

О СОБСТВЕННОМ КВАДРУПОЛЬНОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ ЦЕНТРОСИММЕТРИЧНОГО ДИЭЛЕКТРИКА

Д.Н.Астров, Н.Б.Ермаков, С.В.Коростин

*Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и
радиотехнических измерений*

141570 Менделеево, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 14 ноября 1997 г.

В соответствии с предсказанием теории экспериментально обнаружено собственное квадрупольное электрическое поле у центросимметричного кристалла.

PACS: 77.90.+k

Ранее сообщалось об экспериментальном наблюдении [1] и изучении [2] собственного внешнего квадрупольного поля антиферромагнитной окиси хрома. Эти исследования были основаны на теоретической работе Дзялошинского [3], где он показал, что для существования квадрупольного магнитного момента магнитная симметрия кристалла должна быть такой же, как и для существования магнитоэлектрического эффекта, каковым обладает Cr_2O_3 . Решающим обстоятельством для появления обоих свойств являлось наличие в кристаллическом классе элемента симметрии, состоящего из пространственной инверсии, дополненной операцией изменения знака времени.

Если рассматривать чисто электрические свойства кристаллов и, в частности, возможность существования собственного внешнего квадрупольного электрического поля, то наличия центра симметрии оказывается для этого достаточным, поскольку изменение знака времени на расположение ионов в ячейке не влияет. Соответственно, в той же работе Дзялошинский [3] отметил, что некубические кристаллы, обладающие центром симметрии, должны иметь собственное внешнее квадрупольное электрическое поле. По его предварительной оценке, напряженность этого поля порядка 1 В/см.

Мы провели описанные ниже исследования с целью получения экспериментального доказательства существования собственного квадрупольного электрического поля у центросимметричного кристалла.

Главная трудность обнаружения собственного электрического поля диэлектрика связана с существованием свободных электрических зарядов, всегда присутствующих как в атмосфере, окружающей образец, так и на поверхности образца и его держателя. Под действием собственного поля образца свободные заряды будут двигаться, компенсируя это поле, и конечным результатом процесса будет полное его экранирование. Хорошо известно, что слабые внешние электрические поля диэлектриков удается наблюдать только сразу после того, как кристалл переведен через точку фазового перехода в состояние с электрической поляризацией. Через некоторое время описанный выше процесс экранирования поля свободными зарядами делает наблюдение возникшей поляризации невозможным.

Соответственно, к образцу для наших исследований следовало предъявить требование наличия фазового перехода в состояние с центром симметрии. Кроме того,

химическая активность образца должна быть минимальной, с тем, чтобы избежать "прилипания" свободных зарядов к его очищенной поверхности. Наконец, размер образца не мог быть слишком малым.

Нам не удалось подобрать кристалл, отвечающий всем перечисленным требованиям, наиболее важным из которых было наличие фазового перехода. Однако оставалась надежда, что искомое квадрупольное поле удастся наблюдать, если создать в кристалле неравновесное состояние и следить за его внешним полем в процессе релаксации к равновесию. В этом состоянии часть элементарных ячеек, расположенных вблизи вакансий, дислокаций и других искажений решетки неравновесного кристалла, потеряет центр симметрии и не даст вклада в квадрупольное поле образца. В то же время, эти же ячейки должны обладать дипольной поляризацией, однако, в силу хаотичности их расположения по кристаллу, макроскопическое дипольное поле не должно проявиться. В процессе релаксации кристалла к равновесию число искаженных ячеек должно убывать, квадрупольное поле будет увеличиваться, а свободные заряды не будут успевать экранировать полностью растущее поле. Ясно, что при таком подходе доступная наблюдению часть поля образца будет на несколько порядков величины меньше, чем полное поле. Соответственно, требования к чувствительности аппаратуры для наблюдения неэкранированной части внешнего поля образца, проявляющегося в процессе релаксации, резко увеличиваются. Некоторой компенсацией возросших трудностей эксперимента служит ослабление требований к искажениям решетки образца по сравнению с равновесным случаем, а также возможность применить весьма стабильный химически образец значительного объема.

Из опыта работы по изготовлению и применению измерителей малых давлений с гибким элементом из сапфира [4] нам было известно, что после нагрева до 600 – 900 °С упругий элемент изделия релаксирует в течение многих сотен часов. При этом геометрия изделия меняется на величину до 0.01%. Эти данные позволяли надеяться, что нам удастся наблюдать квадрупольное электрическое поле сапфира в процессе его релаксации, как описано выше.

