

二氧化钛亚表面电荷对其表面点缺陷和吸附原子分布的影响

温焕飞 菅原康弘 李艳君

Effects of subsurface charge on surface defect and adsorbate of rutile TiO₂ (110)

Wen Huan-Fei Yasuhiro Sugawara Li Yan-Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 210701 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200773

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200773>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于原子力显微镜的石墨烯表面图案化摩擦调控

Controllable nano-friction of graphene surface by fabricating nanoscale patterning based on atomic force microscopy

物理学报. 2020, 69(10): 106801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200124>

Cu-Ag协同表面改性TiO₂的第一性原理研究

Surface modification in Cu-Ag codoped TiO₂: the first-principle calculation

物理学报. 2017, 66(11): 117101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.117101>

NiTi(110)表面氧原子吸附的第一性原理研究

First-principles study on the adsorption of oxygen at NiTi (110) surface

物理学报. 2017, 66(21): 216801 <https://doi.org/10.7498/aps.66.216801>

基于导电原子力显微镜的单根GaN纳米带光调控力电耦合性能

Optically modulated electromechanical coupling properties of single GaN nanobelt based on conductive atomic force microscopy

物理学报. 2019, 68(23): 237304 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191097>

交变力磁力显微镜: 在三维空间同时观测静态和动态磁畴

Alternating magnetic force microscopy: simultaneous observation of static and dynamic magnetic field in three-dimensional space

物理学报. 2019, 68(16): 168502 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190510>

硅基掺铒二氧化钛薄膜发光器件的电致发光: 共掺镱的增强发光作用

Electroluminescence from silicon-based light-emitting device with erbium-doped TiO₂ films: Enhancement effect of ytterbium codoping

物理学报. 2019, 68(12): 124204 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190300>

二氧化钛亚表面电荷对其表面点缺陷和吸附原子分布的影响*

温焕飞¹⁾ 菅原康弘¹⁾²⁾ 李艳君^{2)†}

1) (中北大学, 仪器科学与动态测试教育部重点实验室, 太原 030051)

2) (日本大阪大学工学研究科物理学系専攻, 大阪 5650871)

(2020年5月21日收到; 2020年7月6日收到修改稿)

半导体金属氧化物二氧化钛因其稳定、高效、无毒、兼容、低廉等优点受到广泛的关注, 本文在低温 78 K 下利用原子力显微镜探索了二氧化钛亚表面电荷的特性及其对表面点缺陷和吸附原子分布的影响. 在原子结构形貌图中亚表面电荷被成像为椭圆形亮丘, 且亮丘的高度主要分布在 3 个不同的区间内, 这意味着亚表面电荷位于 3 个不同的亚表面原子层. 在开尔文探针力显微镜成像中, 亚表面电荷的电势分布相对低, 根据电势成像机理, 亚表面电荷为正电荷特性. 原子力显微镜的成像图表明, 亚表面电荷不仅排斥具有正电荷特性的表面氧空位、吸附氢原子和表面台阶, 而且排斥具有负电荷特性的吸附氧原子. 实验结果有助于二氧化钛物理特性的研究及其相关产品性能的改进和设计.

关键词: 二氧化钛, 亚表面电荷, 原子力显微镜, 开尔文探针力显微镜

PACS: 07.79.-v, 33.15.Vb, 61.05.-a, 68.37.-d

DOI: 10.7498/aps.69.20200773

1 引言

半导体金属氧化物二氧化钛 (TiO_2) 因其独特的物理化学特性被研究人员所关注^[1-8]. 在过去几年中, 已经报道了有关 TiO_2 性能的研究成果. 理论和实验工作表明, 还原性 TiO_2 的物理化学性质与其表面和亚表面的缺陷密切相关, 缺陷是在样品制备过程中由离子轰击和高温退火形成的, 与缺陷伴随的剩余电子使得 TiO_2 为 n 型半导体特性. 目前, 有关缺陷对其物理化学特性的影响机制仍在研究中.

