TiO₂(110)表面構造における不純物および組成変化の及ぼす影響:

走査トンネル顕微鏡による研究†

岡田 有史* 野原 七々恵* 吉村 雅満**
石川 洋一* 角野 広平***

Effects of Impurities and Composition Change on TiO₂(110) Surface Structure: Scanning Tunneling Microscopy Study

by

Arifumi OKADA*, Nanae NOHARA*, Masamichi YOSHIMURA**,
Yo-ichi ISHIKAWA*, Kohei KADONO***

TiO₂(110) surface is known as a model of heterogeneous catalyst. For more realistic and practical applications, understanding of both local structures and properties induced by niobium dopants, calcium contaminants and oxygen defects is necessary. We investigated the effect of such impurities and defects on surface structure of Nb-doped TiO₂(110) with different Nb concentrations (0.05 and 0.5 mass%) by scanning tunneling microscopy (STM) in ultra-high vacuum (UHV). A variety of Ca-induced structures were observed on both sample surfaces. After Ar sputtering, the 1×1 structure appeared on both samples. After annealing at 1273 K for half a day, the cross-linked 1×2 surface structure appeared on the 0.05 mass% sample, while no structural change was observed on the 0.5 mass% one. This result suggests that in the case of low Nb concentration, charge transfer by oxygen ions as well as electrons become considerable while major carriers are exclusively electrons in the sample with high Nb concentration.

Key words:

Oxide surface, Impurity-induced structure, Scanning Tunneling Microscopy, Ultra-high vacuum

1 緒 言

近年、新規触媒の開発や電子デバイスの微細化において高性能化の要求が高まってきている。そのため各種材料についてナノレベルで構造や物性を理解することが重要となっている。こうしたナノレベルの研究では表面科学で用いられる各種測定法が強力なツールとなる。表面の構造解析では電子線や X 線を用いた回折法や分光法がよく用いられる。それらは比較的広範囲からの情報が得られる。その一方で、先鋭な探針と試料表面との相互作用を利用した走査プローブ顕微鏡 (SPM) は表面をマイクロメートルからナノメートルスケールの視野で観察することができ、局所的な構造および物性の情報が実空間で得られるという特色を持っている。SPM にはいくつかの動作モードが存在するが、とりわけ走査トンネル顕微鏡 (STM)¹⁾ は試料に導電性が要求されるものの比較的簡便に高分解能を達成できる利点がある。この測定では、先鋭な探針を試料に接近させて両者の間にバイアス電圧を印加し、トンネル電流が一定になるように探針

-試料間を保ってスキャンを行い、表面の凹凸を検出し描画する。検出される表面の高低差は実際の高低差とバイアス電圧に応じた局所的な導電性、そして探針の先端形状が畳み込まれた見かけ上の値となる。また、スキャンを一時停止して探針-試料間の距離を一定に保っておき、両者の間の電圧を掃引して電流値を記録すれば、局所的な表面抵抗やバンドギャップのデータが得られる (走査トンネル分光 (STS))。STM/STS を用いることにより、大気中から超高真空中、そして液中と様々な環境で構造や物性を分析できる。STM を用いた結晶表面の研究は、主に Si などの半導体を中心として、現在に至るまで約 30 年間活発になされている。²⁾

ルチル型酸化チタン TiO₂ は顔料³⁾ や触媒担体⁴⁾ 等として、セラミックスの分野ではポピュラーな材料である。この結晶表面は結晶成長や触媒のモデルとなる。⁵⁾ またこの酸化チタンは大気中の急冷⁶⁾、超高真空 (UHV) 中のイオンスパッタおよびアニールによる酸素欠損の生成^{7,8)} や Nb 等の金属ドーピング⁹⁾ によって単結晶・多結晶

† 原稿受理 平成 27 年 11 月 16 日 Received Nov. 16, 2015 ©2016 The Society of Materials Science, Japan

* 京都工芸繊維大学材料化学系 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海道町
Department of Chemistry and Materials Technology, Kyoto Inst. Tech., Sakyo-ku, Kyoto 606-8585.

