

## 和周波発生振動分光による氷の強誘電性の基板依存性

<sup>1</sup>分子科学研究所, <sup>2</sup>JSTさきがけ, <sup>3</sup>京大院理, <sup>4</sup>豊田理研  
○相賀則宏<sup>1</sup>, 杉本敏樹<sup>1,2</sup>, 渡邊一也<sup>3</sup>, 松本吉泰<sup>3,4</sup>

### Dependence of the ferroelectricity of ice on substrate investigated by sum-frequency generation spectroscopy

○Norihiko Aiga<sup>1</sup>, Toshiki Sugimoto<sup>1,2</sup>, Kazuya Watanabe<sup>3</sup>, Yoshiyasu Matsumoto<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup> *Institute for Molecular Science, Japan*

<sup>2</sup> *JST PRESTO, Japan*

<sup>3</sup> *Graduate School of Science, Kyoto University, Japan*

<sup>4</sup> *Toyota Physical and Chemical Research Institute, Japan*

**【Abstract】** Properties of thin films are modulated by growing the films on different substrates. We used crystalline-ice films on Pt(111) substrate as a model system to investigate the ferroelectricity of thin films of molecular aggregates. Using sum-frequency generation spectroscopy (SFG), we investigated the ferroelectricity of crystalline-ice films deposited on clean Pt, CO/Pt and O/Pt substrates. On clean and CO-deposited Pt surfaces, net-H-down ferroelectric ice films are grown, while orientationally disordered paraelectric ice film is grown on O/Pt surface. The net-H-down orientation of the first-layer water molecules is propagated to multilayer on clean Pt and CO/Pt, resulting in the growth of ferroelectric ice. In contrast, the mixed layer of H<sub>2</sub>O and OH formed at the ice/Pt interface has no anisotropy along the surface normal, resulting in the growth of paraelectric ice. We also explored the ferroelectric-paraelectric transition of the ice films on clean Pt and CO/Pt. The second-order transition takes place on clean Pt, while the two-step first-order transition occurs on CO/Pt substrate.

**【序】** 薄膜の物性を変調させるための方法として蒸着基板を変えることは有力な手段である。例えばイオン結合性の無機強誘電体では蒸着基板に依存して自発分極の大きさや常誘電転移時の臨界温度が変化することが調べられている[1]。しかし分子性の強誘電体においてその強誘電性の蒸着基板依存性は調べられてこなかった。我々はこれまで水素結合型の分子性強誘電体のモデル系として Pt(111)基板との異種界面に成長させた氷薄膜の強誘電性を調べてきた。バルクの結晶氷 Ih は水分子配向がランダムな常誘電氷であるのに対し、清浄 Pt(111)表面上では水分子が双極子を全体として Pt 基板側に向けた net-H-down 配向の強誘電氷が熱力学的安定状態として成長することをこれまで見出してきた[2,3]。これは Pt 基板に直接吸着した一層目の水分子が形成する  $\sqrt{39} \times \sqrt{39} R16.1^\circ$  の周期性の超構造が net-H-down 配向をとり、その分子配向が多層へと伝播することに起因すると考えられる。このことは基板との界面一層目の水分子配向が結晶氷全体の分子配向に対して重要な役割を果たすことを意味しており、さらに界面一層目の水分子の吸着構造を変化させた場合に薄膜全体の強誘電性が変調される可能性を示唆している。

和周波発生振動分光法(SFG)は 2 次の非線形光学過程であり中心対称性の破れた系においてのみ活性であるという選択則を持つ。そのため赤外吸収分光などと異なり、分子配向のランダムな常誘電薄膜においては薄膜の表面のみからしか SFG が発生し

ない一方で分子配向の揃った強誘電薄膜においては薄膜全体から SFG 信号が発生するという特徴をもつことから強誘電性のプローブとして適用可能である。

そこで本研究ではPt(111)基板と結晶氷との間にCOおよびOを一層挿入することで基板一層目の水分子吸着構造を変化させた場合の結晶氷の強誘電性を和周波発生振動分光法によって調べた。