表面缺陷主要包括二配位桥氧 O_{2c} 列上的桥氧空位 (O_v) 和 H 原子 (通常标记为羟基 OH), 已使用不同的方法对其特性进行了广泛的研究. 具有

低配位和剩余电子特性的 O_v 成为大多数吸附物的优先吸附和解离点. 在 TiO_2 (110)-(1 × 1) 面上 $\langle 1\bar{1}1 \rangle$ 方向的台阶边缘上我们直接观察到了表面缺陷 O_v , 这解释了 $\langle 1\bar{1}1 \rangle$ 台阶边缘的活性起源^[9]. 因此, 表面和台阶边缘上的 O_v 在最初被认为是 TiO_2 (110) 的表面活性的来源. 近几年的研究结果也表明源自体缺陷的亚表面电荷对于 TiO_2 (110) 的电学和光学性能也至关重要^[10-16]. 体缺陷主要包括本征缺陷 (钛间隙缺陷 Ti_{int}) 和掺杂缺陷. TiO_2 (110) 在 O_2 氛围下退火会形成 TiO_x ($x < 2$) 岛的实验表明, 近表面区域的 Ti_{int} 是最丰富的本征缺陷. 在碱性介质中还原的 TiO_2 (110) 面上, 亚表面电荷可以增强电导率并促进电子催化中的电子电荷转移和氢解吸^[17]. 在扫描隧道显微镜 (STM) 和原子力显微镜 (AFM) 实验中经常观察到亚表面电

* 国家重点研发计划 (批准号: 2017YFE0130200)、国家自然科学基金 (批准号: 51905500, 61874100) 和山西省自然科学基金 (批准号: 201901D211253) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: liyanjun@ap.eng.osaka-u.ac.jp

荷,但是很少有研究关注它们对表面性质的影响.此外,需要注意的是, O_v 在 O_2 反应期间极易于愈合,这表明表面 O_v 在实际反应环境中不可持续,其伴随的剩余电荷会被消耗掉.因此,探索 $TiO_2(110)$ 亚表面电荷的特性对于进一步了解 $TiO_2(110)$ 的基本物理特性具有重要意义.

国内从事STM的相关研究团队在国际上占有重要地位,如清华大学的薛其坤院士团队和中国科技大学的侯建国院士团队.AFM已发展为一种在原子尺度上探索表面特性的有力表征工具,并具有了研究表面单原子/分子反应的能力.基于AFM发展的开尔文探针力显微镜(KPFM)通过测量探针与样品之间的接触电势差(CPD),以及吸附物与基底之间的电子电荷转移行为来表征材料表面/界面的电子/电学特性^[18–20].目前,AFM和STM两种表征工具是一种优势互补的关系.由于AFM原子尺度的表征技术难度相对较大,国内在该研究领域起步较晚,但是发展较迅速,如裘晓辉、江颖和程志海教授课题组已经取得了许多重要成果^[21–23].本研究团队长期从事AFM性能的改进和二氧化钛物理特性的研究,积累了丰富的扫描技术经验和重要的研究成果.

本文首先展示高分辨率AFM成像中 $TiO_2(110)$ 亚表面电荷的特征,并基于AFM图像分析亚表面电荷的物理特性.通过KPFM测量亚表面缺陷的电学特性,并结合亚表面电荷的深度和库仑电势,系统地研究亚表面电荷与 O_v 、H原子、台阶边缘和吸附O原子的相互作用.

2 实验

表征实验是在超高真空(压力: 3×10^{-11} Torr ($1 \text{ Torr} = 1.33322 \times 10^2 \text{ Pa}$))、低温(78 K)非接触式原子力显微镜中进行的.该系统配备的光束偏转系统可检测悬臂梁探针的振动幅值和频率.工作中的探针以其共振频率振荡,并保持振动幅度恒定.探针是商购Ir镀层的Si基悬臂梁探针(Nano sensors SD-T10 L100, f_0 为800 kHz).早期的实验表明,使用诸如W和Ir的金属镀层针尖可以获得稳定的成像模式^[24–25].因此,金属镀层探针被广泛地用于探索物质表面性质.在进行AFM成像之前,先将探针在600 K中退火5 min脱气,然后通过Ar离子溅射进行清洁以去除表面污染物.

