 1(b), (c) は (1×1) 表面の STM 像である。[001] 方向に伸びた明るい列は Ti_{5c} 原子列である。図 1(c) で円で囲んだ Ti_{5c} 原子列の間の点像は、 OH_b 基又は O 原子欠陥である。 OH_b 基と O 原子欠陥は、STM 像では識別が難しい。非接触型原子間力顕微鏡 (NC-AFM) を用いると、 O 原子欠陥は O_b 原子列内の凹部として明確に識別できる⁽²⁾。本研究で作製した (1×1) 表面の OH_b 基、 O 原子欠陥の密度はそれぞれ、 0.3 nm^{-2} 、 0.03 nm^{-2} である。図 1(b) 中の矢印は、還元種 TiO_x ($x < 2$) である。

(1×1) 表面を水蒸気に暴露する際、試料準備室のイオンポンプを停止し、凍結脱気した Milli-Q 水の蒸気をバリアブルリークバルブを用いて試料準備室に導入した。導入開始後、試料準備室の圧力は単調に増加し、600 秒で 100 Pa に達した。水蒸気には 3×10^{-3} の圧力比率で O_2 が含まれていた。試料準備室の水蒸気をターボ分子ポンプ、イオンポンプで排気した後、 TiO_2 結晶を UHV に維持された顕微鏡室に速やかに移動した。空気への暴露は試料導入用のロードロックチャンバーで行い、水への浸漬は脱気をしていない Milli-Q 水 ($\text{pH}=6.8$) を用いた。

XPS 測定は市販の XPS 装置 (Axis Ultra DLD, Kratos) を用いて実施した。分析室の圧力は $6 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ だった。STM 装置で作製した (1×1) 表面を大気中に取り出し、XPS 装置へ搬送した。単色化した $Al \text{ K}\alpha$ を X 線源とし、表面の垂線に対する光電子脱出角 θ は通常の測定では 0° に設定した。表面の帯電は電子線を照射して抑制した。スペクトルの結合エネルギーは、 TiO_2 のバルク O 原子の $1s$ ピークを 530.3 eV として補正した。

4. 研究成果

図 2(a), (b) は水蒸気に 60 秒間暴露した (1×1) 表面の STM 像である。 1.2 nm^{-2} の密度で一様に分布した、高さ (明るさ) の異なる分子サイズの点像が観察された。図 2(c), (d) は同じ表面の点像の密度が低い領域の STM 像とモデルである。STM 像では Ti_{5c} 原子列が確認され、モデルでは Ti_{5c} 原子列を [001] 方向に伸びる実線で表した。 Ti_{5c} 原子列上には、4 種の点像が観察された。モデル中の白い正方形は最も低い (暗い) 点像を示し、この点像を A 点とする。 Ti_{5c} 原子列からの A 点の高さは 0.02 nm だった。2 番目に低い点像 B 点は Ti_{5c} 原子列より 0.1 nm 高く、モデルでは黒色の円で示した。最も密度の高い点像 C 点は Ti_{5c} 原子列より 0.15 nm 高く、モデルでは灰色の円で示した。最も高い点像 D 点は Ti_{5c} 原子列より 0.2 nm 高く、モデルでは白い円で示した。A-D 点の高さの差は、図 2(e) に示した断面で確認できる。モデル中のクロスは Ti_{5c} 原子列からずれた点像を表し、この点像を E 点とする。図 2(c) 中で矢印で示した明線は Ti_{5c} 原子列より

