

Negativni električni kapacitet

Jurišić, Katarina

Master's thesis / Diplomski rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:698906>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-17**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Katarina Jurišić

NEGATIVNI ELEKTRIČNI KAPACITET

Diplomski rad

Zagreb, 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

INTEGRIRANI PREDDIPLOMSKI I DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ
FIZIKA; SMJER NASTAVNIČKI

Katarina Jurišić

Diplomski rad

Negativni električni kapacitet

Voditelj diplomskog rada: doc.dr.sc. Danko Radić

Ocjena diplomskog rada: _____

Povjerenstvo: 1. _____

2. _____

3. _____

Datum polaganja: _____

Zagreb, 2017.

Prvenstveno bih se zahvalila svome mentoru, doc. dr. sc. Danku Radiću, na beskrajnoj pomoći pri izradi ovog diplomskog rada, mnogobrojnim konzultacijama, strpljenju, kao i na moralnoj podršci.

Ipak najveće hvala zaslužuju moji roditelji, Renata i Marijo, zbog svake riječi podrške i ohrabrenja kada je to bilo potrebno. Hvala Vam na pruženoj mogućnosti da studiram ono što volim. Hvala mojoj sestri Magdaleni, koja mi je prije svega bila prijateljica, i bratu Dominiku.

Neizmjereno sam zahvalna svim svojim prijateljima, a najviše Valentini i Nikoli koji su mi svojim prijateljstvom uljepšali cijelo studiranje.

Hvala Tinu što mi uljepšava svaki dan.

Sažetak

U posljednjih nekoliko godina, u nanoelektronici se pojavio problem kontrole topline generirane procesiranjem informacija što je rezultiralo stagnacijom operativne frekvencija procesora. Izvor tog problema leži u tranzistorima, ključnoj poluvodičkoj komponenti modernih elektroničkih uređaja. Iako su se veličine tranzistora od njegovog izuma 1947. godine smanjile na nanometarsku skalu, današnje tržište zahtjeva njihovo daljnje smanjenje. No, ono će u jednom trenutku dosegnuti granicu određenu nemogućnošću uklanjanja topline generirane procesom paljenja. Smanjenje radnog napona tranzistora bi omogućilo otklanjanje tog problema čime bi se ubrzao i rad elektroničkih uređaja. Negativni električni kapacitet je proizašao kao rješenje koje omogućava smanjenje radnog napona ispod standardne vrijednosti (~ 1 V). Kombinacija feroelektričnog materijala s linearnim dielektikom ispod upravljačke elektrode FET-a se efektivno ponaša kao serijski spoj dvaju kondenzatora, od kojih jedan ima negativni kapacitet. Cilj ovog rada je pokazati zašto kod feroelektrika dolazi do pojave negativnog električnog kapaciteta, postoji li mogućnost pristupa tom području i pod kojim uvjetima te konačno koje posljedice za tranzistore proizlaze iz toga.

Ključne riječi: negativni električni kapacitet, feroelektrici, Landauov razvoj za feroelektrike, Landau-Khalatnikova jednadžba, tranzistori

Negative electrical capacitance

Abstract

In the last several years, the most difficult problem in nanoelectronics is the management of the heat generated during information processing which resulted in the processor operational frequency stagnation. The source of that problem lies in the fundamental physics of the transistors, key semiconductor component in modern electronic devices. Although transistor sizes reduced to the nanometer scale since their invention in 1947, today market requires their further reduction. But the ongoing scaling will be eventually limited by the inability to remove the heat generated in the switching process. Reducing transistor's operational voltage would provide elimination of the mentioned problem which would also speed up electronic devices. Negative electrical capacitance has emerged as a solution which provides reduction of operational voltage below standard value (~ 1 V). Combination of ferroelectric material and linear dielectric at the gate region of FET would effectively behave like series combination of two capacitors, of which one has negative capacitance. The main goal of this thesis is to show why does negative capacitance emerges in ferroelectrics, is there a possibility to access this region and under what conditions, and finally what are the consequences of negative capacitance on the transistors.

Keywords: negative electrical capacitance, ferroelectrics, Landau primer for ferroelectrics, Landau-Khalatnikov equation, transistors

Sadržaj

1	Uvod	1
2	Električni kapacitet	4
3	Negativni električni kapacitet	11
3.1	Serijski spoj kondenzatora negativnog i pozitivnog kapaciteta	12
3.2	Mehanizam pozitivne povratne veze	13
4	Feroelektrici	15
4.1	Primjeri feroelektričnih kristala	15
4.1.1	Rochelleova sol	16
4.1.2	Barijev titanat	18
4.2	Uzrok feroelektričnosti u materijalima	22
4.3	Teorija srednjeg polja	25
5	Landauova teorija faznih prijelaza	31
5.1	Fazni prijelaz drugog reda (kontinuirani)	36
5.2	Fazni prijelaz prvog reda (diskontinuirani)	41
5.3	Sustav u vanjskom električnom polju	49
6	Landau-Khalatnikova jednadžba: dinamički opis $P(t)$	56
6.1	Dinamička analiza faznog prijelaza drugog reda	58
6.1.1	Kvazistacionaran slučaj ($\Omega \ll 1$)	61
6.1.2	Tranzijentan slučaj ($\Omega \gg 1$)	63
6.2	Analitičko rješenje za stabilnu/nestabilnu točku	64
7	Stabilizacija polarizacije	68
8	Primjena negativnog električnog kapaciteta	79
9	Zaključak	84
10	Metodički dio	86
10.1	Interaktivna istraživački usmjerena nastava fizike	86
10.2	Nastavna priprema: Električni titrajni krug	88

Dodaci	100
A Detaljniji matematički izračuni	100
A.1 Srednja vrijednost orijentacije dipolnog momenta na $T \neq 0$	100
A.2 Analitičko rješenje za stabilnu/nestabilnu točku	101
Literatura	104

1 Uvod

Jedan od najboljih primjera kako su znanstvena istraživanja dovela do korisnih komercijalnih proizvoda, a možda i jedan od najznačajnijih izuma 20. stoljeća je tranzistor¹. Nakon izuma 1947. godine u Bell Telephone laboratoriju (J. Bardeen, W. Brattain i W. Shockley) tranzistori su počeli mijenjati svijet oko nas i postali su temelj današnjih računala, mobilnih uređaja, kalkulatora, itd [1]. Točnije, tranzistori su ključna aktivna komponenta u gotovo svim modernim elektroničkim uređajima. Temeljni princip rada tranzistora je jednak principu rada njegovog prethodnika, vakuumske cijevi. Iako vakuumske cijevi i tranzistori imaju jednaku funkciju, najveća razlika je u njihovoj veličini. Otkada je napravljen prvi tranzistor, njegove veličine su se smanjile od nekoliko milimetara na nanometarsku skalu [2]. Uz veličinu, njihova prednost leži i u većoj pouzdanosti te manjoj potrošnji energije od vakuumskih cijevi. Koliko je razvoj tranzistora eksplodirao od njegovog izuma, najbolje govori Mooreov zakon. 1965. godine, jedan od osnivača tvrtke Intel Corp., Gordon Moore je iznio empirijski zakon koji kaže da se gustoća tranzistora na čipovima udvostručava svakih 18 do 24 mjeseca. Broj tranzistora u procesoru, odnosno centralnoj procesorskoj jedinici (eng. *central processing unit*, CPU) 1970-ih godina je iznosio oko 2500 dok se 2008. godine povećao na izvanrednih 820 milijuna [3]. No, operativna frekvencija procesora se nakon 2005. godine prestala povećavati iznad 3 GHz, a ostvarivanje napretka u brzini obrade podataka se postiže isključivo paralelizmom jezgri [3].

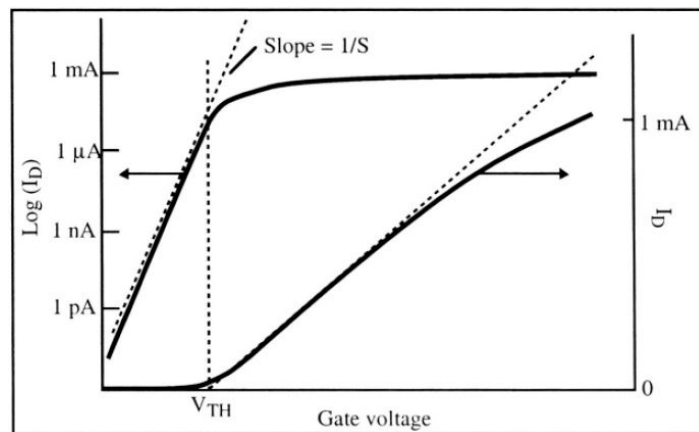
Najveći problem u nanoelektronici je kontrola topline generirane procesiranjem informacija. Iako pojedinačna poluvodička komponenta proizvodi samo malu količinu topline (oko 10^{-16} J u današnjim uređajima), moderni integrirani krugovi sadrže milijarde takvih komponenti [4]. Daljnje smanjenje tranzistora s efektom polja (eng. *field effect transistor*, FET) će u jednom trenutku dosegnuti granicu određenu nemogućnošću uklanjanja topline generirane paljenjem tranzistora zbog čega je važno pronaći načine kako ih smanjiti. Spomenuti gubici bi se značajno smanjili kada bi se smanjio napon napajanja FET-a [5]. Iako se fizičke dimenzije tranzistora eksponentijalno smanjuju, napon napajanja stagnira na otprilike 1 V posljednjih 15-ak godina [6]. Razlog tomu potječe iz fundamentalne fizike tranzistora, a ključan faktor koji ograničava smanjenje napona napajanja je recipročna vrijednost nagiba ispod

¹Tranzistor je poluvodički uređaj s tri ili više elektrode dizajniran za generiranje, pojačavanje i transformaciju elektromagnetskih oscilacija i električnih signala [7].

napona praga SS (eng. *subthreshold swing*) koja je prikazana na slici 1.1. Ona se odnosi na promjenu napona V_g na vratima tranzistora koju moramo primijeniti kako bismo promijenili struju odvoda I_D za red veličine,

$$SS = \frac{\partial V_g}{\partial(\log_{10} I_D)} = \frac{\partial V_g}{\partial \psi_s} \frac{\partial \psi_s}{\partial(\log_{10} I_D)}, \quad (1.1)$$

gdje ψ_s označava površinski potencijal na kanalu FET-a. Manja recipročna vrijednost nagiba SS odgovara bržim uređajima i nižim energijama paljenja [4]. No,



Slika 1.1: Prikaz ulazne strujno-naponske karakteristike MOSFET-a u linearnoj i logaritamskoj skali. Slika preuzeta iz [8].

standardna analiza FET-a pokazuje da drugi član u izrazu (1.1), povezan s promjenom struje odvoda zbog promjene površinskog potencijala kanala FET-a, ne može biti manji od 60 mV/dekadi na sobnoj temperaturi što je poznato kao "Boltzmannova tiranija" [5]. Trenutno se istražuju dva alternativna pristupa kako bi se riješio taj problem. Prvi pristup se odnosi na promjenu mehanizama transporta elektrona, odnosno način dotoka elektrona u tranzistor, čime se izbjegava donja granica od 60 mV/dekadi nametnuta Boltzmannovom statistikom. Neki od takvih primjera su TFET (eng. *band-to-band tunneling field effect transistor*) i IMOS (eng. *impact ionization metal-oxide-semiconductor transistor*) [6], [9]. S druge strane, 2008. godine su S. Salahuddin i S. Datta predložili mogućnost kod koje se ne mijenja mehanizam transporta već se ispod upravljačke elektrode FET-a na dielektrik postavi dodatan ferroelektrični materijal što omogućava povećanje površinskog potencijala tranzistora iznad standardne granice [6]. Rezultat toga je smanjenje recipročne vrijednosti nagiba SS , a samim time i energije paljenja što smanjuje generiranu toplinu i ubrzava rad uređaja. Takva realizacija se efektivno ponaša poput serijskog spoja dva kon-

denzatora od kojih jedan ima negativan kapacitet, što omogućava nelinearna karakteristika ovisnosti polarizacije feroelektrika o električnom polju. Osnovni princip se temelji na mogućnosti pomicanja feroelektričnog materijala iz lokalnog minimuma u neravnotežno stanje, gdje je diferencijalni kapacitet negativan, te njegove stabilizacije u serijskom spoju s običnim kondenzatorom [6].

Cilj ovog diplomskog rada je korištenjem Landauove teorije faznih prijelaza te analizom rješenja Landau-Khalatnikove jednadžbe prikazati zašto je kod feroelektrika moguća pojava negativnog električnog kapaciteta, na koji način stabilizirati to područje u spoju s dielektrikom te koje posljedice za tranzistore i smanjenje donje granice od 60 mV/dekadi proizlaze iz toga.

2 Električni kapacitet

Da bismo mogli raspravljati o električnom kapacitetu, i kasnije o pojmu negativnog električnog kapaciteta, pogledat ćemo kako općenito uvodimo električni kapacitet te zašto nam je to korisna fizikalna veličina.

Promotrimo prvo električni kondenzator, uređaj koji se koristi za skladištenje električne energije sastavljen od dvaju razdvojenih vodiča između kojih se nalazi vakuum ili dielektrik [10]. Spajanjem kondenzatora na vanjski izvor napona na jednom od vodiča dolazi do nakupljanja viška negativnog naboja (elektrona) dok će drugi imati manjak negativnog, odnosno višak pozitivnog naboja. Ukupni naboj na kondenzatoru je i dalje jednak nuli, ali se na vodičima nalazi naboj jednakog iznosa i suprotnog predznaka. Kada smo na taj način nabili kondenzator između dva vodiča se javlja konstantna razlika potencijala V_{ab} jednaka naponu baterije kao i električno polje E . Obje veličine, električno polje E u svakoj točki između vodiča i napon V_{ab} , su proporcionalni iznosu naboja na vodičima Q što proizlazi iz Gaussovog zakona za električno polje i Poissonove jednadžbe. Dakle, povećanjem naboja na vodičima povećava se gustoća naboja u svakoj točki između vodiča, a samim time i električno polje kao i razlika potencijala između vodiča. No, omjer naboja na vodičima i napona V_{ab} između vodiča se ne mijenja. I eksperimenti pokazuju da je naboj na vodičima proporcionalan razlici potencijala između njih, a konstantu proporcionalnosti nazivamo *električni kapacitet*. Električni kapacitet je definiran relacijom (2.1) gdje Q predstavlja iznos naboja na vodičima, a V_{ab} razliku potencijala između njih.

$$C \equiv \frac{Q}{V_{ab}}. \quad (2.1)$$

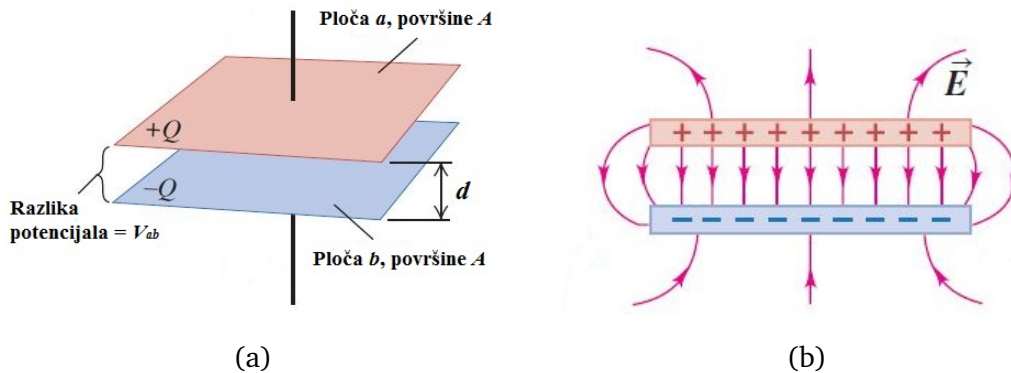
Mjerna jedinica kapaciteta u SI sustavu je *farad* (1 F) u čast engleskom fizičaru Michaelu Faradayu. Ono što nam pojam električnog kapaciteta, kao fizikalne veličine, govori je koliko električne potencijalne energije možemo pohraniti u kondenzator. Što je veći kapacitet kondenzatora, za isti napon V_{ab} , na svakom od vodiča možemo pohraniti više naboja, a znamo da napon definiramo kao promjenu potencijalne energije po jedinici naboja.

Najjednostavniji oblik kondenzatora se sastoji od dviju planparalelnih vodljivih ploča površine A međusobno udaljene za d (slika 2.1a), gdje je udaljenost d mala u odnosu na dimenzije vodljivih ploča. Takvu izvedbu kondenzatora nazivamo pločastim

kondenzatorom. Kada su vodljive ploče nabijene, električno polje je gotovo u potpunosti lokalizirano u području između ploča kondenzatora (slika 2.1b) te zbog činjenice da je udaljenost između ploča puno manja u odnosu na njihovu veličinu možemo zanemariti rasipanje polja na rubovima ploča. Na temelju toga možemo pretpostaviti da je električno polje između ploča kondenzatora homogeno. Korištenjem Gussovog zakona i superpozicije električnih polja, iznos električnog polja između dviju paralelnih ploča kondenzatora jednak je

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon_0} \quad (2.2)$$

gdje je ε_0 permitivnost ili dielektrična konstanta vakuuma, a σ iznos površinske gustoće naboja na svakoj od ploča koja je jednaka omjeru naboja na ploči i površine ploče ($\sigma = Q/A$). Kako je električno polje između ploča međusobno udaljenih za d



Slika 2.1: Prikaz (a) kondenzatora koji se sastoji od dvije vodljive ploče površine A međusobno udaljene za d i (b) električnog polja između ploča kondenzatora. Slike preuzete iz [10].

homogeno, razliku potencijala (napon između ploča kondenzatora) možemo zapisati kao

$$V_{ab} = Ed = \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{Qd}{A}, \quad (2.3)$$

gdje smo iskoristili (2.2) i definiciju površinske gustoće naboja ($\sigma = Q/A$). Usporedbom (2.1) i (2.3) slijedi da je kapacitet pločastog kondenzatora u vakuumu jednak

$$C = \frac{Q}{V_{ab}} = \varepsilon_0 \frac{A}{d}. \quad (2.4)$$

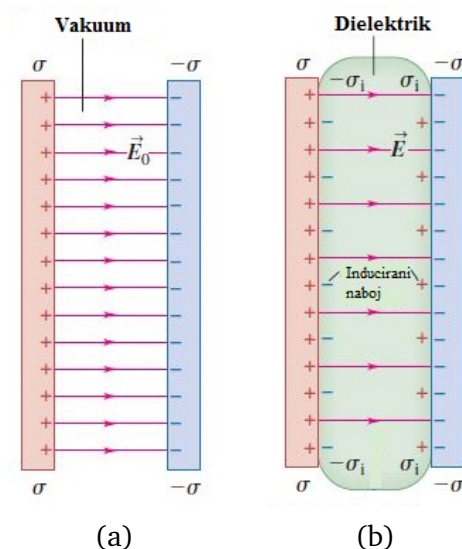
Odnosno, kapacitet C pločastog kondenzatora prema (2.4) ovisi jedino o geometriji kondenzatora i svojstvima prostora između ploča (ε_0). Točnije, proporcionalan je

površini ploča kondenzatora A i obrnuto proporcionalan njihovoj međusobnoj udaljenosti d . Dapače, za bilo koji kondenzator u vakuumu kapacitet C ovisi jedino o obliku, dimenzijama i udaljenostima vodiča od kojih je kondenzator napravljen te je uvijek pozitivna veličina [10]. Naravno, s povećanjem kompleksnosti oblika vodiča od kojih je kondenzator napravljen u odnosu na pločasti kondenzator, povećava se i kompleksnost izraza za kapacitet.

No, kako je ranije napomenuto, između vodiča od kojih se sastoji kondenzator umjesto vakuuma može se nalaziti dielektrik. U praktičnoj upotrebi je takva izvedba kondenzatora najuobičajenija te ćemo promotriti što proizlazi iz nje i zašto je ona korisna. Dielektrik je izolator u kojem električna polarizacija, tj. stvaranje električnih dipola, prouzročena vanjskim električnim poljem smanjuje električno polje [11].

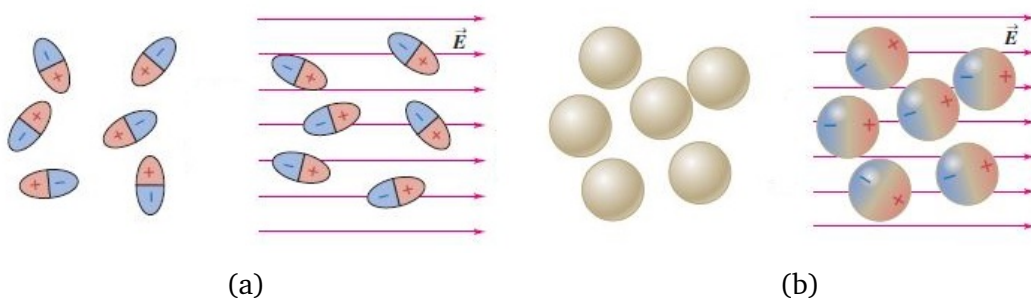
Postavljanje dielektrika između ploča kondenzatora ima tri korisne funkcije. Prvo, time rješavamo mehanički problem izolacije vodljivih ploča na maloj međusobnoj udaljenosti. Sljedeće, korištenje dielektrika u izvedbi kondenzatora povećava maksimalnu moguću razliku potencijala između ploča kondenzatora. Kada se između ploča kondenzatora nalazi zrak, za velika električna polja (velike razlike potencijala) dolazi do pojave dielektričnog proboja (eng. *dielectrical breakdown*) pri čemu zrak postaje vodič te dolazi do izbijanja kondenzatora. Veliki broj dielektričnih materijala može podnijeti puno veća električna polja od onih za koje zrak postaje vodič (otprilike $3 \cdot 10^6 \text{ V/m}$ za suhi zrak) [10]. U tom slučaju, kondenzator određenog kapaciteta može podnijeti veće napone, a samim time pohraniti veće količine naboja i električne potencijalne energije.

Treće, eksperimentalno je uočeno da je kapacitet kondenzatora određenih dimenzija veći kod kondenzatora čije su ploče izolirane dielektrikom u odnosu na onaj gdje se između ploča nalazi vakuum/zrak. Već iz same definicije dielektrika možemo vidjeti zašto je to moguće. Zbog inducirano naboj na površini dielektrika dolazi do smanjenja električnog polja pa i razlike potencijala V_{ab} između ploča kondenzatora za danu gustoću naboja na pločama kondenzatora. Na slikama 2.2a i 2.2b to možemo vidjeti usporedbom gustoće silnica električnog polja, što su silnice gušće iznos polja je veći. S obzirom da se gustoća naboja na pločama ne mijenja, a razlika potencijala između ploča se smanjila, iz definicije kapaciteta (2.1) možemo zaključiti da je kapacitet u tome slučaju veći od kapaciteta kondenzatora između čijih ploča se nalazi vakuum.



Slika 2.2: Prikaz silnica električnog polja za kondenzator između čijih ploča se nalazi (a) vakuum i (b) dielektrik. Slike preuzete iz [10].

No, odakle se pojavljuje inducirani naboj na površini dielektrika? Pojava induciranih naboja na površini dielektrika će nam biti jasnija ako promotrimo dielektrik na molekularnom nivou. U dielektricima su, za razliku od vodiča, svi naboji vezani za određeni atom ili molekulu i mogu se samo malo pomicati unutar njih, ali ne po materijalu kao što je to slučaj kod vodiča [12]. Postoje dvije vrste dielektrika, polarni i nepolarni dielektrici. Prva vrsta dielektrika se sastoji od polarnih molekula (poput H_2O ili N_2O) koje imaju stalni električni dipolni moment. U odsutstvu električnog polja dipolni momenti polarnih dielektrika su nasumično orijentirani. No, u prisustvu električnog polja polarne molekule osjećaju zakretni moment ($\vec{M} = \vec{p} \times \vec{E}$) pod čijim utjecajem se rotiraju i orijentiraju u smjeru električnog polja (slika 2.3a).



Slika 2.3: Prikaz (a) polarnih molekula kada je $E = 0$ (lijevo) i u prisustvu električnog polja (desno) te (b) nepolarnih molekula kada je $E = 0$ (lijevo) i u prisustvu električnog polja (desno). Slike preuzete iz [10].

