

# Charge Trapping an Stufenkanten von Anatas-TiO<sub>2</sub>(101)\*\*

Martin Setvin, Xianfeng Hao, Benjamin Daniel, Ing. Jiri Pavelec, Zbynek Novotny,  
Gareth S. Parkinson, Michael Schmid, Georg Kresse, Cesare Franchini und Ulrike Diebold\*

**Abstract:** Mithilfe einer Kombination aus Photoemissions-spektroskopie, Rasterkraft- und Rastertunnelmikroskopie/-spektroskopie wird gezeigt, dass sich überschüssige Elektronen auf einer Anatas-TiO<sub>2</sub>(101)-Oberfläche an Stufenkanten ansammeln. Stufenkanten fungieren daher als bevorzugte Adsorptionsplätze für O<sub>2</sub>. Auch wenn in Dichtefunktionalrechnungen bereits bei sauberen Stufenkanten eine Lokalisierung der Elektronen festgestellt wird, wird dieser Effekt durch Sauerstofffehlstellen und Hydroxylierung noch weiter verstärkt. Die vorliegenden Befunde illustrieren die Bedeutung von Defekten bei den vielfältigen Anwendungen von Titandioxid.

TiO<sub>2</sub> wird bei der Photokatalyse<sup>[1,2]</sup> und in photoelektrochemischen (Grätzel-)Solarzellen<sup>[3]</sup> eingesetzt. Wegen seiner günstigen Materialeigenschaften findet es aber auch in vielen weiteren Bereichen Verwendung.<sup>[4,5]</sup> Das Material kristallisiert in den beiden technisch relevanten Modifikationen Rutil und Anatas. Während die Oberflächeneigenschaften von Rutil gut verstanden sind,<sup>[6,7]</sup> ist über den metastabilen Anatas wesentlich weniger bekannt, obwohl Anatas für Anwendungen von TiO<sub>2</sub> die bedeutendere Modifikation ist.

Eine Schlüsselfrage für viele Anwendungen ist das Verhalten von in das Material zusätzlich eingebrachten Elektronen. Ein Überschuss an Elektronen kann durch Dotierung (Sauerstofffehlstellen (V<sub>OS</sub>), Ti-Zwischengitteratome (Ti<sub>int</sub>S), terminale Hydroxygruppen, Fremdatome)<sup>[6,8]</sup> oder durch eine Bestrahlung mit UV-Licht realisiert werden. Diese Elektronen können an Atomen im Kristallgitter lokalisieren, wodurch ein Quasiteilchen – das „kleine Polaron“<sup>[9]</sup> – entsteht. Dieses besteht im Wesentlichen aus einem Ti<sup>3+</sup>-Ion in Ver-

bindung mit den das Ion umgebenden Gitterverzerrungen. Ein elementarer Schritt bei Reduktions- und Oxidationsreaktionen ist der Elektronentransfer zwischen einer Oberfläche und den auf ihr adsorbierten Molekülen. Daher sind solche Haftstellen (Charge-Trapping-Zentren), an denen sich überschüssige Elektronen ansammeln, für Adsorptions- und andere chemische Reaktionen wichtig.<sup>[1,6,10]</sup> Im Kristallgitter von perfektem Anatas ist eine solche Lokalisierung energetisch ungünstig, was für die Lokalisierung sowohl im Volumen als auch an der (101)-Oberfläche gilt.<sup>[11]</sup> Dies steht in deutlichem Gegensatz zur Rutil(110)-Oberfläche, die das so genannte „Self-Trapping“ von Elektronen an beliebigen Ti-Atomen in den obersten Lagen ermöglicht.<sup>[12–14]</sup> Wie hier nun gezeigt wird, erfolgt diese Lokalisierung im Anatas dagegen nur an Defektstellen.