实验样品 $TiO_2(110)$ (由Furuuchi Chemical Corporation提供)在准备腔室中通过20次左右的Ar离子清洗和高温退火循环制备,待新制备的样品冷却至室温,将其转移到观察腔室中.在样品温度降至78 K后开始AFM扫描成像实验. $TiO_2(110)$ 氧表面是通过在室温下将 O_2 暴露于新制备的表面而得.该研究中使用的低温环境和高共振频率探针可以提高对短程相互作用力的灵敏度,这使得我们能够获得高空间分辨率AFM图像.

3 实验结果与讨论

为了便于后续的分析 and 讨论,首先简单介绍金红石 $TiO_2(110)-(1 \times 1)$ 的表面结构模型,如图1所示.它是由交替的五配位 Ti_{5c} 列(橙色球)和六配位的Ti列(Ti_{6c})组成,其中 Ti_{6c} 列被共面的三配位氧气(O_{3c})列(蓝色球)和二配位桥氧 O_{2c} 列(灰色球)所包围.如引言中所述,表面缺陷主要包含 O_v (虚黑圈)和OH缺陷(绿色小球).由于同一 O_{2c} 列上成对 O_v 之间的排斥作用, O_v 通常为单一状态^[26].OH对是由腔体残留水分子在 O_v 位点的

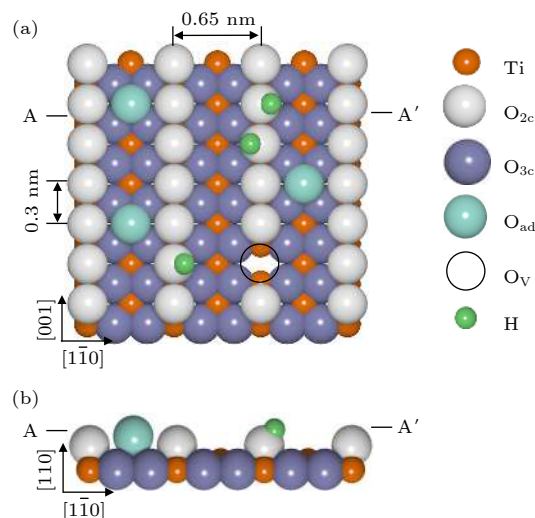


图1 金红石 $TiO_2(110)-(1 \times 1)$ 的表面模型结构的 (a) 俯视图和 (b) 侧视图(由交替的五配位 Ti_{5c} 列(橙色球)和六配位的 Ti_{6c} 组成; Ti_{6c} 列被共面的三配位氧气 O_{3c} 列(蓝色球)和二配位桥氧 O_{2c} 列(灰色球)所包围;表面缺陷主要包含 O_v (虚黑圈)和OH缺陷(绿色小球))

Fig. 1. (a) Top view and (b) side view of ball model of rutile $TiO_2(110)-(1 \times 1)$ surface consist of alternating O_{2c} (gray ball) and Ti_{5c} (orange ball) atom rows. H atom (green small ball) is generated by water dissociation on O_v site, and O adatom (light green large ball) on Ti_{5c} row is formed by O_2 dissociation on O_v and/or Ti_{5c} sites.

解离而形成的, 在室温下 H 原子在表面上扩散而形成单个 OH (如图 2(c) 所示). O 吸附原子 (O_{ad} 为浅绿色的大球) 是 O_2 在 O_v 或 Ti_{5c} 位点上解离而产生的, OH 原子的电子特性与 O_v 的相似. O_{2c} 列在 AFM 图像中的亮暗特征, 与探针针尖的极性相关, 详细的介绍可参考我们前期的研究 [5,9]. 当探针针尖为正电特性时, 由于针尖和 O_{2c} 列的作用力为吸引力, 因此 O_{2c} 列被成像为亮列, 如图 2(a) 和图 2(b) 所示. 当针尖为负电特性时, Ti_{5c} 列和表面缺陷被分别扫描成亮列和亮点, 且 OH 比 O_v 缺陷明亮 [27–29].