S druge strane, nepolarni dielektrici nemaju stalne električne dipolne momente, ali postavljanjem takvog materijala u električno polje on postaje *polariziran*. Pod utjecajem električne sile pozitivni naboji u molekuli se pomaknu u smjeru polja, a negativni u suprotnom smjeru [10]. U slučaju kada polja nisu velika, odbojnu električnu silu uravnotežuje privlačna sila između pozitivnog i negativnog naboja što uzrokuje redistribuciju naboja u molekuli. Redistribuciju naboja u nepolarnim molekulama prikazuje slika 2.3b. Odnosno, takav i dalje neutralan atom dobiva dipolni moment $\vec{p}$ koji je orijentiran u istom smjeru kao i električno polje $\vec{E}$. Takve dipole nazivamo *induciranim dipolima*. Ipak, zbog nasumičnih termalnih gibanja dipolni momenti molekula se nikada neće u potpunosti orijentirati u smjeru polja, pogotovo na visokim temperaturama, što vrijedi za obje vrste molekula [12].

U oba slučaja, neovisno o vrsti dielektrika, rezultat postavljanja materijala u električno polje je orijentiranje induciranih ili trajnih dipola u smjeru polja. U makroskopskom opisu dielektrika, gdje dielektrik promatramo kao kontinuum, uvodimo makroskopsku veličinu koju nazivamo *polarizacija*. Ona predstavlja gustoću dipolnih momenata, odnosno dipolni momenti po jedinici volumena

$$\vec{P} \equiv \frac{\vec{p}}{V}. \quad (2.5)$$

Takva redistribucija naboja u dielektriku dovodi do formiranja sloja naboja na svakoj od površina dielektrika pri čemu je površina bliža izvoru električnog polja negativno, a ona bliža ponoru električnog polja pozitivno nabijena. Formacija površinskih naboja čija je površinska gustoća označena s σ_i prikazana je na slici 2.2b. Naboji se ne mogu neograničeno gibati, kao što bi bio slučaj u vodičima, jer je svaki od njih vezan za molekulu. Iz tog razloga ih nazivamo *vezanim nabojima* kako bismo ih mogli razlikovati od slobodnih naboja koje dovodimo na vodljive ploče kondenzatora, odnosno bilo kojih naboja koji nisu rezultat polarizacije.

Dakle, efekt polarizacije je nakupljanje vezanog naboja, kako na površini dielektrika (σ_b) tako i unutar njega (ρ_b). Takva indeksacija površinske, tj. volumne gustoće naboja označava činjenicu da govorimo o gustoćama vezanih naboja (eng. *bound charges*). Električno polje koje se javlja kao rezultat polarizacije materijala je polje vezanih naboja, ali ukupno električno polje može ovisiti i o slobodnim nabojima (elektronima na vodiču ili ionima u samom dielektriku) [12]. Uzimajući to u ob-

zir, ukupnu gustoću naboja unutar dielektrika zapisujemo kao zbroj volumne gustoće vezanih (ρ_b) i slobodnih naboja (ρ_f),

$$\rho = \rho_b + \rho_f = -\vec{\nabla} \cdot \vec{P} + \rho_f. \quad (2.6)$$

Prva Maxwelllova jednadžba (Gaussov zakon) u materijalima tada glasi

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho_f \quad (2.7)$$

gdje smo definirali *dielektrični pomak*,

$$\vec{D} \equiv \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}. \quad (2.8)$$

Kod linearnih dielektrika, gdje je polarizacija proporcionalna ukupnom električnom polju (za slaba polja), vrijedi

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi_e \vec{E}. \quad (2.9)$$

Bezdimenzionalnu konstantu proporcionalnosti χ_e nazivamo *električna susceptibilnost* medija i ona ovisi o mikroskopskoj strukturi promatrane tvari kao i o vanjskim uvjetima poput temperature [12]. Uz to što je polarizacija proporcionalna ukupnom polju, kod linearnih dielektrika je i dielektrični pomak proporcionalan polju što možemo vidjeti ako u definiciji dielektričnog pomaka (2.8) iskoristimo uvjet (2.9).

$$\vec{D} = \varepsilon_0(1 + \chi_e)\vec{E} \quad (2.10)$$

Dakle, dielektrični pomak u linearnim medijima je proporcionalan ukupnom električnom polju,

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E}, \quad (2.11)$$

gdje je konstanta proporcionalnosti, koju nazivamo *električna permitivnost*, definirana kao

$$\varepsilon \equiv \varepsilon_0(1 + \chi_e). \quad (2.12)$$

Električna susceptibilnost u vakuumu je jednaka nuli (nema materije koja se može polarizirati) iz čega vidimo da je dielektrična konstanta tada jednaka dielektričnoj konstanti vakuuma te Gaussov zakon za dielektrike poprima oblik općenitog Gausso-

vog zakona, $\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \rho_f / \varepsilon_0$ [12]. Djeljenjem relacije (2.12) s dielektričnom konstantom vakuuma, ε_0 , možemo definirati bezdimenzionalnu veličinu koju nazivamo *relativna permitivnost* ili *relativna dielektrična konstanta polariziranog medija* koja određuje polarizacijska svojstva tvari u električnom polju. Ona je s električnom susceptibilnosti povezana preko relacije (2.13).

$$\varepsilon_r \equiv \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = 1 + \chi_e. \quad (2.13)$$

S obzirom da su relativna permitivnost i električna susceptibilnost usko povezane veličine, što je očito iz relacije (2.13), i ona poput električne susceptibilnosti može ovisiti o vanjskim parametrima poput temperature. Također, kako je električna susceptibilnost u vakuumu jednaka nuli, minimalna vrijednost koju relativna permitivnost može poprimiti je jedan. Odnosno, ona je pozitivna veličina.

Kako smo ranije spomenuli, eksperimentalno je pokazano da se kapacitet kondenzatora poveća kada se između vodljivih ploča umetne dielektrik. U slučaju kada dielektrik ispunjava cijeli prostor između vodljivih ploča, omjer kapaciteta kondenzatora s dielektrikom i kondenzatora između čijih se ploča nalazi vakuum jednak je relativnoj permitivnosti dielektrika [10]. Dakle, kapacitet pločastog kondenzatora između čijih se ploča nalazi dielektrik je ε_r puta veći od kapaciteta određenog s (2.4),

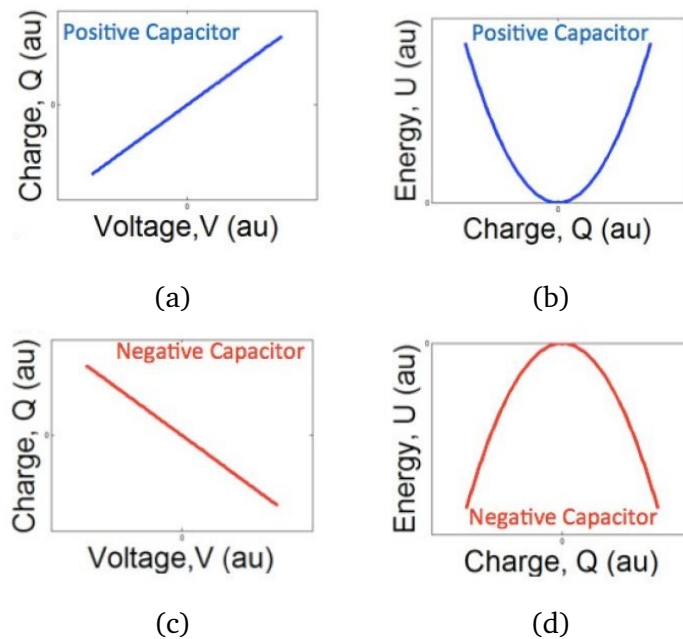
$$C = \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{A}{d}. \quad (2.14)$$

Točnije, kapacitet kondenzatora ne ovisi samo o geometrijskim veličinama koje opisuju kondenzator već ovisi i o materijalu koji se nalazi između vodiča.

3 Negativni električni kapacitet

U prethodnom poglavlju smo općenito definirali što je kapacitet te ćemo sada promotriti što se podrazumijeva pod pojmom negativnog električnog kapaciteta. Ranije smo naglasili kako je kapacitet pozitivno definirana veličina, što je i očigledno uzimajući u obzir da ovisi o geometrijskim svojstvima kondenzatora i o materijalu koji se nalazi između njegovih ploča (pri čemu $\varepsilon_r > 0$). No, kada govorimo o negativnom električnom kapacitetu, ne govorimo o negativnoj vrijednosti kapaciteta kondenzatora nego o negativnom diferencijalnom kapacitetu. Od ovog trenutka nadalje, prilikom upotrebe pojma negativnog kapaciteta podrazumijevamo da se on odnosi na negativni diferencijalni kapacitet. U tom smislu, kapacitet možemo definirati kao "brzinu" (tendenciju) promjene naboja Q na vodičima zbog promjene napona V [6], odnosno

$$C = \frac{dQ}{dV}. \quad (3.1)$$



Slika 3.1: Prikaz ovisnosti naboja Q na kondenzatoru o naponu V za (a) kondenzator pozitivnog kapaciteta i (c) negativnog kapaciteta te ovisnosti slobodne energije U o naboju za (b) kondenzator pozitivnog kapaciteta i (d) negativnog kapaciteta. Slike preuzete iz [6].

Za pozitivni diferencijalni kapacitet takva definicija podrazumijeva povećanje naboja s povećanjem napona na kondenzatoru (slika 3.1a). S druge strane, prema definiciji kapaciteta iz (3.1), negativni kapacitet bi se odnosio na smanjenje naboja Q s povećanjem napona V [6], što prikazuje slika 3.1c. Alternativno, kapacitet možemo

definirati i preko unutrašnje energije kondenzatora U kao

$$C = \left[\frac{d^2 U}{dQ^2} \right]^{-1}. \quad (3.2)$$

Za pozitivni kapacitet energija ima oblik parabole okrenute "prema gore" te je takva konfiguracija sustava stabilna (slika 3.1b), a u slučaju negativnog kapaciteta ona je nestabilna i ima oblik parabole okrenute "prema dolje" (slika 3.1d) tj. govorimo da U ima minimum odnosno maksimum. Nadalje, zanimljivo je promotriti koje posljedice proizlaze iz mogućnosti postojanja negativnog električnog kapaciteta i na koji način ga možemo jednostavnije razumjeti preko mehanizma pozitivne povratne veze.

3.1 *Serijski spoj kondenzatora negativnog i pozitivnog kapaciteta*

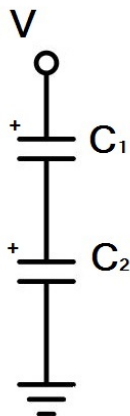
Promotrimo serijski spoj dva kondenzatora kapaciteta C_1 i C_2 (slika 3.2). Ukupni kapacitet serijskog spoja dva kondenzatora je jednak

$$\frac{1}{C_{uk}} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}. \quad (3.3)$$

Relacija (3.3) vrijedi iz razloga što je iznos naboja na svim pločama kondenzatora jednak. Ako su kondenzatori spojeni na stalni napon V , gornja ploča kondenzatora C_1 će biti pozitivno nabijena te će se pod utjecajem električnog polja pozitivnih naboja donja ploča kondenzatora nabiti negativno. Negativni naboji su u tome slučaju došli s gornje ploče kondenzatora C_2 koja iz tog razloga ima manjak negativnih naboja te je pozitivno nabijena. Ponovno, pod utjecajem električnog polja pozitivnih naboja, na donjoj ploči će se akumulirati negativni naboji. Ukupan naboj na donjoj ploči kondenzatora C_1 i gornjoj ploči kondenzatora C_2 mora biti jednak nuli jer su kondenzatori spojeni jedino međusobno. Dakle, iznosi naboja su jednaki na svim pločama kondenzatora u serijskom spoju [10].

U slučaju kada su obje vrijednosti kapaciteta pozitivne ($C_1, C_2 > 0$), ukupni kapacitet serijskog spoja je jednak

$$C_{uk} = \frac{C_1 C_2}{C_2 + C_1}, \quad (3.4)$$



Slika 3.2: Shematski prikaz serijskog spoja dva kondenzatora kapaciteta C_1 i C_2 .

odnosno uvijek je manji od kapaciteta individualnih kondenzatora. S druge strane, ako je kapacitet kondenzatora $C_2 < 0$, ali i dalje po iznosu veći od kapaciteta kondenzatora C_1 ($|C_2| > |C_1|$), ukupni kapacitet takvog serijskog spoja će biti jednak

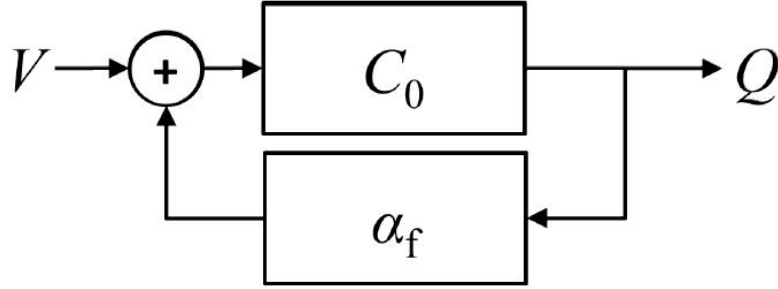
$$C'_{uk} = \frac{C_1 C_2}{C_2 - C_1}. \quad (3.5)$$

Usporedbom (3.4) i (3.5) vidimo da je ukupni kapacitet serijskog spoja dva kondenzatora veći u slučaju kada jedan od njih ima negativan kapacitet. Kako je ukupni kapacitet veći, potreban je manji napon kako bi se proizvela jednaka količina naboja na pločama kondenzatora što je očigledno iz definicije kapaciteta (2.1). Također, takav rezultat za sobom povlači i činjenicu da se za manji napon može proizvesti jednaka količina struje kao i ranije, što će se kasnije pokazati korisnim [6].

3.2 *Mehanizam pozitivne povratne veze*

Pojavu negativnog električnog kapaciteta možemo lakše razumjeti pomoću jednostavnog mehanizma pozitivne povratne veze. Općenito, povratna veza je svojstvo sklopa koje omogućava usporedbu izlaznog signala ili jednog njegovog dijela s ulaznim signalom (dio izlaznog signala vraćamo na ulaz sklopa). Ako je povratna veza izvedena tako da uzrokuje povećanje iznosa izlaznog signala, govorimo o pozitivnoj povratnoj vezi. Pretpostavimo da imamo (pozitivan) kondenzator kapaciteta C_0 koji "vidi" napon jednak primijenjenom naponu uvećanom za tzv. "povratni napon" $\alpha_f Q$ koji je proporcionalan naboju na kondenzatoru [5]. Koeficijent α_f predstavlja fak-

tor povratne veze koji je uvijek pozitivan. Shema takve pozitivne povratne veze je prikazana na slici 3.3. Sa slike 3.3 vidimo da vrijedi



Slika 3.3: Shematski prikaz pozitivne povratne veze s faktorom povratne veze α_f . Slika preuzeta iz [13].

$$Q = C_0(V + \alpha_f Q), \quad (3.6)$$

gdje član u zagradi predstavlja ukupan napon na kondenzatoru C_0 . Primjenom jednostavnih matematičkih operacija dobivamo

$$Q = \frac{C_0}{1 - C_0 \alpha_f} V, \quad (3.7)$$

gdje član koji množi ulazni napon predstavlja efektivni kapacitet cijelog sustava ($C_{eff} \equiv \frac{C_0}{1 - C_0 \alpha_f}$). U slučaju kada je $C_0 \alpha_f > 1$, iz relacije 3.7 je očito da će efektivni kapacitet sustava biti negativan. Uobičajeno, to vodi do nestabilnosti tako da će se naboj na pločama kondenzatora povećavati dok ne dosegne određenu granicu koja je određena, zasada zanemarenim, nelinearnim članovima [5]. Postavlja se pitanje kako realizirati ovakve sustave u praksi. Upotrebom aktivnih elektroničkih komponenti, poput operatorskog pojačala, to je ostvareno npr. u referenci [14]. Upotrebom pasivnih komponenti, dakle iz svojstava samih materijala, perspektivni se pokazuju kondenzatori koji umjesto dielektrika imaju feroelektrični materijal. Problem je što je dio karakteristike na kojem se javlja negativni električni kapacitet nestabilan. Stabilizaciju kondenzatora negativnog kapaciteta postizemo serijskim spojem s običnim (pozitivnim) kondenzatorom iz čega proizlaze posljedice opisane u poglavlju 3.1, a u nastavku ćemo diskutirati detalje.

4 Feroelektrici

Feroelektrici su materijali koji u odsustvu vanjskog električnog polja imaju spontanu električnu polarizaciju ispod kritične temperature čiju orijentaciju možemo promijeniti primjenom vanjskog električnog polja [15]. Feroelektrici su svoje ime dobili prema analogiji s feromagnetima (J. Valasek, 1921. godine), ali analogija nije savršena i sam naziv može zavarati baš zbog činjenice da željezo ne pokazuje svojstvo feroelektričnosti što bi na prvi pogled bilo logično zaključiti [16].

Pojavu feroelektričnosti je prvi uočio J. Valasek 1921. godine prilikom istraživanja Rochelleove soli, kemijske formule $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$, zbog njenih odličnih piezoelektričnih svojstava ¹. Valasek je uočio novi efekt, mogućnost promjene orijentacije polarizacije Rochelleove soli primjenom vanjskog električnog polja [16]. Daljnjim istraživanjem dielektričnih svojstava kristala pokazala se velika sličnost s feromagnetskim svojstvima željeza poput ovisnosti polarizacije o električnom polju u obliku histereze, postojanje Curieove točke te veliki dielektrični i piezoelektrični odziv u feroelektričnoj fazi i blizu nje [17]. Upravo je nelinearan odziv polarizacije na vanjsko električno polje jedna od glavnih karakteristika feroelektrika. Iako je Rochelleova sol dugo vremena ostala jedini poznati feroelektrik, kasnije je došlo do otkrića ostalih kristala koji pokazuju pojavu feroelektričnosti. Početna motivacija za pronalazak novih feroelektrika je djelomično proizlazila iz njihovih odličnih piezoelektričnih svojstava zbog čega su bili korisni za primjenu u sonarima [18]. Feroelektrici su danas jako istraživani materijali zbog svojih karakterističnih svojstava kao i raznovrsnih mogućnosti primjene. Kao što ćemo kasnije vidjeti, posebno su zanimljivi upravo zbog toga što njihova svojstva omogućavaju pojavu negativnog električnog kapaciteta zbog postojanja energetske okoline kao na slici 3.1d.

4.1 Primjeri feroelektričnih kristala

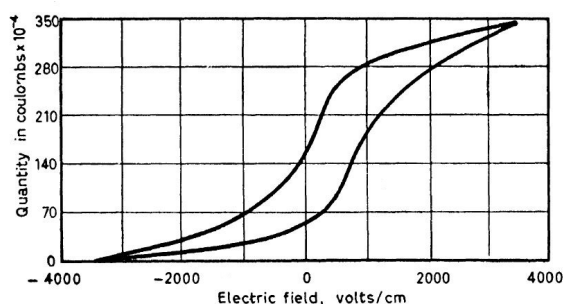
U ovom dijelu ćemo promotriti feroelektrična svojstva dvaju tipičnih feroelektrika, Rochelleove soli i barijevog titanata ($BaTiO_3$). Rochelleova sol je odabrana baš zbog činjenice da je ona prvi otkriveni feroelektrik, a barijev titanat je jedan od najproučavanijih i najviše korištenih feroelektrika. Na primjeru navedenih kristala

¹Piezoelektričnost je pojava stvaranja orijentiranih električnih dipola u dielektričnom kristalu izloženome naprezanju, što dovodi do razlike električnog potencijala između suprotnih polova kristala [11].

ćemo prikazati neke od karakterističnih anomalija koje posjeduje i većina feroelektrika.

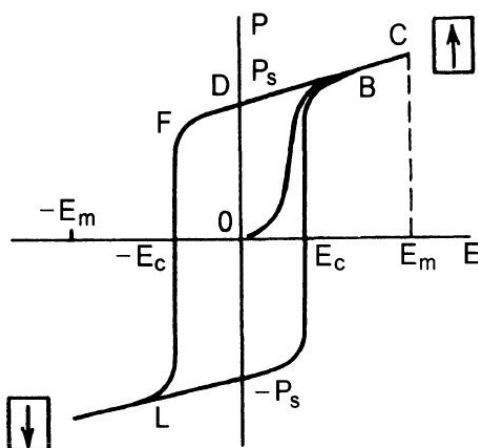
4.1.1 Rochelleova sol

Valasek je, 1921. godine, uočio pojavu dielektrične histereze kod Rochelleove soli. Mjerenjima je pokazao da dielektrični pomak $\vec{D}$ (mjeren preko naboja na kondenzatoru) nije jedinstveno određen vanjskim električnim poljem $\vec{E}$, nego ovisi i o njegovim prijašnjim vrijednostima [16]. Povećanjem električnog polja do maksimalne vrijednosti te njegovim smanjivanjem preko nule do maksimalne vrijednosti polja u suprotnom smjeru, uočio je histerezu prikazanu na slici 4.1. Prema analogiji s feromagnetima i magnetskom histerezom, postojanje dielektrične histereze u bilo kojem materijalu implicira i postojanje spontane polarizacije. Na slici 4.2, na mjestu gdje krivulja histereze siječe os polarizacije, vidimo da u odsustvu vanjskog električnog polja polarizacija zadržava konačnu vrijednost. Vrijednost E_c , također naznačena na slici 4.2, predstavlja minimalno polje potrebno da bi se promijenila orijentacija polarizacije koje nazivamo *prisilno* ili *koercitivno polje*. Teorijski određena koercitivna polja najčešće su, za gotovo red veličine, veća od realnih eksperimentalno dobivenih vrijednosti koercitivnih polja [19].



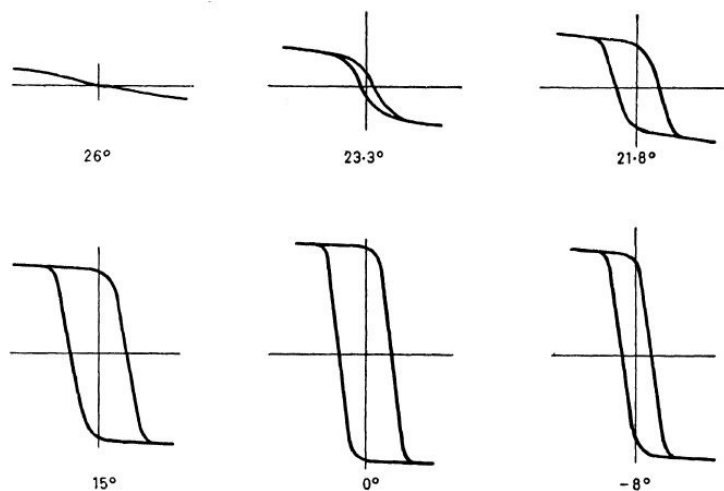
Slika 4.1: Dielektrična histereza Rochelleove soli (Valasek, 1921. godine). Slika preuzeta iz [16].

Također je uočeno da s povećanjem temperature iznad 0°C krivulja histereze Rochelleove soli mijenja svoj oblik što je prikazano na slici 4.3. Povećanjem temperature se smanjuje visina krivulje, ali ne toliko značajno koliko se smanji širina histereze, dok se na temperaturi od otprilike 24°C obje strane krivulje ne spoje u jednu. Nestanak spontane polarizacije uočen kod Rochelleove soli možemo usporediti s nestankom magnetizacije željeza na Curievoj temperaturi te, vođeni tom analogijom,



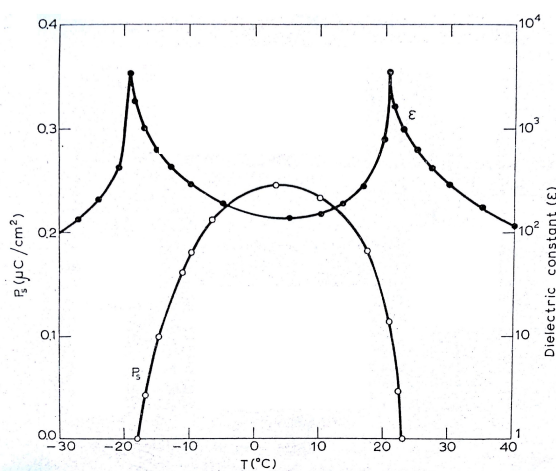
Slika 4.2: Krivulja histereze koja prikazuje ovisnost polarizacije feroelektrika o električnom polju. Slika preuzeta iz [19].

kažemo da Rochelleova sol ima feroelektričnu Curievu točku na 24°C [16]. Također, spuštanjem temperature ispod 0°C , krivulja histereze se sužava i već prvu indicaciju toga vidimo i na slici 4.3. Na -18°C spontana polarizacija ponovno nestaje i ne pojavljuje se niti na jednoj nižoj temperaturi. Rochelleova sol je feroelektrik samo između te dvije temperature, dok je na temperaturama ispod -18°C i iznad 24°C paraelektrik. Ovisnost spontane polarizacije o temperaturi je prikazana na slici 4.4. Takvu pojavu ne možemo usporediti s feromagnetima jer kod njih ne postoji donja temperaturna granica feromagnetske faze. Pojava donje Curieve točke je neobična i među feroelektricima jer većina njih zadržava konačnu vrijednost spontane polarizacije i na najnižim proučavanim temperaturama [16].