0.1 nm 高く、 Ti_{5c} 原子列上をマイグレートする B 点である。表 1 に、A-D 点の密度を示した。

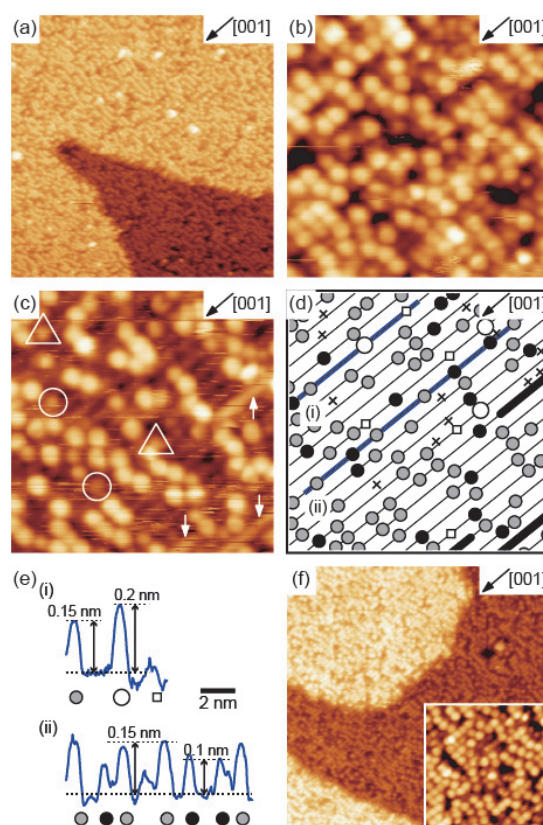


図 2 (a) (b) 水蒸気に 60 秒間暴露した (1×1) 表面の STM 像。(a): $40 \times 40 \text{ nm}^2$ 、(b): $10 \times 10 \text{ nm}^2$ 。(c) (d) 点像の密度が低い領域の (c) STM 像と (d) 像のモデル ($10 \times 10 \text{ nm}^2$)。 (e) モデル中の青色線に沿った断面。(f) 水蒸気に 600 秒間暴露した (1×1) 表面の STM 像 ($40 \times 40 \text{ nm}^2$)。挿入図はテラスの拡大図 ($10 \times 10 \text{ nm}^2$)。 V_s : $+1.4 \text{ V}$ 、 I_t : 0.2 nA 。

表 1 STM 像中の A-D 点の密度 / nm^2

	A 点 (O_b 原子)	B 点 (OOH 基)	C 点 (OH_t 基)	D 点 (OOH 基)
水蒸気 60 秒	0.04	0.2	0.9	0.03
水蒸気 600 秒	0.03	0.2	1.1	0.02
大気 60 秒		0.6	1.0	0.1
大気 600 秒		0.7	0.9	0.1

Ti_{5c} 原子列からの高さに基づき、A、B、C 点を O_a 原子⁽³⁾、 OOH 基⁽⁴⁾、 OH_t 基⁽⁴⁾ に帰属した。 OOH 基は最近接の O_b 原子の 1 つと水素結合を形成して安定化する。先端の OH が Ti_{5c} - O 結合に対して O_b 原子方向に傾き、[001] 方向に対して非対称な構造になる⁽⁴⁾。STM 像で B 点は円状に観察されたことから、 Ti_{5c} - O 結合に局在する対称な軌道に電子がトンネルしたと考えられる。

OH_b 基と OH_t 基は、 (1×1) 表面の環境を高圧水蒸気から UHV に変更する過程で形成されたと考えられる。高湿度環境では表面に水層が形成され、 H_2O 分子は図 3(a) に示すように O_b 原子と Ti_{5c} 原子に水素結合で配位する。水層を排気すると、図 3(b) に示すように H_2O 分子は解離し、 OH_b 基と OH_t 基を形成する。

隣接した Ti_{5c} 原子に配位した OH_t 基は不安定で、一部の OH_t 基は H_2O 分子となり O_a 原子を残して脱離する⁽⁴⁾。STM 像中で OH_t 基の最近