** 豊田工業大学 〒468-8511 名古屋市天白区久方
Toyota Tech. Inst., Tempaku-ku, Nagoya 468-8511.

*** 正会員 京都工芸繊維大学材料化学系 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海道町
Department of Chemistry and Materials Technology, Kyoto Inst. Tech., Sakyo-ku, Kyoto 606-8585.

共に比較的容易に半導体化することが知られており、新規エレクトロニクス材料として期待される。半導体化した単結晶 TiO₂ はしばしば STM による観察が行われてきており、清浄表面や不純物等が存在する表面について報告がなされている。^{5),7)~25)} TiO₂(110) 清浄表面は再構成のない 1×1 構造であり、その STM 像は Ti 列が明るく、O 列が暗く検出されている。実際の幾何学的構造では Ti が低く O が高くなっており、その上下関係は逆転している。^{5),10)} これはほとんどの STM 観察では探針から試料の空準位へ電子のトンネリングが起こるが、TiO₂ の空準位は Ti の d 軌道からなっているため、Ti の方が局所的な導電性が高くなるためである。⁵⁾ この表面をスパッタ・アニールで還元して行くと、表面再構成が起こって cross-linked 1×2 構造が現れることがわかっている。^{15)~18)} この構造は酸素列が一つおきに欠損し、残った列で原子の移動が起こって新たな周期性が発現したものである。こうした構造変化はドーピングされていない TiO₂ を部分的に還元した場合によく研究されているが、新たな構造作製のテンプレート等への応用展開を念頭にさらなる新規ナノ構造の創製までを視野に入れた場合、ドーパントや製造過程で混入する種々の不純物の種類や濃度が表面構造に対して直接的ないし間接的に果たす役割を明らかにすることもまた重要になると考えられる。

本研究では、n 型半導体である Nb ドープ TiO₂ に着目した。この TiO₂ に関して不純物に起因した表面構造の解析を目的とし、Nb ドープ濃度が異なる試料について走査トンネル顕微鏡観察を行い、清浄化処理やアニールに伴う表面組成の変化と表面構造の関連を高分解能で調べる。

2 実 験

本研究における STM/STS 測定はすべてベース圧力 5×10^{-8} Pa 以下の UHV チャンバ内 (Omicron GmbH) において常温で行った。探針にはタングステンワイヤを電解研磨したものを用い、定電流モードで動作させた。観察時のバイアス電圧 (V_s) は試料に対して印加し、トンネル電流 (I_t) のセットポイントの下で走査を行った。TiO₂(110) (信光社) は Nb ドープ濃度が 0.05 mass% および 0.5 mass% のものを用いた。各試料は 13 mm × 1.5 mm × 0.5 mm にカットし、洗浄後、試料ホルダにセットした。このとき試料はその両端を正極および負極で固定した。超高真空中に導入してマニピュレータに付属のセラミックヒータを用いて約 873 K で一晩加熱し脱ガスした。脱ガス後、試料に直接通電して 1273 K で 15 min のアニールを行った。さらに、試料表面を Ar スパッタ (0.5 kV, 10-30 min) 後、1273 K での 12 h までのアニールを行い、Ar スパッタと繰り返しアニールの影響を調べた。また観察とは別に、アニール前後のいくつかの試料について XPS 測定 (JEOL JPS-9010MC/SP, MgK α 線) を行った。

3 結果・考察

購入した試料は深青色であり、Nb ドープ量が 0.5 mass% の試料の方が 0.05 mass% の試料に比べて濃い色を呈していた。Nb ドープ濃度が 0.05 mass% の試料は、アニールに

