

# Spontelektrika, eller faste stoffer overrasker stadig

Af David Field i samarbejde med Oksana Plekan, Andrew Cassidy, Nikola Jones og Richard Balog, Institut for Fysik og Astronomi, Aarhus Universitet

Meget stærke elektriske felter kan opstå i film af tilsyneladende helt almindelige kemikalier såsom dinitrogenoxid og propan. Vi vil her beskrive, hvordan opdagelsen af dette uventede fænomen fandt sted, og hvordan vi forsøger at forstå egenskaberne ved denne nye klasse af spontant polariserede materialer.

## Hvad er spontelektriske materialer?

Det er faktisk et godt spørgsmål, siden vi har følt os nødsaget til at opfinde begrebet. Begrebet 'spontelektrik' er blevet skabt til at beskrive en ny klasse af fysiske fænomener, der opstår i tynde film af bestemte materialer. I analogi til de kendte ferroelektriske materialer, har disse materialer fået navnet 'spontelektrika'. Ingen kendte basale begreber eller udtryk kan beskrive spontelektrikas særegne og bemærkelsesværdige egenskaber, og det er disse egenskaber, eller i hvert fald de af dem, som vi hidtil har opdaget, der vil blive præsenteret i denne artikel.

Den mest slående egenskab ved spontelektrika er følgende: I film bestående af ganske almindelige molekyler såsom dinitrogenoxid, toluen, propan og mange andre (se boks 1), kan der opstå elektriske felter med en styrke på over  $10^8$  V/m. Disse felter opstår spontant uden nogen ekstern påvirkning ved dannelsen af filmene. Filmene frembringes i laboratoriet ved at lade gasmolekyler kondensere på en kold overflade lag for lag.

### Boks 1. Spontanelektrika.

De 12 stoffer, som forskerholdet foreløbig har identificeret som værende i stand til spontant at skabe elektriske felter, er: Methylformat, ethylformat, de tre freoner 11, 12 og 13 ( $\text{CF}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CFCl}_3$ ), propan, isopentan, dinitrogenoxid, isopren, toluen, kloroform og dihydrofuran.

Det, der skete i vores laboratorium, var følgende: Vi havde ved synkrotronstrålingsacceleratoren ASTRID i Aarhus designet og bygget et instrument, der kunne detektere potentialændringer i størrelsesordenen af millivolt (mV) mellem overfladerne af film. Eksperimentet bliver beskrevet i detaljer nedenfor. Det vigtigste at bemærke er, at vi var på jagt efter meget små ændringer på bare få mV i overfladepotentialer. Vi havde faktisk netop afsluttet et studium af transmission og indfangning af lavenergielektroner med en energi på få meV, også kaldet kolde elektroner, i vandis, hvor vi havde observeret ændringer i overfladespændingen på omkring  $-5$  mV. Vi ville derefter studere et andet fundamentalt molekyle, og valget faldt på dinitrogenoxid  $\text{N}_2\text{O}$ , der også er kendt som lattergas eller kvælstofforilte. Fo-

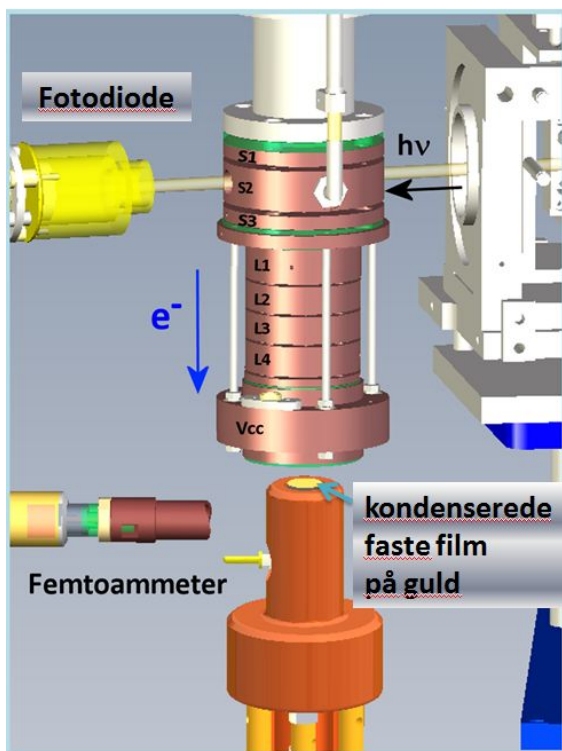
restil jer derfor vores store overraskelse, da vi rettede strålen af kolde elektroner mod en guldoverflade belagt med omkring 50 lag af  $\text{N}_2\text{O}$  ved en temperatur på 40 kelvin (K) og i stedet for at måle overfladespændinger på få mV målte spændinger på flere volt. Derudover var overfladespændingen positiv i stedet for negativ! Vores første tanke var, at vores instrument var gået i stykker, fx at der var en kortslutning et sted i systemet. Vi havde jo trods alt ikke observeret noget lignende for vandis, og vi havde heller ingen grund til at forvente en sådan opførsel. Desuden havde forskere verden over i over 50 år studeret tynde film uden at få mistanke om, at sådan et fænomen kunne eksistere. Hvordan kunne de alle have overset det? Vi begyndte straks på nogle grundige, systematiske undersøgelser og opdagede, at vi rent faktisk havde opdaget noget nyt, som havde potentiale for at blive meget spændende. Mellem oversiden og undersiden af dinitrogenoxidfilm opstod der høje, positive spændingsforskelle, som vi senere målte til op til 38 V, som var det højeste, vi turde gå op til uden at ødelægge vores følsomme elektronik.