接距離は $Ti_{5c}-Ti_{5c}$ 距離の 2 倍の 0.6 nm であり、隣接した Ti_{5c} 原子に配位した OH_t 基は観察されなかった。

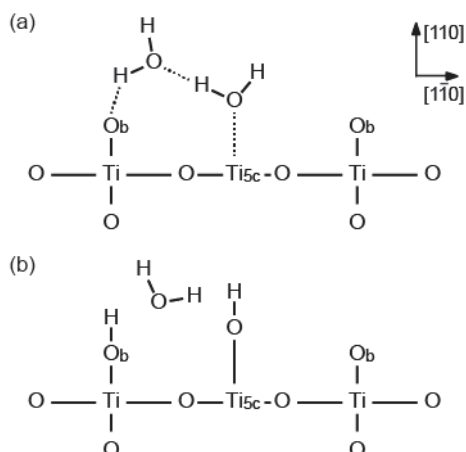


図3 (a)水層中で $TiO_2(110)-(1 \times 1)$ 表面に配位した H_2O 分子。(b)配位した H_2O 分子が解離、脱離する際の、 OH_b 基と OH_t 基の形成。

OH_t 基は、 OH_b 基と O_a 原子の反応でも形成される⁽⁴⁾。しかし、この反応で 0.9 nm^{-2} の OH_t 基を形成するために十分な O_a 原子は形成されない。 O 原子欠陥で O_2 の解離により形成される O_a 原子は、 O 原子欠陥の密度 0.03 nm^{-2} より少ない。また、格子間 Ti 原子によって形成される O_a 原子の密度は、格子間 Ti 原子の密度 0.1 nm^{-2} 程度である⁽⁵⁾。

OOH 基は、 OH_b 基と O_2 の反応で形成される⁽⁴⁾。 O_2 は真空槽内に導入した水蒸気に含まれていたものである。 OOH 基の密度 0.2 nm^{-2} は intrinsic OH_b 基の密度に相当する。従って、 OOH 基は intrinsic OH_b 基に由来するものであり、水層で被覆された (1×1) 表面に存在していたことになる。

H_2O 分子の解離、 OH_t 基の脱離、 OOH 基の形成に伴い、 OH_b 基と O_a 原子が生成される。しかし、これらは図2(c)のSTM像で確認できなかった。 OH_t 基と OOH 基の像コントラストを最大化するよう調整した探針で、 OH_b 基と O_a 原子は画像化できなかったと考えられる。

D 点は、直線状の OOH 基に帰属した。 OOH 基が結合した Ti_{5c} 原子に最も近い 2 つの O_b 原子が水層の排気時に OH_b 基になる場合、 OOH はこれらの O_b 原子と水素結合を形成できず、その結果、直線状の構造で表面に対して直立すると考えられる。この OOH 基は水素結合を形成した OOH 基 (B 点) と異なる電子状態を持つか、あるいは物理的な高さを反映して、より高い点像として観察される。

図2(c)中の丸で囲んだ E 点は Ti_{5c} 原子列の中間に位置し、 Ti_{5c} 原子列より 0.08 nm 高かった。この点像を、隣接した 2 つの OH_b 基に帰属した。 OH_b 基対は孤立した OH_b 基より高い 1 つの点像として観察される。三角形で囲んだ E 点は Ti_{5c} 原子列の中間から外れており、 O_b 原子と in-plane O 原子で構成される hollow サイトに吸着した O_a 原子に帰属した。

図2(f)は、水蒸気に 600 秒間暴露した $(1 \times$

1) 表面である。 OH_t 基と OOH 基の密度はそれぞれ 1.1 nm^{-2} 、 0.2 nm^{-2} であり、60 秒間暴露した表面と同等だった。 OH_t 基の密度は H_2O 分子の解離とその後の脱離によって決定され、 OOH 基の密度は intrinsic OH_b 基の密度で決定される。そのため、 OH_t 基と OOH 基の密度は (1×1) 表面の水蒸気への暴露時間には依存しない。