Slika 4.3: Dielektrične histereze Rochelleove soli na različitim temperaturama (Sawyer i Tower, 1930. godine). Slika preuzeta iz [16].

Sljedeća zanimljiva anomalija primijećena prilikom istraživanja Rochelleove soli je velika vrijednost dielektrične konstante u feroelektričnoj u odnosu na onu u paraelektričnoj fazi. Na kritičnim temperaturama dielektrična konstanta doseže svoj maksimum te se na temperaturama ispod donje i iznad gornje Curieve točke ponaša u skladu s Curie-Weissovom zakonom, odnosno obrnuto je proporcionalna razlici termodinamičke i Curieve temperature. Ovisnost dielektrične konstante Rochelleove soli o temperaturi je prikazana na slici 4.4, gdje možemo uočiti opisano ponašanje.



Slika 4.4: Temperaturna ovisnost spontane polarizacije i dielektrične konstante kod Rochelleove soli (Hablützel, 1939. godine). Slika preuzeta iz [20].

U vrijeme otkrića pojave feroelektričnosti kod Rochelleove soli, njena kristalna struktura je bila nepoznata i postojala je velika vjerojatnost da je uz sve to i komplicirana, što je rezultiralo nemogućnošću primjene jednostavnih mikroskopskih modela i bilo kakva teorijska objašnjenja su bila u najboljem slučaju spekulativna [17]. Danas je poznato da je uistinu Rochelleova sol jedan od kompliciranijih otkrivenih feroelektrika [17]. Upravo zbog toga, istraživanja osnovnih feroelektričnih pojava su se počela fokusirati na jednostavnije primjere feroelektrika.

4.1.2 Barijev titanat

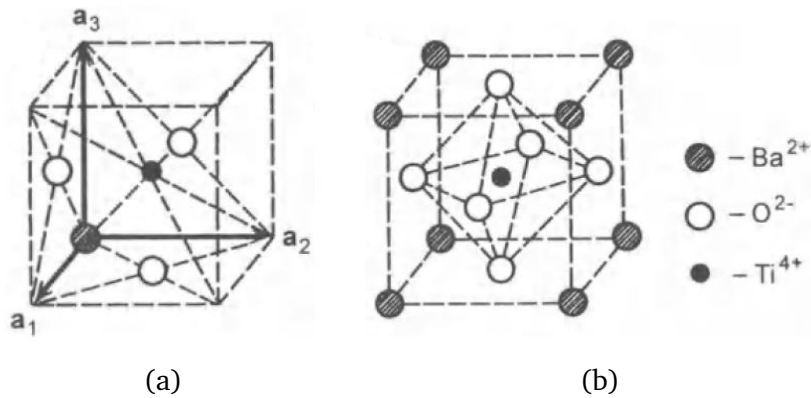
Feroelektrično ponašanje barijevog titanata je otkriveno u Americi tijekom II. svjetskog rata. Gotovo istovremeno, neovisno o otkriću u Americi, Wul i Goldman su 1945. godine u Rusiji objavili dokaz pojave feroelektričnosti kod barijevog titanata nakon čega je zbog svoje jednostavnosti i praktične korisnosti postao jedan od najproučavanijih feroelektrika [17]. Barijev titanat ima kubičnu strukturu u simetričnoj

fazi (slika 4.5b) i pripada velikoj skupini kristala općenite formule ABO_3 , gdje je A divalentan i B četverovalentan ion [19]. Ioni u jediničnoj ćeliji prikazanoj na slici 4.5a se nalaze na položajima:

$$Ba^{2+} : (0, 0, 0),$$

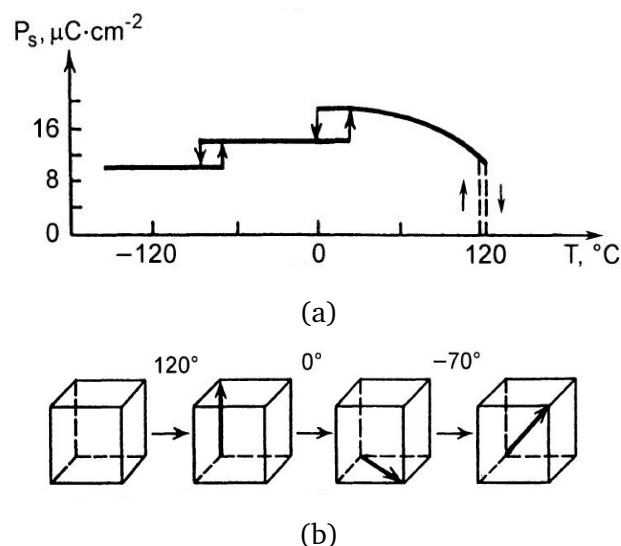
$$Ti^{4+} : (1/2, 1/2, 1/2),$$

$$O^{2-} : (1/2, 1/2, 0); (1/2, 0, 1/2); (0, 1/2, 1/2).$$



Slika 4.5: (a) Jedinična ćelija i (b) strukturalni elementi $BaTiO_3$ kristala. Slika preuzeta iz [19].

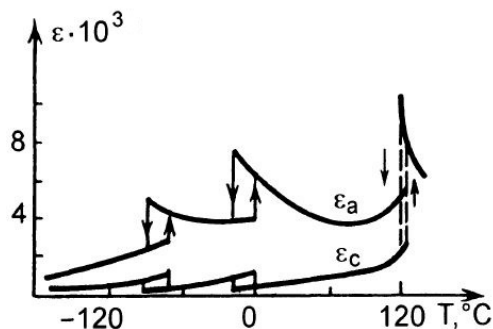
Barijev tirtanat je feroelektrik na sobnoj temperaturi s Curievom točkom na 120°C . Daljnjim hlađenjem kristala, uočena su još dva fazna prijelaza na temperaturama od 0°C i -70°C . Na slici 4.6a je prikazana temperaturna ovisnost spontane polarizacije $BaTiO_3$ kristala u smjeru $[100]$. Diskontinuitet na Curievoj temperaturi se javlja zbog prijelaza iz paraelektrične u feroelektričnu fazu, dok su ostala dva diskontinuiteta povezana s prijelazima iz jedne u drugu feroelektričnu fazu. Iznad Curieve točke struktura kristala je kubična, ali svaki fazni prijelaz je popraćen i strukturalnom promjenom [20]. Nešto ispod Curieve točke vektor spontane polarizacije pokazuje u $[001]$ smjeru, nakon prvog faznog prijelaza iz jedne u drugu feroelektričnu fazu u $[011]$ smjeru, i na temperaturi ispod -70°C u $[111]$ smjeru. Dakle, svaki fazni prijelaz je popraćen i rotacijom vektora spontane polarizacije. Promjena smjera vektora spontane polarizacije kod barijevog titanata je prikazana na slici 4.6b. Apsolutna vrijednost spontane polarizacije je nešto veća nego što je prikazano na slici 4.6a i iznosi $26 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ na sobnoj temperaturi [20].



Slika 4.6: (a) Temperaturna ovisnost spontane polarizacije u [100] smjeru u kristalu barijevog titanata i (b) promjena smjera vektora spontane polarizacije prilikom faznih prijelaza. Slike preuzete iz [19].

Kao što je slučaj kod Rochelleove soli, i fazni prijelaz kod barijevog titanata je popraćen značajnim anomalijama u dielektričnoj konstanti. Na slici 4.7, koja pokazuje ovisnost dielektrične konstante barijevog titanata o temperaturi, možemo uočiti tri maksimuma na onim temperaturama gdje se javljaju i diskontinuiteti polarizacije. Na tim temperaturama dielektrična konstanta poprima vrijednosti i do 10^4 . Iznad Curieve temperature, kao i kod Rochelleove soli, ovisnost dielektrične konstante je u skladu s Curie-Weissovom zakonom. Također, kod barijevog titanata je uočena i pojava temperaturne histereze što je karakteristično za sve feroelektrike čiji se fazni prijelaz klasificira kao fazni prijelaz prvog reda. Takva pojava je posljedica energetske okoline koja se sastoji od tri minimuma između kojih se nalaze potencijalne barijere. Ovisno o tome podižemo li temperaturu ili je spuštamo, do faznog prijelaza dolazi na različitim temperaturama. Pojavu temperaturne histereze ćemo detaljnije razmotriti u kasnijim poglavljima.

Svojstva koja smo prikazali na primjerima Rochelleove soli i barijevog titanata posjeduje i većina ostalih feroelektrika. Krivulja histereze je karakteristično svojstvo feroelektrika koje ilustrira energetske ekvivalentnosti dva moguća smjera vektora spontane polarizacije u kristalu kao i mogućnost promjene smjera iste u vanjskom električnom polju [19]. Upravo iz te karakteristike feroelektrika je proizašla i definicija same pojave feroelektričnosti. Nadalje, histereza isčezava iznad određene



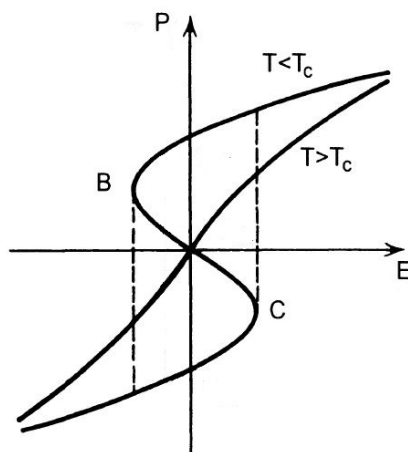
Slika 4.7: Temperaturna ovisnost dielektrične konstante barijevog titanata u smjeru osi polarizacije (ϵ_c) i u smjeru okomitom na os polarizacije (ϵ_a). Slika preuzeta iz [19].

temperature (Curieva točka) što indicira i nestanak spontane polarizacije. Također, feroelektrici imaju i velike vrijednosti dielektrične konstante koje dosežu svoj maksimum na temperaturi Curieve točke, a na svim višim temperaturama dielektrična konstanta pokazuje temperaturnu ovisnost određenu Curie-Weissovim zakonom. Uz kristale koje smo naveli kao primjer feroelektrika, u tablici 4.1 se nalaze još nekoliko poznatih feroelektričnih kristala i njihove Curieve točke.

NAZIV SUPSTANCE	KEMIJSKA FORMULA	CURIEVA TOČKA
Barijev titanat	$BaTiO_3$	120°C
Litijev niobat	$LiNbO_3$	1210°C
Antimonov sulfojodid	$SbSI$	20°C
Kalij dihidrogen fosfat (KDP)	KH_2PO_4	-150°C
Amonijev fluorberilat	$(NH_4)_2BeF_4$	-98°C
Rochelleova sol (RS)	$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	-18°C; 24°C
Triglicerin sulfat (TGS)	$(NH_2CH_2COOH)_3 \cdot H_2SO_4$	49°C
Natrijev nitrit	$NaNO_2$	164°C
Olovljev germanat	$Pb_5Ge_3O_{11}$	180°C

Tablica 4.1: Kemijske formule i Curieve točke nekih feroelektričnih kristala. Podaci preuzeti iz [19].

Kada raspravljamo o negativnom električnom kapacitetu, ipak je najinteresantnija pojava kod feroelektrika krivulja histereze. Činjenica da postoje dva moguća smjera spontane polarizacije u kristalu kao kod Rochelleove soli (slika 4.1), koja su također i stabilna, navodi na postojanje dva minimuma slobodne energije između kojih se nalazi potencijalna barijera (maksimum slobodne energije). Postavljanjem feroelektrika između ploča kondenzatora, ovisnost polarizacije o vanjskom električnom polju možemo promatrati kao ovisnost naboja o naponu između ploča kondenzatora zbog



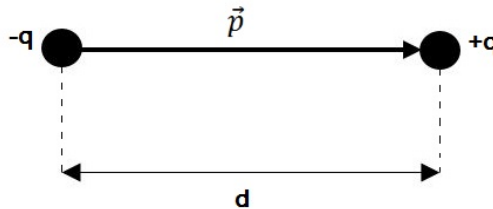
Slika 4.8: Ovisnost polarizacije feroelektrika o vanjskom električnom polju u obliku slova S na temperaturama ispod i iznad Curieove točke, $T < T_c$ i $T > T_c$. Slika preuzeta iz [19].

činjenice da je površinska gustoća vezanih naboja proporcionalna polarizaciji i električno polje naponu. Iz definicije diferencijalnog električnog kapaciteta (3.1) tada možemo zaključiti da je područje između točaka B i C na slici 4.8 zapravo područje negativnog kapaciteta. Dakle, tijekom promjene smjera polarizacije vanjskim električnim poljem sustav prolazi kroz područje negativnog električnog kapaciteta. No, kako se već da naslutiti, područje negativnog električnog kapaciteta je nestabilno što ćemo i pokazati kasnije. Zbog toga se postavljanjem feroelektrika između ploča kondenzatora ne može uočiti krivulja prikazana na slici 4.8 već uočavamo pojavu histereze što je prikazano isprekidanim linijama. S druge strane, ako promotrimo ovisnost polarizacije o vanjskom električnom polju za temperature iznad kritične točke na slici 4.8 nigdje ne uočavamo područje s negativnim nagibom koje bi navodilo na postojanje područja negativnog električnog kapaciteta. Na dovoljno visokim temperaturama ovisnost polarizacije o vanjskom električnom polju je gotovo linearna i feroelektrik se ponaša kao svaki običan dielektrik, najčešće s jako velikom dielektričnom konstantom.

4.2 Uzrok feroelektričnosti u materijalima

Feroelektrični fazni prijelaz je strukturalni fazni prijelaz kao rezultat čega dolazi do pojave spontane polarizacije u kristalu koju uzrokuje relativni pomak iona u svakoj od jediničnih ćelija kristala [19]. Temeljni element odgovoran za pojavu feroelektričnosti je električni dipol, par točkastih naboja jednakih iznosa i suprotnog

predznaka smještenih na maloj međusobnoj udaljenosti [10]. Takva konfiguracija naboja uzrokuje pojavu dipolnog momenta čiji je iznos jednak umnošku apsolutne vrijednosti naboja i njihove međusobne udaljenosti, $p = qd$, a vektor je usmjeren od negativnog prema pozitivnom naboju kao što prikazuje slika 4.9.

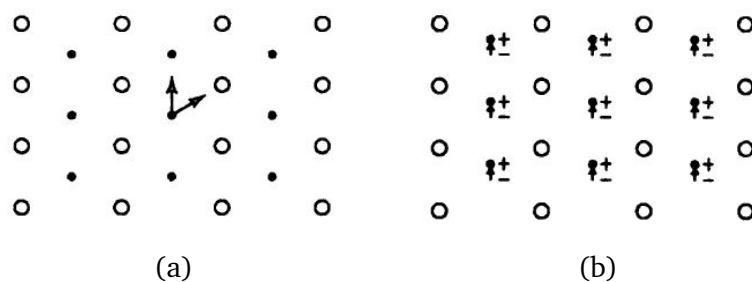


Slika 4.9: Prikaz električnog dipola i dipolnog momenta.

Zbog jednostavnosti ćemo pomak iona u kristalnoj rešetci prikazati na primjeru 2D kristalne rešetke koja se sastoji od dvije različite vrste iona. No, realni kristali su trodimenzionalni te se mogu sastojati od više od dvije vrste iona pa ćemo razmatranje proširiti na 3D kristalnu rešetku na primjeru barijevog titanata.

Promotrimo 2D kristalnu rešetku koja se sastoji od dvije vrste iona koja je prikazana na slici 4.10a, gdje bijeli krugovi predstavljaju negativne ione ($-q$) i crni krugovi pozitivne ione ($+q$). Svaki ion možemo modelirati kao da je sav naboj skoncentriran u središtu iona i pritom vrijedi da je ukupan naboj cijele rešetke jednak nuli. Zbog ukupnog efekta svih sila koje djeluju između iona, prirodan poredak kod svih dielektrika i feroelektrika u paraelektričnoj fazi je kao na slici 4.10a. Svaki crni ion u tom slučaju ima za četiri najbliža susjeda bijele ione, i obrnuto, što zbog simetrije uzrokuje poništavanje naboja na svakoj poziciji iona [15]. Kod takve konfiguracije iona u kristalnoj rešetci nema separacije pozitivnog i negativnog naboja te nema ni dipolnog momenta.

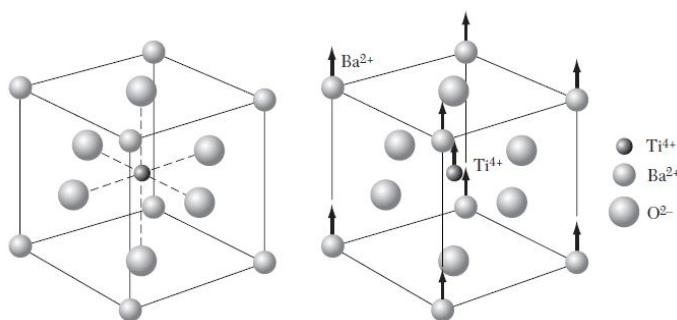
Postavljanjem dielektrika u vanjsko električno polje ili spuštanjem temperature tako da iz paraelektrične faze kristal prelazi u feroelektričnu, energetski stabilnija konfiguracija naboja je ona prikazana na slici 4.10b. U tom slučaju negativan naboj, koji se nalazi u središtu kvadratne grupe, ne poništava pozitivan naboj odgovarajuće grupe crnih iona jer se središta grupa naboja ne podudaraju [15]. Takva separacija središta pozitivnog i negativnog naboja jednakih iznosa rezultira pojavom dipolnog momenta. Vektor dipolnog momenta je usmjeren od središta negativnog prema središtu pozitivnog naboja kako prikazuje slike 4.10b. Svi dipolni momenti u proma-



Slika 4.10: Prikaz dijela dvodimenzionalne kristalne rešetke (a) u kojoj nema separacije središta naboja i (b) kada ne dolazi do poništavanja pozitivnog i negativnog naboja što rezultira pojavom dipolnog momenta. U oba slučaja bijeli krugovi predstavljaju negativne ione, $-q$, a crni krugovi pozitivne ione, $+q$. Slike preuzete iz [15].

tranom volumenu kristala tada rezultiraju makroskopskom polarizacijom, odnosno u slučaju feroelektrika spontanom polarizacijom u feroelektričnoj fazi.

Naravno, relativni pomak elektronskog oblaka i jezgre koji se javlja postavljanjem kristala u vanjsko električno polje dovodi do elektronske polarizacije. No, kod feroelektrika je ona u većini slučajeva zanemariva jer je ionska polarizacija uzrokovana relativnim pomakom pozitivnih i negativnih iona rešetke puno većeg iznosa [15]. To dakako vrijedi kada je električno polje statičko ili malih frekvencija, odnosno kada se sporo mijenja u vremenu. Pri visokim frekvencijama vanjskog električnog polja elektronska polarizacija postaje značajna, ali tada se značaj ionske polarizacije smanjuje jer su ioni, za razliku od elektronskih oblaka, masivni pa je i njihov odziv na jako brzo oscilirajuće polje neznatan.



Slika 4.11: Na slici lijevo je prikazana kristalna struktura barijevog titanata u paraelektričnoj fazi, a na slici desno je prikazan pomak iona barija i titana u odnosu na ione kisika zbog čega se javlja dipolni moment. Slika preuzeta iz [21].

Kod barijevog titanata, pojava dipolnog momenta u jediničnoj ćeliji je uzrokovana pomakom iona barija Ba^{2+} i titana Ti^{4+} u odnosu na ione kisika O^{2-} . U paraelektričnoj fazi, na temperaturama većim od Curieve, kristalna struktura barijevog tita-

nata je kubična te se ioni titana (Ti) nalaze u središtu kristalne rešetke. Ioni barija (Ba) i kisika (O) okružuju ione Ti što uzrokuje poništavanje naboja objašnjeno na primjeru dvodimenzionalne rešetke (slike 4.10a). Tijekom faznog prijelaza iz paraelektrika u feroelektrik ioni Ba i Ti se pomiču u odnosu na ione O što je prikazano na slici 4.11 [21]. Točnije, ioni Ba^{2+} se pomaknu za $0,05 \text{ \AA}$ i ioni Ti^{+4} za $0,1 \text{ \AA}$ prema gore, a ioni O^{2-} prema dolje za $0,04 \text{ \AA}$ u odnosu na prethodni položaj [29]. Kristalna struktura se deformirala pa se središta pozitivnog i negativnog naboja više ne poklapaju te se javlja dipolni moment u svakoj jediničnoj ćeliji kristala što rezultira spontanom polarizacijom. Takva tetragonalna struktura je stabilna između 120°C i 5°C nakon čega se struktura barijevog titanata ponovno mijenja prelaskom u novu feroelektričnu fazu. No, lokalna separacija iona u kristalnoj rešetci nije dovoljna da bismo imali feroelektričnu spontanu polarizaciju [22]. Do pojave spontane polarizacije kod feroelektrika dolazi tek kada su svi ili većina dipola orijentirani u istom smjeru. Primarna sila koja omogućava dugodosežno kolektivno uređenje koje rezultira ukupnom polarizacijom je dipol-dipol interakcija [22]. Zbog dipol-dipol interakcije koja je elektrostatske prirode, dipoli svojim električnim poljima koreliraju susjedne dipole. Na taj način dipolni moment se orijentira u smjeru električnog polja drugog dipola čime minimizira svoju energiju.

4.3 Teorija srednjeg polja

S obzirom na značajnu analogiju feroelektrika s feromagnetima, u ovom poglavlju ćemo prikazati makroskopsku teoriju srednjeg polja po uzoru na klasični pristup Langevineove teorije paramagnetizma kako bismo opisali Curie-Weissovo ponašanje susceptibilnosti u paraelektričnoj fazi i ovisnost polarizacije o temperaturi u blizini kritične točke.