## Hvordan detekterer man den spontelektriske effekt?

Den spontelektriske effekt i film kommer til udtryk i form af en spændingsforskel mellem de to overflader af filmen, og spændingen fremkommer spontant. Den eksperimentelle udfordring er at måle denne spænding uden at perturbere den væsentligt ved målingen. Det elektriske felt i filmen er da givet ved den målte spænding delt med filmens tykkelse. Når man for eksempel måler en spændingsforskel på 11 V hen over en film bestående af 300 monolag af  $\text{N}_2\text{O}$  deponeret ved 38 kelvin, vil man med en afstand mellem lagene på 0,32 nm få et elektrisk felt på  $1,15 \cdot 10^8$  V/m.

For at måle overfladespændinger med høj præcision uden at forstyrre dem, benytter vi en stråle af fotoelektroner produceret ved hjælp af synkrotronstrålingen fra ASTRID. Opfindelsen af denne type fotoioniserings-elektronkilde, der benytter sig af synkrotronstråling, er ældre, end jeg har lyst til at huske [1, 2], og den har sidenhen været en flittig arbejdshest i studier af spredning af kolde elektroner på gasser [3]. Mekanismen bag kilden bygger på tuning af synkrotronstrålingen ved høj opløsning ind på fotoionisationsgrænsen for argon, som ligger ved 15,75 eV. De resulterende fotoelektroner dannes i et meget afgrænset område svarende til udstrækningen af synkrotronstrålen, og de har en

meget lav energi på 2-3 meV. Elektronerne har en energiopløsning svarende til spredningen af energien i synkrotronstrålen. I de omtalte eksperimenter var denne sat til 1,5 meV, men den kan vælges til at være mindre end 1 meV. Efter at elektronerne er dannet, bliver de ved hjælp af et svagt elektrisk felt udstødt fra kilden. Derefter bliver elektronstrålen guidet af en 4-elements elektrostatisk linse hen til den tynde film, som er det spontelektriske target. En skitse af instrumentet er vist i figur 1.



**Figur 1.** Detektion af overfladespændinger ved hjælp af elektronstråler: elektroner dannes gennem fotoionisering af argon ved tærskelenergien 15,75 eV vha. monokromatisk synkrotronstråling betegnet ' $h\nu$ ' på figuren. Elektronerne dannes ved et potential hørende til S2, som er defineret til at være nulpunktet for potentialet. Derefter guides elektronerne ved ultrahøjt vakuum hen til de kondenserede faste film med temperaturer på 38 kelvin og derover. Strømmen bliver detekteret med et femtoamperemeter. Fotonstrålingen, der ikke absorberes af argonatomerne, bliver opsamlet i fotodioden. Til alle eksperimenterne nævnt i artiklen har vi benyttet synkrotronstrålingskilden ASTRID ved Aarhus Universitet.

Elektronerne dannes ved et potential, som er defineret som nulpunkt for potentialet, og filmens underside holdes ligeså på potential nul. Elektronerne burde derfor lige akkurat være i stand til at nå hen til den spontelektriske overflade, hvis denne også var ved potentialet nul. Hvis overfladen derimod på grund af den spontelektriske effekt har et potential på fx +5 V, er det nødvendigt at introducere en bias på -5 V ved overfladen for at elektronerne netop lige kan nå hen til den. Instrumentet måler altså den bias, der skal til for at detektere en målbar strøm (1-2 fA, hvor 1 fA = én femtoampere er  $10^{-15}$  ampere), og værdien af denne bias svarer dermed til potentialet på overfladen af filmen, når man ser bort fra små korrektioner. Biasen bestemmes ved at tilslutning af et meget

følsomt amperemeter, et såkaldt femtoamperemeter, til guldsubstratet, som filmene dannes på.