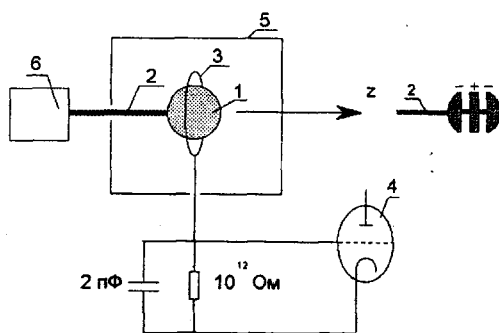


Рис.1. Схема установки

На рис.1 показана схема установки, собранной нами для наблюдения конфигурации слабых внешних полей кристаллов. Исследуемый образец 1, закрепленный на держателе 2, может перемещаться вдоль направления z и проходить сквозь кольцевой электрод 3 диаметром 19 мм. Электрод присоединен к сетке электрометрической лампы 4 усилителя типа У5-6. Устройство окружено заземленным электростати-

ческим экраном 5. Держатель 2 прикреплен к электромагнитному вибратору 6 и колеблется в направлении z с частотой 10 Гц и амплитудой ~ 0.5 мм.

Потенциал φ образца 1 через емкость порядка 0.02 пФ между ним и электродом 3 периодически перезаряжает последний. Соответственно, напряжение на сетке лампы пропорционально $\partial\varphi/\partial z$, то есть исследуемому полю образца вдоль оси z . Сигнал на выходе электрометрического каскада через RC-цепочку подавался на селективный усилитель и далее на синхронный детектор, позволявший определить знак регистрируемого поля.

Уровень шумов на электроде 3 обычно составлял 20 – 40 мкВ, что соответствовало чувствительности по току порядка $3 \cdot 10^{-17}$ А. Градуировка электрометра вместе с выходными усилителями на переменном токе осуществлялась подачей известного напряжения от генератора на электрод 3 через конденсатор емкостью 50 пФ с сопротивлением утечки 10^{16} Ом.

Преимущество разработанного устройства мы видим в том, что получаемые данные описывают наиболее характерные особенности электрического поля образца. В частности, конфигурация поля квадрупольная с осью, направленной вдоль z , будет резко отличаться от вида поля одиночного заряда или поля диполя.

Проверка способности установки регистрировать электрическое поле с конфигурацией, характерной для квадрупольного поля, проводилась посредством модели, устанавливаемой вместо образца 1. Модель показана на том же рис.1 и представляет собой набор металлических электродов, наклеенных на керамический держатель. Размеры модели почти такие же, как размеры наших образцов кристаллов, собственное поле которых мы стремились обнаружить. К электродам подводилось небольшое постоянное напряжение.

Градуировка установки проводилась в однородном электрическом поле. Точность градуировки при этом оказывается порядка 5%. Чувствительность установки позволяет уверенно регистрировать электрическое поле напряженностью менее 0.005 В/см.

Для исследований мы использовали образцы монокристаллического сапфира, имеющего ромбоэдрическую структуру с центром симметрии. По оценке Дзялошинского¹⁾, квадрупольный момент сапфира положителен и равен $11.3 \text{ В}\cdot\text{см}^3$ для образца объемом 1 см^3 .

Мы располагали тремя монокристаллическими образцами: цилиндром диаметром 13 мм и длиной 15 мм, ориентированным осью C_3 вдоль оси цилиндра, изготовленного из высококачественного кристалла, не имевшего признаков блочности; шариком, имевшим диаметр 13.5 мм; трубкой с внешним диаметром 10 и внутренним 6 мм, длиной 25 мм, с хорошо видимыми дефектами и осью C_3 , лежащей под углом 30° к оси трубки.

Было найдено, что описываемые ниже результаты удается получить только после тщательной очистки поверхности образцов. Наилучшим способом оказалось травление в атмосфере углекислого газа при 1700°C в течение 0.5 ч. При этом удаляется слой в несколько мкм, кристаллографические плоскости отражения становятся хорошо видны и сориентировать образец – шарик с осью C_3 вдоль направления z в установке не составляло труда.

¹⁾ И.Е.Дзялошинский, частное сообщение (1997).

Образцы с очищенной поверхностью прикреплялись посредством стеклоцемента к держателю – керамической трубке диаметром 3 мм из спеченного Al_2O_3 , имевшего коэффициент теплового расширения, совпадающий с таковым для сапфира, и кристаллизующегося на воздухе при $510^\circ C$. Затем к вибратору прикреплялся держатель с образцом, который закрывался экраном и подводился к электрометрическому электроду.

После такой процедуры всегда оказывалось, что образец несет одиночный, как правило положительный заряд, напряженность поля которого достигает 10 В/см . Этот заряд исчезал с характерным временем порядка 5 ч, что, исходя из емкости образца, соответствовало разумной величине сопротивления утечки по поверхности держателя и за счет проводимости воздуха $\sim 10^{16}\text{ Ом}$. Характерное время разряда могло меняться примерно в полтора раза при изменении влажности в помещении. Интересовавший нас сигнал можно было наблюдать не ранее, чем через двое суток.