Obwohl die Erzeugung eines kleinen Polarons an der Anatas(101)-Oberfläche als ausgeschlossen gilt,<sup>[11]</sup> zeigt Photoemissionsspektroskopie (PES) einen ausgeprägten Zustand in der Bandlücke. Dieser liegt etwa 1 eV unterhalb der Fermi-Energie (E<sub>F</sub>)<sup>[15]</sup> und somit bei einer Bindungsenergie, die charakteristisch für ein lokalisiertes Elektron ist.<sup>[11]</sup> Da an einer unter Ultrahochvakuumbedingungen präparierten Anatas(101)-Oberfläche keine Oberflächen-V<sub>OS</sub><sup>[16]</sup> oder andere Punktdefekte ersichtlich sind, bedarf der Ursprung dieses Zustandes einer näheren Untersuchung. Nebenbei ist anzumerken, dass die Anatas(001)-Oberfläche diesen 1-eV-Zustand bei Photoemissionsuntersuchungen nicht aufweist<sup>[15]</sup> und dass stattdessen ein delokalisiertes „großes Polaron“ (das sich in einem PES-Maximum ca. 40 meV unterhalb von E<sub>F</sub> äußert) beobachtet wurde.<sup>[17]</sup> In der hier vorgestellten Arbeit werden ortsauflösende experimentelle Techniken (Rastertunnelmikroskopie, STM; Rastertunnelspektroskopie, STS) und Rechnungen (Dichtefunktionaltheorie, DFT) verwendet, um diesen Sachverhalt zu klären. Es wird gezeigt, dass zusätzliche Elektronen ausschließlich an den Stufenkanten der Anatas(101)-Oberfläche lokalisiert sind und dass die dort lokalisierten Elektronen die Oberfläche für die Adsorption von O<sub>2</sub> aktivieren.

Abbildung 1a zeigt Photoemissionsspektren der Anatas-(101)-Oberfläche. Im Bereich der Bandlücke (0–3 eV unterhalb von E<sub>F</sub>) ist kein Signal zu erwarten, dennoch tritt hier, ähnlich wie in zuvor berichteten Ergebnissen,<sup>[15]</sup> ein Zustand in der Bandlücke mit einer Bindungsenergie von (–1.0 ± 0.2) eV auf. Der ausgeprägte Ausläufer hinter dem Maximum ist allerdings ungewöhnlich und in dieser Form nicht in Photoemissionsdaten von Rutil(110) zu beobachten. Im Folgenden wird gezeigt, dass dieser Ausläufer nicht durch inelastisch gestreute Elektronen zustande kommt, sondern charakteristisch für an Stufenkanten lokalisierte Elektronen ist.

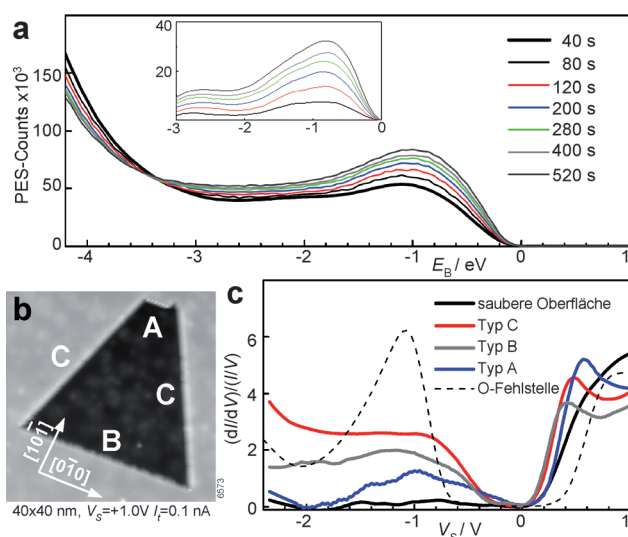
Die Anatas(101)-Oberfläche enthält unter Standard-Präparationsbedingungen keine Oberflächen-V<sub>OS</sub>,<sup>[16,19]</sup> allerdings

[\*] Dr. M. Setvin, Dr. X. Hao, B. D. I. J. Pavelec, Dr. Z. Novotny, Dr. G. S. Parkinson, Prof. M. Schmid, Prof. U. Diebold  
Institut für Angewandte Physik  
Technische Universität Wien  
Wiedner Hauptstraße 8-10/134, 1040 Wien (Österreich)  
E-Mail: diebold@iap.tuwien.ac.at

Prof. G. Kresse, Dr. C. Franchini  
Fakultät für Physik und Center for Computational Materials Science,  
Universität Wien  
Sensengasse 8/12, A-1090 Wien (Österreich)  
Dr. M. Setvin  
Institute of Physics  
Academy of Sciences of the Czech Republic  
Cukrovarnicka 10, 16200 (Tschechische Republik)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Österreichischen Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (FWF; Project F45) und dem ERC Advanced Grant „OxideSurfaces“ gefördert. Dem HZB wird für die Zuteilung von Strahlzeit am Synchrotron gedankt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201309796> zu finden.