Denne teknik muliggør målinger af det spontelektriske potential med en præcision på få mV. Men hvordan ved vi, at vi ikke har påvirket potentialet væsentligt ved at fyre en elektronstråle mod den spontelektriske overflade? For  $N_2O$  skyldes potentialet tilstedeværelsen af den positive nitrogen-ende af molekylet, der stikker op af overfladen og ud i vakuumet. Dipolerne har en tendens til, at lægge sig i samme retning og på linje igennem hele filmens tykkelse. Dem der ligger øverst giver filmen en effektiv ladning og et tilknyttet potential. Hvis et tilstrækkeligt antal elektroner går ind og neutraliserer den effektive ladning, der dannes grundet disse orienterede dipoler, vil vi helt eller delvist udslutte den spontelektriske effekt. Så en simpel test er at gentage eksperimentet igen og igen for at måle den spontelektriske spænding for at detektere, hvornår et fald i spændingen finder sted.

Et godt eksempel på sådan en test er givet i artiklen, der annoncerer opdagelsen af den spontelektriske effekt [4]. Som beskrevet heri, bliver en film af  $N_2O$  med 540 monolag præpareret ved hjælp af deponering ved 60 kelvin. Denne film udviste et spontelektrisk potential på +4,8 V. Overfladen blev derefter bestrålet i ca. en halv time med en strøm på 200 femtoampere med en energi på ca. 300 meV. Efter denne halve time var overfladepotentialet faldet med 200 meV til +4,6 V. En simpel udregning viser, at hvis hver eneste elektron, som landede på overfladen, var med til at nedbringe det spontelektriske potential, ville potentialet være faldet med 560 meV. I dette eksempel ødelagde elektronerne altså det spontelektriske potential med en effektivitet på ca. 30 %.

Dette bringer os tilbage til spørgsmålet stillet i starten. Forskere verden over har studeret tynde film i over 50 år uden at have mistanke om den spontelektriske effekt. Hvordan kunne de alle have overset denne? Svaret er følgende: i alle tilfælde, hvor effekten kunne have været tilstede, har elektrondoserne været mindst to til tre størrelsesordener højere end dem, vi har brugt. For eksempel har Leon Sanche i mange år i sit laboratorium udført relaterede forsøg, men med typiske strømstyrker på nanoampere [5]. Vi har yderligere demonstreret ved hjælp af en mere konventionel elektronkilde, at vi efter at detektere det spontelektriske potential på den normale måde efterfølgende kan destruere det fuldstændigt ved at bruge kraftigere strømme af størrelsesordenen picoampere [6].

### Hvordan kan film være spontelektriske?

Spontelektrik repræsenterer et nyt fænomen i faststof-fysiken, og mange spørgsmål presser sig på, nøjagtigt ligesom dengang, da rochellesalt (kaliumnatriumtartrat) blev undersøgt, og begrebet 'ferroelektrik' først kom til verden. Først og fremmest, hvad er egenskaberne ved de vekselvirkninger, der giver anledning til de stærke elektriske felter i materialerne, og hvordan kan disse vekselvirkninger studeres eksperimentalt? For det andet

kunne man spørge, hvilke klasser af materialer, der kan være spontelektiske? For det tredje, hvor fundamentale er spontelektiske fænomener? For det fjerde, er den spontelektiske effekt stabil? Og så videre...!

I vores simple eksperimenter kan vi kun variere temperaturen af substratet, som materialet bliver deponeret på, temperaturen efter deponeringen, tykkelsen af det dannede lag samt egenskaberne ved substratet. Hvordan kan vi fortsætte herfra? Vi benytter den sædvanlige taktik med at opstille en hypotese for derefter at teste denne. Vi kan altså bestræbe os på at bevise, at hypotesen ikke er forkert. Vores hypotese er, at den netto makroskopiske polarisation, som vi observerer i form af et elektrisk felt i de spontelektiske film, skyldes en delvis ensretning af dipolerne inde i filmen.

Vi fremtryller altså et ret kontraintuitivt billede af dipolære molekyler, der falder ud af gasfasen og kondenserer i konfigurationer, hvor de positive ender af dipolerne gennemsnitligt set ikke har den store modvilje mod at sidde tæt på andre positive ender. Man ville naturligvis forvente, at de positive ender ville blive tiltrukket af de negative ender og dermed gennemsnitligt set befinde sig tættere på disse. Ikke desto mindre er denne kontraintuitive konfiguration essentiel for at skabe den orden i systemet, der leder til ensretning af dipolerne.

På nuværende tidspunkt vil vi introducere begrebet graden af dipolensretning. Hvis vi betragter en enkel dipol i det faste stof, vil denne dipol pege i en bestemt retning. Vi definerer graden af dipolensretning som gennemsnittet af den komponent af dipolen, som peger i samme retning som det målte elektriske felt (z-retningen), delt med det totale dipolmoment af molekylet. Denne definition er dog problematisk. For står dipolen og blaffer i vinden, så at sige, eller er dens retning fikseret? Hvis det første er tilfældet, skal vi tage gennemsnittet for en vilkårlig dipol over et langt tidsrum, mens hvis det andet er tilfældet, vil det være korrekt at midle over et stort antal dipoler, der hver især har en fast retning. Vi ved endnu ikke, om det rigtige svar er at tage et gennemsnit over tiden eller over rummet. Derfor vælger vi i øjeblikket ikke at skelne mellem disse to gennemsnit. Det er ikke fordi, vi er ligeglade, men simpelthen fordi vi ikke ved det på nuværende tidspunkt. For at finde svaret er der planlagt eksperimenter, der benytter røntgenkrystallografi- og neutronspredningsteknikker.