図4(a)、(b)は、大気に暴露した $TiO_2(110)$ 面の STM 像とモデルである。水蒸気に暴露した表面と同様に分子サイズの点像が観察され、点像の密度は 1.7 nm^{-2} だった。主な 3 種の点像の高さの差は、図4(c)に示すように約 0.05 nm であり、水蒸気暴露表面の B-D 点とほぼ一致した。従って、3 種の点像を図4(b)に示すように OH_t 基と OOH 基に帰属した。表1で水蒸気に暴露した表面と比較すると、 OH_t 基の密度はほぼ等しく、 OOH 基の密度は大きかった。暴露時間を 600 秒間に延長しても OH_t 基と OOH 基の密度に変化は見られなかった。さらに、Milli-Q 水に 60 秒間、600 秒間浸漬させた (1×1) 表面についても同様の結果が得られた。

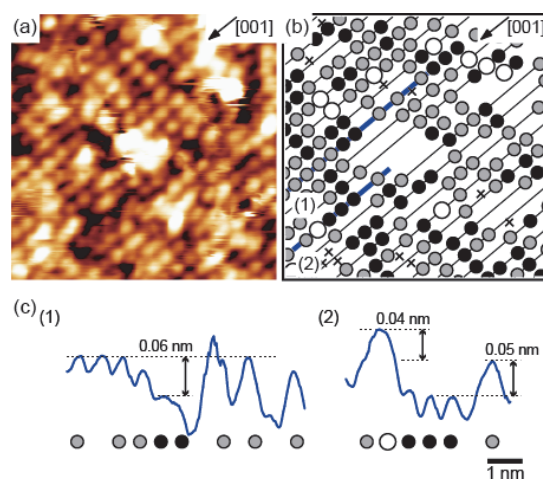


図4 (a) (b)大気に 60 秒間暴露した $TiO_2(110)-(1 \times 1)$ 表面の (a) STM 像と (b) 像のモデル ($10 \times 10 \text{ nm}^2$)。 (c) モデル中の青色線に沿った断面。 V_b : +1.4 V、 I_t : 0.2 nA。

STM 装置内での水蒸気への暴露に比較して OOH 基の密度が高いことは、水層の排気時に H_2O の解離で形成された OH_b 基の一部が、 O_2 分子と反応したことを示す。大気中では水層中の O_2 分子の濃度が高く、反応速度が増加する。反応速度は O_2 分子の濃度で決定されるため、 OOH 基の密度は大気への暴露時間に依存しない。一方、 OH_t 基の密度は、 H_2O 分子の解離とその後の脱離によって決定されるため、水蒸気暴露表面と同等になる。

STM 像中の点像の帰属を、 $O 1s$ スペクトルの定量分析により確認した。図5(a)の $O 1s$ スペクトルで、 530.3 eV にバルクの O 原子 (O_{bulk} 原子) による強いピークが現れる。 O_{bulk} ピークの高エネルギー側にはショルダーが現れ、 O_{bulk} ピークに対する相対的な強度が光電子放出角を 60° にすると増加する。これは、ショルダーが表面種に由来することを示す。

O_b 原子、 OH 基、 O_a 原子、 OOH 基は、 O_{bulk} ピークよりそれぞれ $1.2 \sim 1.3$ ⁽⁶⁾、 $1.1 \sim 2.4$ ⁽⁷⁾、 ~ 2.5 ⁽⁶⁾、 ~ 3.2 ⁽⁸⁾ eV 高い結合エネルギーにピーク

クを与える。また、有機物の CO 基や COO 基は、 O_{bulk} ピークから 2.2~2.4 eV 高い結合エネルギー側にピークを与える⁽⁹⁾。ピーク数を最小にしてフィッティングを容易にするため、 OH_b 基と OH_t 基、 O_a 原子と有機物が、それぞれ同じ結合エネルギーにピークを与えると仮定した。図 5(b) で示すように、 $O 1s$ スペクトルは 530.3 eV の O_{bulk} ピークに 531.2、531.6、532.1、及び 532.5 eV の 4 つのピークを加えてフィッティングでき、それぞれを O_b 原子、OH 基、 O_a 原子と有機物、OOH 基に帰属した。