图 2 是在不同实验中获取的 TiO_2 (110) 样品表面的代表性 AFM 形貌图, 在每张图中可以清晰地观察到亮丘. AFM 一般表征的是物质表面结构, 当成像分辨率达到原子级别时, 亚表面缺陷会被探针探测到并反映在 AFM 图像中, 如果亮丘起源于表面结构, 由于 AFM 和 STM 的成像原理不一样, 则在 STM 图像中该结构不会被成像为亮丘, 这与先前的文献 [2–4, 16] 报道的结果是矛盾的. 所以这些亮丘是源自掩埋于表面的电荷而不是由表面结构引起的. Batzill 等 [10] 将亚表面电荷归于由钒掺杂而引起的正电荷特性亚表面缺陷, 而 Ishida 等 [30] 将其归于正电荷特性的间隙 Ti_{int} 缺陷. 本研究的样品是非掺杂样品, 因此 Ti_{int} 是主要的亚表面电荷源, Ti_{int} 通过氧化物晶格稳定在近表面区域. 亚表面电荷在针尖和样品的相互作用上增加了一个额外的吸引力, 为了保持设定的扫描频移, 探针要远离样品表面, 最终在 AFM 形貌图像中, 亚表面

电荷区域被扫描为亮丘. 亮丘显示为椭圆形, 且椭圆形亮丘的长轴和短轴分别沿 $[001]$ 和 $[1\bar{1}0]$ 方向, 这与材料的介电常数各向异性有关 [31].

为了获得有关亚表面电荷的更多信息, 统计评估了在不同实验中记录的 TiO_2 (110) 形貌图像中的亮丘密度分布和高度分布, 密度的估值为 $0.1\text{--}0.3/\text{nm}^2$. 沿着 $[110]$ 方向在亮丘上绘制了轮廓线. 如图 2(d) 所示, 亮丘的高度主要分布在 3 个离散区间, 为了更精确描述亮丘特征, 对测试数据做了归一化处理, 统计了每个亮丘的相对高度值, 高度的差异起因于亚表面电荷的不同深度. 密度泛函理论模拟表明亚表面 1–3 个原子层的缺陷对表面缺陷和吸附物有影响, TiO_2 晶格束缚电子不会完全屏蔽 Ti_{int} [16].

图 2(a) 和图 2(b) 表明 O_v 和 Ti_{int} 之间的相互作用力是排斥力, 在样品的高温退火过程中, O_v 和 Ti_{int} 都具有可移动性, 二者达到一个平衡态后, 在 Ti_{int} 位点近表面附近形成了无 O_v 区域. 如图 2(c) 所示, 亚表面电荷与吸附 H 原子之间也存在着相互排斥的行为. 我们知道 H 原子是由水分子在 O_v 位点上的解离而产生的, 而在亮丘区域附近不存在 O_v , 因此在亮丘中不存在 H 原子是符合我们的预期. H 原子在室温下被观察到在亮丘区域会短暂停留. 在目前的实验中, 我们没有观察到 H 原子的动态行为, 是因为目前的实验是在低温 78 K 下进行的, H 原子的移动性非常低.