Pretpostavimo strukturu koja se sastoji od pravilno poredanih permanentnih dipola koji se mogu orijentirati u jednom od dva moguća suprotna smjera pri čemu će bilo kakva termalna gibanja uništiti pravilnost te strukture. Nadalje, pretpostavimo da termalna gibanja značajno ne utječu na pozicije već samo na orijentacije dipola. Permanentni dipoli će zadržati svoje individualne dipolne momente, ali će se ukupan dipolni moment sustava smanjiti ili uništiti zbog nasumične orijentacije dipola [16]. Opisani sustav ćemo promatrati u klasičnoj granici opisanoj Boltzmannovom raspo-

djelom,

$$f(\vartheta) = e^{-\beta E(\vartheta)}, \quad (4.1)$$

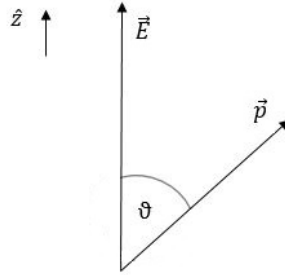
pri čemu $f(\vartheta)$ predstavlja vjerojatnost nalaženja dipola $\vec{p}$ pod kutem ϑ u odnosu na električno polje $\vec{E}$. U relaciji (4.1), $\beta = (k_B T)^{-1}$ gdje je k_B Boltzmannova konstanta, a $E(\vartheta)$ energija interakcije dipola $\vec{p}$ s električnim poljem određena s

$$E(\vartheta) = -\vec{p} \cdot \vec{E} = -pE \cos \vartheta. \quad (4.2)$$

Polarizacija je općenito definirana s (2.5). Polarizacija promatranog sustava N dipola je određena s

$$P = n\bar{p}_z, \quad (4.3)$$

gdje je $n = N/V$ koncentracija dipola i $\bar{p}_z$ srednji dipolni moment u smjeru električnog polja (pri čemu vrijedi $p_z = p \cos \vartheta$) kao što prikazuje slika 4.12. Klasično,



Slika 4.12: Prikaz vektora dipolnog momenta p pod kutem ϑ u odnosu na vanjsko električno polje E u z -smjeru.

srednja vrijednost dipolnog momenta u termalnoj ravnoteži određena je s

$$\bar{p}_z = \frac{\int p_z f(\vartheta) d\Omega}{\int f(\vartheta) d\Omega}, \quad (4.4)$$

gdje je $d\Omega = \sin(\vartheta) d\vartheta d\varphi$ diferencijal prostornog kuta. Izvrijednjavanjem integrala u (4.4), za srednju vrijednost dipolnog momenta $\bar{p}_z$ dobivamo ¹

$$\bar{p}_z = p \left[\coth(x) - \frac{1}{x} \right], \quad (4.5)$$

¹Detaljniji izračun je prikazan u dodatku A.1.

gdje je član u uglatoj zagradi Langevineova funkcija $L(x)$ i $x \equiv \frac{pE}{k_B T}$. Konačno, polarizaciju iz (4.3) možemo zapisati kao

$$P = np \left[\coth(x) - \frac{1}{x} \right]. \quad (4.6)$$

U režimu slabog električnog polja, energija dipola je puno manja od termalne energije ($pE \ll k_B T$), odnosno vrijedi da $x \ll 1$. U tom slučaju $\coth(x)$ u (4.6) možemo razviti u Taylorov red oko nule,

$$\coth(x) \approx \frac{1}{x} + \frac{1}{3}x - \frac{1}{12}x^3, x \ll 1. \quad (4.7)$$

Korištenjem razvoja u Taylorov red (4.7), polarizaciju određenu Langevineovom funkcijom iz (4.6) u režimu malih električnih polja možemo zapisati kao

$$P \approx \frac{np^2 E}{3k_B T} \left[1 - \frac{1}{4} \left(\frac{pE}{k_B T} \right)^2 \right]. \quad (4.8)$$

Svaki dipol koji ima stalni moment djeluje kao izvor električnog polja te može utjecati na susjedne dipole koji također posjeduju stalni dipolni moment. Tada je električno polje koje osjeća jedan dipol superpozicija polja svih ostalih koji ga okružuju. Srednje polje koje nastaje interakcijom dipola stvara lokalno električno polje koje uzrokuje polarizaciju. Za mala lokalna polja, ono je proporcionalno polarizaciji gdje je koeficijent proporcionalnosti generalizirani Lorentzov faktor B koji ovisi o geometriji rešetke [18]. Efektivno polje, $\vec{E}_{eff}$, koje djeluje na dipole jednako je

$$\vec{E}_{eff} = \vec{E} + B\vec{P} \quad (4.9)$$

gdje $\vec{E}$ predstavlja vanjsko električno polje. Promatramo slučaj u kojem su efektivno polje, vanjsko polje i polarizacija u istom smjeru pri čemu možemo gledati samo iznose tih veličina. Uvođenjem aproksimacije srednjeg polja, gdje je efektivno električno polje određeno s (4.9), izraz za polarizaciju (4.8) poprima oblik

$$P \approx \frac{np^2}{3k_B T} (E + BP) \left[1 - \frac{1}{4} \left(\frac{p}{k_B T} \right)^2 (E + BP)^2 \right]. \quad (4.10)$$

Izraz (4.10) predstavlja transcendentnu jednadžbu, gdje polarizacija samosuglasno

ovisi sama o sebi. Transcendentnu jednadžbu iz (4.10) analitički možemo riješiti u paraelektričnoj fazi gdje je ukupna energija dipola puno manja od termalne energije, $p(E + BP) \ll k_B T$. Tada možemo zanemariti kvadratni član u uglatoj zagradi u izrazu (4.10). Odnosno, izraz za polarizaciju (4.10) se svodi na

$$P \approx \frac{np^2}{3k_B T} (E + BP). \quad (4.11)$$

Naravno, želimo razmotriti ovisnost polarizacije o električnom polju te iz relacije (4.11) slijedi:

$$P = \frac{\frac{np^2}{3k_B T} E}{1 - \frac{np^2 B}{3k_B T}}. \quad (4.12)$$

U relaciji (4.12) polarizacija je proporcionalna električnom polju te možemo iskoristiti izraz (2.9) pomoću kojega dobivamo susceptibilnost u paraelektričnoj fazi,

$$\chi = \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{P}{E} = \frac{\chi_C}{1 - \varepsilon_0 B \chi_C} \quad (4.13)$$

gdje je $\chi_C \equiv \frac{np^2}{3\varepsilon_0 k_B T}$ Curieva paraelektrična susceptibilnost bez interakcije dipola. Izraz (4.13) ukazuje da, zbog interakcije dipola dolazi do povećanja električne susceptibilnosti sustava u odnosu na χ_C što se naziva *Stonerovo pojačanje*. Ono je proporcionalno Lorentzovom faktoru B koji predstavlja konstantu interakcije. Kada interakcija dosegne dovoljno velik kritičan iznos, tako da $1 - \varepsilon_0 B \chi_C \rightarrow 0$, susceptibilnost dielektrika divergira što indicira nestabilnost paraelektričnog osnovnog stanja. Kada je ispunjen taj kriterij, koji nazivamo i *Stonerov kriterij*, dolazi do faznog prijelaza u uređeno stanje feroelektrika. S druge strane, za male vrijednosti Lorentzovog faktora ($B \ll 1$), član $\varepsilon_0 B \chi_C$ možemo zanemariti. Dakle, u slučaju kada su interakcije dipola zanemarive, susceptibilnost je jednaka Curievoj susceptibilnosti χ_C koja je obrnuto proporcionalna termodinamičkoj temperaturi. Iz (4.11) možemo dobiti i Curie-Weissovo ponašanje karakteristično za paraelektričnu fazu zapisujući polarizaciju kao

$$P = \frac{np^2}{2k_B T} E + \frac{T_C}{T} P, \quad (4.14)$$

gdje smo definirali Curievu temperaturu $T_C \equiv \frac{np^2 B}{3k_B}$ koja ovisi o konstanti interakcije B . Prema analogiji s feromagnetima, Curieva temperatura je ona temperatura iznad koje se feroelektrik ponaša kao paraelektrik. Traženjem ovisnosti polarizacije o elek-

tričnom polju i korištenjem relacije (2.9) dobivamo Curie-Weissov zakon koji vrijedi za temperature $T > T_C$,

$$\chi_C = \frac{np^2}{3\varepsilon_0 k_B} \frac{1}{T - T_C}. \quad (4.15)$$

Paraelektrična susceptibilnost je prema (4.15) obrnuto proporcionalna razlici termodinamičke temperature i Curieove temperature. Na $T = T_C$ uočavamo divergenciju susceptibilnosti što karakterizira kritičnu točku koja označava fazni prijelaz paraelektrika u feroelektrik, dok se s povećanjem temperature susceptibilnost smanjuje. Kao što vidimo, temperatura T_C je određena jačinom interakcije dipola što je sadržano u konstanti B .

Sljedeće razmatramo ovisnost polarizacije o temperaturi u odsustvu vanjskog električnog polja ($E = 0$) u okolini kritične točke T_C . Uz taj uvjet, transcendentna jednadžba iz (4.10) poprima oblik

$$P = \frac{np^2}{3k_B T} BP \left[1 - \frac{1}{4} \left(\frac{p}{k_B T} \right)^2 (BP)^2 \right]. \quad (4.16)$$

Već na prvi pogled vidimo da jednadžba (4.16) ima barem jedno realno rješenje, $P = 0$. Za $P \neq 0$ cijelu jednadžbu možemo podijeliti s P pri čemu dobivamo

$$1 = \frac{T_C}{T} \left(1 - \frac{1}{4} \left(\frac{T_C}{T} \right)^2 \frac{9}{n^2 p^2} P^2 \right), \quad (4.17)$$

gdje smo prepoznali definiciju Curieove temperature, $T_C = np^2 B / 3k_B$. Jednadžbu (4.17) svodimo na sljedeći izraz:

$$T_C - T = \frac{1}{4} T_C \left(\frac{T_C}{T} \right)^2 \frac{9}{n^2 p^2} P^2. \quad (4.18)$$

U okolini kritične točke $T \approx T_C$, gdje promatramo ovisnost polarizacije o temperaturi, omjer dviju temperatura je približno jednak jedinici ($\frac{T_C}{T} \approx 1$) te u jednadžbi (4.18) taj omjer možemo zamijeniti s jedinicom pri čemu dobivamo ovisnost kvadrata polarizacije o temperaturi,

$$P^2 \approx \frac{4}{9} \frac{n^2 p^2}{T_C} (T_C - T). \quad (4.19)$$

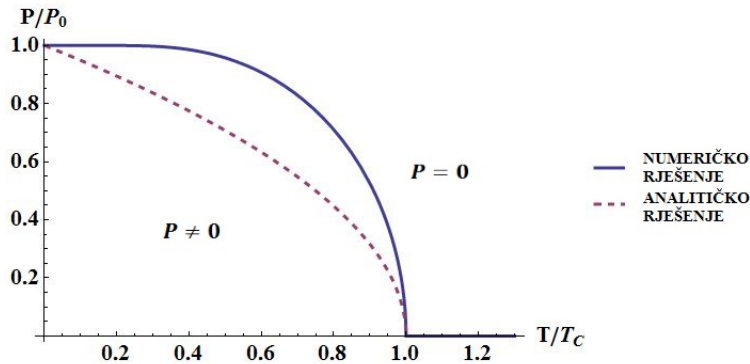
Konačno, korjenovanjem izraza (4.19), za ovisnost polarizacije o temperaturi u oko-

lini kritične točke $T \approx T_C$ dobivamo

$$P(T) \approx \pm \frac{2}{3}np\sqrt{1 - \frac{T}{T_C}}. \quad (4.20)$$

Dakle, u okolini $T \approx T_C$, ali za $T < T_C$ polarizacija je proporcionalna $\sqrt{1 - T/T_C}$. Činjenica da su oba rješenja realna za $T < T_C$ vodi nas na zaključak da u feroelektričnoj fazi postoje dva minimuma energije za vrijednosti polarizacije iz (4.20). Također, jedno od mogućih rješenja jednadžbe (4.16) $P = 0$ stabilno je s druge strane kritične točke gdje je $T > T_C$. Na slici 4.13 možemo vidjeti ovisnost polarizacije dobivene numeričkim rješavanjem transcendentne jednadžbe i ovisnost polarizacije o temperaturi određenu izrazom (4.20) dobivenu analitičkim rješavanjem transcendentne jednadžbe u okolini kritične točke $T \approx T_C$ odakle možemo primijetiti da se analitičko rješenje podudara s numeričkim u okolini kritične točke, što je i za očekivati.

Ovisnosti suceptibilnosti o temperaturi u paraelektričnoj fazi, kao i ovisnost polarizacije o temperaturi u okolini kritične točke slažu se s eksperimentalno dobivenim ovisnostima opisanim u poglavlju 4.1. Iako je u navedenim primjerima eksperimentalno promatrana dielektrična konstanta, električna susceptibilnost je veličina koja je za dano električno polje izravno povezana s polarizacijom prema (2.9). Zato je prirodnije promatrati susceptibilnost feroelektrika kada raspravljamo o odzivu polarizacije na vanjsko električno polje. No, kako su vrijednosti susceptibilnosti kod feroelektrika jako velike, pogotovo u blizini kritične točke, dodavanjem jedinice ne radimo veliku razliku pa vrijedi $\varepsilon_r \approx \chi$ [15].



Slika 4.13: Ovisnost polarizacije o temperaturi prikazana za numeričko rješenje transcendentne jednadžbe (puna plava linija) i analitičko rješenje u okolini kritične točke $T \approx T_C$ (isprekidana ljubičasta linija). Graf ovisnosti je napravljen u programu *Wolfram Mathematica*.

5 Landauova teorija faznih prijelaza

Fenomenološku teoriju faznih prijelaza je predložio Landau 40-ih godina prošlog stoljeća, originalno kako bi opisao supravodljivost, odnosno kontinuirani fazni prijelaz [23]. Pokazala se korisnom za općenito opisivanje i razumijevanje prirode faznih prijelaza između uređenih i neuređenih stanja. Temeljena je na simetriji, a omogućuje pouzdan opis ravnotežnog ponašanja sustava u blizini faznog prijelaza. Bitno je naglasiti da je Landauova teorija faznih prijelaza zapravo teorija srednjeg polja što podrazumijeva zanemarivanje fluktuacija. Upravo zbog toga što se unutar Landauove teorije slobodna Gibbsova energija razvija u red polinoma po parametru uređenja, npr. polarizaciji, koja predstavlja srednju vrijednost svih dipolnih momenta, ona je temeljena na teoriji srednjeg polja. Razmatranjem uloge fluktuacija u promatranom sustavu, moguće je ocijeniti valjanost teorije srednjeg polja. Pokazuje se da ona dobro opisuje sustav iznad gornje kritične dimenzije ($d^* = 4$) što intuitivno vodi na zaključak da će opis sustava biti bolji u onim sustavima gdje svaki atom ima velik broj susjeda, odnosno da je prikladna za sustave s dugodosežnim interakcijama kao što su supravodiči ili feroelektrici [24].

U svojim originalnim bilješkama iz 1937. godine Landau zaključuje da sustav ne može glatko prijeći između dvije faze različite simetrije. Također, zbog činjenice da termodinamička stanja dviju faza različitih simetrija moraju biti jednaka na zajedničkoj liniji faznog prijelaza, simetrija jedne mora biti veća od simetrije druge faze [24]. Upravo zbog toga što sustav prolazi kroz kvalitativnu promjenu prilikom faznog prijelaza te se stvara red tamo gdje ga ranije nije bilo, slobodna energija mora biti analitička funkcija neke varijable. Landau karakterizira fazni prijelaz preko *parametra uređenja*, fizikalne veličine koja je jednaka nuli u neuređenoj fazi (fazi visoke simetrije), a kontinuirano poprimi konačnu vrijednost kada se simetrija sustava smanji, odnosno kada sustav prijeđe u uređenu fazu [24]. U feromagnetskim sustavima parametar uređenja je magnetizacija, u supravodičima energijski procijep, a u slučaju faznog prijelaza paraelektrik-feroelektrik parametar uređenja je polarizacija P . S obzirom da je slobodna Gibbsova energija sustava u ravnoteži jedinstveno određena s tlakom i temperaturom, tada i parametar uređenja mora biti funkcija tih varijabli, $P = P(p, T)$ [25]. Kao što je i ranije spomenuto, Landauova teorija zanemaruje fluktuacije u blizini faznog prijelaza te je parametar uređenja prostorno

neovisna veličina, odnosno jednak je u cijelom sustavu. Ključna aproksimacija Landauove teorije je da se u blizini prijelaza slobodna energija može razviti u red potencija po parametru uređenja prilikom čega zadržavamo samo članove koji odgovaraju simetriji sustava. Koeficijenti razvoja u red se pritom određuju eksperimentalno ili pomoću mikroskopskih izračuna [24]. Također, jedna od bitnih pretpostavki Landauove teorije faznih prijelaza je da sva netrivialna temperaturna ovisnost sadržana u koeficijentu uz član najnižeg reda u razvoju slobodne energije [23].

U ovom radu ćemo se baviti homogenim sustavima s prostorno uniformnom polarizacijom za čije opis je prikladna Landau-Devonshireova teorija. Termodinamičko stanje sustava u ravnoteži općenito je moguće potpuno opisati vrijednostima točno određenih varijabli, a za homogene feroelektrike te varijable su temperatura (T), polarizacija (P), električno polje (E), deformacija (η) i naprezanje (σ) [24]. Kako uobičajeno primjenjujemo električno polje i naprezanje na nekom feroelektriku, takve varijable nazivamo vanjskim ili nezavisnim varijablama, dok su polarizacija i deformacija "unutrašnje" ili zavisne varijable. Temperatura i tlak su također nezavisne varijable i upravo zbog toga je relevantni termodinamički potencijal Gibbsova slobodna energija [25]. U ovom radu nećemo se baviti mehaničkom deformacijom feroelektrika te nećemo razmatrati posljedice koje proizlaze iz toga. U tome slučaju, za opis faznih prijelaza prvog i drugog reda dovoljno je zadržati najniže tri potencije polarizacije P u razvoju (5.1).

Gibbsovu slobodnu energiju možemo zapisati u obliku

$$G(P, p, T) = G_0 + \frac{1}{2}\alpha(p, T)P^2 + \frac{1}{4}\beta(p, T)P^4 + \frac{1}{6}\gamma(p, T)P^6 + \dots, \quad (5.1)$$

gdje G_0 predstavlja Gibbsovu slobodnu energiju u paraelektričnoj fazi u odnosu na koju ćemo, zbog jednostavnosti, mjeriti Gibbsovu energiju ($G_0 \equiv 0$). Bitno je uočiti da se u razvoju slobodne energije za fazni prijelaz paraelektrik-feroelektrik nalaze samo članovi s parnim potencijama. Razlog tomu leži upravo u simetriji sustava jer znamo da slobodna energija mora biti invariantna na promjenu smjera polarizacije, odnosno mora vrijediti

$$G(P, p, T) = G(-P, p, T). \quad (5.2)$$

Kako smo ranije naglasili, sva netrivialna temperaturna ovisnost u okolini točke faznog prijelaza ($T \sim T_0$) leži u koeficijentu uz član najnižeg reda u razvoju slobodne

energije (α) te pretpostavimo da ostali koeficijenti ($\beta, \gamma, \dots$) ne ovise o temperaturi. Pokazat ćemo da koeficijent α linearno ovisi o temperaturi,

$$\alpha(T) = \alpha_0(T - T_0), \quad (5.3)$$

gdje je koeficijent α_0 neovisan o temperaturi i uvijek pozitivan ($\alpha_0 > 0$). Ako promotrimo relaciju (5.3) možemo vidjeti da se, ovisno o temperaturi, mijenja predznak koeficijenta α . Točnije, kada je temperatura manja od kritične temperature ($T < T_0$), koeficijent uz član najnižeg reda ima negativan predznak, dok je u suprotnom slučaju ($T > T_0$) predznak pozitivan.

U slučaju kada se feroelektrični materijal nalazi u električnom polju, slobodna energija iz relacije (5.1) poprima oblik

$$G(P, T, E) = G_0 + \frac{1}{2}\alpha_0(T - T_0)P^2 + \frac{1}{4}\beta P^4 + \frac{1}{6}\gamma P^6 - \vec{E} \cdot \vec{P}. \quad (5.4)$$

Uključivanjem vanjskog električnog polja, nasumično usmjereni dipoli polarizacije imaju tendenciju usmjeriti se u smjeru polja. S obzirom da u relaciji (5.4) imamo skalarni produkt električnog polja i polarizacije, koji predstavlja energiju polariziranog materijala, možemo vidjeti da slobodnu energiju povećava antiparalelno usmjerenje polarizacije u odnosu na vanjsko električno polje, dok je smanjuje paralelno usmjerenje.

Iz prvih derivacija termodinamičkog potencijala, Gibbsove slobodne energije, proizlaze vrijednosti fizikalnih svojstava sustava kao što su entropija (S) i polarizacija (P), dok drugim derivacijama možemo dobiti toplinski kapacitet pri stalnom tlaku (C_p) i recipročnu vrijednost električne susceptibilnosti (χ^{-1}) [25]. Relacije su dane jednadžbama (5.5) -(5.8).

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, E, P} \quad (5.5)$$

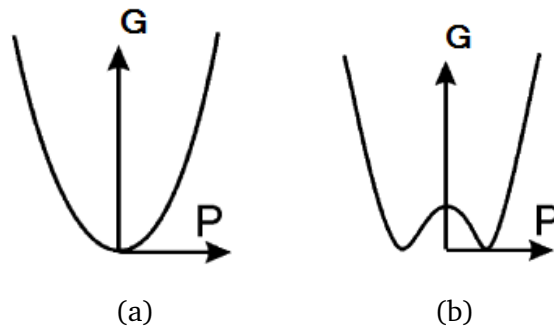
$$P = - \left(\frac{\partial G}{\partial E} \right)_{p, T} \quad (5.6)$$

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p, E, P} = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{p, E, P} \quad (5.7)$$

$$\frac{1}{\chi} = - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_{p, T, E} \quad (5.8)$$

Nakon definiranja Gibbsove energije prirodno je da nas zanima što se događa sa slobodnom energijom ako promijenimo neki vanjski parametar. Za početak ćemo razmatrati koji efekt ima promjena temperature te ćemo kasnije promotriti i utjecaj vanjskog električnog polja.

Na slici 5.1a se nalazi ovisnost slobodne energije o polarizaciji za paraelektrične i feroelektrične materijale. Način na koji će slobodna energija prijeći između ove dvije konfiguracije određuje predznak koeficijenta β , odnosno on određuje prirodu prijelaza paraelektrika u feroelektrik te dolazi li do kontinuirane ili diskontinuirane pojave polarizacije za temperature $T < T_0$. Također, na slici 5.1a uočavamo i, ranije napomenutu, činjenicu da za jednake vrijednosti polarizacije suprotnog smjera slobodna energija ima jednaku vrijednost kako u paraelektričnoj tako i u feroelektričnoj fazi. Prvo ćemo promotriti paraelektričnu fazu, s obzirom da su njena svoj-



Slika 5.1: Slobodna energija G kao funkcija polarizacije P za (a) paraelektrični materijal i (b) feroelektrični materijal. Slika preuzeta iz [24].

stva jednaka neovisno o načinu prijelaza sustava iz paraelektrične u feroelektričnu fazu. Ravnotežna konfiguracija sustava je određena minimumom slobodne energije (5.1), gdje promatramo slučaj u kojemu nema vanjskog električnog polja. Ekstreme slobodne energije određujemo tako da tražimo gdje je promjena slobodne energije po parametru uređenja jednaka nuli, odnosno gdje vrijedi

$$\frac{\partial G(P, T)}{\partial P} = 0. \quad (5.9)$$

Tada za minimum Gibbsove slobodne energije vrijedi

$$\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} > 0, \quad (5.10)$$

a za maksimum

$$\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} < 0. \quad (5.11)$$

Deriviranjem Gibbsove slobodne energije definirane s (5.1) te izjednačavanjem s nulom, dobivamo:

$$\alpha(T)P + \beta P^3 + \gamma P^5 = 0. \quad (5.12)$$

Na taj način možemo dobiti ravnotežnu vrijednost polarizacije u paraelektričnoj fazi. Ako je $\alpha(T) > 0$ i $\beta, \gamma > 0$ vidimo da je $P = 0$ jedino realno rješenje koje zadovoljava jednadžbu (5.12). Dakle, ravnotežna vrijednost polarizacije je jednaka nuli u paraelektričnoj fazi. To isto uočavamo sa slike 5.1a gdje je vidljivo da se minimum slobodne energije nalazi na $P = 0$. Najinteresantnije je promotriti električnu susceptibilnost u paraelektričnoj fazi koju određujemo kao drugu parcijalnu derivaciju Gibbsove energije po polarizaciji što je dano izrazom (5.8). Drugom derivacijom relacije (5.1) po polarizaciji dobivamo:

$$\frac{1}{\chi_P} = \alpha(T) + 3\beta P^2 + 5\gamma P^4. \quad (5.13)$$

Ako iskoristimo činjenicu da je polarizacija u paraelektričnoj fazi jednaka nuli, iz (5.13) proizlazi

$$\chi_P = \frac{1}{\alpha(T)}, T > T_0. \quad (5.14)$$

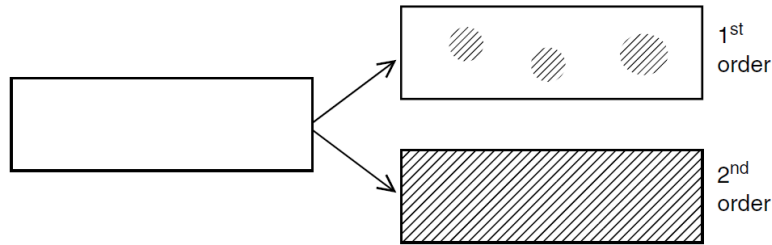
Susceptibilnost sustava klasičnih interagirajućih dipola (feromagnetni, feroelektrici,...) u vanjskom polju može se izraziti u okviru aproksimacije srednjeg polja i ima oblik Curie-Weissovog zakona, tj. $\chi = C/(T - T_0)$, gdje je C Curieva konstanta. Odatle, usporedbom s (5.14), slijedi linearna ovisnost koeficijenta $\alpha(T) \sim T - T_0$. Takva ovisnost električne susceptibilnosti o temperaturi za $T > T_0$ je uočena kod većine feroelektrika što dodatno potvrđuje pretpostavku linearne ovisnosti koeficijenta α o temperaturi (5.3) [24]. Indeksacija označava činjenicu da promatramo susceptibilnost u paraelektričnoj fazi, $T > T_0$. Također, iz relacije (5.14) možemo uočiti divergenciju električne susceptibilnosti kako se temperatura približava temperaturi prijelaza T_0 .