伴い、負極側のおよそ半分が黒色に変化した。一方、0.5 mass% ドープ試料では試料全体でアニールによる色の変化は認められなかった。Figs. 1(a)-(c) に、0.05 mass% ドープ Nb:TiO₂(110) について脱ガスおよび最初の 15 min のアニールを行った後に黒色に変化した部分について観察された STM 像を示す。結晶の面内方位は後に現れる清浄面の観察によって決定した。300 × 300 nm² の視野で取得した STM 像 [Fig. 1(a)] では、幅が 100-200 nm に及ぶテラスが見られ、そのテラス上に単原子高さを持つアイランドが散在している様子が観察された。局所的に、それらのアイランドとは異なり単原子高さに満たないアイランド状の領域も見られた。その領域を詳細に観察するために、スキャン範囲を Fig. 1(a) に中の黒色の破線で囲んだ領域に絞り込んで得られた像を Fig. 1(b) に示す。この観察から、テラス上には原子配列に 2 種類の構造があることがわかる。一つは [001] 方向に沿って列が走る構造であり、[001] 方向には原子間隔が詰まり分解されない一方、灰色の実線で

Fig. 1 STM image of 0.05 mass%-doped Nb:TiO₂(110) surface after degassing and annealing (color-changed side). $V_s = +2.0$ V, $I_t = 0.1$ nA. Image sizes are (a) 300 × 300 nm², (b) 70 × 70 nm² and (c) 35 × 35 nm², respectively.

Fig. 2 An example of XPS spectra of Nb-doped TiO_2 sample (Nb concentration: 0.05 mass%, after color change). Inset: integrated spectral intensities of several elements in 0.05 mass% sample measured in the separated experiment. These intensities were normalized by Ti intensities of each spectra. Black, dark gray and light gray bars stand for before annealing, after first annealing and after color change, respectively.

示すそれらの列の間隔は清浄表面に対して 4 倍の周期となっていた。よって, $[001]$ 方向に列が走る領域は 1×4 構造であると考えられる。もう一つの配列構造は Fig. 1(b) の中央部分に見られるように, より細かい周期の凹凸からなっていた。Fig. 1(b) の白色の実線で囲んだ領域で得られた像を Fig. 1(c) に示す。そこでは, 図中に黒色の実線で示すように $[1\bar{1}0]$ 方向に沿って走る等間隔に並んだ列構造が見られ, さらにその上に交差して重なるように $[001]$ 方向に走る列が観察される。 $[1\bar{1}0]$ 方向に平行な等間隔の列は清浄表面に対して 3×1 の周期性を持っていた。 $\text{TiO}_2(110)$ 表面に生成する 3×1 および 1×4 構造は Ca 誘起構造として報告例されている構造^{19)~21)}と非常によく似ている。さらに, 3×1 構造については CaTiO_3 -like overlayer としてモデル化が試みられている例がある。¹⁹⁾

Fig. 2 に, 試料の XPS データの一例を示す。このスペクトルは STM の接続されている UHV チャンバにおいてアニールし, 部分的に黒変した試料について得られたものである。束縛エネルギー 200 eV 以上の領域において, C, Ca, Mo, Ti および O に由来するピーク²⁶⁾が現れている。ただしピークのうち C は XPS チャンバ中の残留ガスおよび試料固定に用いたカーボンテープに由来するものであり, Mo は系統的には現れなかった成分であり, UHV チャンバ導入時に用いていた試料ホルダの抑え金具に起因していると考えられる。挿入図は別の試料について青色部と黒色部で観測された XPS スペクトルにおける O, C, Ti, ドーパント Nb, および Ca の積分強度をそれぞれの Ti の強度で規格化したものである。ドーパント Nb は濃度が低く本研究での検出限界以下であった。Ca のピーク面積は青色領域の方が大きくなっていた。このことから, Figs. 1 および 2 で見られた表面構造の違いは局所的な Ca 被覆率の違いに帰着される。この Ca はアニールに伴う変色と

Fig. 3 STM image of 0.05 mass%-doped Nb: $\text{TiO}_2(110)$ surface after degassing and annealing (non-color-changed side). (a) $45 \times 45 \text{ nm}^2$, (b) $17.4 \times 17.4 \text{ nm}^2$, (c) $40 \times 40 \text{ nm}^2$, (d) $6.9 \times 6.9 \text{ nm}^2$, tunneling conditions: (a)(b) $V_s = +2.0 \text{ V}$, $I_t = 0.1 \text{ nA}$, (c)(d) $V_s = +2.2 \text{ V}$, $I_t = 0.1 \text{ nA}$.