如图 2(a) 所示, 亮丘和台阶边缘保持着一定的距离 (7 nm), 即在 $\langle 111 \rangle$ 台阶边缘附近存在亚表

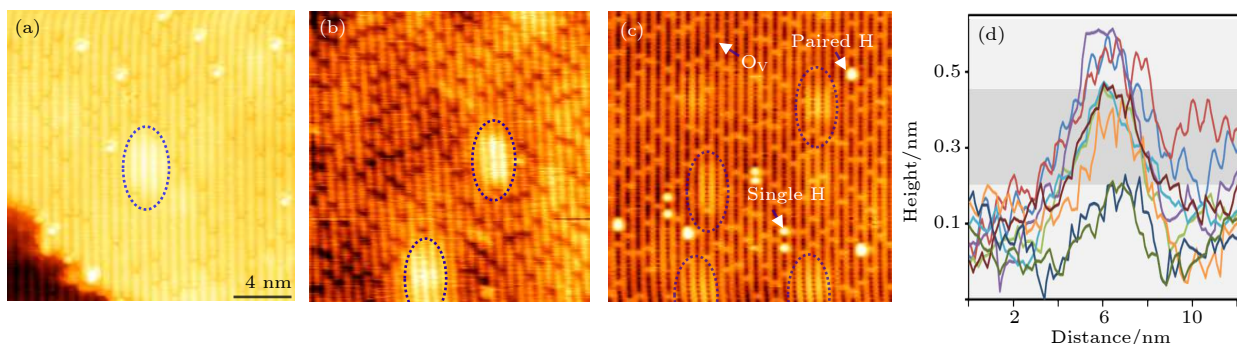


图 2 TiO_2 (110) 样品表面的代表性 AFM 形貌图 (a) 和 (b) 中亮列是 O_{2c} , 暗点是表面缺陷; (c) 中亮列是 Ti_{5c} , 亮点是缺陷; (d) 是亮丘的轮廓线, 表明亚表面缺陷分布于 3 个不同的亚表面原子层.

Fig. 2. AFM topographic images of TiO_2 (110) surface obtained at different experiments at 78 K. (a), (b) The bright rows are the O_{2c} row, and dark spots are the surface defects. (c) The bright rows are the Ti_{5c} row. Bright spot is the O_v , and brighter spots are the H atoms. Bright regions are observed in all three images. (d) Line profiles cross the bright region along the $[1\bar{1}0]$ direction on TiO_2 (110) surface, taken from different AFM images. The height shows three specific regions, corresponding to three different depths of subsurface charge.

面电荷耗尽区. O_v 会倾向性地从台阶面迁移到 $\langle 1\bar{1}1 \rangle$ 台阶边缘, 最终一个 $\langle 1\bar{1}1 \rangle$ 台阶边缘位点对应于一个 O_v . 由于亚表面电荷与 O_v 之间的库仑排斥作用, 使得 $\langle 1\bar{1}1 \rangle$ 台阶边缘不利于亚表面电荷的聚集. 对于 $\langle 001 \rangle$ 台阶边缘来说, 我们也曾经观察到其与亚表面电荷的互斥性现象, 如文献 [9] 中的图 2. $\langle 001 \rangle$ 台阶边缘并非 O_v 的聚集地, 为何会排斥亚表面电荷? 我们发现 $\langle 001 \rangle$ 和 $\langle 1\bar{1}1 \rangle$ 台阶边缘的接触电势值均低于台阶面的电势值, 这是由 Smoluchowski 效应引起的 [32]. 台阶边缘处的电子密度与台阶边缘结构不匹配, 导致局部功函数减小, 因此在边缘处会产生向上的偶极矩. Smoluchowski 效应与原子排列结构相关, 因此, 在 $\langle 001 \rangle$ 和 $\langle 1\bar{1}1 \rangle$ 台阶边缘向上的偶极矩程度有所不同. 另外, $\langle 1\bar{1}1 \rangle$ 会增强向上的局部原子偶极矩. 因此, $\langle 1\bar{1}1 \rangle$ 台阶边缘处的电势下降幅度大于 $\langle 001 \rangle$ 台阶边缘处的电势下降幅度 [33]. 所以这两类台阶边缘均不是亚表面电荷的优先聚集之地.

表面吸附氧原子在 TiO_2 (110) 的表面化学反应中起着重要作用. 研究员们已经开展了原子尺度的 O_2 吸附解离实验, 表明 O_v 和 Ti_{5c} 是 O_2 的吸附点, 解离后的氧原子具有负电特性, 表明电子电荷从基底 TiO_2 转移到 O_{ad} . 图 3 是室温下暴露于氧气后的 TiO_2 (110) 表面形貌图. 亮列是 O_{2c} 列, 暗列 Ti_{5c} 列上的亮点是 O_{ad} . 观察到了亮区排斥 O_v 和 H 原子的类似现象, 即亮丘内没有 O_{ad} .