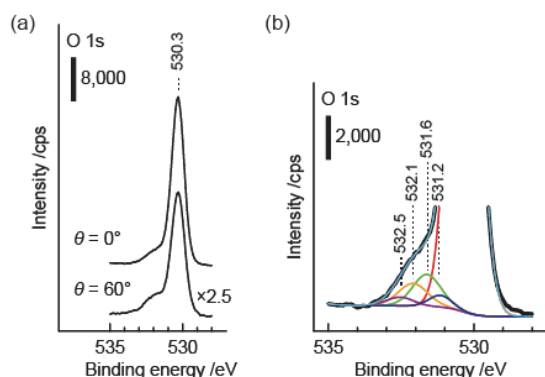


図 5 (a) 光電子放出角度 0° 、 60° で取得した $O 1s$ スペクトル。(b) 光電子放出角度 0° で取得した $O 1s$ スペクトルのショルダーの拡大図。

O_{bulk} ピークの強度 I と表面種のピークの強度 I_{bulk} の比は、表面種の被覆率 x と次の式で関連付けられる⁽¹⁰⁾。

$$\frac{I}{I_{\text{bulk}}} \approx \frac{x}{[1 - \exp(-d/\lambda)]^{-0.25}} \quad (1)$$

ここで、表面種による信号減衰は無視する。右辺分母の第 1 項は、 $[110]$ 方向に重なった各 TiO_2 層の O 原子からの光電子の総和である。 O_b 原子は O_{bulk} とは異なるため、 O_{bulk} の総和から O_b 原子の被覆率 0.25 を除く。 d は TiO_2 層間の距離で、0.33 nm である。 λ は TiO_2 内での $O 1s$ 光電子の非弾性平均自由行程で、1.45 nm である⁽¹¹⁾。 $x=1$ は、 TiO_2 層の単位格子の面積に含まれる O 原子の密度 20.51 nm^{-2} である。

O_b 原子の密度は、式(1)より 0.6 nm^{-2} と算出された。完全な (1×1) 表面の O_b 原子の密度は 5.1 nm^{-2} であり、これから算出された O_b 原子の密度を引いて、 OH_b 基の密度を 4.5 nm^{-2} と推定した。また、式(1)で算出された全 OH 基の密度 5.3 nm^{-2} と OH_b 基の密度 4.5 nm^{-2} から、 OH_t 基の密度を 0.8 nm^{-2} と推定した。OOH 基の O 原子の密度は式(1)で 1.2 nm^{-2} と算出され、OOH 基の 2 つの O 原子の寄与が同等であると仮定して OOH 基の密度を 0.6 nm^{-2} と推定した。

表 2 には、XPS と STM で決定した表面種の密度を示した。XPS のピーク強度で決定した OH_t 基及び OOH 基の密度は、STM 像で OH_t 基及び OOH 基に帰属した点像の密度とほぼ一致した。XPS のピーク強度解析の結果は、STM 像での点像の帰属を支持する。

表 2 大気に暴露した (1×1) 表面の表面種の密度 / nm^{-2}

	531.2 eV 531.6 eV			
	O_b 原子	OH 基	OH_b 基	OH_t 基
XPS	0.6	5.3	(4.5)	(0.8)
STM (600 秒)				0.9

	532.1 eV 531.6 eV	
	O_a 原子、有機不純物	OOH 基
XPS	3.8	0.6
STM (600 秒)		0.7

括弧は、ピーク強度から計算した O_b 原子及び OH 基の密度から推定した値。

以上の様に、高湿度環境に暴露した (1×1) 表面で、 OH_b 基、 OH_t 基、OOH 基、 O_a 原子を表面種として特定した。密度に基づき、これらの表面種は高湿度環境で表面に形成される水層が排気される際に進行する、 H_2O 分子の解離によって形成されると結論した。また、表面種が Ti_{5c} 原子列上に吸着することから、 (1×1) 表面が高湿度環境で構造を維持することを実証した。

