

## アモルファス氷薄膜の結晶化に対する Pt(111)基板の影響

(京大院・理) ○原田国明, 加藤史明, 杉本敏樹, 渡邊一也, 松本吉泰

## Effect of Pt(111) substrate on crystallization in amorphous solid water

(Kyoto Univ.) ○K. Harada, F. Kato, T. Sugimoto, K. Watanabe and Y. Matsumoto

【序】ガラス転移温度 (136 K) よりも低温の環境下において、氷は分子が不規則に配列したアモルファス状態として存在することができる。アモルファス氷は熱力学的に準安定な状態であり、140 K 以上の加熱によって結晶化が起こり始める。このアモルファス氷から結晶氷への転移は、融点近くで起こる液体の水の結晶化と比べ、比較的遅い時間スケールで進行するため、結晶化の途上にある氷の状態を詳細に調べることができる。アモルファス氷の結晶化に対する研究は、これまで赤外吸収分光や回折実験を用いて精力的に行われてきたが、そのメカニズムの詳細については、まだ未解明な点が多い [1, 2]。特に、界面における不均一結晶核生成の有無については賛否両論があり、実験的な検証が必要とされている [3-5]。この結晶化の核生成過程をめぐる問題が生じている大きな要因として、界面の存在が強く影響する数 nm の厚さのアモルファス氷薄膜に対しての研究例が乏しいことが挙げられる。そこで本研究では、薄い膜厚領域に焦点を当てて実験を行い、アモルファス氷薄膜の結晶化に対する基板界面の効果を明らかにすることを目的とした。

【実験】実験はベース圧力  $8 \times 10^{-8}$  Pa の超高真空下で行った。110-120 K に温度を保った Pt(111) を  $1.3 \times 10^{-6}$  Pa の水蒸気雰囲気中に曝し、Pt(111) 表面上にアモルファス氷を薄膜成長させた (蒸着速度 0.02 ML/s)。氷薄膜を作成後、氷の昇温脱離 (TPD) 測定または等温脱離 (ITD) 測定を行うと同時に、反射型赤外吸収分光 (IRAS) による測定を行った。氷薄膜の膜厚を系統的に変えて測定を行い、アモルファス氷薄膜の結晶化における膜厚依存性を詳細に調べた。

【結果と考察】昇温中に測定した IRAS 測定の結果から、結晶化温度が膜厚に依存して変化することを見出した。Fig. 1 は、アモルファス氷薄膜 (蒸着温度 110 K で作製) の結晶化に伴う IRAS スペクトルの形状変化から抽出した結晶成分比率  $x_{bulk}$  の温度変化の膜厚依存性を示したものである。45 ML (17 nm) から 5 ML (2 nm) にかけて膜厚が小さくなると、結晶化が進行する温度領域が低温にシフトしていくことが分かる。5, 7 ML の氷薄膜においては、ガラス転移温度 (136 K) よりも低温から結晶化が始まっており、異常に速い結晶化現象が観測された。膜厚の減少に伴う結晶化温度の低下は、基板界面における不均一核生成の寄与、及び膜厚に依存した結

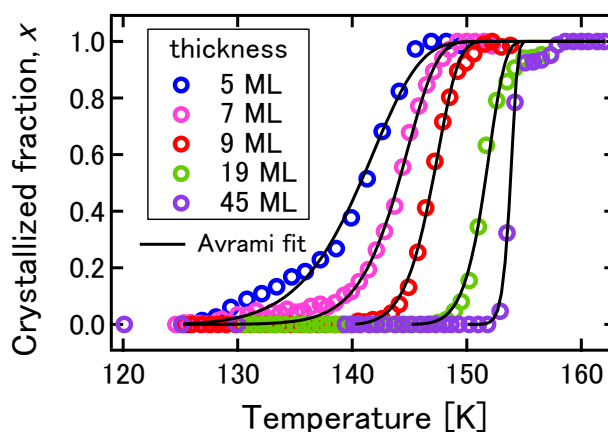


Fig. 1 蒸着温度 110 K で作製したアモルファス氷薄膜における結晶成分比率  $x_{bulk}$  の温度変化の膜厚依存性。黒の実線は、Avrami 方程式によるフィッティング結果。

晶化温度の低下は、基板界面における不均一核生成の寄与、及び膜厚に依存した結

晶化速度の上昇の二つが要因として考えられる。同時測定した TPD の結果から評価した表面の結晶成分比率  $x_{surface}$  が Fig. 1 に示したバルクの結晶成分比率  $x_{bulk}$  とほとんど一致したことから、基板での不均一核生成は起こっておらず、結晶化速度が膜厚の減少に伴い増大したことが明らかになった。Fig. 2 に、 $x_{bulk}$  の温度変化（時間変化）に対して Avrami 方程式を用いたフィッティングを行って得た結晶化速度定数  $k$  の膜厚依存性を示す。膜厚の減少に伴い、 $k$  が一桁以上増大しているのが分かる。