**Abbildung 1.** a) Photoemissionsspektren ( $h\nu = 130$  eV,  $T = 300$  K) der Anatase-TiO<sub>2</sub>(101)-Oberfläche nach unterschiedlich langen Bestrahlungszeiten. Der Einschub zeigt die durch Subtraktion des ersten Spektrums (40 s Bestrahlung) erhaltenen Differenzspektren. b) STM-Bild (unbesetzte Zustände) von Anatase(101) ( $T = 78$  K) mit typischen Stufenkanten, hier nach Lit. [18] als A–C bezeichnet. c) Eine Auswahl von direkt an Stufenkanten und auf der ebenen Oberfläche aufgezeichneten ST-Spektren.

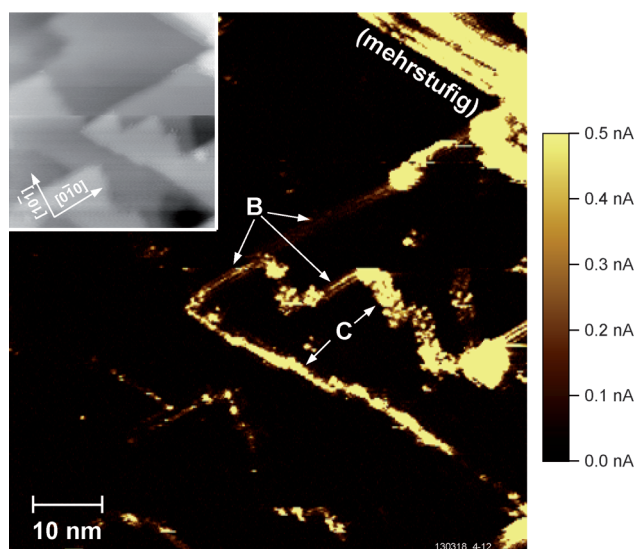
können diese durch den Photonenstrahl erzeugt werden. Es muss also berücksichtigt werden, dass Strahlenschäden durch PES-Messungen verursacht werden können. In Abbildung 1 a sind PE-Spektren nach Bestrahlungszeiten von unterschiedlicher Dauer (40–520 s) zu sehen. Der Einschub in Abbildung 1a zeigt den Unterschied zwischen der ersten Kurve (40 s Bestrahlung) und den Kurven nach längerer Bestrahlung. Der mit der Bestrahlungsdauer anwachsende Zustand in der Bandlücke, der in den Differenzspektren gut sichtbar ist, kann wahrscheinlich Defekten (Oberflächen- $V_O$ s) zugeordnet werden, die durch den Photonenstrahl erzeugt werden. Man beachte, dass der eben erwähnte Ausläufer bei höheren Bindungsenergien in diesen Spektren weit weniger ausgeprägt ist. Der im ursprünglichen Spektrum vorhandene Zustand (40 s in Abbildung 1 a) ist zu stark ausgeprägt, um allein durch Strahlenschäden erklärbar zu sein; er muss eine andere Ursache haben.