Promjenom vanjskog parametra, kao što je temperatura, zbog očuvanja energije nije moguće inducirati trenutnu promjenu energije sustava. Promotrimo za početak slobodnu energiju po jedinici volumena, g , sustava s fiksnim brojem čestica defini-

ranu kao

$$g = \frac{G}{V}. \quad (5.15)$$

Ako zapišemo relaciju (5.15) u obliku $G = gV$, vidimo da postoje dvije mogućnosti promjene Gibbsove slobodne energije. Promjena slobodne energije δG može proizići iz promjene gustoće slobodne energije g , $\delta G = \delta gV$, ili iz promjene volumena V , $\delta G = g\delta V$ [25]. Kada dolazi do promjene svojstava sustava kao rezultat faznog prijelaza, ona mogu prolaziti kroz male promjene δg po cijelom sustavu odjednom ili samo u nekim njegovim dijelovima volumena δV . Te dvije mogućnosti određuju fazni prijelaz prvog i drugog reda te su prikazane na slici 5.2. Zbog jednostavnosti, prvo ćemo promotriti fazni prijelaz drugog reda.



Slika 5.2: Prikaz dvije različite mogućnosti promjene δG u slobodnoj energiji povezane s faznim prijelazom prvog i drugog reda. Slika preuzeta iz [25].

5.1 Fazni prijelaz drugog reda (kontinuirani)

U slučaju kada se promjena faze javlja simultano u cijelom sustavu, dolazi do faznog prijelaza drugog reda. Iako je razlika δg između svojstava dviju faza mala, stara faza koja je zauzimala cijeli volumen ne može više postojati (čak ni kao metastabilno stanje) te ju zamjenjuje nova faza [25]. Te faze su različitih simetrija pa, kako bi se to zadovoljilo, mora se javiti nagla promjena, odnosno diskontinuitet u njihovim svojstvima. Prvu klasifikaciju faznih prijelaza je predložio Paul Ehrenfest 1933. godine prema tome koji red derivacije slobodne energije pokazuje singularno ponašanje (diskontinuitet) na temperaturi faznog prijelaza [25], [26]. Prema njemu, fazni prijelaz drugog reda karakterizira diskontinuitet u drugoj derivaciji slobodne energije. Odnosno, svojstva sustava kao što su električna susceptibilnost i toplinski kapacitet pri stalnom tlaku su diskontinuirani. Zbog toga što se parametar uređenja kod ove vrste prijelaza mijenja kontinuirano (bez prekida, odnosno "skoka") s tempe-

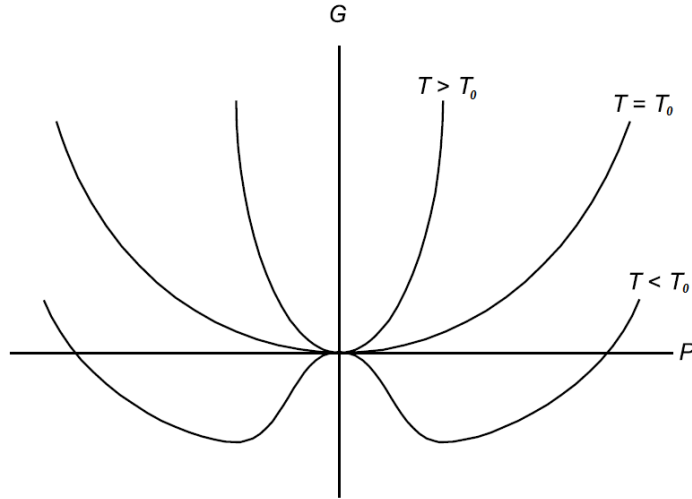
raturu, nazivamo ga i *kontinuirani fazni prijelaz*. Fazne prijelaze Rochelleove soli, spomenute u poglavlju 4.1, iz paraelektričnog u feroelektrično stanje klasificiramo kao fazne prijelaze drugog reda.

Već smo ranije spomenuli da predznak koeficijenta β u razvoju Gibbsove energije definiranom s (5.1) određuje prirodu prijelaza paraelektrika u feroelektrik. U slučaju kontinuiranog faznog prijelaza koeficijent β je pozitivan ($\beta > 0$) te, bez gubitka općenitosti, možemo zanemariti član najvišeg reda u razvoju slobodne energije u red polinoma, odnosno postavljamo $\gamma = 0$. Uključivanjem tog člana tek bismo neznatno modificirali oblik $G(P, T)$ zbog činjenice da je prethodni član uvijek pozitivan pri određenom tlaku i temperaturi. S obzirom da kod ovakve vrste prijelaza ne postoji skok u parametru uređenja (polarizaciji) nego se on kontinuirano mijenja s porastom temperature, ne postoji niti latentna toplina prijelaza. U ovom slučaju, do faznog prijelaza dolazi na temperaturi $T = T_0 = T_C$ [24]. Temperaturu T_0 nazivamo Curie-Weissova temperatura i ona mjeri ravnotežu između paraelektrične i feroelektrične faze, odnosno na toj temperaturi je slobodna energija feroelektrične jednaka slobodnoj energiji paraelektrične faze [27]. Kod faznog prijelaza drugog reda Gibbsova slobodna energija ima oblik

$$G(P, T) = \frac{1}{2}\alpha_0(T - T_0)P^2 + \frac{1}{4}\beta P^4, \quad (5.16)$$

gdje smo energiju nepolariziranog stanja postavili u ishodište ($G_0 = 0$). Na slici 5.3 prikazana je ovisnost slobodne energije o polarizaciji za kontinuirani fazni prijelaz paraelektrika u feroelektrik koja proizlazi iz relacije (5.16). Na slici vidimo ovisnost energije o polarizaciji za tri različite temperature $T < T_0$, $T = T_0$ i $T > T_0$. Možemo uočiti da je ovisnost simetrična s obzirom na y-os te da za temperaturu $T < T_0$ postoje dva minimuma energije i jedan maksimum. Ono što očekujemo je da ćemo dobiti dvije vrijednosti ravnotežne polarizacije suprotnih predznaka za koje dolazi do pojave tih minimuma.

Sljedeće ćemo razmotriti feroelektričnu fazu ($T < T_0$) kod materijala koji prolaze kroz kontinuirani fazni prijelaz iz paraelektrika u feroelektrik. U slučaju kada nema vanjskog električnog polja, i kada je temperatura dovoljno niska da materijal prijeđe iz paraelektrične u feroelektričnu fazu, dolazi do induciranja *spontane polarizacije*. Vrijednost spontane polarizacije možemo odrediti iz relacije (5.12) pos-



Slika 5.3: Ovisnost Gibbsove slobodne energije o polarizaciji kod faznog prijelaza drugog reda za tri različite temperature $T < T_0$, $T = T_0$ i $T > T_0$ gdje T_0 predstavlja temperaturu prijelaza. Slika preuzeta iz [28].

tavljanjem $\gamma = 0$ zbog već ranije definiranih razloga. Kako materijal promatramo u feroelektričnoj fazi, odnosno na temperaturi manjoj od kritične, vrijedi da je razlika $T - T_0 < 0$. U tome slučaju, jednačba (5.12) poprima oblik:

$$\alpha_0(T - T_0)P + \beta P^3 = 0. \quad (5.17)$$

Kao što smo vidjeli sa slike 5.3, očekujemo da će jednačba (5.17) imati tri realna rješenja. To se jasnije vidi zapisivanjem jednačbe (5.17) u drugom obliku:

$$P[\alpha_0(T - T_0) + \beta P^2] = 0. \quad (5.18)$$

Jedno rješenje isčezavajuće polarizacije odmah je vidljivo

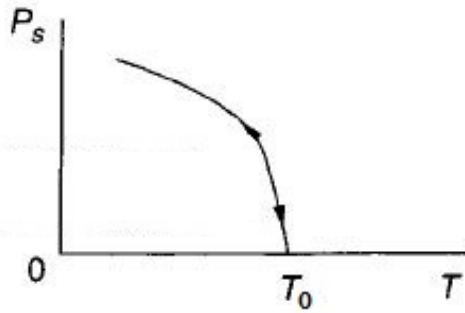
$$P_1 = 0, \quad (5.19)$$

a druga dva rješenja s realnom polarizacijom su:

$$P_{2,3} = \pm \sqrt{\frac{\alpha_0}{\beta}(T_0 - T)} \equiv \pm P_0, T < T_0. \quad (5.20)$$

Rješenjima jednačbe (5.17) koja su dana s (5.19) i (5.20) smo potvrdili očekivanja koja smo iznijeli promatranjem ovisnosti slobodne energije o polarizaciji prikazanoj na slici 5.3. Kada se materijal nalazi na dovoljno niskoj temperaturi ($T < T_0$) umjesto

jednog dolazi do formiranja dva minimuma energije za točno određene vrijednosti polarizacije $\pm P_0$. Najzanimljivija je upravo činjenica da se za vrijednost polarizacije $P = 0$ gdje se u paraelektričnoj fazi nalazio minimum energije sada nalazi maksimum, odnosno da je na niskim temperaturama feroelektrična faza stabilnija od paraelektrične (što je očigledno ako promotrimo sliku 5.3). Također, zbog činjenice da znamo da je u paraelektričnoj fazi ravnotežna vrijednost polarizacije jednaka nuli i zbog ovisnosti spontane polarizacije u feroelektričnoj fazi o temperaturi, koja nam je dana relacijom (5.20), možemo vidjeti kako se spontana polarizacija kontinuirano povećava smanjivanjem temperature od točke gdje je $T = T_0$. Ovisnost polarizacije o temperaturi je prikazana na slici 5.4. Neovisno o tome nalazi li se sustav početno u paraelektričnoj ili feroelektričnoj fazi do faznog prijelaza uvijek dolazi na temperaturi T_0 , što ćemo kasnije vidjeti da nije slučaj kod faznih prijelaza prvog reda. Kao i kod



Slika 5.4: Ovisnost polarizacije o temperaturi za fazni prijelaz drugog reda. Za temperature $T > T_0$ vrijednost polarizacije je jednaka nuli i kontinuirano raste smanjivanjem temperature ispod T_0 . Slika preuzeta iz [29].

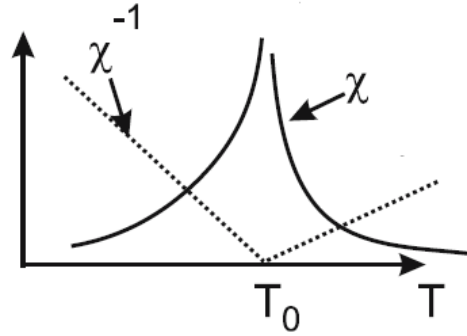
paraelektrične faze, i ovdje možemo odrediti recipročnu vrijednost električne susceptibilnosti ako iskoristimo relaciju (5.8). Dvostrukom derivacijom slobodne energije po polarizaciji i postavljanjem $P = P_0$, dobivamo električnu susceptibilnost oblika:

$$\chi_F = \frac{1}{2\alpha_0(T_0 - T)}, T < T_0. \quad (5.21)$$

Općenito, za fazne prijelaze drugog reda električnu susceptibilnost možemo zapisati na način:

$$\chi = \begin{cases} \frac{1}{\alpha_0(T - T_0)}, & T > T_0 \\ \frac{1}{2\alpha_0(T_0 - T)}, & T < T_0 \end{cases} \quad (5.22)$$

gdje u oba slučaja vidimo divergenciju susceptibilnosti na temperaturi $T = T_0$ što je i prikazano na slici 5.5. Naravno, u realnim materijalima električna susceptibilnost ne teži u beskonačnost na temperaturi prijelaza nego ima neku veliku, ali konačnu vrijednost. Također, ranije smo napomenuli da kod faznog prijelaza drugog reda



Slika 5.5: Ovisnost električne susceptibilnosti o temperaturi (puna linija) i njene recipročne vrijednosti (iscrtkana linija) za fazni prijelaz drugog reda. Slika preuzeta iz [24].

postoji i diskontinuitet u toplinskom kapacitetu pa možemo promotriti čemu je jednaka razlika toplinskih kapaciteta kada temperatura prilazi temperaturi prijelaza s većih vrijednosti ($T = T_0^+$) i kada prilazi temperaturi prijelaza s manjih vrijednosti ($T = T_0^-$). Odnosno, promatramo

$$\Delta C_p = C_p(T = T_0^+) - C_p(T = T_0^-) \quad (5.23)$$

gdje je toplinski kapacitet definiran relacijom (5.7). S obzirom da je u paraelektričnoj fazi vrijednost polarizacije jednaka nuli i da $G = G_0$, vrijedi da je $\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} = 0$. Kod feroelektrične faze, ravnotežna polarizacija je jednaka spontanoj polarizaciji čija je vrijednost dana s (5.20). Dakle, vrijedi:

$$G = G_0 + \frac{1}{2}\alpha_0(T - T_0) \left[-\frac{\alpha_0}{\beta}(T - T_0) \right] + \frac{1}{4}\beta \left[-\frac{\alpha_0}{\beta}(T - T_0) \right]^2, \quad (5.24)$$

gdje smo vrijednost spontane polarizacije ubacili u izraz za Gibbsovu slobodnu energiju kod faznih prijelaza drugog reda određenu relacijom (5.16). Dvostrukim deriviranjem tog izraza po temperaturi dobivamo za razliku toplinskih kapaciteta:

$$\Delta C_p = 0 - \left(-\frac{\alpha_0^2}{2\beta} T_0 \right) = \frac{\alpha_0^2}{2\beta} T_0. \quad (5.25)$$

5.2 Fazni prijelaz prvog reda (diskontinuirani)

Za razliku od faznog prijelaza drugog reda, gdje nova faza zauzima mjesto stare faze, kod faznog prijelaza prvog reda prva faza može postojati u metastabilnom stanju zajedno s drugom čak i ispod kritične temperature [25]. Ako se nova faza pojavljuje samo u dijelovima δV sustava kao što prikazuje slika 5.2 to zahtjeva formaciju stabilnih jezgara takvih da njihov rast dovodi do smanjenja energije [25]. Prema Ehrenfestovoj klasifikaciji faznih prijelaza, ovaj prijelaz se naziva prijelazom prvog reda jer već prve derivacije slobodne energije pokazuju singularno ponašanje. Dakle, kod faznih prijelaza prvog reda parametar uređenja se ne mijenja kontinuirano s temperaturom te se zbog toga ova vrsta prijelaza naziva i *diskontinuirani fazni prijelaz*. Najpoznatiji fazni prijelazi prvog reda su povezani s prijelazima vode u ostala agregatna stanja. Da bi voda, na primjer, promijenila agregatno stanje iz tekućeg u plinovito, potrebno joj je dovoditi latentnu toplinu¹. Dakle, kod faznih prijelaza prvog reda postoji latentna toplina prijelaza koja je povezana s diskontinuitetom u entropiji [30]. U poglavlju 4.1 jedan od navedenih feroelektričnih kristala je barijev titanat kod kojega se fazni prijelaz iz paraelektričnog u feroelektrično stanje klasificira kao fazni prijelaz prvog reda, što ćemo kasnije i potvrditi razmatranjima unutar Landauove teorije.

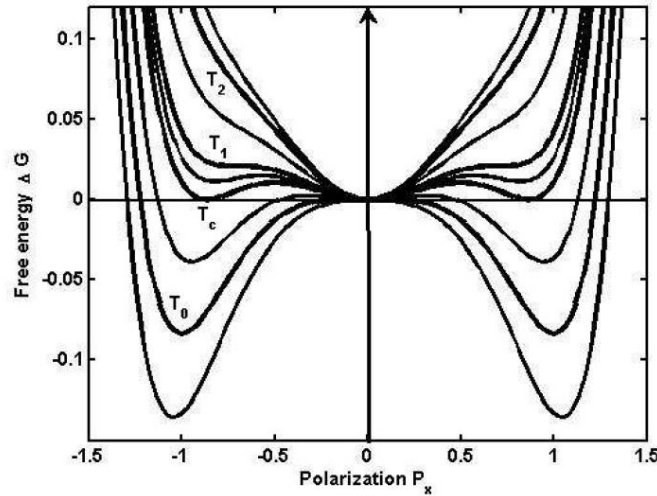
U slučaju diskontinuiranog faznog prijelaza, koeficijent β je negativan ($\beta < 0$) te ne možemo zanemariti član šestog reda u razvoju Gibbsove slobodne energije (5.1). Ponovno, članove viših redova od šestog možemo zanemariti jer oni tek neznatno modificiraju oblik $G(P, T)$ na relevantnom intervalu oko nultočaka. Dakle, slobodna energija ima oblik:

$$G(P, T) = \frac{1}{2}\alpha_0(T - T_0)P^2 - \frac{1}{4}|\beta|P^4 + \frac{1}{6}\gamma P^6, \quad (5.26)$$

pri čemu je koeficijent γ pozitivan za sve poznate materijale. S obzirom da je kod ove vrste prijelaza koeficijent uz član četvrtog reda negativan ($\beta < 0$), čak i kada je $T > T_0$ (tako da je koeficijent uz kvadratni član pozitivan), može se javiti značajan minimum slobodne energije za vrijednosti polarizacije različite od nule što je prikazano na slici 5.6 [24]. Smanjenjem koeficijenta $\alpha(T)$, što fizikalno odgovara

¹Latentna toplina je toplina koju neka količina tvari mora predati okolini ili je primiti iz nje kako bi prešla u drugo agregacijsko stanje.

smanjenju temperature, taj minimum će u jednom trenutku imati energiju nižu od energije nepolariziranog stanja što tada postaje termodinamički povoljnija konfiguracija [24]. Temperatura na kojoj se to događa jednaka je T_0 . No, ako se sustav nalazi na konačnoj vrijednosti polarizacije na $T > T_0$ i povećavamo koeficijent $\alpha(T)$, do faznog prijelaza dolazi na temperaturi različitoj od T_0 . Temperatura na kojoj se to događa je jednaka kritičnoj temperaturi feroelektričnog prijelaza T_1 koja je sada veća od temperature T_0 . Sa slike 5.6 možemo vidjeti da kada se u procesu faznog prijelaza temperatura nalazi između T_0 i T_C feroelektrična faza je stabilna, a paraelektrična metastabilna. U slučaju kada je temperatura između T_C i T_1 feroelektrična faza postaje metastabilna, a paraelektrična je stabilna. Kada temperatura postane veća od T_1 feroelektrična faza nestaje, ali ju je i dalje moguće inducirati vanjskim električnim poljem sve dok temperatura ne postane veća od T_2 nakon čega postoji samo paraelektrična faza. Upravo zbog toga se temperatura T_2 naziva i graničnom temperaturom poljem induciranog faznog prijelaza [27].



Slika 5.6: Ovisnost slobodne energije o polarizaciji za fazni prijelaz prvog reda paraelektrika u feroelektrik za različite temperature. Na slici su označene i četiri karakteristične temperature: T_0 , T_C , T_1 i T_2 . Zbog jednostavnosti, uzete su vrijednosti parametara $\alpha_0 = 1$, $T_0 = 1$, $\beta = -1$ i $\gamma = 1$ u proizvoljnim mjernim jedinicama. Slika preuzeta iz [27].

Kao i kod faznih prijelaza drugog reda, i ovdje ćemo odrediti vrijednost spontane polarizacije i električne susceptibilnosti. Već sa slike 5.6 vidimo da, ovisno o temperaturi, možemo imati do pet ravnotežnih vrijednosti polarizacije. Njihove iznose možemo odrediti, u slučaju kada se materijal ne nalazi u vanjskom električnom polju, korištenjem izraza (5.9) za Gibbsovu energiju određenu s (5.26). U tom slučaju

dobivamo jednadžbu

$$\alpha_0(T - T_0)P - |\beta|P^3 + \gamma P^5 = 0, \quad (5.27)$$

iz koje možemo dobiti ravnotežne vrijednosti polarizacije. Ranije smo pretpostavili, na temelju slike 5.6, a sada i uočavamo da jednadžba (5.27) može imati do pet realnih rješenja s obzirom da je polinom petog stupnja. Jedno rješenje jednadžbe (5.27), $P_1 = 0$, je uvijek realno, a hoće li ostala rješenja biti realna ili kompleksna ovisi o razlici temperatura T i T_0 . Ovisno o odnosu temperatura ćemo iz izraza (5.28) promotriti koja rješenja su realna kao i izgled energetske okoline za svaki od tih slučajeva. Preostala četiri rješenja su određena s

$$P_{2,3,4,5}^2 = \frac{|\beta| \pm \sqrt{\beta^2 - 4\alpha_0\gamma(T - T_0)}}{2\gamma}. \quad (5.28)$$

Prvo ćemo promotriti slučaj kada je $\alpha(T) = \alpha_0(T - T_0) < 0$, odnosno kada je $T < T_0$. U tom slučaju je izraz pod korijenom u (5.28) uvijek veći od $|\beta|$ što vidimo iz izraza (5.29) i (5.30).

$$P_{2,3}^2 = \frac{1}{2\gamma} \left[|\beta| + \sqrt{|\beta|^2 + 4\alpha_0\gamma|T - T_0|} \right] \quad (5.29)$$

$$P_{4,5}^2 = \frac{1}{2\gamma} \left[|\beta| - \sqrt{|\beta|^2 + 4\alpha_0\gamma|T - T_0|} \right] \quad (5.30)$$

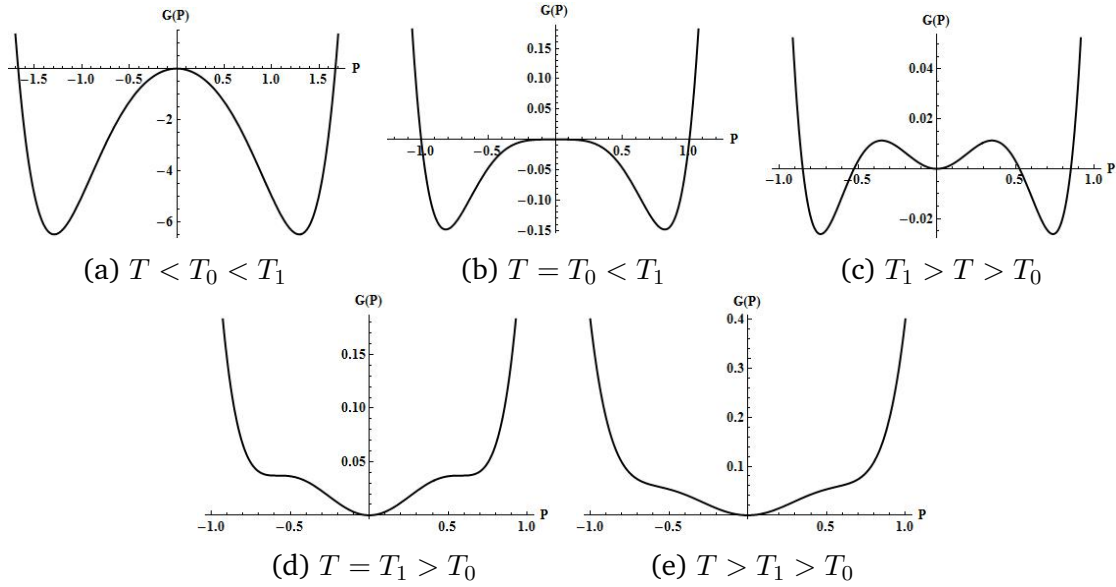
Naravno, nas zanimaju samo realna rješenja zbog čega odbacujemo P_4 i P_5 koja su kompleksna. Dakle, za slučaj kada je $T < T_0$ jednadžba (5.27) ima tri realna rješenja, od kojih jedno predstavlja maksimum i preostala dva minimume slobodne energije što je prikazano na slici 5.7a. Sljedeće, kada se sustav nalazi na temperaturi $T = T_0$ izraz (5.28) poprima oblik

$$P_{2,3,4,5}^2 = \frac{1}{2\gamma} (|\beta| \pm |\beta|) \quad (5.31)$$

odakle vidimo da su u ovom slučaju svih pet rješenja polinoma (5.27) realna, ali je jedno trostruko degenerirano ($P_1 = P_{4,5} = 0$). U toj točki je druga derivacija slobodne energije po polarizaciji jednaka nuli, odnosno $P_1 = P_{4,5}$ je točka infleksije. Preostala dva rješenja, koja su određena iznosima koeficijenata β i γ , predstavljaju minimume slobodne energije sustava na $T = T_0$ što je prikazano na slici 5.7b. Realna rješenja jednadžbe (5.31) su dana izrazom (5.32), odakle dobivamo iznos polarizacije na $T = T_0$. Fizikalno gledano, na temperaturi $T = T_0$ nestaje stabilno feroelektrično

stanje.

$$P_{2,3} = \pm \sqrt{\frac{|\beta|}{\gamma}} \quad (5.32)$$



Slika 5.7: Ovisnost slobodne energije o polarizaciji za fazni prijelaz prvog reda na različitim temperaturama. Grafovi su napravljeni u programu *Wolfram Mathematica* za izabrane koeficijente $\alpha_0 = 2$, $\beta = -4$, $\gamma = 6$ i temperaturu $T_0 = 5$ u proizvoljnim mjernim jedinicama.