Мы убедились дополнительно в том, что указанное характерное время относится к поверхностному заряду на образце и оказывается тем же самым при натекании на образец свободных зарядов, экранирующих электрическое поле. С этой целью внутрь образца, имевшего форму трубки, была введена и закреплена модель диполя, состоявшая из двух металлических дисков. При подаче на эти диски небольшого постоянного напряжения немедленно возникала характерная для диполя кривая с пиком поля между дисками. В течение следующих 5 ч амплитуда этого пика уменьшалась примерно в 3 раза, а через 24 ч натекшие свободные заряды сводили амплитуду пика до уровня шумов установки. После этого напряжение на модели диполя было выключено и натекшие свободные заряды немедленно проявлялись в виде пика той же амплитуды, что и в момент включения, но противоположного знака. Характерное время исчезновения этого пика снова оказывалось около 5 ч.

На рис.2*b* показана одна из многочисленных характерных экспериментальных кривых квадрупольного поля образца-шарика. Левая часть кривой несколько искажена влиянием держателя. Квадруполь положителен, и этот знак наблюдался всегда, на всех образцах и на всех стадиях релаксации сигнала к нулевому значению.

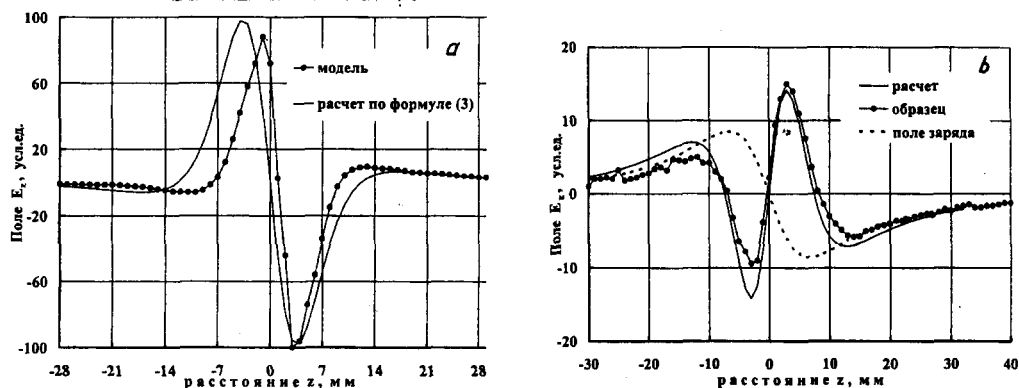


Рис.2. Результаты экспериментов с моделью квадруполя (а) и образцов (b). Пояснения см. в тексте

Амплитуда поля квадруполя, показанного на рис.2*b* и снятого через трое суток после отжига, составляет около 0.1 В/см и убывает во времени, уменьшаясь в три раза за 50 ч. Это характерное время убывания сигнала для образца-шарика ока-

зывается примерно в 2.5 раза большим, чем для образца-цилиндра, но примерно в 4 раза меньшим, чем для образца-трубки. Такое соотношение времен релаксаций для образцов различной чистоты качественно соответствует предлагаемой модели, согласно которой ячейки кристаллической решетки, искаженные из-за соседства с дефектами, по мере релаксации образца к равновесию и исчезновения дефектов восстанавливают centrosymmetricную структуру, генерирующую квадрупольное поле. Представляется очевидным, что в загрязненном образце число и высота энергетических барьеров, которые должны быть преодолены на пути к равновесию, больше и, соответственно, время релаксации тоже больше.

Зависимость амплитуды наблюдаемого квадрупольного поля от чистоты исследованных образцов также свидетельствует в пользу предлагаемой модели. Амплитуда минимальна для образца-цилиндра высокой чистоты, релаксация которого шла быстрее, и в момент начала наблюдений образец был ближе к состоянию равновесия. Для загрязненного образца-трубки амплитуда примерно в 4 раза больше.

Необходимо отметить, что источник внешнего квадрупольного электрического поля образца может иметь не только объемное происхождение. В принципе им может оказаться приповерхностный слой образца, где элементарные ячейки искажены вследствие близости границы. В этом слое асимметрия силовых полей, действующих на ячейку, чрезвычайно велика и искажение их структуры также очень велико. Такие ячейки теряют центр симметрии и должны иметь значительный собственный дипольный момент. Очевидно, что на противоположных концах образца направление этих диполей относительно оси C_3 , параллельной оси z установки, должно быть противоположным.