Um die räumliche Verteilung des Bandlückenzustands auf der Oberfläche zu bestimmen, wurde diese mit STM und STS untersucht (Abbildung 1 b,c). Bei negativen Probenspannungen (besetzte Zustände) hat die saubere Anatasoberfläche erwartungsgemäß<sup>[11]</sup> eine geringe lokale Zustandsdichte (LDOS). In Spektren, die nahe den Stufenkanten aufgezeichnet wurden, ist dies jedoch anders. Auf der Anatase(101)-Oberfläche treten drei verschiedene Stufenarten auf, die hier, wie in einer vorhergehenden Publikation,<sup>[18]</sup> als A, B und C bezeichnet werden. Die unterschiedlichen Bildungsenergien dieser Stufenkanten haben die charakteristische Trapezform von Terrassen (und Löchern) auf Anatase (Abbildung 1 b) zur Folge. In der Nähe dieser Stufenkanten gemessene ST-Spektren (Abbildung 1 c) zeigen eine erhebliche LDOS im Bereich der Bandlücke. Die Maxima befinden sich 1 eV unterhalb von

$E_F$  und haben einen ausgeprägten Ausläufer tiefer in die Bandlücke. Sie ähneln daher dem Photoemissionsspektrum (Abbildung 1 a, 40 s). In STS-Messungen ist der Bandlückenzustand direkt an den Stufenkanten und bis zu zwei Gitterkonstanten von ihnen entfernt zu beobachten. Dies gilt sowohl für die obere als auch für die tiefer gelegene Terrasse. An unterschiedlichen Stellen entlang der Stufenkante gemessene Spektren sind einander ähnlich (siehe Abbildung S1 der Hintergrundinformationen), was auf eine homogene LDOS entlang der Stufenkante schließen lässt. Zum Vergleich ist ein ST-Spektrum einer – künstlich erzeugten<sup>[11,19,20]</sup> – Oberflächen- $V_O$  als gestrichelte Linie in Abbildung 1 c gezeigt. Dieses weist ein deutlich stärker ausgeprägtes Maximum auf, ähnlich der (von  $V_O$ s stammenden) Differenzspektren im Einschub von Abbildung 1 a. Die LDOS ist an den Stufenkanten des C-Typs am höchsten. Die B-Stufen, die auch als schmale Streifen einer (100)-Ebene angesehen werden können, weisen eine deutlich geringere Elektronendichte auf.<sup>[18]</sup> Die Stufen des A-Typs zeigen eine mittlere Intensität; diese Stufenkanten sind polar und möglicherweise rekonstruiert.

Die Dichte besetzter Zustände flacher Anatase(101)-Terrassen kann im STM-Konstanthöhenmodus abgebildet werden.<sup>[11]</sup> In der Nähe von Stufenkanten ist dies allerdings nicht möglich, da dort eine Regelschleife benötigt wird, um die Distanz zwischen Spitze und Probe einzustellen. Die auf dem Tunnelstrom basierende Regelschleife versagt allerdings bei besetzten Zuständen, weil auf Anatase(101)-Terrassen nur eine vernachlässigbar kleine LDOS in der Bandlücke zur Verfügung steht. Aus diesem Grund wurden Rasterkraftmikroskopiemessungen im Nicht-Kontakt-Modus (nc-AFM) durchgeführt. Dabei ist die simultane Bestimmung von Kraft und Tunnelstrom möglich (Abbildung 2). Die gemessene Kraft (oder genauer: die Frequenzverschiebung) wird verwendet, um die Entfernung von Spitze und Probe konstant zu halten. Die dazugehörige topographische Abbildung ist im Einschub in Abbildung 2 zu sehen. Die Probe wurde während der Messung auf negative Spannung gelegt (–1.5 V); das Tunnelstrombild zeigt daher die Verteilung der besetzten Zustände. Auf den ebenen Terrassen ist der Strom unterhalb der Nachweisgrenze. Die LDOS ist, mit Ausnahme weniger Defekte, auf die Regionen nahe den Stufenkanten begrenzt. Die Intensität der besetzten LDOS kann mithilfe der ST-Spektren in Abbildung 1 c quantifiziert werden, während Abbildung 2 ihre räumliche Verteilung zeigt.