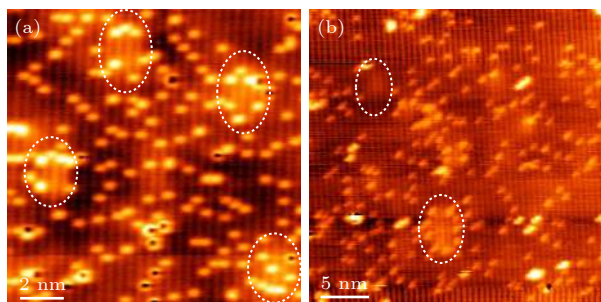


图 3 TiO_2 (110) 氧表面形貌图, 其中 O_{ad} 沿着亚表面电荷吸附

Fig. 3. AFM images of O- TiO_2 (110) surface. O_{ad} adsorbs around the subsurface charge.

接下来, 通过实验来探索亚表面缺陷和 O_{ad} 原子的电荷态. 图 4(a) 和图 4(b) 分别是表面形貌图和相应的局部接触电势差 (LCPD) 图像. 在 AFM 图像中, 亮点是 O_{ad} , 在 LCPD 图像中, O_{ad} 也被成像为亮点, 表明 O_{ad} 带负电, 这与我们之前的研究

结果一致 [34]. AFM 图像中的亮区域对应着 LCPD 图像中的暗区域, 表明亚表面缺陷为正电特性.

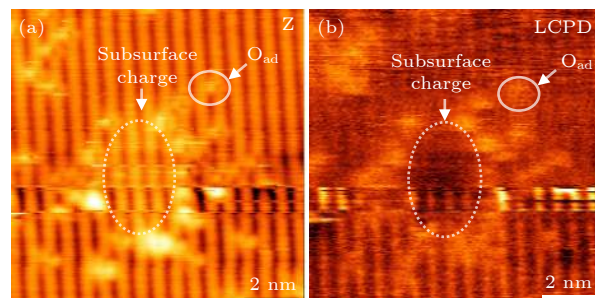


图 4 (a) 和 (b) 分别是 O- TiO_2 (110) 表面形貌图和相应的局部接触电势差图像; 表明 O_{ad} 带负电, 亚表面缺陷为正电特性

Fig. 4. (a) Topographic and (b) corresponding local contact potential difference images of O- TiO_2 (110) surface. It indicates O_{ad} is negative and the subsurface charge is positive.

O_v , H 原子和亚表面缺陷均为正电特性, 所以亚表面缺陷排斥表面点缺陷. 但是 O_{ad} 原子为负电特性, 却也与亚表面缺陷表现为互斥行为. 这说明 O_{ad} 原子与表面缺陷之间存在电子竞争的关系. Yoon [16] 计算了 Ti_{5c} 位置上 O_2 和 O_{ad} 吸附能随亚表面电荷深度的变化关系: 当 Ti_{int} 在亚表面第 1 层时, Ti_{5c} 上 O_2 的结合能最大; 当 Ti_{int} 在亚表面第 2 层时, 吸附能在很大程度上由表面吸附物与亚表面电荷间库仑引力所决定. 即不管吸附物是正电还是负电特性, 在亚表面电荷的近表面区域通常存在无吸附物区域.

4 结 论

我们的研究表明, TiO_2 (110) 亚表面电荷为正电特性, 并掩埋在 3 个不同的亚表面原子层中. 亚表面电荷不仅排斥正电特性的氧空位、氢原子和台阶边缘, 而且排斥具有负电特性的吸附氧原子. 亮丘的密度估值为 $0.1-0.3/nm^2$, 且亮丘和台阶边缘保持着 7 nm 左右的距离. 显然, 目前的研究可为澄清亚表面电荷的性质和相关产品的改进提供一些支撑, 还需要研究亚表面电荷量的调控方法来进一步定量研究亚表面电荷对 TiO_2 (110) 物理特性的影响程度.