### 【方法】

実験はベース圧力  $3 \times 10^{-8}$  Pa の超高真空槽内で行った。表面を清浄化した Pt(111)単結晶試料に CO 分子または O 原子を一層飽和吸着させた。O 原子の吸着は 300 K 以上の基板温度で O<sub>2</sub> 分子を解離吸着させることによって行った。この上に D<sub>2</sub>O で同位体希釈した HDO の水蒸気を基板温度 140 K、曝露圧力  $2 \times 10^{-6}$  Pa で雰囲気曝露することにより結晶氷を成長させた。

Ti:Sapphire レーザー再生増幅器から出力された波長 800 nm (1.3 W, 1 kHz, 150 fs) の光を二つの光路に分け、一方では OPA, DFG 過程による波長変換で中心周波数  $3300 \text{ cm}^{-1}$ 、幅  $200 \text{ cm}^{-1}$  の中赤外光を発生させ、他方は波長 800 nm で狭帯域化させた。これら二つの光を試料に同軸で入射させ発生した SFG 光を CCD 付き分光器で検出した。

### 【結果・考察】

Figure 1 に Pt(111)、CO/Pt(111)、O/Pt(111) の各基板上に蒸着した結晶氷からの SFG 強度の氷の被覆率依存性を示す。清浄 Pt、CO/Pt 上では氷の被覆率に対して SFG 強度が単調に増加する一方、O/Pt 上では SFG 強度の増加は見られなかった。清浄 Pt および CO/Pt 上では一層目の水分子が H-down 配向にピン留めされており、その配向が多層へと伝播することで強誘電氷が成長する。一方 O/Pt 上に水を曝露すると一層目には横向き配向の H<sub>2</sub>O と OH の混合層が形成されるために基板垂直方向の異方性が生じず、常誘電氷が成長すると考えられる。さらに O の事前吸着量を 0.25 ML から 0.12 ML に減らすことで bare な Pt の露出量を増やした場合も強誘電成長は見られなかった。このことは、bare な Pt が露出しているだけでなく一層目に長距離の  $\sqrt{39} \times \sqrt{39} \text{ R } 16.1$  秩序の超構造が形成されることが清浄 Pt(111)表面上の強誘電氷の成長に不可欠であることを示唆する。

Figure 2 に強誘電成長が見られた清浄 Pt および CO/Pt 上の結晶氷について強誘電性の温度依存性を調べた。清浄 Pt 表面上の強誘電氷は 2 次の常誘電転移を示すのに対し、CO/Pt 上の強誘電氷は 150 K から 160 K の温度領域で強誘電性が 2 割程度低下した後 170 K 付近で 1 次転移で強誘電性を失うという二段階で常誘電転移を示した。

### 【参考文献】

- [1] J. Wang *et al.* *Acta Mech.* **224**, 1225 (2013).
- [2] T. Sugimoto, N. Aiga, *et al.* *Nature Phys.* **12**, 1063 (2016).
- [3] N. Aiga *et al.* *Phys. Rev. B* **97**, 075410 (2018).

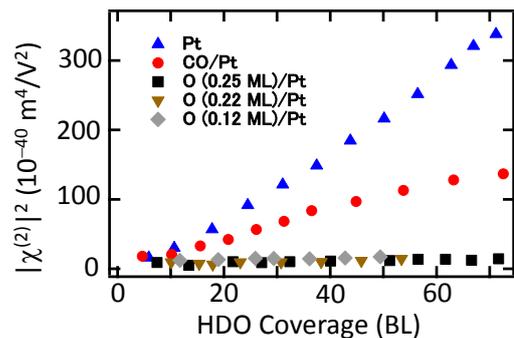


Figure 1. SFG  $|\chi^{(2)}|^2$  intensity as a function of the coverage of HDO.

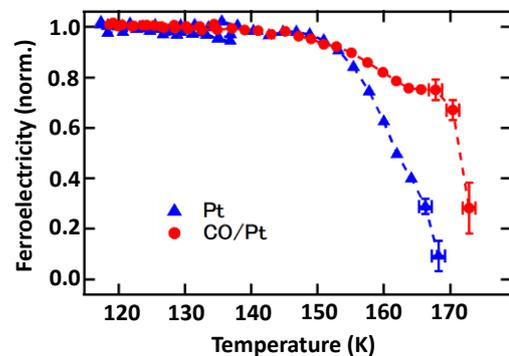


Figure 2 Ferroelectricity as a function of temperature.