Um den Einfluss der Stufenkanten auf die chemische Reaktivität von Anatase zu verdeutlichen, wurde O<sub>2</sub> adsorbiert. O<sub>2</sub> ist ein Elektronen-„Scavenger“ (Elektronenfänger) und kann auf der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche nur nach Aufnahme eines zusätzlichen Elektrons chemisorbieren.<sup>[1,21]</sup> Abbildung 3 a,b zeigt großflächige STM-Bilder von Anatase(101) nach Zugabe von O<sub>2</sub>. Die hellen Punkte auf den Terrassen sind auf unterschiedliche Formen des adsorbierten Sauerstoffs zurückzuführen.<sup>[20]</sup> Schon nach Anbieten von wenig Sauerstoff ändert sich der Kontrast in der Nähe der Stufenkanten deutlich (Abbildung 3 b). Auf der sauberen Oberfläche erscheinen die Stufenkanten etwas heller als die Terrassen (Abbildung 1 b), nach O<sub>2</sub>-Dosierung sind sie wesentlich dunkler. Diese Beobachtung lässt auf eine nach oben gerichtete Bandverbiegung

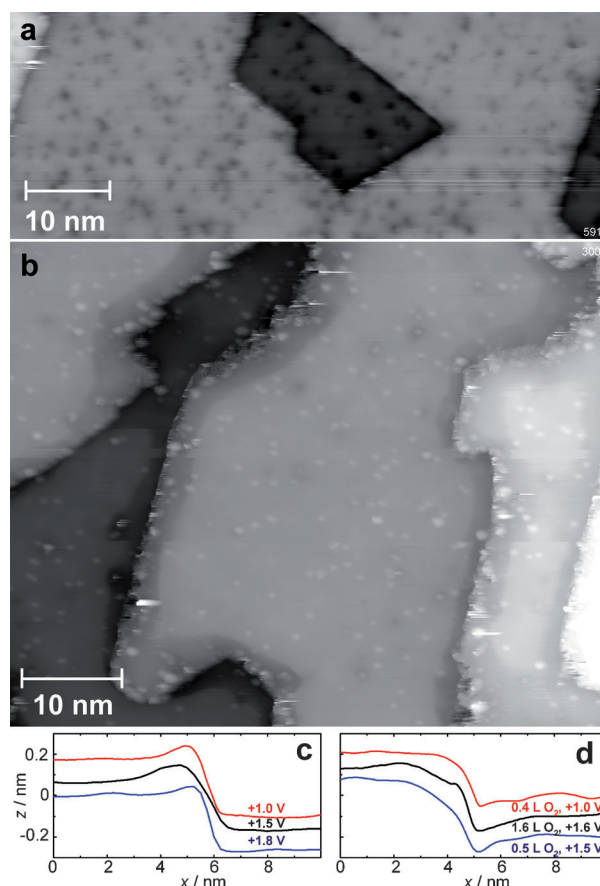


**Abbildung 2.** Räumliche Verteilung der besetzten Zustände von Anatas(101). Der Einschub zeigt eine topographische nc-AFM-Aufnahme der Anatas(101)-Oberfläche, gemessen im Modus der konstanten Frequenzverschiebung ( $V_{\text{Probe}} = -1.5$  V,  $f_0 = 59$  kHz,  $A = 0.4$  nm,  $Q = 1500$ ,  $T = 300$  K). Das große Bild zeigt den Tunnelstrom, der simultan mit der Topographie aufgezeichnet wurde. Dieser zeigt deutlich die an den Stufenkanten lokalisierten, besetzten Zustände.

schließen, die durch die Ansammlung negativer Ladungen entsteht.<sup>[22]</sup>

Um festzustellen, ob Charge Trapping eine intrinsische Eigenschaft der Stufenkante ist (und ob daher z.B. eine strukturell perfekte und verunreinigungsfreie Stufenkante Self-Trapping von durch UV-Licht angeregten Elektronen ermöglichen würde), wurden DFT-Rechnungen durchgeführt. Dabei wurde eine C-Stufenkante als Modell verwendet, da diese in STS den ausgeprägtesten Zustand in der Bandlücke aufwies. In DFT-Rechnungen einer (145)-orientierten, gestuften Dünnschichtgeometrie wurde ein überzähliges Elektron hinzugefügt. Die Lokalisierung dieses Elektrons an der Stufenkante erwies sich als leicht günstiger gegenüber einer delokalisierten Lösung, und zwar mit einer polaronischen Energie<sup>[11,12,23]</sup> von ca. 46 meV (weitere Details in den Hintergrundinformationen). Dieser Wert mag gering erscheinen, ist aber gut in Einklang mit den berechneten Bildungsenergien für Polaronen in Rutil.<sup>[11]</sup> Des Weiteren sollte bedacht werden, dass die Stufenkanten Kinkstellen und andere Defekte enthalten (siehe Abbildung S3 der Hintergrundinformationen), die lokal die Flexibilität des Kristallgitters erhöhen und damit die Entstehung von Polaronen weiter unterstützen.

