

## 迅速 X 線回折法による Au(111)電極表面の構造観測

(千葉大工\*、JASRI/SPring-8\*\*) ○中村将志\*、坂田修身\*\*

【序】表面構造のキャラクタリゼーションのために低速電子回折(LEED)や反射高エネルギー電子回折(RHEED)などの測定法は非常に有用である。電子線をプローブとした表面分析法の開発によって超高真空下での表面科学が発展してきたのに対し、電極表面などの固液界面の研究は遅れていた。現在では原子レベルで表面原子配列を調べる手法としては走査トンネル顕微鏡(STM)および表面 X 線回折に限られている。後者は高輝度放射光を用いる必要があるが STM に比べ精密な構造決定を行うことができる。また表面緩和など深さ方向の情報も得られる利点がある。しかし広範囲の逆格子空間の回折強度測定を行う必要があるため、より短時間での測定法の開発が望まれていた。そこで、高エネルギー X 線と 2 次元検出器を用いることにより迅速 X 線回折測定を開発し[1, 2]、硫酸溶液中における Au(111)電極表面の構造の観測に適用した。

【実験方法】 Au(111)電極は水素炎アニールおよびアルゴン雰囲気下での冷却により清浄表面を作成した。電解質溶液は 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、参照極は硫酸水銀電極を用いた。X 線回折実験は SPring-8 BL13XU に設置されている多軸回折計で行った。25 keV の波長を使用し、2 次元検出器としてイメージングプレート(IP)を用いた。

【結果および考察】 Au(111)表面は再構成することが知られており、単軸方向に圧縮した  $23 \times \sqrt{3}$  構造を形成する[3]。電気化学条件下ではアニオンなどの吸着脱離により可逆的に  $23 \times \sqrt{3}$  と  $1 \times 1$  の間で表面構造が変化する。また電極電位により圧縮率が異なることも報告さ

れている。0.5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中における Au(111)電極のサイクリックボルタモグラムを図 1 に示す。580mV 付近のアノードピークは再構成表面から  $1 \times 1$  への lifting に対応するものであり、ピークより正電位側で  $1 \times 1$  構造となる。本研究では 500mV 付近の電極電位の範囲において測定を行った。

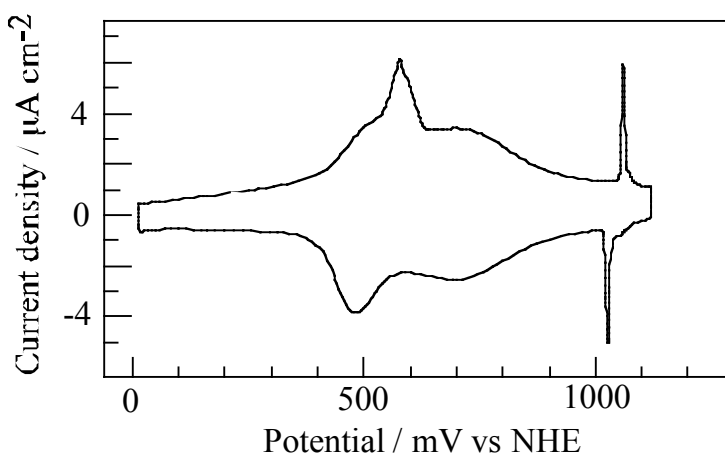


図 1 0.5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中における Au(111)電極のサイクリックボルタモグラム

23 × √3 構造へ再構成すると図 2 に示すような面内逆格子パターンとなる。●で示された整数次ロッドの周りに 23 × √3 構造に起因するサテライトロッド (○、△、□) が現れる。

電極表面が再構成している 490mV における Au(111)電極表面からの逆格子マップを図 3 に示す。X 線の入射方向は [100](図 3 (b)), [110](図 3 (c))である。斜体で指数付けされたぼやけた散乱はブラッグ反射近傍の熱散漫散乱(TDS)によるものである。