Kada je $T > T_0$, promatrajući izraz (5.28), uočavamo da postoje dva moguća režima. Postoji temperatura T_1 , ispod koje će $\xi \equiv 4\alpha_0\gamma(T - T_0)$ biti manji od $|\beta|^2$ pri čemu će jednadžba (5.27) imati pet realnih rješenja. S druge strane, na temperaturama višim od T_1 , sva rješenja jednadžbe (5.28) su kompleksna te jedino realno rješenje za koje se sustav nalazi u minimumu slobodne energije je $P_1 = 0$. Ovisnosti slobodne energije o polarizaciji za ta dva slučaja su prikazane na slikama 5.7c i 5.7e. Iz analize rješenja vidimo da na temperaturama većim od T_1 nema više lokalnih minimuma energije, odnosno da kod diskontinuuiranih faznih prijelaza postoji još jedan fazni prijelaz na temperaturi T_1 . Dakle, između temperatura T_0 i T_1 postoji metastabilno feroelektrično stanje koje nestaje za $T > T_1$. Ranije smo spomenuli da temperaturu T_1 nazivamo kritičnom temperaturom feroelektričnog prijelaza. Na $T = T_1$ vrijedi

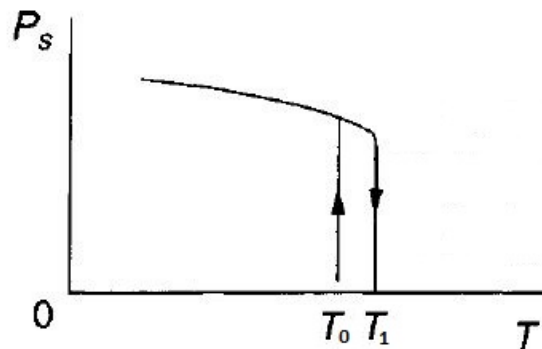
$$|\beta|^2 = 4\alpha_0\gamma(T_1 - T_0), \quad (5.33)$$

odakle možemo dobiti odnos kritične temperature feroelektričnog prijelaza i Curie-Weissove temperature. Rješavanjem jednadžbe (5.33) za kritičnu temperaturu fero-

električnog prijelaza dobivamo:

$$T_1 = T_0 + \frac{|\beta|^2}{4\alpha_0\gamma}. \quad (5.34)$$

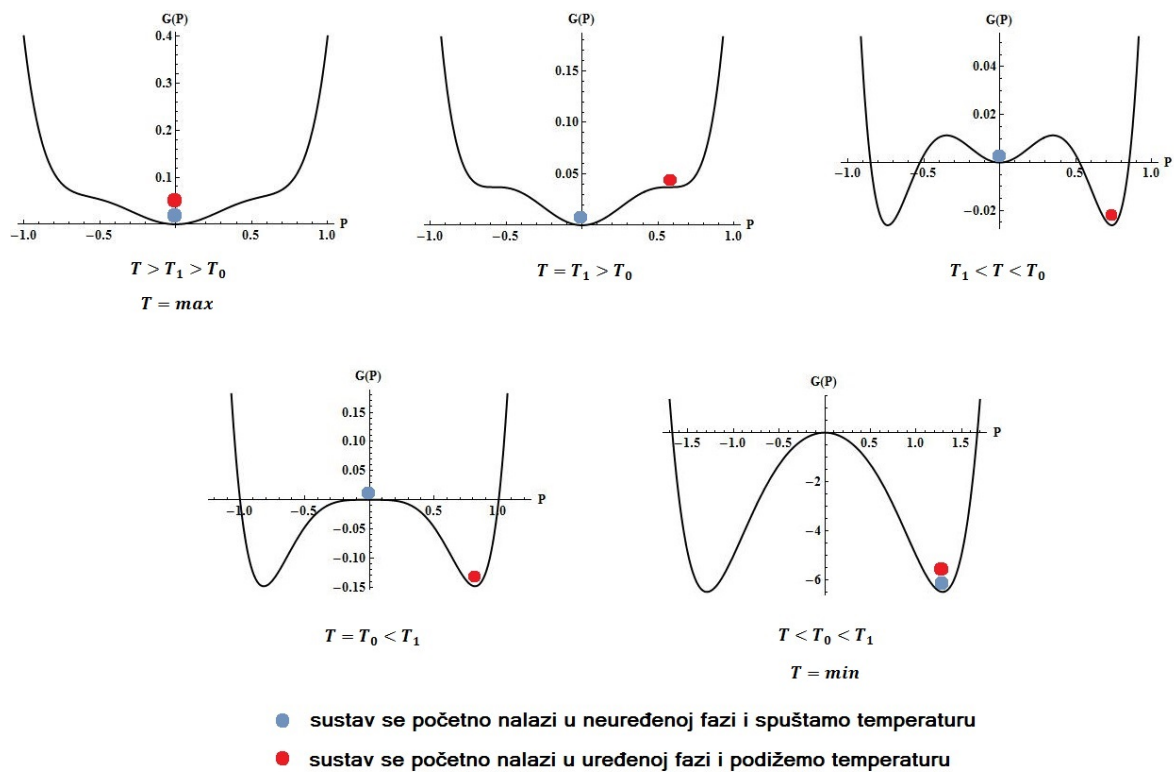
Razlika tih dviju temperatura kod barijevog titanata, čije smo karakteristike prikazali u poglavlju 4.1, jednaka je 10 K [29]. Iznad te temperature, jedino je vanjskim električnim poljem moguće inducirati fazni prijelaz.



Slika 5.8: Ovisnost polarizacije o temperaturi za fazni prijelaz prvog reda gdje uočavamo temperaturnu histerezu. Slika preuzeta iz [29].

Ako prikažemo ovisnost polarizacije o temperaturi, što prikazuje slika 5.8, vidimo da se ona ne mijenja kontinuirano s temperaturom kao što je to bio slučaj kod faznog prijelaza drugog reda (slika 5.4). Također, uočavamo temperaturnu histerezu koja je posljedica karakteristične energetske okoline u slučaju diskontinuiranih faznih prijelaza. Temperatura na kojoj nestaje ili se javlja polarizacija ovisi o početnom stanju sustava. Ako se početno sustav nalazi u uređenoj fazi gdje $P \neq 0$ te podižemo temperaturu od $T < T_0 < T_1$ prema temperaturama $T > T_1 > T_0$, polarizacija nestaje tek na temperaturi T_1 . Kao što možemo vidjeti na slici 5.9, tek na temperaturi T_1 nestaje minimum energije i sustav naglo prelazi u novo stabilno stanje gdje je $P = 0$. Na svim temperaturama ispod T_1 vrijednost polarizacije je konačna, ali se kontinuirano smanjuje s porastom temperature. Ako se sustav početno nalazi u neuređenoj fazi gdje je $P = 0$ te spuštamo temperaturu od $T > T_1 > T_0$ prema temperaturama $T < T_0 < T_1$, polarizirano stanje se javlja na temperaturi T_0 . Taj slučaj je također prikazan na slici 5.9 i naznačen je plavim krugom. Na svim temperaturama ispod T_0 sustav se nalazi u minimumu energije određenom vrijednošću polarizacije $P = 0$. Spuštanjem temperature javljaju se novi lokalni minimumi energije, dok na $T = T_0$

stanje sustava u kojem se nalazi ne postane nestabilno i on ponovno naglo prelazi u stabilnije stanje s konačnom vrijednosti polarizacije. Dakle, kod diskontinuiranog faznog prijelaza javljaju se dva fazna prijelaza na temperaturama T_0 i T_1 pri čemu na $T = T_0$ nestaje stabilno feroelektrično stanje, a na $T = T_1$ nestaje i metastabilno feroelektrično stanje. U poglavlju 4.1 je spomenuto da je eksperimentalno uočena temperaturna histereza kod barijevog titanata, što dodatno potvrđuje da je fazni prijelaz paraelektrik-feroelektrik kod $BaTiO_3$ diskontinuiran.



Slika 5.9: Ovisnost Gibbsove slobodne energije o polarizaciji za različite temperature. Ovisno o tome nalazi li se sustav u uređenoj ili neuređenoj fazi te podižemo li ili spuštamo temperaturu do faznog prijelaza dolazi na temperaturi T_1 , odnosno T_0 . Crveni, odnosno plavi krug prikazuje evoluciju sustava s promjenom temperature.

Na slici 5.6 je prikazana ovisnost slobodne energije o polarizaciji gdje možemo uočiti četiri karakteristične temperature za fazni prijelaz prvog reda: Curie-Weissovsku temperaturu T_0 , Curievu temperaturu T_C , kritičnu temperaturu feroelektričnog prijelaza T_1 i graničnu temperaturu poljem induciranog faznog prijelaza T_2 . Temperaturu T_1 smo izrazom (5.34) povezali s Curie-Weissovskom temperaturom, što ćemo napraviti i za preostale dvije temperature. Poznavanje izraza kojima su te temperature povezane s T_0 je korisno zato što je Curie-Weissovsku temperaturu moguće odrediti

eksperimentalno iz Curie -Weissovog zakona (5.14).

Curievu temperaturu T_C možemo odrediti iz činjenice da je na toj temperaturi slobodna energija feroelektrične faze jednaka onoj u paraelektričnoj te iz minimuma slobodne energije u feroelektričnoj fazi (5.27). Prvi uvjet možemo zapisati korištenjem (5.1), gdje vrijedi da $G(P, T_C) = G_0$, kao:

$$\frac{1}{2}\alpha_0(T_C - T_0)P^2 - \frac{1}{4}|\beta|P^4 + \frac{1}{6}\gamma P^6 = 0. \quad (5.35)$$

U jednadžbi (5.35) iskoristili smo činjenicu da je za fazni prijelaz prvog reda koeficijent $\beta < 0$. Rješavanjem sustava jednadžbi (5.27) i (5.35), dobivamo iznos Curieve temperature

$$T_C = T_0 + \frac{3}{16} \frac{|\beta|^2}{\alpha_0 \gamma}. \quad (5.36)$$

Za koliko će T_C biti veća od T_0 ovisi o koeficijentima α_0 , β i γ koji su karakteristični za pojedine materijale. U slučaju $BaTiO_3$ razlika Curieve i Curie-Weissove temperature je jednaka 7,7 K [29].

Između temperatura T_1 i T_2 postoje točke infleksije što znači da je feroelektričnu fazu moguće inducirati vanjskim električnim poljem. Kada temperatura poraste iznad T_2 točke infleksije nestaju kao i mogućnost induciranja feroelektrične faze [27]. Promatranjem druge derivacije slobodne Gibbsove energije po polarizaciji i izjednačavanjem iste s nulom, možemo odrediti rješenja za točke infleksije kada se sustav nalazi na temperaturi T_2 . U tome slučaju vrijedi

$$\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} = \alpha_0(T_2 - T_0) - 3|\beta|P^2 + 5\gamma P^4 = 0, \quad (5.37)$$

gdje smo iskoristili činjenicu da se sustav nalazi na temperaturi većoj od T_0 pa je koeficijent $\alpha(T) > 0$ te da promatramo fazni prijelaz prvog reda ($\beta < 0$). Rješavanjem bikvadratne jednadžbe točke infleksije su dane s

$$P^2 = \frac{3|\beta| \pm \sqrt{9|\beta|^2 - 20\alpha_0\gamma(T_2 - T_0)}}{10\gamma}. \quad (5.38)$$

S obzirom da znamo da na temperaturi $T = T_2$ sustav može imati dvije jednake vrijednosti polarizacije suprotnog predznaka, zahtijevamo da diskriminanta u izrazu (5.38) bude jednaka nuli. U slučaju kada je diskriminanta jednaka nuli, kvadratna

jednadžba ima jedno dvostruko rješenje. U tom slučaju, za graničnu temperaturu poljem induciranog faznog prijelaza dobivamo:

$$T_2 = T_0 + \frac{9}{20} \frac{|\beta|^2}{\alpha_0 \gamma}. \quad (5.39)$$

Iz jednadžbe (5.27) možemo odrediti i ravnotežnu vrijednost polarizacije u feroelektričnoj fazi kod faznih prijelaza prvog reda. Naravno, promatramo sustav u feroelektričnoj fazi na temperaturi $T < T_1$ gdje je T_1 kritična temperatura feroelektričnog prijelaza i $T_1 > T_0$. Kao i ranije, jedno rješenje jednadžbe (5.27) je uvijek realno i isčezavajuće,

$$P_1 = 0, \quad (5.40)$$

dok su preostala rješenja određena s (5.28). Ako zapišemo (5.28) u drugačijem obliku te zadržimo samo realna rješenja koja su određena pozitivnim predznakom ispred korijena, dobivamo:

$$P_{2,3}^2 = \frac{|\beta|}{2\gamma} + \frac{|\beta|}{2\gamma} \left(1 - \frac{4\gamma\alpha_0(T - T_0)}{|\beta|^2} \right)^{1/2}. \quad (5.41)$$

Promatranjem sustava na temperaturama $T \ll T_1$, gdje vrijedi da $\frac{4\gamma\alpha_0(T - T_0)}{|\beta|^2} \ll 1$, možemo iskoristiti razvoj u Taylorov red oko nule određen s (5.42) nakon čega dobivamo ravnotežnu vrijednost polarizacije, čiji je iznos jednak spontanoj polarizaciji, određenu s (5.43). S obzirom da promatramo sustav u feroelektričnoj fazi, na temperaturama $T < T_0 < T_1$, vrijedi da $\alpha(T) = \alpha_0(T - T_0) < 0$.

$$(1 - x)^{1/2} \approx 1 - \frac{1}{2}x, x \ll 1 \quad (5.42)$$

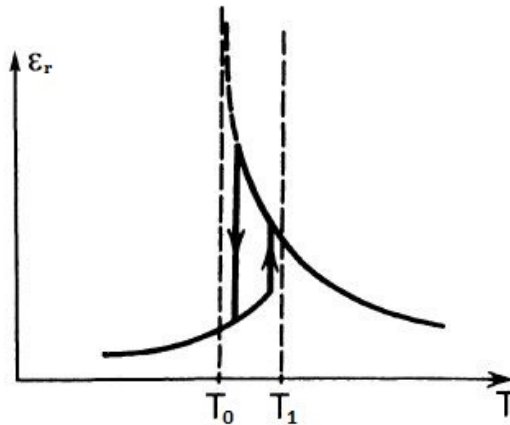
$$P_{2,3} \approx \pm \sqrt{\frac{|\beta|}{\gamma} + \frac{\alpha_0}{|\beta|}(T_0 - T)} \equiv \pm P_0 \quad (5.43)$$

Kod faznog prijelaza drugog reda promatrali smo električnu susceptibilnost te ovisnost iste o temperaturi što je interesantno za promotriti i kod diskontinuiranog faznog prijelaza. Ponovno, recipročnu vrijednost električne susceptibilnosti određujemo iz (5.8) na vrijednosti spontane polarizacije određene s (5.43). Slobodna Gibbsova energija je definirana s (5.26) gdje, s obzirom da promatramo sustav u feroelektričnoj fazi na temperaturi $T < T_0 < T_1$, uzimamo u razmatranje negativnu vrijednost koefi-

cijenta $\alpha(T)$. Kada sve to uklopimo, recipročna vrijednost električne susceptibilnosti na temperaturama $T < T_0 < T_1$ iznosi

$$\frac{1}{\chi_F} = \frac{5\gamma}{|\beta|^2} \frac{1}{\chi_P} + \frac{6}{\chi_P} + \frac{2|\beta|^2}{\gamma}, \quad (5.44)$$

gdje χ_P označava električnu susceptibilnost u paraelektričnoj fazi određenu relacijom (5.14). Ovisnost dielektrične konstante o temperaturi za sustave u kojima dolazi do faznog prijelaza prvog reda je prikazana na slici 5.10 gdje možemo uočiti dva diskontinuiteta na temperaturama T_1 i T_0 na kojima dolazi do faznih prijelaza, ovisno o početnom stanju sustava kako je ranije navedeno. Također, ovisnost susceptibilnosti o temperaturi je jednaka kao na slici 5.10 zbog činjenice da je na temperaturama prijelaza vrijednost susceptibilnosti jako velika pa umjesto izraza (2.13) vrijedi $\varepsilon_r \approx \chi$.



Slika 5.10: Ovisnost relativne dielektrične konstante o temperaturi za fazni prijelaz prvog reda gdje su prikazani diskontinuiteti na temperaturama prijelaza T_0 i T_1 . Slika preuzeta iz [19].

5.3 Sustav u vanjskom električnom polju

Unutar Landauove teorije možemo promatrati i sustav u konstantnom vanjskom električnom polju, $E = E_0$, pri čemu je Gibbsova slobodna energija određena s (5.4). Unutar ovog poglavlja ćemo promotriti što se događa sa sustavima u konstantnom električnom polju čiji se fazni prijelazi klasificiraju kao prijelazi prvog i drugog reda. Razmatranje ograničavamo na jednoosne sustave gdje je vanjsko električno orijentirano u smjeru osi polarizacije pa vrijedi $\vec{E} \cdot \vec{P} = EP$ jer $\vec{E} \parallel \vec{P}$. Tada slobodna

Gibbsova energija sustava u konstantnom električnom polju, određena s (5.4), poprima oblik

$$G(P, T, E) = \frac{1}{2}\alpha_0(T - T_0)P^2 + \frac{1}{4}\beta P^4 + \frac{1}{6}\gamma P^6 - EP. \quad (5.45)$$

Kao i ranije, slobodnu energiju nepolariziranog stanja sustava G_0 smo postavili u ishodište. Da bismo pronašli ravnotežne vrijednosti polarizacije u konstantnom električnom polju potrebno je primijeniti izraz (5.9), nakon čega dobivamo jednadžbu:

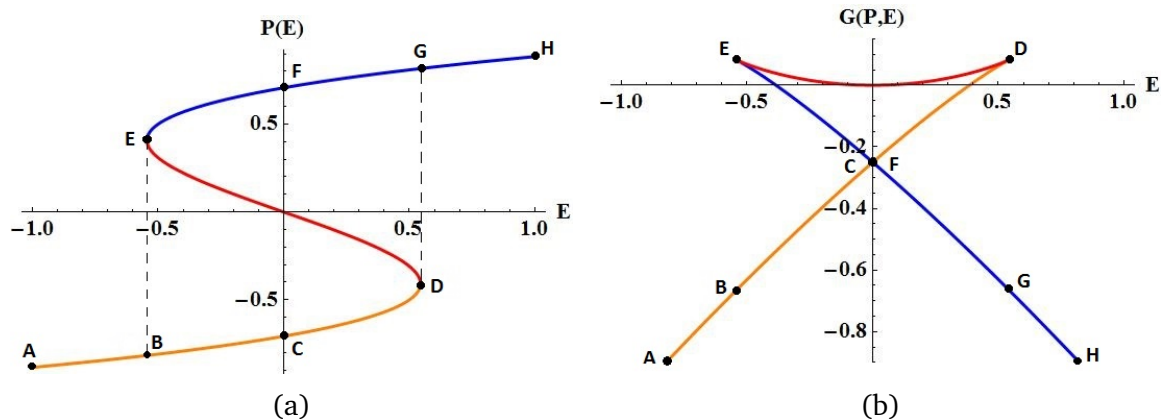
$$\alpha_0(T - T_0)P + \beta P^3 + \gamma P^5 - E = 0. \quad (5.46)$$

Prvo ćemo promotriti kontinuirani fazni prijelaz pa ćemo razmatranje proširiti i na diskontinuirane fazne prijelaze. Kod kontinuiranih faznih prijelaza, kako je ranije navedeno, možemo zanemariti sve članove viših redova od četvrtog u razvoju slobodne energije u red polinoma tj. u jednadžbi (5.45) zanemarujemo član šestog reda. Jednadžbu (5.46) tada možemo zapisati u obliku

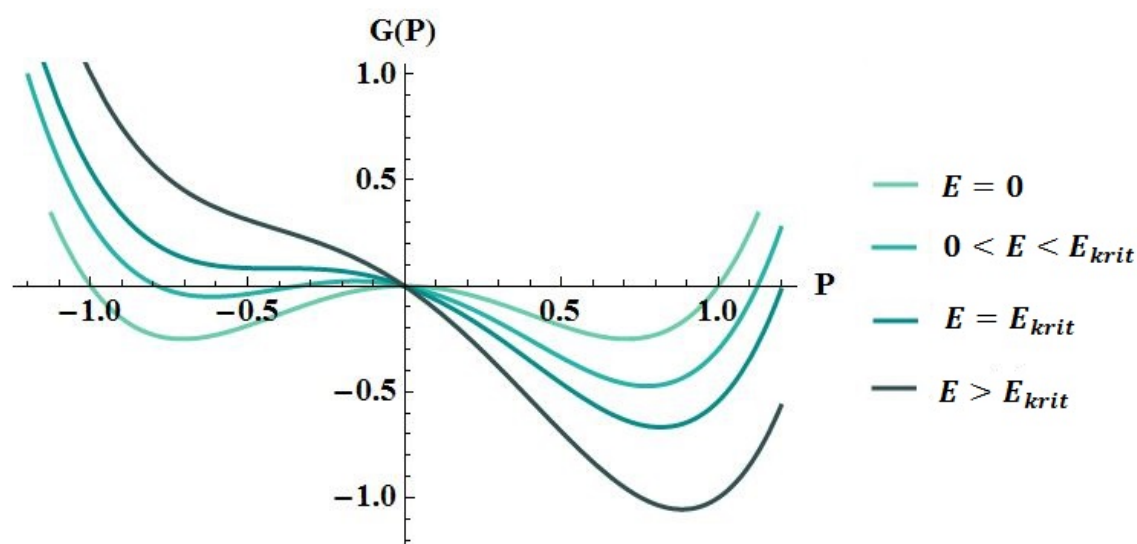
$$-|\alpha|P + \beta P^3 - E = 0, \quad (5.47)$$

pri čemu sustav promatramo u feroelektričnoj fazi na konstantnoj temperaturi $T < T_0$ pa je temperaturno ovisan koeficijent $\alpha(T) < 0$ i konstantan, $-|\alpha|$. Rješenja jednadžbe (5.47) su određena unutar programa *Wolfram Mathematica* i korištenjem dobivenih rješenja su napravljeni grafovi ovisnosti polarizacije i slobodne Gibbsove energije o vanjskom električnom polju što je prikazano na slici 5.11.

Sustav se početno nalazi u točki A (slika 5.11a) i električno polje se povećava od negativne vrijednosti prema nuli. S povećanjem električnog polja i slobodna energija sustava se povećava što je vidljivo iz jednadžbe (5.45), a iznos polarizacije se smanjuje. Smanjivanje iznosa polarizacije je uzrokovano promjenom orijentacije dipolnog momenta dipola koji se usmjeravaju paralelno s vanjskim električnim poljem što je energetski stabilnija konfiguracija. Ne orijentiraju se svi dipoli u smjeru vanjskog električnog polja pa je makroskopska polarizacija i dalje suprotnog smjera od električnog polja, ali manjeg iznosa. U točki C, iznos polarizacije je jednak spontanoj polarizaciji određenoj izrazom (5.20). Daljnjim povećanjem električnog polja, sustav ostaje u stabilnom stanju dokle god postoji potencijalna barijera između trenutnog i novog stabilnog stanja (slika 5.12).



Slika 5.11: (a) Ovisnost polarizacije i (b) slobodne Gibbsove energije o konstantnom vanjskom električnom polju. Točke A-F naznačene na slici (b) odgovaraju ekvivalentnim točkama na slici (a). Grafovi ovisnosti su napravljeni u programu *Wolfram Mathematica* pri čemu su izabrani koeficijenti $|\alpha| = 2$ i $\beta = 4$ za vrijednosti vanjskog električnog polja $E \in [-1, 1]$.



Slika 5.12: Ovisnost slobodne Gibbsove energije o polarizaciji za različite vrijednosti vanjskog električnog polja na konstantnoj temperaturi $T < T_0$. Graf ovisnosti je napravljen u programu *Wolfram Mathematica* pri čemu su izabrani koeficijenti $\alpha(T) = -2$ i $\beta = 4$ za različite vrijednosti vanjskog električnog polja u odnosu na kritično polje E_{krit} određeno izrazom (5.52).