同期して完全ではないが脱離していることが示唆される。これらの XPS 測定結果は, Fig. 1 で観察された表面が Ca 誘起であることを支持している。この Ca は TiO_2 結晶の成長時に微量に含まれ残存していたものが本研究のアニール冷却時に表面に偏析したと考えられる。

一方で, Fig. 1(b)に見られる 1×4 構造, そして(c)に見られる 3×1 構造に交差して $[001]$ 方向に走る短い列構造については高分解能が得られなかった。特に, 3×1 構造に交差している列構造の詳細は不明であった。しかし, $[001]$ 方向に沿って走る 1×4 構造が Ca 誘起 3×1 からさらに酸素が欠損した構造として報告されている²¹⁾ことから, ここでは, この不明な構造は 3×1 構造が変化した Ca-Ti-O による構造の可能性があると考えた。

正極側で青色のままである部分の表面で得られた STM 像を Figs. 3(a)-(d)に示す。Fig. 3(a)は一つのテラスについて得られた代表的な STM 像である。テラス上に明るい領域(高い領域)で形成されるテクスチャが観察される。明るい領域は全体として $[1\bar{1}0]$ 方向に沿って走っているが, その長さは短いもので 5 nm 未満から長いものは 20 nm に及ぶものもあり, 周期構造は明確には決まらなかった。また, 明るい領域がどのような原子配列からなっているのかも識別されなかった。Fig. 3(b)に, (a)に黒色の破線で囲んだ領域で得られた像を示す。(a)で見られていた $[1\bar{1}0]$ 方向に沿って走る構造の下に, $[001]$ 方向に沿って走る列からなるストライプ構造が見て取れる。直線 AB に沿って測定した列の間隔は約 0.6 nm であり, 清浄 $\text{TiO}_2(110)$ - 1×1 構

Fig. 4 STM image of 0.05 mass%-doped Nb:TiO₂(110) surface (a)(b) after sputtering and (c)(d) after further annealing (about 12 h). (a) 20 × 20 nm², (b) 3.4 × 3.4 nm², (c) 300 × 300 nm², (d) 30 × 30 nm², tunneling conditions: (a)(b) $V_s = +1.2$ V, $I_t = 0.3$ nA, (c)(d) $V_s = +3.5$ V, $I_t = 0.1$ nA.

造で見られる列間隔¹⁰⁾に近い値であった。別の視野で取得されたSTM像をFig. 3(c)に示す。Fig. 3(a)の上部中央にも明るい領域が集合したアイランドが見られているが、(c)では視野の半分以上が明るい領域で占められており、その内部に周期構造が観察できる。Fig. 3(d)に、(c)の黒色の破線で囲んだ領域の拡大像を示す。図中に黒色の実線で示したように、輝点は六角格子をなしている。その見かけの単位胞を白色の実線で示す。一辺の長さは約1 nmであった。この像はドリフトで歪んでいるが、周期構造は1 MLのCaによる $c(6 \times 2)$ 構造²²⁾に対応している。Figs. 3(a)(b)で見られたアイランド構造も、低被覆率のCa誘起構造^{22,23)}に対応している。

Fig. 4に、脱ガス後Arスパッタを行った後の0.05 mass% Nb:TiO₂(110)試料のアニールに伴う表面構造の変化を示す。Fig. 4(a)は変色前の部分における一つのテラス上についてのものである。視野全域にストライプ構造が見られるが、このストライプの間隔は約0.6 nmであり、清浄TiO₂(110)の1×1構造に対応している。それと同時に、図中において黒色の矢印で代表的なものを示すように、明暗両方のスポットが散見される。暗い点のスポットは表面の原子空孔などの点欠陥によるものと考えられ、類似の構造の報告例^{5,13)}があるが、サブサーフェイスに存在する空孔または不純物の影響も考えられる。(a)中の黒色の実線で囲んだ領域で得られた像をFig. 4(b)に示す。(a)で明るいスポットに見えていた部分は図中に見られるように4個の輝点からなり、黒色破線で示すように四角形の