この結果は、UHV 中で作製される (1×1) 表面が、大気中や水中で原子周期配列を維持する原子スケールのテンプレートとなることを示している。今後、水中で (1×1) 表面を NC-AFM で解析し、バイアス印加による水分子の配向制御を試みる。

表面の水層を排気した際に表面種が生成されることの発見は、水溶液や含水ガスに暴露した $TiO_2(110)$ 表面の ex-situ 解析という新しい方法論を与える。UHV に導入する際に生成される可能性のある表面種を予測できれば、水溶液中や含水ガス中での固有の吸着種を特定できる。UHV で得られる高感度、高空間分解の表面情報を、水中/水蒸気中での in-situ 解析と相補的に活用すれば、高湿度環境に置かれた TiO_2 表面で進行する表面現象に迫ることができる。 TiO_2 の主な産業応用は顔料、触媒、電極、生体材料等であり、いずれも高湿度環境で機能する。 TiO_2 の優れた材料特性の発現機構を解明できれば、更なる高機能化や新規特性の設計に繋がる。

< 引用文献 >

- (1) U. Diebold, "The Surface Science of Titanium Dioxide", Surf. Sci. Rep., Vol. 48, 2003, pp. 53-229.
- (2) A. Sasahara, S. Kitamura, H. Uetsuka, and H. Onishi, "Oxygen-Atom Vacancies Imaged by a Noncontact Atomic Force Microscope Operated in an Atmospheric Pressure of N_2 Gas", J. Phys. Chem. B, Vol. 108, 2004, pp. 15735-15737.
- (3) S. Wendt, R. Schaub, J. Matthiesen, E. K. Vestergaard, E. Wahlström, M. D. Rasmussen, P. Thostrup, L. M. Molina, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, B. Hammer, and F. Besenbacher, "Oxygen Vacancies on $TiO_2(110)$ and Their Interaction with H_2O and O_2 : a Combined High-Resolution STM and DFT Study", Surf. Sci., Vol. 598, 2005, pp. 226-245.
- (4) Y. Du, N. A. Deskins, Z. Zhang, Z. Dohnálek,

M. Dupuis, and I. Lyubinetsky, “Imaging Consecutive Steps of O₂ Reaction with Hydroxylated TiO₂(110): Identification of HO₂ and Terminal OH Intermediates” *J. Phys. Chem. C*, Vol. 113, 2009, pp. 666–671.

(5) S. Wendt, P. T. Sprunger, E. Lira, G. K. H. Madsen, Z. Li, J. Ø. Hansen, J. Matthiesen, A. Blekinge-Rasmussen, E. Lægsgaard, B. Hammer, and F. Besenbacher, “The Role of Interstitial Sites in the Ti3d Defect State in the Band Gap of Titania”, *Science*, Vol. 320, 2008, pp. 1755–1759.

(6) H. Perron, J. Vandenborre, C. Domain, R. Drot, J. Roques, E. Simoni, J.-J. Ehrhardt, and H. Catalette, “Combined Investigation of Water Sorption on TiO₂ Rutile (110) Single Crystal Face: XPS vs. periodic DFT”, *Surf. Sci.*, Vol. 601, 2007, pp. 518–527.

(7) L. E. Walle, A. Borg, P. Uvdal, and A. Sandell, “Experimental Evidence for Mixed Dissociative and Molecular Adsorption of Water on a Rutile TiO₂(110) Surface Without Oxygen Vacancies”, *Phys. Rev. B*, Vol. 80, 2009, pp. 235436 1–5.

(8) T. Ohno, Y. Masaki, S. Hirayama, and M. Matsumura, “TiO₂-Photocatalyzed Epoxidation of 1-Decene by H₂O₂ under Visible Light”, *J. Catal.*, Vol. 204, 2001, pp. 163–168.

(9) H. Onishi, T. Aruga, C. Egawa, and Y. Iwasawa, “Adsorption of CH₃OH, HCOOH and SO₂ on TiO₂(110) and Stepped TiO₂(441) Surfaces”, *Surf. Sci.*, Vol. 193, 1988, pp. 33–46.