In weiteren Rechnungen wurde die Gegenwart von  $V_{\text{O}}$ s und Hydroxygruppen an den Stufenkanten berücksichtigt. Wie in den Hintergrundinformationen genauer ausgeführt wird, ergibt sich aus den berechneten Energien, dass beide an Stufenkanten auftreten können. Beide stellen Elektronen zur Verfügung, die an benachbarten Ti-Positionen lokalisiert sind. Das Vorhandensein von Donoren an den Stufenkanten wird auch schon in STM-Bildern (unbesetzte Zustände) der sauberen Oberfläche sichtbar. In diesen erscheinen Stufen-



**Abbildung 3.** Einfluss von an Stufenkanten lokalisierten Elektronen auf die  $\text{O}_2$ -Adsorption. a) STM-Bild ( $V_{\text{Probe}} = +2.3$  V,  $I_t = 0.1$  nA) von Anatas(101) nach Dosierung von 0.4 Langmuir (L)  $\text{O}_2$  bei  $T = 40$  K. b) Die Oberfläche nach Dosierung von 20 L  $\text{O}_2$  bei  $T = 105$  K, gemessen bei 6 K ( $V_p = +1.5$  V,  $I_t = 0.08$  nA). In beiden Fällen führt die Bandverbiegung nach oben zu einem dunklen Kontrast an den Stufenkanten. Dies lässt auf adsorbierten Sauerstoff schließen. c, d) Linienprofile quer über Stufenkanten c) sauberer Oberflächen und d) nach  $\text{O}_2$ -Dosierung. Jedes Profil stammt von einem anderen Experiment.

kanten hell (Abbildung 1 b), was bei n-Typ-Halbleitern auf das Auftreten von Donoren schließen lässt.<sup>[22]</sup> Aus elektrostatischen Gründen muss angenommen werden, dass die Elektronen an den Stufenkanten von Donoren an den Stufenkanten stammen; allerdings können, wie oben gezeigt wurde, Stufenkanten auch Elektronen lokalisieren, wie von woanders herkommen, beispielsweise von Donoren im Volumen.

Hier wurde gezeigt, dass Stufenkanten der Anatas(101)-Oberfläche Donoren sind. Stufenkanten fungieren daher als bevorzugte Adsorptionsplätze für Akzeptormoleküle und tragen möglicherweise maßgeblich zur Reaktivität in der (Photo-)Katalyse bei. Unsere Befunde weisen auf die große Bedeutung von Stufenkanten auf Anatas- $\text{TiO}_2$  hin. Stufen und Liniendefekte anderer katalytischer Materialien wie Rutil- $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  oder  $\text{MgO}$  wurden bereits eingehend untersucht,<sup>[24–27]</sup> wobei eine erhöhte Aktivität für bestimmte Reaktionen festgestellt wurde. Auf Anatas sind Stufenkanten besonders wichtig, da kein Charge Trapping auf Anatas(101)-

Terrassen erfolgt und diese Flächen relativ reaktionsträge sind.

Eingegangen am 11. November 2013,  
veränderte Fassung am 15. Januar 2014  
Online veröffentlicht am 26. März 2014