Under alle omstændigheder, hvis dipoler er ordnede til en vis grad, vil de skabe en makroskopisk polarisering og et dertilhørende elektrisk felt. Her slutter historien dog ikke. En afgørende pointe er, at det elektriske felt, der forårsages af ordningen af dipolerne, vil skabe et felt, der igen vil medvirke til at ensrette dipolerne. Der er altså en positiv feedback-mekanisme i systemet: jo mere ensretning, jo stærkere felt, jo mere ensretning, osv.. Et karakteristisk træk ved sådanne feedback-systemer er, at små naturlige fluktuationer spontant kan skabe orden i et oprindeligt uordnet system. Et velkendt eksempel på dette fænomen er gaslaseren. I en gaslaser bliver en udladning uden nogen orden forvandlet til

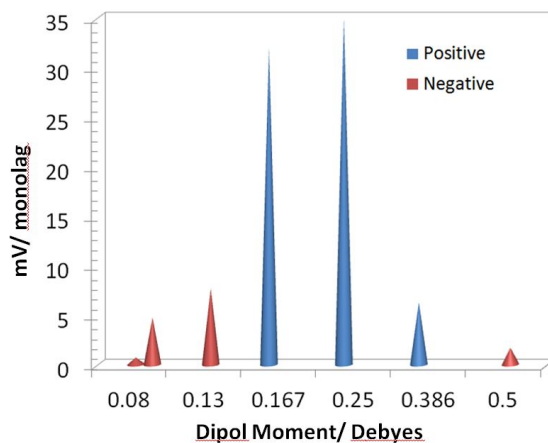
et system med stærk orden gennem feedback i form af stimuleret emission i en optisk kavitæt. På samme måde kan et uordnet system her opnå makroskopisk orden, ved at dipoler taler sammen og vekselvirker over, effektivt set, uendeligt lange afstande gennem et selvgenereret elektrisk felt. Dette må være forklaringen på, hvorfor film uden videre kan blive spontelektiske.

I forbindelse med spontelektikas basale fysik skal det nævnes, at faste stoffer, der polariserer spontant, har været kendt i mange år. Der eksisterer mange klasser af organiske og inorganiske ferroelektriske materialer, som har været studeret i stor detalje, og som udviser spontan polarisation ved hjælp af dipolensretning [9]. Spontan polarisation i alle andre materialer end spontelektika opstår imidlertid som en bivirkning af molekylernes dipolære opførsel (se fx [10]). I kontrast hertil er den spontelektiske effekt fundamentalt afhængig af, at molekylerne i materialet er dipolære: hele showet er dikteret af dipol-dipol-vekselvirkninger, og at det resulterende elektriske felt vekselvirker med dipolerne.

Vi kan ud fra ovennævnte kvalitative ideer bygge en simpel teori, som bliver beskrevet nedenfor, og som kan bruges til at teste vores hypotese omkring dipolensretning. Først skal vi dog bruge flere data. Det eneste, I har læst indtil videre, er, at der kan opstå kraftige elektriske felter i lattergasfilm.

### Egenskaber af spontelektika

Hvis vi igen ser på boks 1, er det klart, at det er et meget bredt udvalg af materialer, der besidder spontelektiske egenskaber. Dog udviser hvert materiale en karakteristisk opførsel med hensyn til effektens styrke, afhængigheden af deponeringstemperaturen og Curie-temperaturen (se nedenfor).



**Figur 2.** Styrken af det elektriske felt udtrykt ved hjælp af ændringen i overfladepotentialet i mV ved tilføjelse af et enkelt monolag deponeret på amorf guld ved en temperatur på 40 kelvin. 0,08 Debye refererer til propan, 0,13 til isopentan, 0,167 til  $N_2O$ , 0,25 til isopren, 0,386 til toluen og 0,5 til freon 11.

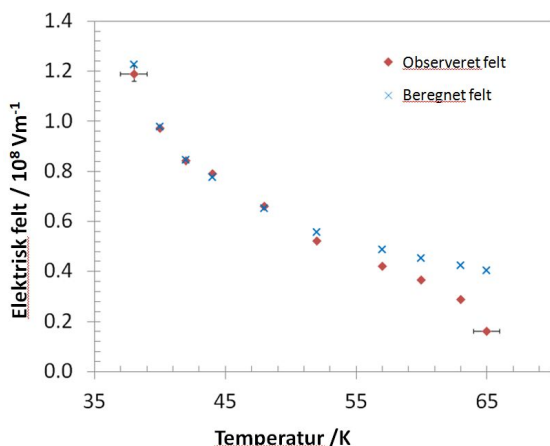
Styrken af effekten er vist for en række materialer i figur 2. Figuren viser også, at nogle materialer skaber en positiv spænding henover filmen, mens andre har et elektrisk felt, der peger i den modsatte retning svarende

til en negativ spænding. Der er på nuværende tidspunkt ingen tilfredsstillende forklaring på, hvorfor de enkelte systemer udviser positive eller negative spændinger. Fortegnet på spændingen kunne være relateret til bindingen af de første få monolag af materialet til guldsustratet. Det forbliver derfor endnu en interessant gåde i forbindelse med spontelektrika.