(10) X. D. Peng and M. A. Barteau, “Characterization of Oxide Layers on Mg(0001) and Comparison of H₂O Adsorption on Surface and Bulk. Oxides”, *Surf. Sci.*, Vol. 233, 1990, pp. 283–292.

(11) G. G. Fuentes, E. Elizalde, F. Yubero, and J. M. Sanz, “Electron Inelastic Mean Free Path for Ti, TiC, TiN and TiO₂ as Determined by Quantitative Reflection Electron Energy-loss Spectroscopy”, *Surf. Interface Anal.* Vol. 33, 2002, pp. 230–237.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計5件)

① T. Miyagi, A. Sasahara, and M. Tomitori, “Water Wettability of Si(111) and (001) Surfaces Prepared to be Reconstructed, Atomic-hydrogen Terminated and Thinly Oxidized in an Ultrahigh Vacuum Chamber”, *Appl. Surf. Sci.*, 査読有, Vol. 349, 2015, pp. 904–910.
DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.04.176

② T. Miyagi, A. Sasahara, and M. Tomitori, “Difference in Etching Between Si(111) and (001) Surfaces Induced by Atomic Hydrogen Irradiation Observed by Noncontact Atomic Force Microscopy”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 査読有, Vol. 54, No. 8S2, 2015, pp. 08LB08 1–5.
DOI: 10.7567/JJAP.54.08LB08

③ A. Sasahara, T. Murakami, and M. Tomitori, “Hydration of MgO(100) Surface Promoted at <011> Steps”, *J. Phys. Chem. C*, 査読有, Vol. 119,

No. 15, 2015, pp. 8250–8257.

DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b01759

④ T. Nishimura, A. Sasahara, H. Murata, T. Arai, and M. Tomitori, “Thermal Transformation of 4,4”-Diamino-p-Terphenyl on a Si(111)-7×7 Surface Analyzed by X-Ray Photoemission Spectroscopy and Scanning Tunneling Microscopy”, *J. Phys. Chem. C*, 査読有, Vol. 118, No. 43, 2014, pp. 25104–25109.

DOI: 10.1021/jp508680a

⑤ A. M. A. Hassan, T. Nishimura, A. Sasahara, H. Murata, and M. Tomitori, “Stable alignment of 4,4”-diamino-p-terphenyl chemically adsorbed on a Si(001)-(2×1) surface observed by scanning tunneling microscopy”, *Surf. Sci.*, 査読有, Vol. 630, 2014, pp. 96–100.

DOI: 10.1016/j.susc.2014.07.018

〔学会発表〕(計4件)

① 笹原 亮、村上 達也、Le Tran Uyen Tu、附田 健太郎、富取 正彦 「擬似体液に浸漬させた酸化チタン単結晶表面のナノスケール解析」 2016年春季第63回応用物理学会学術講演会、2016年3月19日、東京工業大学大岡山キャンパス(東京・目黒区)

② 笹原 亮、村上 達也、Le Tran Uyen Tu、附田 健太郎、富取 正彦 「加熱/煮沸処理を施した酸化チタン表面でのリン酸カルシウムの析出」 日本セラミックス協会2016年年会、2016年3月16日、早稲田大学西早稲田キャンパス(東京都・新宿区)

③ 笹原 亮、村上 達也、Le Tran Uyen Tu、附田 健太郎、富取 正彦 「二酸化チタン表面へのリン酸カルシウム析出のXPSとAFMによる解析」 第35回表面科学学術講演会、2015年12月3日、つくば国際会議場(茨城県・つくば市)

④ 笹原 亮、村上 達也、富取 正彦 「AFMとXPSを用いたMgO(100)単結晶表面の溶解の解析」 2015年春季第56回応用物理学会学術講演会、2015年3月12日、東海大学湘南キャンパス(神奈川県・平塚市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

笹原 亮 (SASAHARA, Akira)

北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス研究科・研究員

研究者番号：40321905