Kada polje dosegne kritičnu vrijednost E_{krit} (točka D), koja je jednaka koercitivnom polju, potencijalna barijera nestaje i smjer polarizacije se naglo mijenja kako sustav prelazi u novo stabilno stanje (točka E). Daljnjim povećanjem električnog polja povećava se broj dipola orijentiranih u smjeru polja što rezultira povećanjem makroskopske polarizacije prema maksimalnoj vrijednosti (točka H). U tom trenutku svi dipoli su orijentirani u smjeru polja i polarizacija više ne može rasti. Isključivanjem

vanjskog električnog polja, dio dipola će zbog termalnih gibanja promijeniti svoju orijentaciju što rezultira smanjenjem polarizacije na iznos spontane polarizacije.

Tijekom opisanog procesa, sustav prolazi kroz područje negativnog kapaciteta, označenog crvenom linijom na slici 5.11a, gdje je diferencijalna susceptibilnost sustava ($\chi = \partial P / \partial E$) negativna. No, usporedbom slika 5.11a i 5.11b uočavamo da područje negativnog kapaciteta omeđeno točkama D i E odgovara maksimumu slobodne energije sustava. Iako sustav prolazi kroz područje negativnog kapaciteta, samostalni feroelektrik nije moguće stabilizirati u tom području jer je ono nestabilno što je vidljivo i sa slike 5.12. Iz tog razloga eksperimentalnim mjerenjima ovisnosti polarizacije feroelektrika o vanjskom električnom polju u stacionarnom režimu dobiva se krivulja histereze prikazana na slici 4.2, tj. polarizacija se mijenja između dva stabilna stanja sustava. U tom slučaju uočavamo skok iz D u G, odnosno E u B ovisno o tome povećavamo li ili smanjujemo vanjsko električno polje što je na slici 5.11b naznačeno isprekidanim linijama.

Kritičnu vrijednost električnog polja E_{krit} možemo odrediti iz jednadžbe (5.47) koju zapisujemo u obliku

$$P^3 - \frac{|\alpha|}{\beta}P - \frac{E}{\beta} = 0. \quad (5.48)$$

Da bismo riješili polinom trećeg stupnja određen relacijom (5.48) koristimo Vietovu supstituciju gdje za polinom oblika

$$x^3 + px + q = 0 \quad (5.49)$$

definiramo varijablu kao

$$x \equiv w - \frac{p}{3w}. \quad (5.50)$$

Korištenjem Vietove supstitucije rješavamo polinom trećeg stupnja te za rješenje w dobivamo

$$w_{1,2}^3 = \frac{1}{2} \left(-q \pm \sqrt{q^2 + \frac{4p^3}{27}} \right). \quad (5.51)$$

Sljedeće zahtijevamo da diskriminanta rješenja danog s (5.51) bude jednaka nuli jer u tom slučaju nestaje jedan minimum slobodne energije i rješenje jednadžbe (5.47) je realno i dvostruko. Za vrijednosti konstanti $p = -\frac{|\alpha|}{\beta}$ i $q = -\frac{E}{\beta}$ dobivamo vrijednost

konstantnog polja jednaku kritičnom polju

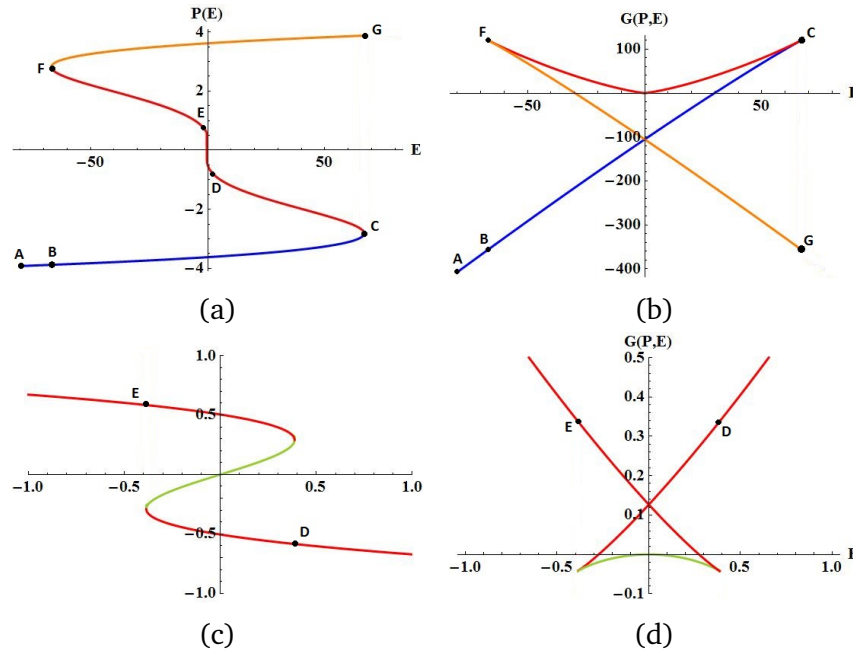
$$E_{krit} = \frac{2|\alpha|^{3/2}}{\sqrt{27\beta}}. \quad (5.52)$$

Kod diskontinuiranih prijelaza više ne možemo zanemariti član šestog reda u razvoju slobodne energije u red polinoma jer je u ovom slučaju koeficijent uz član četvrtog reda negativan ($\beta < 0$). Sve članove viših redova možemo zanemariti jer oni tek neznatno modificiraju energetska okolinu faznih prijelaza prvog reda. U tom slučaju, slobodna Gibbsova energije je određena s (5.45) i ravnotežne vrijednosti polarizacije za sustav u konstantnom vanjskom električnom polju određujemo iz jednadžbe (5.46). Kod diskontinuiranih faznih prijelaza sustav možemo promatrati u stabilnoj feroelektričnoj fazi na $T < T_0$ i na $T > T_0$ gdje se feroelektrična faza javlja kao metastabilno stanje sustava. U prvom slučaju je temperaturno ovisan koeficijent negativan i konstantan, $-|\alpha|$, a u drugom slučaju pozitivan i konstantan, $|\alpha|$. Prvo ćemo promotriti sustav na konstantnoj temperaturi $T > T_0$ pri čemu jednadžba (5.46) poprima oblik:

$$|\alpha|P - |\beta|P^3 + \gamma P^5 - E = 0. \quad (5.53)$$

Rješenja jednadžbe (5.53) su određena unutar programa *Wolfram Mathematica* i korištenjem dobivenih rješenja su napravljeni grafovi ovisnosti polarizacije i slobodne Gibbsove energije o vanjskom električnom polju za diskontinuirane fazne prijelaze što je prikazano na slici 5.13.

Ako promotrimo sliku 5.13a uočavamo dva područja negativnog kapaciteta omeđena točkama C i D te E i F, za razliku od jednog područja kod faznih prijelaza drugog reda (slika 5.11a). No, kao što je bio slučaj kod kontinuiranih faznih prijelaza oba područja negativnog kapaciteta odgovaraju maksimumu slobodne energije što je vidljivo sa slike 5.13b. Ako uvećamo područje oko ishodišta koordinatnog sustava omeđeno točkama E i D, možemo uočiti da se između područja gdje je diferencijalna susceptibilnost negativna nalazi i područje u kojem će kapacitet imati pozitivnu vrijednost, što je na slici 5.13c označeno zelenom linijom. Upravo zbog te karakteristike ovisnosti električne polarizacije o vanjskom polju kod feroelektrika s diskontinuiranim faznim prijelazom, prilikom eksperimentalnih mjerenja na temperaturi $T > T_0$ uočavaju se dvije krivulje histereze. Takav rezultat je izravna posljedica energetske okoline feroelektrika s diskontinuiranim faznim prijelazom, gdje



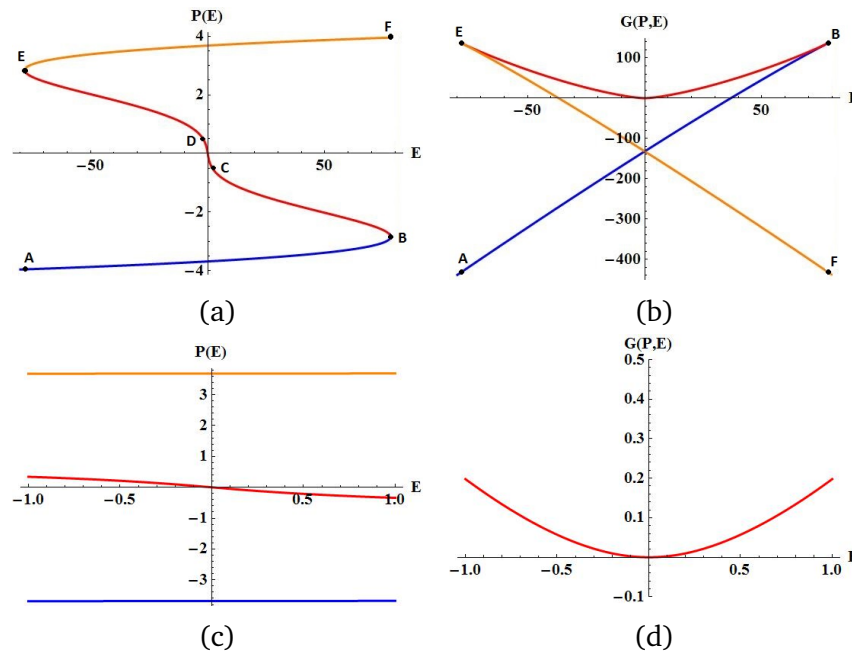
Slika 5.13: (a),(c) Ovisnost polarizacije i (b),(d) slobodne Gibbsove energije o konstantnom vanjskom električnom polju na konstantnoj temperaturi $T > T_0$. Točke A-F naznačene na (b) i (d) odgovaraju ekvivalentnim točkama u (a) i (c). Na slikama (c) i (d) je uvećano područje omeđeno točkama D i E sa slika (a) i (b). Grafovi ovisnosti su napravljeni u programu *Wolfram Mathematica* pri čemu su izabrani koeficijenti $|\alpha| = 2$, $|\beta| = 8$ i $\gamma = 0,6$ za vrijednosti vanjskog električnog polja (a),(b) $E \in [-80, 80]$ i (c),(d) $E \in [-1, 1]$.

na $T > T_0$ postoje tri minimuma slobodne energije odvojena dvjema potencijalnim barijerama (slika 5.7c). Također, za razliku od kontinuiranog faznog prijelaza ovdje uočavao da postoje dvije vrijednosti kritičnog električnog polja, E_{krit_1} i E_{krit_2} . Kada je vanjsko električno polje jednako E_{krit_1} nestaje potencijalna barijera pri čemu sustav prelazi u metastabilno stanje koje je na slici 5.13c označeno zelenom linijom. Daljnim povećanjem električnog polja sustav ostaje u metastabilnom stanju sve dok na vrijednosti polja jednako E_{krit_2} ne nestane i druga potencijalna barijera. Tada sustav prelazi u novo stabilno stanje koje je na slici 5.13a prikazano narančastom linijom. Sljedeće promatramo sustav na konstantnoj temperaturi $T < T_0$ te jednadžba (5.46) poprima oblik

$$-|\alpha|P - |\beta|P^3 + \gamma P^5 - E = 0, \quad (5.54)$$

odakle dobivamo ravnotežne vrijednosti polarizacije za sustav u konstantnom vanjskom električnom polju. Rješenja jednadžbe (5.54) su određena unutar programa *Wolfram Mathematica* i korištenjem dobivenih rješenja su napravljeni grafovi ovisnosti polarizacije i slobodne Gibbsove energije o vanjskom električnom polju prikazani na slici 5.14. Za razliku od prethodnog slučaja, ako uvećamo područje oko

ishodišta koordinatnog sustava (slika 5.14d) možemo vidjeti da ne postoji područje pozitivne diferencijalne susceptibilnosti kao na slici 5.13c. Na temperaturi $T < T_0$ postoje samo dva minimuma slobodne energije odvojena potencijalnom barijerom (slika 5.7a) te s povećanjem električnog polja od maksimalne negativne vrijednosti sustav prelazi iz jednog stabilnog stanja (točka A) u drugo (točka F). Tijekom tog procesa prolazi i kroz područje negativnog kapaciteta koje odgovara maksimumu slobodne energije, što možemo uočiti ako promotrimo slike 5.14b i 5.14d.



Slika 5.14: (a),(c) Ovisnost polarizacije i (b),(d) slobodne Gibbsove energije o konstantnom vanjskom električnom polju na konstantnoj temperaturi $T < T_0$. Točke A-F naznačene na (b) odgovaraju ekvivalentnim točkama u (a). Na slikama (c) i (d) je uvećano područje omeđeno točkama C i D sa slika (a) i (b). Grafovi ovisnosti su napravljeni u programu *Wolfram Mathematica* pri čemu su izabrani koeficijenti $|\alpha| = 2$, $|\beta| = 8$ i $\gamma = 0,6$ za vrijednosti vanjskog električnog polja (a),(b) $E \in [-80, 80]$ i (c),(d) $E \in [-1, 1]$.

U ovom poglavlju smo analizom sustava u vanjskom električnom polju, za obje vrste faznih prijelaza, pokazali da je područje negativnog električnog kapaciteta uistinu nestabilno te da je kod samostalnog feroelektrika nemoguće stabilizirati polarizaciju u tom području jer ono odgovara maksimumu slobodne energije sustava.

6 Landau-Khalatnikova jednađžba: dinamički opis $P(t)$

Iako je analiza sustava napravljena u prethodnom poglavlju korisna, unutar Landauove teorije ne možemo razmatrati što se događa sa sustavom feroelektrika ovisno o vremenu u vremenski ovisnom vanjskom električnom polju. Dinamička svojstva feroelektrika možemo proučavati korištenjem Landau-Khalatnikove jednađžbe

$$\rho \frac{d\vec{P}}{dt} + \nabla_{\vec{P}} G(\vec{P}, \vec{E}) = 0, \quad (6.1)$$

gdje ρ predstavlja "unutrašnju tromost" (kašnjenje u gibanju domena) [31], [32], a Gibbsova slobodna energija je određena s (5.4). Promatramo slučaj kada je polarizacija homogena u cijelom sustavu (*eng. single domain ferroelectric materials*), odnosno gdje se polarizacija $\vec{P} = (0, 0, P)$ javlja kao odgovor na vanjsko električno polje oblika $\vec{E} = (0, 0, E)$. U tome slučaju, Landau-Khalatnikovu jednađžbu definiranu s (6.1) možemo zapisati kao

$$\rho \frac{dP}{dt} = - \frac{dG(P, E)}{dP}. \quad (6.2)$$

Jednađžba (6.2) nam govori da je povratak polarizacije ($\frac{dP}{dt}$) prema ravnotežnom položaju veći što je veća "termodinamička sila" ($-\frac{dG(P, E)}{dP}$) [33]. S obzirom da su feroelektrici nelinearni dielektrici, jednađžba (6.2) općenito predstavlja nelinearnu diferencijalnu jednađžbu koju u principu nije moguće analitički riješiti. Dinamička svojstva feroelektrika promatrati ćemo za sustave u kojima dolazi do faznog prijelaza drugog reda. Analitičko rješenje ćemo predstaviti za linearan slučaj gdje zadržavamo samo član najnižeg reda u razvoju slobodne energije, dok ćemo se prilikom promatranja faznih prijelaza drugog reda koristiti numeričkim metodama rješavanja nelinearnih diferencijalnih jednađžbi. Upravo zbog toga je poželjno prvo se upoznati s metodom karakterizacije rješenja nelinearnih diferencijalnih jednađžbi.

Analizu faznog toka funkcije započinjemo pronalaženjem *fiksni*h ili *ravnotežni*h točaka u faznom prostoru. *Fazni prostor* dimenzije n je prostor razapet dinamičkim varijablama $x_i, i = 1, 2, \dots, n$ dok skup svih putanja (trajektorija) u faznom prostoru, odnosno rješenja $\vec{x}(t) = (x_1, x_2, \dots, x_n)_t$ za sve moguće početne uvjete nazivamo *faznim tokom* [34]. Fiksne točke određuju topologiju faznog prostora i vrijednosti kojima fazni tok asimptotski teži (za $t \rightarrow \pm\infty$). To su ravnotežne (zaustavne) točke kroz koje dinamički sustav evolucijom ne može proći nego im se asimptotski približava u

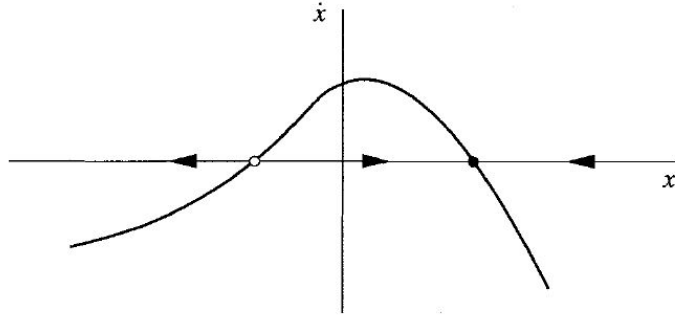
vremenu [34]. Stabilne fiksne točke predstavljaju stabilnu ravnotežu i, sukladno tome, nestabilne fiksne točke nestabilnu ravnotežu [35]. Pretpostavimo nelinearnu diferencijalnu jednadžbu oblika

$$\frac{d\vec{x}}{dt} = \vec{f}(\vec{x}). \quad (6.3)$$

Da bismo pronašli fiksne točke zahtijevamo da vrijednost funkcije u fiksnoj točki $\vec{x}_c$ bude jednaka nuli, odnosno da vrijedi $\vec{f}(\vec{x}_c) = 0$ jer je tada vremenska promjena $x(t)$ jednaka nuli. Ono što određuje stabilnost fiksne točke x_c je derivacija funkcije u toj točki, $f'(\vec{x}_c)$, tj. nagib te funkcije u dinamičkim sustavima prvog reda ($n = 1$) [35]. Kada je nagib funkcije na položaju fiksne točke pozitivan, $f'(\vec{x}_c) > 0$, ta točka predstavlja nestabilnu ravnotežu. S druge strane, kada je nagib funkcije negativan, $f'(\vec{x}_c) < 0$, fiksna točka predstavlja položaj stabilne ravnoteže [35]. Tu analizu, grafički prikazujemo strelicama na grafu $f(x)$ gdje strelice usmjerene u lijevo predstavljaju negativnu vrijednost funkcije na tom intervalu, a pozitivnu vrijednost funkcije predstavljaju strelice usmjerene u desno. Jedna takva grafička analiza je prikazana na slici 6.1. Fiksna točka u kojoj su strelice usmjerene jedna prema drugoj predstavlja *stabilnu fiksnu točku*, a točka u kojoj su strelice usmjerene jedna od druge *nestabilnu fiksnu točku*. Na slici 6.1 stabilna F.T. je označena s crnim kružićem, a nestabilna s bijelim. Uz stabilnu i nestabilnu F.T. postoji i *strukturno nestabilna fiksna točka* čija je karakteristika da je i vrijednost funkcije kao i vrijednost derivacije te funkcije u toj točki jednaka nuli, $f(x_c) = 0$ i $f'(x_c) = 0$. Ta točka pokazuje svojstvo stabilnosti ako joj prilazimo s jedne strane, a nestabilnosti ako joj prilazimo s druge strane. Nametanjem male pertubacije, takva točka ili nestaje ili biva zamijenjena dvjema fiksnim točkama, stabilnom i nestabilnom. U tome slučaju, vremenski ovisno rješenje se s jedne strane asimptotski približava toj točki, a s druge strane asimptotski udaljava od nje kada $|t| \rightarrow \infty$ [34].

U slučaju Landau-Khalatnikove jednadžbe, funkciju $f(x)$ predstavlja negativna derivacija slobodne energije $G(P, E)$ po polarizaciji P , a vremensku promjenu koordinate x promjena polarizacije u vremenu ($\frac{dP}{dt}$) što možemo vidjeti usporedbom jednadžbi (6.2) i (6.3). Deriviranjem slobodne Gibbsove energije po polarizaciji, dobivamo nelinearnu diferencijalnu jednadžbu oblika

$$\rho \frac{dP(t)}{dt} = -\alpha P(t) - \beta P(t)^3 - \gamma P(t)^5 + E(t), \quad (6.4)$$



Slika 6.1: Prikaz grafičke analize stabilnosti fiksnih točaka pri rješavanju nelinearne diferencijalne jednačbe gdje $\dot{x} = f(x)$. Slika preuzeta iz [35].

gdje su polarizacija i vanjsko električno polje vremenski ovisne veličine. Prilikom analize fiksnih točaka Landau-Khalatnikove jednačbe, definiramo funkciju koja ovisi o polarizaciji

$$f(P) \equiv -\alpha P - \beta P^3 - \gamma P^5 + E. \quad (6.5)$$

Temperaturna ovisnost slobodne energije je sadržana unutar koeficijenta $\alpha(T)$ kao i u prethodnom poglavlju. Već je ranije napomenuto da ćemo razmatrati Landau-Khalatnikovu jednačbu za fazni prijelaz drugog reda paraelektrika u feroelektrik. Prilikom analize promotriti ćemo tri slučaja:

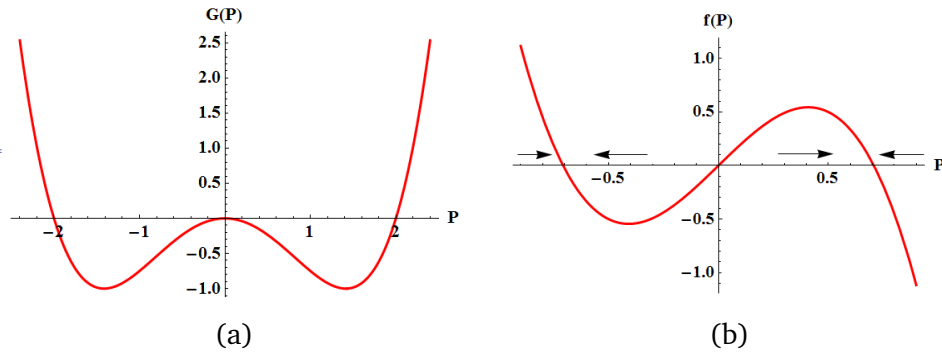
1. kada nema vanjskog električnog polja, $E = 0$,
2. konstantno vanjsko električno polje, $E = E_0$ i
3. vremenski ovisno vanjsko električno polje, $E = E_0 \cos(\omega t)$.

6.1 Dinamička analiza faznog prijelaza drugog reda

Tijekom razmatranja faznih prijelaza drugog reda možemo zanemariti posljednji član u razvoju slobodne energije jer on tek neznatno modificira njen oblik, a samim time možemo zanemariti i član s P^5 u funkciji definiranoj jednačbom (6.5). Zbog činjenice da do faznog prijelaza drugog reda dolazi na temperaturi $T_0 = T_C$ koeficijent α je negativan, dok je koeficijent $\beta > 0$. Razmatranje započinjemo sa slučajem kada se sustav ne nalazi u vanjskom električnom polju te vrijedi da je $E = 0$. U tom slučaju, fiksne točke dobivamo iz jednačbe $f(P) = 0$ gdje je

$$f(P) = |\alpha|P - \beta P^3. \quad (6.6)$$

Zbog toga što je to polinom trećeg stupnja dobivamo tri rješenja koja su sva realna: $P_{c1} = 0$, $P_{c2} = \sqrt{\frac{|\alpha|}{\beta}}$ i $P_{c3} = -\sqrt{\frac{|\alpha|}{\beta}}$. Već na prvi pogled je očigledno da smo dobili vrijednost koje nam za ravnotežne vrijednosti polarizacije daje Landauova teorija što možemo i potvrditi usporedbom tih rezultata s izrazima (5.19) i (5.20). Daljnjom analizom utvrđujemo da su točke P_{c2} i P_{c3} stabilne fiksne točke u kojima je slobodna energija minimalna, a da je točka P_{c1} nestabilna F.T. gdje je slobodna energija maksimalna. Način na koji smo odredili stabilnost fiksnih točaka nalazi se na slici 6.2b, a ovisnost slobodne energije o polarizaciji na slici 6.2a.