参考文献

- [1] Fujishima A, Honda K 1972 *Nature* **238** 37

- [2] Diebold U 2003 *Surf. Sci. Rep.* **48** 53
- [3] Pang C L, Lindsay R, Thornton G 2008 *Chem. Soc. Rev.* **37** 2328
- [4] Henderson M A, Lyubinetsky I 2013 *Chem. Rev.* **113** 4428
- [5] Wen H F, Adachi Y, Zhang Q, Miyazaki M, Sugawara Y, Li Y J 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 25756
- [6] Guo Q, Ma Z, Zhou C, Ren Z, Yang X 2019 *Chem. Rev.* **119** 11020
- [7] Guo C, Meng X, Fu H, Wang Q, Wang H, Tian Y, Peng J, Ma R, Weng Y, Meng S, Wang E, Jiang Y 2020 *Phys. Rev. Lett.* **124** 206801
- [8] Tan S, Feng H, Zheng Q, Cui X, Zhao J, Luo Y, Yang J, Wang B, Hou J G 2020 *J. Am. Chem. Soc.* **142** 826
- [9] Wen H F, Miyazaki M, Zhang Q, Adachi Y, Li Y J, Sugawara Y 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 28331
- [10] Batzill M, Katsiev K, Gaspar D J, Diebold U 2002 *Phys. Rev. B* **66** 235401
- [11] Wendt S, Schaub R, Sprunger P T, Lira E, Madsen G K H, Li Z, Hansen J O, Matthiesen J, Blekinge-Rasmussen A, Lægsgaard E, Hammer B, Besenbacher F 2008 *Science* **320** 1755
- [12] Li T J, Li G P, Ma J P, Gao X X 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 116102 (in Chinese) [李天晶, 李公平, 马俊平, 高行新 2011 物理学报 **60** 116102]
- [13] Xu J, Pan F M, Pei Y 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 158103 (in Chinese) [薛将, 潘凤明, 裴煜 2013 物理学报 **62** 158103]
- [14] Zhu X M, Xu L C, Liu R P, Yang Z, Li X Y 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 147103 (in Chinese) [朱学文, 徐利春, 刘瑞萍, 杨致, 李秀燕 2015 物理学报 **64** 147103]
- [15] Zhu W J, Chen J X, Gao Y H, Yang D R, Ma X Y 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 124204 (in Chinese) [朱伟君, 陈金鑫, 高宇晗, 杨德仁, 马向阳 2019 物理学报 **68** 124204]
- [16] Yoon Y, Du Y, Garcia J C, Zhu Z, Wang Z T, Petrik N G, Kimmel G A, Dohnalek Z, Henderson M A, Rousseau R, Deskins N A, Lyubinetsky I 2015 *Chem. Phys. Chem.* **16** 313
- [17] Feng H, Xu Z, Ren L, Liu C, Zhuang J, Hu Z, Xu X, Chen J, Wang J, Hao W, Du Y, Dou S X 2018 *ACS Catal.* **8** 4288
- [18] Binnig G, Quate C. F, Gerber C. H 1986 *Phys. Rev. Lett.* **56** 930
- [19] García R, Pérez R 2002 *Surf. Sci. Rep.* **47** 197
- [20] Jiang P, Bao X, Salmeron M 2015 *Acc. Chem. Res.* **48** 1524
- [21] Zhang J, Chen P C, Yuan B K, Ji W, Cheng Z H, Qiu X H 2013 *Science* **342** 611
- [22] Guo J, Meng X Z, Chen J, Peng J B, Sheng J M, Li X Z, Xu L M, Shi J R, Wang E G, Jiang Y 2014 *Nat. Mater.* **13** 184
- [23] Ma R, Cao D, Zhu C, Tian Y, Peng J, Guo J, Chen J, Li X Z, Francisco J S, Zeng X C, Xu L M, Wang E G, Jiang Y 2020 *Nature* **577** 60
- [24] Li Y J, Wen H F, Zhang Q, Adachi Y, Arima E, Kinoshita Y, Nomura H, Ma Z, Kou L, Tsukuda Y, Naitoh Y, Sugawara Y, Xu R, Cheng Z H 2018 *Ultramicroscopy* **191** 51
- [25] Kinoshita Y, Naitoh Y, Li Y J, Sugawara Y 2011 *Rev. Sci. Instrum.* **82** 113707
- [26] Zhang Z, Ge Q, Li S C, Kay B D, White J M, Dohnalek Z 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 126105
- [27] Lauritsen J V, Foster A S, Olesen G H, Christensen M C, Kühnle A, Helveg S, Rostrup-Nielsen J R, Clausen B S, Reichling M, Besenbacher F 2006 *Nanotechnology* **17** 3436
- [28] Bechstein R, González C, Schütte J, Jelínek P, Pérez R, Kühnle A 2009 *Nanotechnology* **20** 505703
- [29] Yurtsever A, Sugimoto Y, Abe M, Morita S 2010 *Nanotechnology* **21** 165702
- [30] Ishida N, Fujita D J 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 20300
- [31] Byl O, Yates J T Jr 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 22966
- [32] Smoluchowski, R 1941 *Phys. Rev.* **60** 661
- [33] Miyazaki M, Wen H F, Zhang Q, Adachi Y, Brndiar J, Štich I, Li Y J, Sugawara Y 2019 *Beilstein J. Nanotechnol.* **10** 1228
- [34] Zhang Q, Li Y J, Wen H F, Adachi Y, Miyazaki M, Sugawara Y, Xu R, Cheng Z H, Brndiar J, Kantorovich L, Štich I 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 15668