Boks 1 og figur 2 leder til endnu et spørgsmål. Er der visse materialer, som *ikke* er spontelektriske? Svaret er ja. Vandis er ikke spontelektrisk, i hvert fald ikke under de betingelser, hvor vi har studeret den [8]. En sandsynlig forklaring på dette er, at strukturen af amorf vandis er et stærkt tre-dimensionelt netværk, som er holdt sammen af hydrogenbindinger, mens bidraget fra vekselvirkninger mellem dipoler er relativt lille.

Det viser sig også, at film af karbonylsulfid (OCS) og methylklorid heller ikke er spontelektriske, når deponeret ved 40K. I disse systemer virker det til, at tendensen til at sidde hoved-til-hale, altså positiv ende mod negativ ende, er for stærk til at blive overvundet af fluktuationer og feedback-mekanismen beskrevet ovenfor.

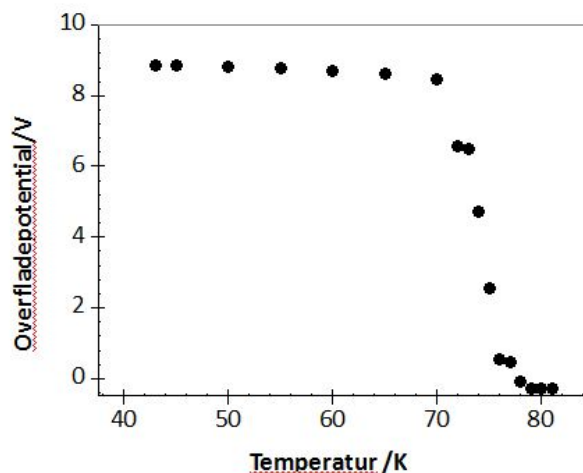
Vi har beskrevet, at spontelektrika opnår orden gennem dipol-dipol-vekselvirkninger med feedback medieret af det elektriske felt. Feedbacken bliver svækket af tilfældige termiske fluktuationer, som enten er fordelt i rummet eller associeret med en enkel dipol. Derfor, jo højere temperaturen er, jo mindre er graden af ensretning, og des mindre er det elektriske felt. Men holder denne konklusion? Ja, hvis vi med temperatur mener deponeringstemperaturen. Dette er vist i figur 3 for N<sub>2</sub>O.



**Figur 3.** Observerede elektriske felter for N<sub>2</sub>O (rød) og de beregnede værdier (blå) som funktion af temperaturen, som filmene blev deponeret ved. Parametrene, som hører til fittet, der giver de beregnede værdier, er  $\langle E_{\text{sym}} \rangle = (5,4 \pm 0,2) \cdot 10^8 \text{ V/m}$ ,  $\langle E_{\text{asym}} \rangle = (8,2 \pm 0,3) \cdot 10^8 \text{ V/m}$  og  $\zeta = 44 \pm 3$  (se ligning (1)). For eksempel ved 40 kelvin er den symmetriske del af feltet  $1,27 \cdot 10^9 \text{ V/m}$  (hele første led i ligning (1)), mens den asymmetriske del er  $1,02 \cdot 10^8 \text{ V/m}$  (andet led i ligning (1)) og svarer til det observerede felt.

Hvis man imidlertid lægger et monolag ved 40 kelvin og derefter varmer det op, låser feedbacken i systemet tilsyneladende dipolerne på deres faste pladser, så det elektriske felt i systemet er uændret. Men ved

en karakteristisk temperatur vil overfladespændingen dog hastigt aftage ved en opvarmning på blot 1-2 kelvin, og den spontelektriske effekt vil forsvinde hvis temperaturen hæves bare nogle få kelvin. I analogi med ferromagnetismen, svarer denne temperatur til Curie-punktet. Når temperaturen er under den ved Curie-punktet, er strukturen af ensrettede dipoler øjensynligt meget rigidt og forbliver på plads på trods af den betydelige elektromekaniske spænding, dette må forårsage. Dinitrogenoxid fordamper ved Curie-punktet, men en fuld demonstration af Curie-effekten kan ses i målingerne vist på figur 4 for isopren. Som man kan se, forbliver overfladepotentialet stort set konstant mellem 40 kelvin og 70 kelvin for derefter hurtigt at aftage til nul mellem 70 kelvin og 75 kelvin.