頂点をなしている。これは類似の観察においてドーパントであるNbの周囲でTiが4個から3個になっているところに対応していると考えられている。⁹⁾この試料をUHV中において1273 Kで約12 hアニールした後に見られたSTM像をFig. 4(c)に示す。全体的に平坦なテラスが見られているが、幅約8 nmのトラフ（1段低くなっている溝の箇所）やリッジ（1段高くなっている箇所の箇所）が像の中で右上に向かって走っている様子が見られる。この像の白色破線で囲んだ領域にスキャン範囲を絞って取得された像をFig. 4(d)に示す。この像の中央に縦に走っているのがリッジである。リッジは1次元的な列が周期的に並んで形成されていることがわかる。このリッジの内部に見られる列はFig. 4(a)に示す清浄表面のストライプと同じ方向に沿って走っているが、その間隔は3倍であり、局所的に1×3構造を形成している。その周囲のテラスの部分を見ると、清浄TiO₂(110)表面の1×1構造ではなく、[001]方向に走るストライプと、その上に重なるように直交する[110]方向の不明瞭なストライプ（図中“Fuzzy row”と表記）が形成されていることがわかる。[001]方向に走るストライプの間隔は清浄表面のストライプの2倍となっている。この構造は不明瞭な[110]構造と共に、前述の“cross-linked 1×2”構造として知られている。この構造はTiO₂が還元されて組成が局所的に変化した際に見られる構造である。ここでは示していないが、(c)のトラフの底にもcross-linked 2×1構造が見られた。(d)からわかるように、リッジが伸びている方向は[110]方向と約35°をなしている。これは $\arctan(1/\sqrt{2})$ に対応しており、したがってこの方向は[111]方向である。これらのトラフやリッジは、いくつかの文献で報告されている酸素欠陥が生じ組成がMagnéli相(Ti₄O₇)²⁷⁾に近づくに伴うCrystallographic Share (CS) Planeの形成^{7,16,24)}またはフェーシング¹⁵⁾で現れた可能性がある。CS面形成についてはCaなどの不純物に起因する可能性も指摘されている^{24,25)}が、本研究の範囲内では還元前の試料やCa偏析試料ではトラフやリッジが見られなかったことから、Fig. 4で見られたトラフやリッジは酸素の欠損に起因していると考えられる。またそれらの走る[111]方向は(121) CS面²⁷⁾と観察面である(110)の交線として現れ、酸素がこの方向に沿って優先的に脱離することによって高低差が形成されたと考えた。Fig. 4に見られるような0.05 mass%ドーパ試料のスパッタによるCaの除去・清浄表面の形成と長時間アニールによる還元は不可逆的に起こり、一旦STM像にCa誘起構造が見られなくなった後はアニールを繰り返しても再びCaが偏析してくることはなかった。このことから、TiO₂に内在し偏析したCaはごく少量であり、1回のスパッタで十分除去できたことがわかる。そのような少量であるにもかかわらず、スパッタ前に見られたCa誘起構造はFigs. 1および3に示すように不均一であり、局所的な被覆率が異なっているように見える。したがってCaが偏析した表面では局所的な抵抗率やバンドギャップおよび反応性などの種々の物性にはバリエーションがあると考えられる。Nbドー

ブ濃度が 0.5 mass% の試料でも, ここでは示していないが 0.05 mass% ドープの試料と同様の脱ガスおよびアニールを行うと同様の Ca 誘起構造が現れ, スパッタによって清浄表面が得られた. しかしその一方で, 長時間通電加熱を行っても, 本研究の時間スケールでは 0.05 mass% ドープ試料のような還元は起こらなかった. このことは, 本研究で採用していた UHV 中でのアニール方法が試料への直接通電であったことに関係していると考えられる. すなわち, ドープ量の違いによって TiO₂ の電気伝導メカニズムが変化し, そのことが還元の有無につながったと考えられる. TiO₂ に Nb がドープされると電子供与によって n 型半導体になるが, 0.5 mass% ドープの試料では電気伝導のキャリアとなる電子が十分あり, 0.05 mass% ドープの試料よりも抵抗が低く, 1273 K まで発熱するのに必要な電流が大きいにもかかわらず, 還元による組成の変化を伴わずに通電ができる. その一方で 0.05 mass% の試料ではドープ量が少ないため, 通電時に電子だけでなく酸素イオンの移動も顕著になり, 正極側に酸素が偏って試料の端面から放出されるために負極側から還元した相が生成すると考えられる. ここでは示していないが, XPS 測定でも通電加熱の負極側では Ti 2p ピークに 3 価の Ti によるショルダーが現れていた. これらの結果は, ドープ量の制御を通じて, TiO₂ の組成および表面構造を通電だけで変化させることができるということを示唆している. 本研究で, TiO₂ 表面は少量の不純物やドーパントの濃度によって構造が大きく異なることが示された. TiO₂ ベースの機能材料を作製し, その物性を評価する場合は, TiO₂ 表面のごく浅い領域で複雑な構造が形成されている可能性を考慮する必要があると考えられる.