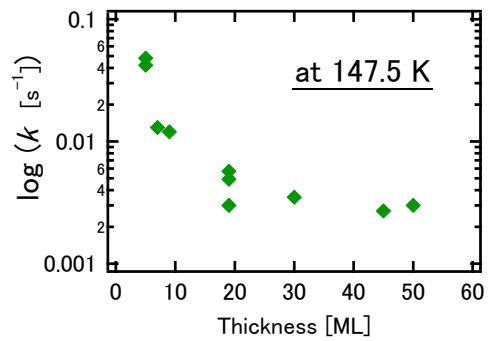


Fig. 2 147.5 K での  $k$  の膜厚依存性。

また、蒸着温度 120 K で作製したアモルファス氷薄膜において、界面での不均一核生成が起こることを見出した。Fig. 3 (a) は、蒸着温度を変えて作製した 19 ML (7 nm) の氷薄膜に対する TPD の結果である。結晶化に伴う脱離フラックスの減少 (Fig. 3 (a) の挿入図に示された曲線の凹み) は、110 K, 120 K の蒸着温度に依らず見られるが、脱離フラックスが結晶化に伴って減り始める温度 (挿入図の↓で示した温度) は両者で異なる。また、同時測定した昇温中の IRAS スペクトルの形状変化から抽出したバルクの結晶成分比率  $x_{bulk}$  の温度変化と Fig. 3 (a) の TPD 測定から評価した表面の  $x_{surface}$  の温度変化を比較したところ、120 K の蒸着温度で作製したアモルファス氷薄膜に対して、 $x_{bulk}$  が有意に変化した後に  $x_{surface}$  が変化し始める結果が得られた (Fig. 3 (b))。これは、蒸着温度 120 K で作製したアモルファス氷薄膜においては、界面での不均一核生成が起こり、界面から表面に向かって結晶化が進行したことを意味する。

講演では、系統的に被覆率を変えたアモルファス氷薄膜に対する TPD (または ITD) と IRAS の同時測定によって得られた実験結果を基に、結晶化速度の膜厚依存性や Pt(111)基板界面がアモルファス氷薄膜の結晶化に与える影響について考察する。

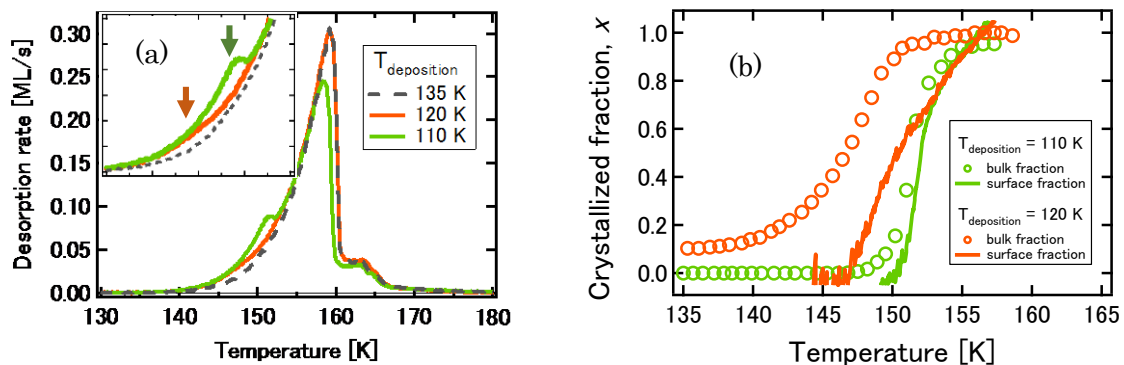


Fig. 3 蒸着温度 110 K, 及び 120 K で作製した 19 ML (7 nm) のアモルファス氷薄膜に対する (a) TPD の結果 (灰色の点線は蒸着温度 135 K で作製した結晶水の TPD) と (b) TPD、及び IRAS スペクトルから評価した結晶成分比率  $x_{bulk}$ , 及び  $x_{surface}$  の温度変化の比較。

#### 【参考文献】

- [1] Wolfgang Hage, Andreas Hallbrucker, Erwin Mayer, and G. P. Johari, J. Chem. Phys. 103, 545 (1995).
- [2] Peter Jenniskens and David F. Blake, Science 265, 753 (1994).
- [3] Ellen H. G. Backus, Mihail L. Grecea, Aart W. Kleyn, and Mischa Bonn, Phys. Rev. Lett. 92, 236101 (2004).
- [4] G. Zimbitas, S. Haq, A. Hodgson, J. Chem. Phys. 123, 174701 (2005).
- [5] R. Scott Smith, Jesper Matthiesen, Jake Knox, and Bruce D. Kay, J. Phys. Chem. A 115, 5908 (2011).