**Figur 4.** Variationen i overfladepotentialet for en isoprenfilm med 300 monolag deponeret ved 40 kelvin og derefter varmet op til 82 kelvin, der viser tilstedeværelsen af et Curie-punkt. Den eksperimentelle usikkerhed er 2-3 mV på potentialet og 1 kelvin på temperaturen.

Før vi går videre til at teste vores hypotese om dipolensretning kvantitativt, vil vi nævne en sidste egenskab ved spontelektrika. Effekten er uafhængig af det underliggende substrats natur. For at vise dette, blev en række heterostrukturer præpareret, hvor fx 50 monolag af xenon blev deponeret på guldoverfladen ved 58 kelvin. Derefter blev N<sub>2</sub>O deponeret ovenpå ved samme temperatur. Der blev ikke observeret nogen målbar forskel i overfladepotentialet i forhold til rene N<sub>2</sub>O-film deponeret ved 58 kelvin. Det vil sige, at substrater så forskellige som xenon og guld giver anledning til samme grad af dipolensretning. Konklusionen er klar: Vi har, som foreslået ovenfor, med en makroskopisk 'bulk'-effekt at gøre.

For at opsummere, har vi altså at gøre med et ikke-lokalt system med feedback, og al viden om begynderbetingelser går tabt over korte afstande sammenlignet med den totale tykkelse af filmen. Systemet er ensartet stort set henover hele sin udstrækning og er fastlåst i en rigid konfiguration, som kun kan ødelægges af en kraftig perturbation såsom opvarmning til Curie-temperaturen.

## En model for spontelektrika

Vi vil nu gerne undersøge *kvantitativt*, hvorvidt en model for dipolensretning kan forklare vores observationer. Modellen er semi-empirisk og ikke *ab initio*, og vil derfor indeholde fitteparametre. Vi koncentrerer os om at reproducere den observerede variation af det elektriske felt med temperaturen, som vist i figur 3.

Det grundlæggende koncept er en dipol, som kan defineres som værende repræsentativ for hele sættet af dipoler i det pågældende medium. Denne gennemsnitlige dipol kan, som beskrevet ovenover, betragtes som enten et gennemsnit over et langt tidsinterval for en vilkårlig dipol, eller som et rumligt gennemsnit over et stort antal dipoler. Den gennemsnitlige dipol sidder i et gennemsnitligt lokalt elektrisk felt, det såkaldte 'lokale elektriske felt ved atomet', som er beskrevet i mange lærebøger om faststoffysik. Der er indtil videre intet usædvanligt i modellen bortset fra, at vi nu deler det elektriske felt op i en del, som dækker over dipol-dipol-vekselvirkninger, og en del, som beskriver alle de andre mere komplicerede vekselvirkninger. Den sidste del skulle i princippet beskrives ved hjælp af detaljerede kvantemekaniske beregninger, men her parametriserer vi blot systemet.

Vi beskriver filmen som liggende i  $xy$ -planen, som der er azimutalsymmetri omkring. Derfor betragter vi kun  $z$ -komponenten,  $E_z$ , af det lokale elektriske felt vinkelret på planen. Komponent  $E_z$  af det lokale felt er givet ved  $\langle E_{\text{sym}} \rangle (1 + \zeta m^2)$ , hvor  $\langle E_{\text{sym}} \rangle$  indeholder alle komplikationerne med de molekulære vekselvirkninger, og  $\langle E_{\text{sym}} \rangle \zeta m^2$  repræsenterer dipol-dipol-vekselvirkningerne. Her er  $m = \langle \mu_z \rangle / \mu$  graden af dipolensretning, hvor  $\mu$  er det molekulære dipolmoment, og  $\zeta$  er en parameter. De kantede parenteser  $\langle \dots \rangle$  betegner middelværdier.  $\langle E_{\text{sym}} \rangle$  er navngivet 'sym', fordi det er symmetrisk omkring  $-z$ - og  $+z$ -retningerne. For eksempel, hvis vi tager en xenonfilm, vil der være et lokalt felt ved hvert atom, men ingen *netto* felt i  $z$ -retningen, dvs. at den vil være upolariseret. I dette tilfælde er  $E_z$  blot lig med  $\langle E_{\text{sym}} \rangle$ , fordi der ikke er permanente dipoler i xenon.

For at danne et netto-felt som gennemtrænger hele mediet, hvilket er, hvad vi observerer, skal vi bryde symmetrien mellem  $+z$ - og  $-z$ -retningerne. Så vi introducerer en parameter  $\langle E_{\text{asym}} \rangle$ , som bryder symmetrien i  $z$ -retningen, men ikke i  $xy$ -planen.  $E_z$  er nu givet ved

$$E_z = \langle E_{\text{sym}} \rangle (1 + \zeta m^2) - \langle E_{\text{asym}} \rangle m. \quad (1)$$

Vi kan se, at det symmetriske og det asymmetriske led er adskilt af et minus. Det er fordi, at det symmetriske led involverer vekselvirkninger, som forsøger at holde de positive dipolender tæt på de negative, mens det andet led bidrager, når ender med ens fortegn er tæt på hinanden.