4 結 言

本研究では異なる濃度 (0.05 および 0.5 mass%) で Nb がドープされたルチル型 TiO₂(110) 表面について超高真空 (UHV) にて走査トンネル顕微鏡観察を行い, 清浄化処理やアニールに伴って現れる表面構造に対する Ca 不純物, Nb ドーパントそしてその濃度に関連した組成変化の影響を調べた. いずれの試料においても, Ar スパッタ前には Ca 誘起表面構造が観察された. スパッタ後は Nb ドープ濃度に依存することなく清浄 1×1 表面が観察されたが, 1273 K のアニールを繰り返すと, Nb 濃度が低い方の試料において表面組成の変化に伴う 1×2 cross-linked 構造が現れた. これは通電加熱中に低濃度の試料中で電子伝導に加えて酸素によるイオン電導のメカニズムが働いたことによると考えられる.

参 考 文 献

- 1) B. Voigtländer, "Scanning probe microscopy", pp.279-347 (2015) Springer.
- 2) H. Neddermeyer, "Scanning tunnelling microscopy of semiconductor surfaces", Reports on Progress in Physics, Vol.59, No.6, pp.701-769 (1996).
- 3) C. E. Housecroft and A. G. Sharpe, "Inorganic chemistry 3rd Ed.", pp.692 (2007) Prentice Hall.