В результате у образца возникнет собственное квадрупольное поле поверхностного происхождения, а не объемного, как должно быть в рассмотренном Дзялошинском случае. Число искаженных ячеек, дающих вклад в квадруполь поверхностного происхождения, примерно в 10^5 раз меньше числа ячеек в образце объемом порядка 1 см^3 , однако их дипольные моменты, особенно у ячеек в непосредственной близости к поверхности, очень велики. Оценить величину квадрупольного поля поверхностного происхождения очень трудно даже с точностью до порядка величины, а отличить его от квадруполя объемного происхождения из соображений симметрии нельзя.

Однако наблюдавшаяся нами на всех образцах релаксация поля дает возможность сделать нужный выбор. Представляется весьма вероятным, что наблюдаемые экспериментально квадрупольные поля возникают вследствие релаксации решетки кристалла к равновесию с уменьшением числа ее дефектов в сочетании с постепенным экранированием этих полей свободными зарядами. Квадрупольное поле поверхностного происхождения также связано с "дефектом" решетки, каковым является сама поверхность. Ясно, что этот "дефект" будет присутствовать всегда, а влияние релаксации на приповерхностные ячейки тем слабее, чем сильнее эти ячейки искажены. По этой причине квадруполь поверхностного происхождения заметно меняться во времени не может и будет полностью экранирован поверхностными зарядами.

По изложенной причине мы считаем, что наблюдаемое релаксирующее квадрупольное поле может иметь только объемное происхождение.

Дополнительное подтверждение того, что поле, возникающее на образце, имеет чисто квадрупольный характер, было получено сравнением с известной формулой [5]

для потенциала квадрупольного поля:

$$\varphi = \frac{D}{4R^3}(3\cos^2\theta - 1), \quad (1)$$

где D – квадрупольный момент, R – расстояние до точки наблюдения, θ – угол, отсчитываемый от оси квадрупольного поля. В удобных для сравнения с опытом координатах z и r , где z – расстояние по оси z от центра образца до кольцевого электрода радиуса r , имеем:

$$\varphi = \frac{D}{4}(2z^2 - r^2)(z^2 + r^2)^{-5/2}. \quad (2)$$

Отсюда компонента поля по оси z

$$E_z = -\frac{\partial\varphi}{\partial z} = \frac{3}{4}Dz(2z^2 - 3r^2)(z^2 + r^2)^{-7/2}. \quad (3)$$

На рис.2а показано, что экспериментальная кривая для модели квадрупольного поля на большом расстоянии хорошо описывается этой формулой. Отсюда следует, что наша установка, несмотря на небольшие размеры экранов, практически не искажает наблюдаемого поля. Прямое сравнение этой формулы с экспериментальными кривыми показало наличие только качественного совпадения. В частности, измеренные амплитуды крайних пиков оказались заметно большими, чем следует из формулы, а спадание поля при удалении от образца – более медленным.

Если, однако, следовать все той же картине процесса, согласно которой квадрупольное поле, генерирующееся при релаксации образца к равновесию, экранируется с запозданием натекающими на образец свободными зарядами, и учесть поле заряда (рис.2б), то совпадение теоретической кривой с экспериментом оказывается в пределах точности последнего. Это показано на рис.2б, где даны экспериментально найденное поле образца-шарика и расчетная кривая, полученная суперпозицией поля точечного квадрупольного поля (3) и поля заряда, который несет шарик-образец. Условная единица на графике соответствуют 1 усл.ед. = $-6.25 \cdot 10^{-3}$ в/см, откуда для квадрупольного момента нашего образца получается значение 0.22 В·см³, что в 100 раз меньше теоретического значения. Следует учесть, что левые части экспериментальных кривых искажены держателем образца. Интересно отметить, что экспериментальная кривая хорошо описывается формулой (3) для точечного квадрупольного поля даже вблизи поверхности образца.

Приносим благодарность И.Е.Дзялошинскому за советы и обсуждение результатов, а также Е.А.Смирнову и З.А.Магомедову, предоставившим образцы для исследований.

Работа поддерживалась Российским фондом фундаментальных исследований (грант 96-02-17264).

-
1. Д.Н.Астров, Н.Б.Ермаков, Письма в ЖЭТФ **59**, 274 (1994).
 2. Д.Н.Астров, А.С.Боровик-Романов, Н.Б.Ермаков и др., Письма в ЖЭТФ **63**, 713 (1996).
 3. I.E.Dzyaloshinskii, Sol. St. Comm. **82**, 579 (1992).
 4. D.N.Astrov, L.V.Belyansky, Y.A.Dedikov et al., Metrologia **26**, 151 (1989).
 5. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц, *Теория поля*, М.: Наука, 1988, §41.