Vores mål er at reproducere variationen af  $m$  med temperaturen, men vi har endnu ikke introduceret en temperatur i modellen. Det gør vi ved at bruge almindelig termodynamik til at estimere graden af ensretning af en gruppe dipoler i et elektrisk felt. Den elektriske

energi er  $E_z \langle \mu_z \rangle$ , mens den termiske energi er  $k_B T$ , hvor  $k_B$  er Boltzmanns konstant, og  $T$  er temperaturen. Det blev vist af Langevin i 1905, at

$$m = \coth(E_z \mu / k_B T) - (k_B T / E_z \mu). \quad (2)$$

Hvis vi nu indsætter udtrykket for  $E_z$ , ligning (1), ind i denne ligning, får vi et dejligt, uløseligt problem. Graden af dipolensretning afhænger af sig selv inde i en hyperbolsk cotangens-funktion. Så man vælger at lede efter selvkonsistens mellem de to sider af den fremkomne ligning ved at iterere sig frem til  $m$  som funktion af  $T$ , mens man bruger  $\langle E_{\text{sym}} \rangle$ ,  $\langle E_{\text{asym}} \rangle$  og  $\zeta$  som justerbare parametre.

Vi mangler dog stadig noget. Vi har målt det elektriske felt som vist i figur 3, mens teorien forudsiger graden af dipolensretning  $m$ . Det observerede elektriske felt,  $E_{\text{obs}}$ , kan dog bruges til at beregne  $m$ . Elektrostatik fortæller os, at  $m = \langle \mu_z \rangle / \mu = \epsilon_0 E_{\text{obs}} \Omega / \mu$ , hvor  $\epsilon_0$  er den elektriske permittivitet i vakuum, og  $\Omega$  er volumet af molekylet (fx  $3,779 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$  for  $\text{N}_2\text{O}$ ). Det observerede felt kan også skrives som  $E_{\text{obs}} = \langle E_{\text{asym}} \rangle m$ . Bemærk at værdierne for  $\langle \mu_z \rangle / \mu$  er ret lave, typisk ikke højere end 10-15 % og ofte betragteligt lavere. Man bør derfor forestille sig, at dipolerne kun har en svag tendens til gennemsnitligt set at pege i  $z$ -retningen. Det er altså ikke sådan, at dipolerne står på rad og række som Den Kongelige Livgarde.

Det skal også tilføjes, at dipolmomentet  $\mu$  repræsenterer det totale dipolmoment for et molekyle i et fast stof. Når molekylerne er tæt på hinanden, kan de polarisere hinanden, og værdien af  $\mu$  er derfor væsentligt mindre end den tilsvarende værdi af dipolmomentet for molekyler i gasser. For  $\text{N}_2\text{O}$  er gasfasedipolmomentet 0,166 Debye (eller  $5,54 \cdot 10^{-31} \text{ C m}$ ), mens dipolmomentet for dinitrogenoxid på fast form kan estimeres til at være 0,0785 Debye.

De blå krydser i figur 3 viser resultatet af et fit, som er fremkommet ved at bruge data mellem 38 kelvin og 57 kelvin. Datapunkter ved højere temperaturer er blevet udeladt, fordi disse er tæt på fordampningstemperaturen for  $\text{N}_2\text{O}$ , hvor fluktuationerne i den gennemsnitlige værdi for dipolensretningen er så store, at det ikke længere giver så meget mening at betragte middelværdier.

Vi har på nuværende tidspunkt data, en teori, og vi kan reproducere et afgørende aspekt ved disse data ved hjælp af dipolensretningsmodellen. Vi konkluderer derfor forsigtigt, at modellen ikke er fuldstændig ukorrekt.

## En anvendelse af spontelektrika: kvantebrønde

Nogle læsere har formentlig stiftet bekendtskab med kvantemekanik på et tidspunkt i deres liv. Disse kan muligvis huske 'elektron i en kasse'-problemet. Her er kassen et potential, en såkaldt kvantebrønd. Denne afgrænser elektronen til et lille område på få nanometer i en dimension med det resultat, at elektronens energiniveauer er kvantiserede. Sådanne nano-brønde kan for eksempel bruges til at lave faststofflasere som dem i laserpointere.