Effects of subsurface charge on surface defect and adsorbate of rutile TiO_2 (110)*

Wen Huan-Fei¹⁾ Yasuhiro Sugawara¹⁾²⁾ Li Yan-Jun^{2)†}

1) (*Key Laboratory of Instrumentation Science and Dynamic Measurement, North University of China, Taiyuan 030051, China*)

2) (*Department of Applied Physics, Graduate School of Engineering, Osaka University, Osaka 5650871, Japan*)

(Received 21 May 2020; revised manuscript received 6 July 2020)

Abstract

Transition-metal-oxide as a typical model surface for investigating the catalytic mechanism has been widely studied. Over the past years, the TiO_2 properties have been reported. It is commonly accepted that the catalytic activity of reduced TiO_2 is related to its defects, with the accompanying excess electrons leading to n-type conductivity. It is realized that subsurface charge is of key importance for the redox chemistry of TiO_2 (110).

Subsurface charge is explored by atomic force microscopy (AFM) and Kelvin probe force microscopy (KPFM). Subsurface charge exerts an additional attractive force on the scanning AFM tip, resulting in the relative retraction of tip motion in order to keep a constant frequency shift. As a result, the subsurface charged region is imaged as protrusion in an AFM topographic image. The height of bright hillock is mainly distributed in three different ranges, which means that the subsurface charges are at three different subsurface layers. The AFM results show such subsurface charges repel the electropositive oxygen vacancy, hydrogen atoms and step edges. It is obvious that there is not only an O_v depletion zone but also the subsurface charge free region in the proximity of the $\langle 001 \rangle$ and $\langle 1\bar{1}1 \rangle$ step edge.

The KPFM image indicates that the subsurface charges are the positive charges, which is consistent with common sense. After oxygen exposure, it is found that the oxygen adatom is electronegative, but it is absent in the vicinity of positive subsurface charges. Irrespective of adsorbate being electropositive or electronegative, an adsorbate-free zone generally exists in the proximity of the charged region. Obviously, the present study is expected to provide some insights into clarifying the nature of subsurface charge and improving catalytic design.

Keywords: TiO_2 , subsurface charge, atomic force microscopy, Kelvin probe force microscopy

PACS: 07.79.-v, 33.15.Vb, 61.05.-a, 68.37.-d

DOI: 10.7498/aps.69.20200773

* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2017YFE0130200), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51905500, 61874100), and the Natural Science Foundation of Shanxi Province, China (Grant No. 201901D211253).

† Corresponding author. E-mail: liyanjun@ap.eng.osaka-u.ac.jp