018, 11̄8および107, 017̄反射による TDS の下にシャープなスポットおよびストリークが複数本観測されている。これらの反射は表面からの回折である再構成構造に由来するサテライトロッドと整数次ロッドである。観測されたロッドの高さは L=6.3 である。(0,1), (1,-1) ロッドのブラックピークは L=5 および 8 であり、ブラックピーク間の最も強度の弱い反射が観測されている。入射方位角が φ = 0°(b) および φ = 60°(c) においてスポットの形状が異なり、表面においてドメインの異方性があることを示している。φ = 0°に比べ φ = 60°のスポットがシャープになっており [010] 方向に長いドメインとなっている。

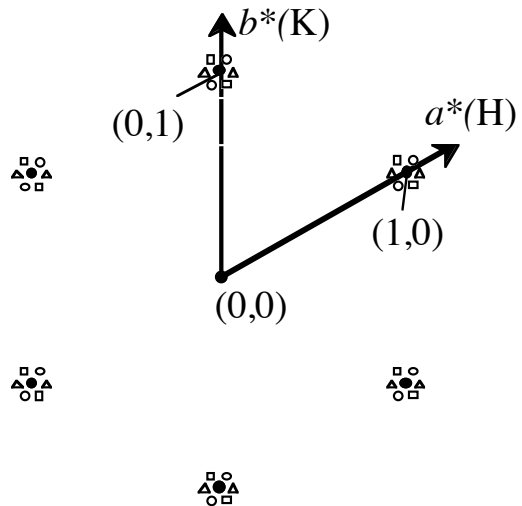


図 2 23 × √3 面内逆格子パターン

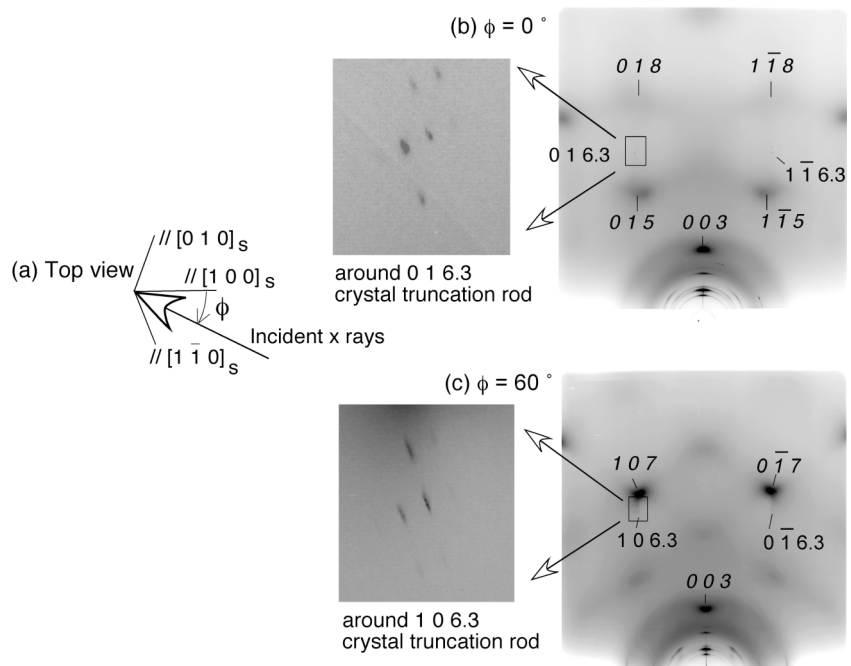


図 3 490 mV vs SHE における逆格子パターン

[1] O. Sakata et al. Appl. Phys. Lett. **84** 4239 (2004).  
 [2] O. Sakata et al. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2005, 840, Q6.4.1-Q6.4.6.  
 [2] J. Wang et al. Phys. Rev. B **46** 10321 (1992).