Idéen er, at det skulle være muligt at skræddersy et vilkårligt sæt af potentialer ved at deponere film på toppen af hinanden og derved kombinere film til at danne en heterostruktur. Man kunne derfor naivt forestille sig, at man kunne skabe en kvantebrønd ved at sammensætte film, der har et positivt overfladepotential, med dem, der har et negativt overfladepotential. Overraskende nok ser denne enkle opskrift til at virke som forudset. En film af  $N_2O$  med 33 monolag og en tykkelse på ca. 10 nm deponeret ved 40 kelvin resulterer i et overfladepotential på 800 mV. Lag af isopentan blev derefter gradvist deponeret på toppen af  $N_2O$ , og potentialets gradvise reduktion til nul kunne følges. Overfladepotentialet blev nul efter addition af 183 monolag isopentan, et tal som kunne forudsiges direkte ud fra egenskaberne af de enkelte isopentanlag. Dette resultat understreger vores tidligere bemærkninger omkring effektens uafhængighed af det underliggende substrat. Vi havde altså skabt en trekantet, asymmetrisk brønd med en dybde på 800 mV. Det skal bemærkes, at  $N_2O$ /isopentan-systemet er ikke det eneste, der udviser sådan en opførsel. Vi har for nylig skabt otte lag af  $N_2O/CF_2Cl_2$ , der former en lille kæde af fire kvantebrønde. Den praktiske anvendelse af sådanne kvantebrønde er dog endnu uvist.

### Spontelektrikas fremtid

Fremtiden er todelt. For det første er der den nye fysik. For det andet er der anvendelserne af de nye, usædvanlige egenskaber, som er blevet opdaget.

Den nye fysik vil involvere forståelsen af den fysiske natur af filmene: står dipolerne og 'blafre i vinden', eller er de hver især frosset fast i et næsten, men ikke helt, tilfældigt gitter? Det kunne også være oplysende af udføre molekylær-dynamik-simuleringer af kondenseringsprocessen. Hvilken slags dans udfører det dipolære molekyle, mens det lander på en fast overflade bestående af de selvsamme molekyler? Kan man 'se' dipolensretning ske helt nede på det molekylære niveau? Man kunne også håbe på at observere dette eksperimentelt med et atomic-force-mikroskop, som i princippet tillader at visualisere, hvordan lagene akkumulerer molekyle for molekyle.

Anvendelserne forbliver endnu ude i fremtiden. Mulighederne er dog mange, siden spontelektrika repræsenterer formationen af spontant polariserede tynde film med en relativ uniform tykkelse ved hjælp af simpel dampdeponering. Spontelektrika kan muligvis resultere i nye elektronlitografiteknikker og forbedre skærme, der benytter felteffekttransistorer. Man kan også forestille sig, at spontelektriske materialer kunne bruges til at lave mere effektive fotovoltaiske celler med højere spænding, og anvendes mere generelt i nano-xerografi.

Spontelektrika kan i princippet bane vej for en helt ny type teknologi.

I øjeblikket fortsætter eksperimenterne med det eksperimentelle system med kolde elektroner (figur 1) for at fastlægge spontelektrikas egenskaber. Hver gang vi kaster os ud i en ny serie undersøgelser, dukker der kvalitativt nye resultater op. Vi er derfor stadig i en periode, hvor vi afdækker de nye, grundlæggende egenskaber ved spontelektrika.

### Tak til

Vi er taknemmelige for H.C. Fogedbys og A. Svanes hjælp med at formulere den teori, der er blevet præsenteret. Artiklen er oversat fra engelsk af ph.d. Natalia Golubeva, Aarhus Universitet og medlem af Kvant-redaktionen.

### Litteratur

- [1] D. Field, J.P. Ziesel, P.M. Guyon, T.R. Govers (1984), *Journal of Physics B: At. Mol. Phys.*, vol. **17**, 4565
- [2] S.V. Hoffmann, S.L. Lunt, N.C. Jones, D. Field, J.-P. Ziesel (2002), *Review of Scientific Instruments*, vol. **73**, 4157
- [3] M. Sulc, R. Curik, J. P. Ziesel, N. C. Jones, D. Field (2011), *Journal of Physics B: At. Mol. Opt. Phys.*, vol. **44**, 195204
- [4] R. Balog, P. Cicman, N.C. Jones, D. Field (2009), *Physical Review Letters*, vol. **102**, 073003
- [5] A. D. Bass, L. Sanche (1991), *Journal of Chemical Physics*, vol. **95**, 2910
- [6] O. Plekan, A. Cassidy, R. Balog, N.C. Jones, D. Field (2011), *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. **13**, 21035
- [7] Yuhuan Xu, J.D. Mackenzie (1999), *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. **246**, 13
- [8] R. Balog, P. Cicman, D. Field, L. Feketeova, K. Hoydalsvik (2011), *Journal of Physical Chemistry A*, vol. **115**, 6820
- [9] S. Horuchi, Y. Tokura (2008), *Nature Materials*, vol. **7**, 357
- [10] J. Kroupa, P. Vanek, R. Krupkova, Z. Zikmund (1997), *Ferroelectrics*, vol. **202**, 229



David Field er forskningsdirektør ved *Institute for Storage Ring Facilities* ved Aarhus Universitet, hvor lagerringen ASTRID har til huse. Hans nuværende interesser er delt mellem den eksperimentelle fysik beskrevet her, observationel astronomi i både radio- og infrarødområdet og forbindelsen mellem disse to forskningsområder.