- 4) T. Fröschl, U. Hörmann, P. Kubiak, G. Kučerová, M. Pfanztel, C. K. Weiss, R. J. Behm, N. Hüsing, U. Kaiser, K. Landfester and M. Wohlfahrt-Mehrens, "High surface area crystalline titanium dioxide: potential and limits in electrochemical energy storage and catalysis", Chemical Society Reviews, Vol.41, 5313-5360 (2012).
- 5) U. Diebold, "The surface science of titanium dioxide", Surface Science Reports, Vol.48, Issues 5-8, 53-229 (2003).
- 6) Y. Liu and A. R. West, "Semiconductor-insulator transition in undoped rutile, TiO₂, ceramics", Journal of the American Ceramic Society, Vol.96, No.1, 218-222 (2013).
- 7) G. Rohrer, V. Henrich and D. A. Bonnell, "Structure of the reduced TiO₂(110) surface determined by scanning tunneling microscopy", Science, Vol.250, No.4985, pp.1239-1241 (1990).
- 8) D. A. Bonnell, "Local structure and properties of oxide surfaces: scanning probe analyses of ceramics", Journal of the American Ceramic Society, Vol.81, No.12, 3049-3070 (1998).
- 9) D. Morris, Y. Dou, J. Rebane, C. E. J. Mitchell, R. G. Egdel, D. S. L. Law, A. Vittadini and M. Casarin, "Photoemission and STM study of the electronic structure of Nb-doped TiO₂", Physical Review B, Vol.61, No.20, pp.13445-13457 (2000).
- 10) H. Onishi and Y. Iwasawa, "Reconstruction of TiO₂(110) surface: STM study with atomic-scale resolution", Surface Science, Vol.313, Issues 1-2, pp.L783-L789 (1994).
- 11) H. Onishi and Y. Iwasawa, "Dynamic visualization of a metal-oxide-surface/gas-phase reaction: time-resolved observation by scanning tunneling microscopy at 800 K", Physical Review Letters, Vol.76, No.5, pp.791-794 (1996).
- 12) M. Sander and T. Engel, "Atomic level structure of TiO₂(110) as a function of surface oxygen coverage", Surface Science, Vol.302, Issues 1-2, pp.L263-L268 (1994).
- 13) S. Fischer, A. W. Munz, K-D. Schierbaum and W. Göpel, "The geometric structure of intrinsic defects at TiO₂(110) surfaces: an STM study", Surface Science, Vol.337, Issues 1-2, pp.17-30 (1995).
- 14) R. E. Tanner, M. R. Castell and G. A. D. Briggs, "High resolution scanning tunneling microscopy of the rutile TiO₂(110) surface", Surface Science, Vol.412/413, pp.672-681 (1998).
- 15) P. W. Murray, N. G. Condon and G. Thornton, "Effect of stoichiometry on the structure of TiO₂(110)", Physical Review B, Vol.51, No.16, pp.10989-10997 (1995).
- 16) R. A. Bennett, P. Stone and M. Bowker, "Scanning tunneling microscopy studies of the reactivity of the TiO₂(110) surface: Re-oxidation and the thermal treatment of metal nanoparticles", Faraday Discussions, Vol.114, pp.267-277 (1999).
- 17) R. A. Bennett, P. Stone, N. J. Price and M. Bowker, "Two (1×2) reconstructions of TiO₂(110): surface rearrangement and reactivity studied using elevated temperature scanning tunneling microscopy", Physical Review Letters, Vol.82, No.19, pp.3831-3834 (1999).
- 18) P. Stone, R. A. Bennett and M. Bowker, "Reactive re-oxidation of reduced TiO₂(110) surfaces demonstrated by high temperature STM movies", New Journal of Physics, Vol.1, pp.8.1-8.12 (1999).
- 19) L. P. Zhang, M. Li and U. Diebold, "Characterization of Ca impurity segregation on the TiO₂(110) surface", Surface Science, Vol.412/413, pp.242-251 (1998).
- 20) H. Nörenberg and J. H. Harding, "Ordered structures of calcium oxide on TiO₂(110) studied by STM and atomistic simulation", Physical Review B, Vol.59, No.15, pp.9842-9845 (1999).

- 21) H. Nörenberg and J. H. Harding, “Ca-induced surface reconstructions on TiO₂(110) studied by scanning tunneling microscopy, reflection high-energy electron diffraction and atomistic simulation”, *Surface Science*, Vol.473, Issues 1-2, pp.151-157 (2001).
- 22) O. Bikondoa, C. L. Pang, C. A. Murin, B. G. Daniels, S. Ferrero, E. Michelangeli and G. Thornton, “Ordered overlayers of Ca on TiO₂(110)-1×1”, *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol.108, No.43, pp.16768-16771 (2004).
- 23) G. Serrano, B. Bonanni, T. Kosmala, M. Di Giovannantonio, U. Diebold, K. Wandelt and C. Goletti, “In situ scanning tunneling microscopy study of Ca-modified rutile TiO₂(110) in bulk water”, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, Vol.6, pp.438-443 (2015).
- 24) H. Nörenberg, R. E. Tanner, K. D. Schierbaum, S. Fischer and G. A. D. Briggs, “Visualization of precipitation induced crystallographic shear planes as one-dimensional structures on surfaces: an STM and RHEED study on TiO₂(110)”, *Surface Science*, Vol.396, Issues1-3, pp.52-60 (1998).
- 25) H. Nörenberg and G. A. D. Briggs, “Surface structure of the most oxygen deficient Magnéli phase - an STM study of Ti₄O₇”, *Surface Science*, Vol.402-404, pp.738-741 (1998).
- 26) NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Version 4.1 (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, 2012); <http://srdata.nist.gov/xps/>.
- 27) L. Liborio and N. Harrison, “Thermodynamics of oxygen defective Magnéli phases in rutile: A first-principles study”, *Physical Review B*, Vol.77, Issue10, 104104 (2008).