**Stichwörter:** Anatase · Charge Trapping · Adsorption ·  
Oberflächenchemie · Sauerstoff

- [1] M. A. Henderson, *Surf. Sci. Rep.* **2011**, 66, 185–297.
- [2] A. Linsebigler, G. Lu, J. R. Yates, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 735–798.
- [3] M. Grätzel, *Nature* **2001**, 414, 338–344.
- [4] K. Szot, M. Rogala, W. Speier, Z. Klusek, A. Besmehn, R. Waser, *Nanotechnology* **2011**, 22, 254001.
- [5] Y. Furubayashi, T. Hitosugi, Y. Yamamoto, K. Inaba, G. Kinoda, Y. Hirose, T. Shimada, T. Hasegawa, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 86, 252101.
- [6] U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.* **2003**, 48, 53–229.
- [7] H. Cheng, A. Selloni, *J. Chem. Phys.* **2009**, 131, 054703.
- [8] S. Wendt, T. S. Sprunger, E. Lira, G. K. H. Madsen, Z. Li, J. Hansen, J. Matthiesen, A. Blekinge-Rasmussen, E. Laegsgaard, B. Hammer, F. Besenbacher, *Science* **2008**, 320, 1755–1759.
- [9] I. G. Austin, N. F. Mott, *Adv. Phys.* **2001**, 50, 757–812.
- [10] Y. He, A. Tilocca, O. Dulub, A. Selloni, U. Diebold, *Nat. Mater.* **2009**, 8, 585–589.
- [11] M. Setvin, C. Franchini, X. Hao, M. Schmid, A. Janotti, M. Kaltak, C. Van de Walle, G. Kresse, U. Diebold, arXiv:1401.7817v1 (2014).
- [12] A. Janotti, C. Franchini, J. B. Varley, G. Kresse, C. G. V. d. Valle, *Phys. Status Solidi* **2013**, 7, 199–203.
- [13] P. Krüger, S. Bourgeois, B. Domenichini, H. Magnan, D. Chandresis, P. L. Fevre, A. M. Flank, J. Jupille, L. Floreano, A. Cosaro, A. Verdini, A. Morgante, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, 100, 055501.
- [14] P. M. Kowalski, M. F. Camellone, N. N. Nair, B. Meyer, D. Marx, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, 105, 146405.
- [15] A. G. Thomas, W. R. Flavell, A. K. Mallick, A. R. Kumarasinghe, D. Tsoutsou, N. Khan, C. Chatwin, S. Rayner, G. C. Smith, R. L. Stockbauer, S. Warren, T. K. Johal, S. Patel, D. Holland, A. Taleb, F. Wiame, *Phys. Rev. B* **2007**, 75, 035105.
- [16] Y. He, O. Dulub, H. Cheng, A. Selloni, U. Diebold, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, 102, 106105.
- [17] S. Moser, L. Moerschini, J. Jacimovic, O. S. Barsic, H. Berger, A. Magrez, Y. J. Chang, K. S. Kim, A. Bostwick, E. Rotenberg, L. Forro, M. Grioni, *Phys. Rev. Lett.* **2013**, 110, 196403.
- [18] X.-Q. Gong, A. Selloni, M. Batzill, U. Diebold, *Nat. Mater.* **2006**, 5, 665–670.
- [19] P. Scheiber, M. Fidler, O. Dulub, M. Schmid, U. Diebold, W. Hou, U. Aschauer, A. Selloni, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, 109, 136103.
- [20] M. Setvin, U. Aschauer, P. Scheiber, Y.-F. Li, W. Hou, M. Schmid, A. Selloni, U. Diebold, *Science* **2013**, 341, 988–991.
- [21] Y. Cui, X. Shao, M. Baldofski, J. Sauer, N. Nilius, H.-J. Freund, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 11595–11598; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 11385–11387.
- [22] P. Ebert, *Surf. Sci. Rep.* **1999**, 33, 121–303.
- [23] I. G. Austin, N. F. Mott, *Adv. Phys.* **2001**, 50, 757–812.
- [24] U. Martinez, J. Hansen, E. Lira, H. H. Kristoffersen, P. Huo, R. Bechstein, E. Laegsgaard, F. Besenbacher, B. Hammer, S. Wendt, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, 109, 155501.
- [25] H. Takahashi, R. Watanabe, Y. Miyauchi, G. Mizutani, *J. Chem. Phys.* **2011**, 134, 154704.
- [26] N. Nilius, S. M. Kozlov, J.-F. Jerratsch, M. Baron, X. Shao, F. Vines, S. Shaikhutdinov, K. M. Neyman, H.-J. Freund, *ACS Nano* **2012**, 6, 1126–1133.
- [27] G. Pacchioni, H. Freund, *Chem. Rev.* **2013**, 113, 4035–4072.