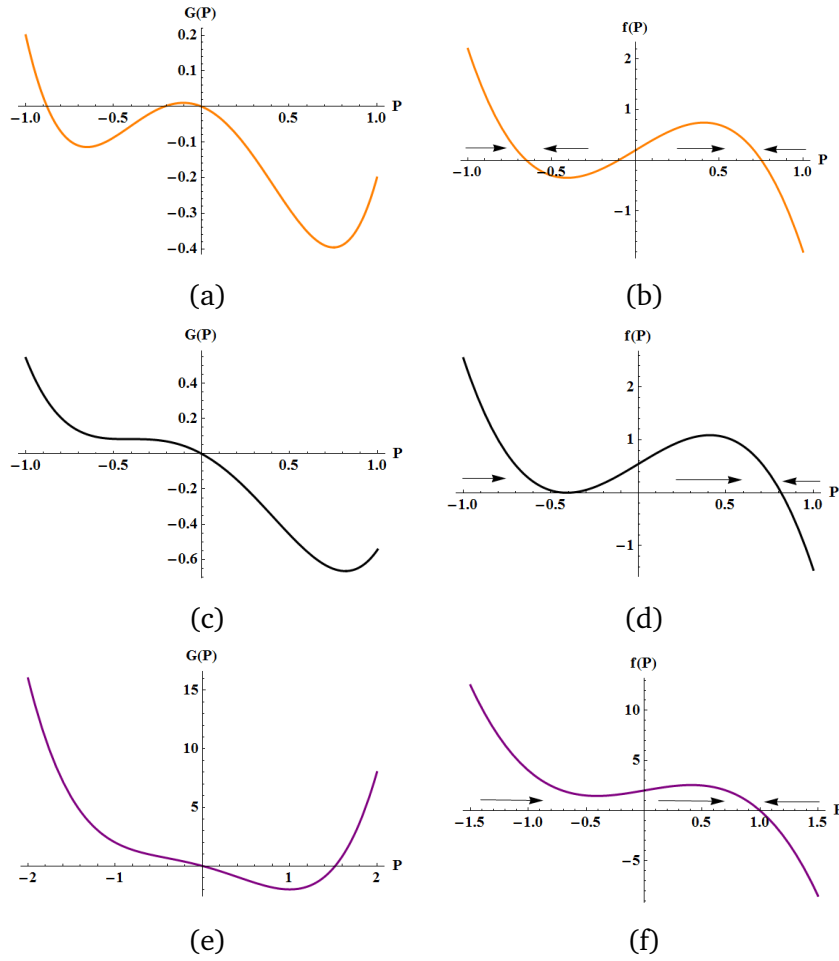


Slika 6.2: Ovisnosti (a) $G(P)$ i (b) $f(P)$ za fazni prijelaz drugog reda kada se sustav ne nalazi u vanjskom električnom polju. Grafovi su napravljeni u programu *Wolfram Mathematica* za izabrane koeficijente $|\alpha| = 2$ i $\beta = 4$.

Usporedbom slike 6.2a sa slikom 5.3 vidimo da analizom Landau-Khalatnikove jednadžbe za fazne prijelaze drugog reda za slučaj kada $E = 0$ dobivamo istu ovisnost slobodne energije o polarizaciji kao i razmatranjima unutar Landauove teorije bez vanjskog polja. Sljedeći slučaj koji ćemo promotriti je kada imamo konstantnu vanjsku smetnju oblika $E = E_0$ gdje funkcija $f(P)$ ima oblik:

$$f(P) = |\alpha|P - \beta P^3 + E_0. \quad (6.7)$$

Analizom sustava u konstantnom vanjskom električnom polju uočavamo da postoje tri slučaja (slika 6.3) pri čemu nakon određene vrijednosti konstantnog električnog polja $E_0 = E_{krit}$ slobodna energija umjesto dva ima samo jedan minimum. Također, na toj vrijednosti polja sa slike 6.3d vidimo da se radi o strukturno nestabilnoj fiksnoj točki. Kritičnu vrijednost polja smo odredili u poglavlju 5.3 i ono je dano izrazom (5.52). Kada je $E_0 < E_{krit}$ imamo tri realna rješenja, od čega su dvije fiksne točke stabilne i jedna nestabilna (slika 6.3b). Ako je konstantno vanjsko električno



Slika 6.3: Ovisnosti $f(P)$ i $G(P)$ za fazni prijelaz drugog reda kada se sustav nalazi u konstantnom vanjskom električnom polju (a),(b) $E_0 < E_{krit}$; (c),(d) $E_0 = E_{krit}$ i (e),(f) $E_0 > E_{krit}$. Grafovi su napravljeni u programu *Wolfram Mathematica* za izabrane koeficijente $|\alpha| = 2$ i $\beta = 4$.

polje $E_0 = E_{krit}$ tada imamo jednu stabilnu F.T. i jednu strukturno nestabilnu (slika 6.3d), a u slučaju kada $E_0 > E_{krit}$ dobivamo samo jedno realno rješenje koje predstavlja stabilnu fiksnu točku (slika 6.3f). Usporedbom rezultata dobivenih analizom Landau-Khalatnikove jednadžbe za konstantno vanjsko električno polje s onima dobivenima korištenjem Landauove teorije faznih prijelaza u poglavlju 5.3, uočavamo da oba pristupa daju jednake rezultate. Iznad kritične vrijednosti električnog polja sustav prelazi u novo stabilno stanje određeno novonastalim lokalnim minimumom slobodne energije.

Konačno ćemo promotriti i najinteresantniji slučaj, kada se sustav nalazi u vremenski ovisnom vanjskom električnom polju oblika $E = E_0 \cos(\omega t)$. Ono što promatramo je odziv sustava, polarizacije, na promjenu stanja iz ravnotežnog (stabilnog) stanja gdje je vanjska smetnja nametnuta u obliku vremenski ovisnog električnog po-

lja. Da bismo to jednostavnije analizirali, veličinu ρ stavit ćemo u skalu s vremenom $\tilde{t} \equiv \frac{t}{\rho}$ gdje ρ sada određuje vremensku skalu tranzijenta, odnosno proporcionalan je vremenu potrebnom da sustav uđe u stabilno stanje. Relaksacijsko vrijeme dano je omjerom $\rho/|\alpha|$. Kao posljedicu te definicije moramo redefinirati frekvenciju polja tako da vrijedi $\Omega \equiv \omega\rho$, i ona je obrnuto proporcionalna karakterističnom vremenu (periodu) vanjske smetnje τ . Landau-Khalatnikova jednadžba koju ćemo analizirati poprima oblik

$$\frac{dP}{d\tilde{t}} = -\alpha P - \beta P^3 + E_0 \cos(\Omega\tilde{t}). \quad (6.8)$$

Ako uspoređujemo tranzijentno vrijeme odziva koje je određeno konstantom ρ i period vanjske smetnje koje je obrnuto proporcionalan frekvenciji ω nameću se tri slučaja koja možemo promatrati:

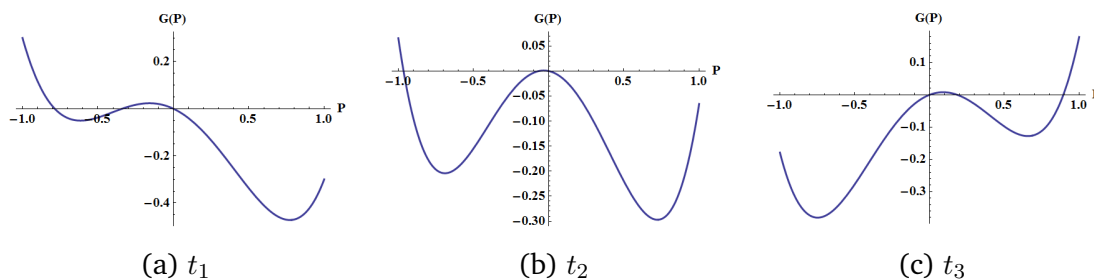
- *TRANZIJENTNI SLUČAJ* gdje je $\Omega \gg 1$, odnosno $\omega \gg \frac{1}{\rho}$ što nam govori da je tranzijent puno sporiji od perioda promjene smetnje;
- kada $\Omega \sim 1$, odnosno $\omega \sim \frac{1}{\rho}$ što nam govori da su tranzijent i vanjska smetnja iste vremenske skale i
- *KVAZISTACIONARAN SLUČAJ* gdje je $\Omega \ll 1$, odnosno $\omega \ll \frac{1}{\rho}$ što nam govori da je tranzijent puno brži od smetnje tako da je odziv polarizacije na vanjsko električno polje gotovo trenutno.

Najzanimljiviji su nam upravo kvazistacionaran i tranzijentan slučaj te ćemo njih i pobliže promotriti.

6.1.1 Kvazistacionaran slučaj ($\Omega \ll 1$)

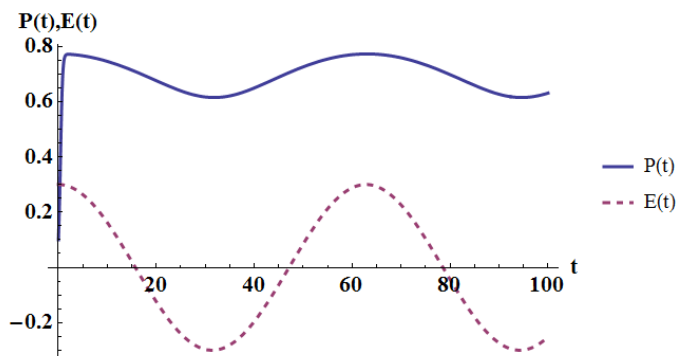
Kod kvazistacionarnog slučaja, odziv polarizacije na vanjsko električno polje je "trenutan", u smislu da se ona vrlo brzo saturira u asimptotsku vrijednost u svakom trenutku djelovanja električnog polja $E(\tilde{t}) = E_0 \cos(\Omega\tilde{t})$. Ponovno promatramo amplitudu električnog polja u odnosu na kritično električno polje određeno relacijom (5.52).

Već smo ranije rekli, na temelju analize sustava u konstantnom polju, da za $E_0 < E_{krit}$ uvijek postoje dva lokalna minimuma slobodne Gibbsove energije što prikazuje i slika 6.4 gdje su prikazane slobodne energije $G(P)$ za tri različita (proizvoljno odabrana) vremena djelovanja polja. Zbog toga što se sustav nalazi u vanj-



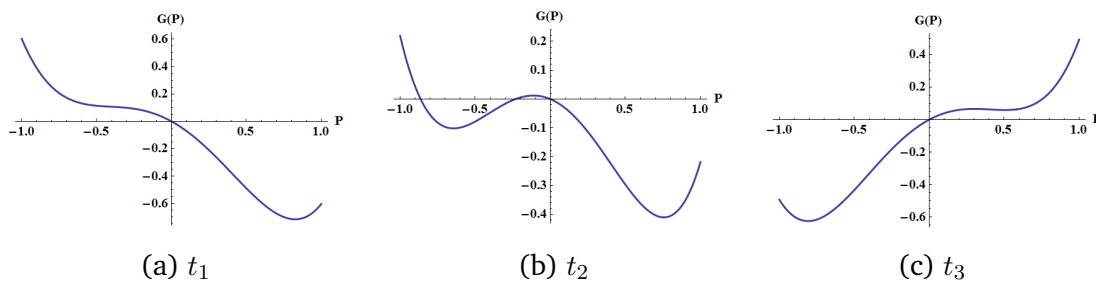
Slika 6.4: Ovisnosti slobodne Gibbsove energije $G(P)$ kod faznog prijelaza drugog reda za kvazistacionaran slučaj kada se sustav nalazi u vanjskom električnom polju amplitude $E_0 < E_{krit}$ za različita vremena. Grafovi su napravljeni u programu *Wolfram Mathematica* za izabrane koeficijente $|\alpha| = 2$ i $\beta = 4$ te parametre $E_0 = 0,3$ i $\Omega = 0,1$.

skom vremenski ovisnom električnom polje $E(t)$ i polarizacija se mijenja u vremenu tako da se, sukladno $E(t)$, mijenjaju i položaji lokalnih minimuma. Kao što možemo vidjeti na slici 6.5 posljedica toga je da asimptotska polarizacija oscilira u fazi s vanjskim električnim poljem oko vrijednosti ravnotežne polarizacije određene u slučaju kada $E_0 = 0$. Ovisno o zadanom početnom uvjetu $P(t = 0)$ polarizacija će oscilirati oko vrijednosti $\sqrt{\alpha_0/\beta}$ ili $-\sqrt{\alpha_0/\beta}$, odnosno sustav će se nalaziti u svom lokalnom minimumu. To isto uočavamo i na slici 6.4 gdje vidimo izmjenu lokalnih minimuma u vremenu.



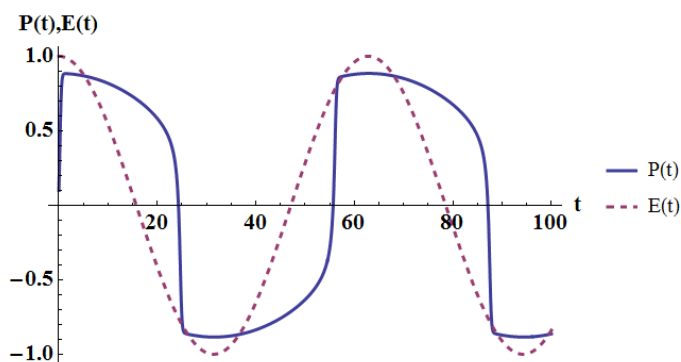
Slika 6.5: Graf ovisnosti polarizacije $P(t)$ (puna linija) i vanjskog električnog polja $E(t)$ (isprekidana linija) o vremenu za kvazistacionaran slučaj kada $\Omega \ll 1$ i $E_0 < E_{krit}$. Graf je napravljen u programu *Wolfram Mathematica* za izabrane koeficijente $|\alpha| = 2$ i $\beta = 4$ te parametre $E_0 = 0,3$, $\Omega = 0,1$ i $P(t = 0) = 0,1$.

Kada je amplituda vanjskog električnog polja $E_0 > E_{krit}$ postoji samo jedan minimum energije što je i prikazano na slici 6.3e kod analize sustava u konstantnom vanjskom električnom polju. To isto prikazuje i slika 6.6 gdje su prikazane slobodne energije $G(P)$ za tri različita (proizvoljno odabrana) vremena djelovanja polja. Na slici 6.7 uočavamo periodičku izmjenu fiksni točaka P_1 i P_2 , odnosno da sustav osci-



Slika 6.6: Ovisnosti slobodne Gibbsove energije $G(P)$ kod faznog prijelaza drugog reda za kvazistacionaran slučaj kada se sustav nalazi u vanjskom električnom polju amplitude $E_0 > E_{krit}$ za različita vremena. Grafovi su napravljeni u programu *Wolfram Mathematica* za izabrane koeficijente $|\alpha| = 2$ i $\beta = 4$ te parametre $E_0 = 1$ i $\Omega = 0, 1$.

lira između dvije vrijednosti polarizacije. Također, ponovno je osciliranje polarizacija $P(t)$ u fazi s vanjskim električnim poljem $E(t)$ kao i u slučaju kada je amplituda polja bila manja od kritične amplitude E_{krit} .

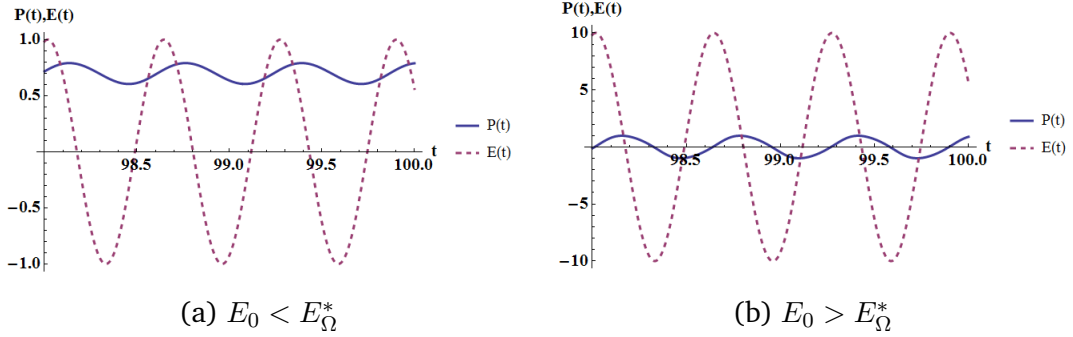


Slika 6.7: Graf ovisnosti polarizacije $P(t)$ (puna linija) i vanjskog električnog polja $E(t)$ (isprekidana linija) o vremenu za kvazistacionaran slučaj kada $\Omega \ll 1$ i $E_0 > E_{krit}$. Graf je napravljen u programu *Wolfram Mathematica* za izabrane koeficijente $|\alpha| = 2$ i $\beta = 4$ te parametre $E_0 = 1$, $\Omega = 0, 1$ i $P(t = 0) = 0, 1$.

6.1.2 Tranzijentan slučaj ($\Omega \gg 1$)

Kod tranzijentnog slučaja je odziv polarizacije puno sporiji od karakteristične vremenske skale promjene vanjskog električnog polja. U tom slučaju metoda fiksnih točaka više nije primjenjiva za analizu dinamičkih svojstava feroelektrika zato što sustav dipola nema vremena izaći iz tranzijentnog stanja, odnosno ne dolazi u stabilne točke i tada Landau-Khalatnikovu jednadžbu rješavamo isključivo numerički. Analiza pokazuje dva režima ponašanja te možemo zaključiti da i u ovom slučaju postoji kritično polje E_{Ω}^* , ali ono nije jednaku ranije spomenutom kritičnom polju E_{krit} . Numeričkim rješavanjem Landau-Khalatnikove jednadžbe u programu *Wol-*

fram Mathematica te crtanjem ovisnosti polarizacije i vanjskog električnog polja za dva spomenuta slučaja dobiveni su grafovi koji se nalaze na slici 6.8.



Slika 6.8: Ovisnosti $P(t)$ (puna linija) i $E(t)$ (isprekidana linija) za fazni prijelaz drugog reda za tranzijentan slučaj $\Omega \gg 1$. Grafovi su napravljeni u programu *Wolfram Mathematica* za izabrane koeficijente $|\alpha| = 2$ i $\beta = 4$ te parametre $\Omega = 10$, $P(t = 0) = 0, 1$, (a) $E_0 = 1$ i (b) $E_0 = 10$.

Kada je $E_0 < E_\Omega^*$, vremenski ovisna polarizacija $P(t)$ oscilira frekvencijom Ω oko vrijednosti P_1 ili P_2 što ovisi o zadanom početnom uvjetu. No, na niskim frekvencijama ona je oscilirala u fazi s vanjskim električnim poljem što ovdje nije slučaj (slika 6.8a). Ovdje uočavamo da je polarizacija pomaknuta u fazi za $\Delta\phi = \pi/2$. Isti pomak u fazi uočavamo i za slučaj kada je $E_0 > E_\Omega^*$, ali sada polarizacija oscilira frekvencijom Ω oko $P = 0$ što je jasno vidljivo sa slike 6.8b.

6.2 Analitičko rješenje za stabilnu/nestabilnu točku

Landau-Khalatnikovu jednadžbu nije moguće analitički riješiti zato što je to nelinearna diferencijalna jednadžba pa smo je u poglavlju 6.1 analizirali promatranjem fiksnihih točaka funkcije. Ovdje ćemo predstaviti analitičko rješenje za linearizirani slučaj, tj. kada imamo slobodnu Gibbsovu energiju oblika

$$G(P, T) = \frac{1}{2}\alpha P - EP, \quad (6.9)$$

gdje je u koeficijentu α sadržana ovisnost o temperaturi i pri čemu promatramo slučaj kada su električno polje i polarizacija paralelni ($\vec{E} \parallel \vec{P}$ pa $\vec{E} \cdot \vec{P} = EP$). U tom slučaju, Landau-Khalatnikova jednadžba je linearna diferencijalna jednadžba prvog reda

$$\frac{dP}{dt} = -\alpha P + E_0 \cos(\Omega t), \quad (6.10)$$

gdje smo kao i ranije definirali vrijeme $\tilde{t} = t/\rho$ i frekvenciju $\Omega = \omega\rho$. Prvo ćemo razmotriti rješenje homogene diferencijalne jednačbe (u odsutstvu vanjskog električnog polja)

$$\frac{dP}{d\tilde{t}} + \alpha P = 0. \quad (6.11)$$

Rješenje homogene diferencijalne jednačbe prvog reda dobivamo separacijom varijabli i integracijom:

$$\begin{aligned} \frac{dP}{d\tilde{t}} &= \alpha P \\ \frac{dP}{P} &= -\alpha d\tilde{t} \\ \ln|P(\tilde{t})| &= -\alpha\tilde{t} + C \\ P(\tilde{t}) &= C_0 e^{-\alpha\tilde{t}} \end{aligned} \quad (6.12)$$

Rješenje (6.12) jasno pokazuje da je, ovisno o predznaku α , dio $P(E)$ karakteristike oko ishodišta stabilan (slučaj paraelektrika, $\alpha > 0$) ili nestabilan (slučaj feroelektrika, $\alpha < 0$). Metodom varijacije konstanti gdje pretpostavljamo da je konstanta C_0 iz rješenja homogene diferencijalne jednačbe (6.12) vremenski ovisna, $C_0 \rightarrow C_0(\tilde{t})$, dobivamo rješenje ¹ Landau-Khalatnikove jednačbe definirane s (6.10):

$$P(\tilde{t}) = \frac{E_0}{\alpha^2 + \Omega^2} (\alpha \cos(\Omega\tilde{t}) + \Omega \sin(\Omega\tilde{t})) + \left[P_0 - \frac{E_0\alpha}{\alpha^2 + \Omega^2} \right] e^{-\alpha\tilde{t}}, \quad (6.13)$$

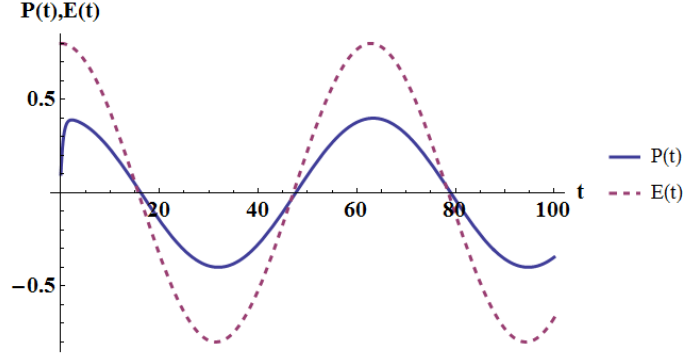
pri čemu je $P_0 = P(t = 0)$ početan uvjet.

Nakon što smo analitički dobili rješenje Landau-Khalatnikove jednačbe (6.10) poželjno je analizirati ga za slučaj stabilne i nestabilne točke. Obje analize provodimo za asimptotski slučaj kada $\tilde{t} \rightarrow \infty$. Kod razmatranja za stabilnu točku (kada je $\alpha > 0$) u asimptotskom slučaju možemo zanemariti eksponencijalni član u relaciji (6.13) jer on trne prema nuli. Kada je $\Omega \ll \alpha$, također možemo zanemariti Ω^2 i sinusni član koji množi Ω jer su oni u tome slučaju zanemarivo mali prema ostalim članovima. Tada za asimptotsko rješenje dobivamo:

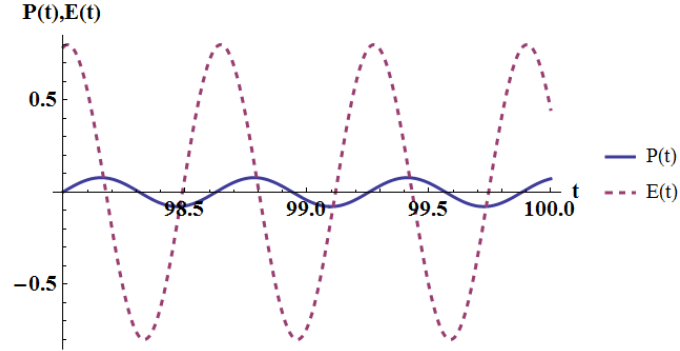
$$P_{\tilde{t} \gg}(\tilde{t}) \simeq \frac{E_0}{\alpha} \cos(\Omega\tilde{t}) \quad (6.14)$$

¹Detaljniji izračun je prikazan u dodatku A.2.

odakle vidimo da je polarizacija $P(\tilde{t})$ u fazi s vanjskim električnim poljem $E(\tilde{t})$. Ovisnost polarizacije i vanjskog električnog polja za taj slučaj je prikazana na slici 6.9. Također, dobiveni rezultat kod razmatranja nerealističnog linearnog modela se slaže s onim u poglavlju 6.1.1. Kada je $\Omega \gg \alpha$, u asimptotskom slučaju uz $e^{-\alpha\tilde{t}}$ možemo



Slika 6.9: Graf ovisnosti polarizacije $P(t)$ (puna linija) i vanjskog električnog polja $E(t)$ (isprekidana linija) o vremenu za slučaj kada $\Omega \ll \alpha$. Graf je napravljen u programu *Wolfram Mathematica* za izabrane koeficijente $\alpha = 2$ i parametre $E_0 = 0,8$, $\Omega = 0,1$ i $P(t=0) = 0,1$.



Slika 6.10: Graf ovisnosti polarizacije $P(t)$ (puna linija) i vanjskog električnog polja $E(t)$ (isprekidana linija) o vremenu za slučaj kada $\Omega \gg \alpha$. Graf je napravljen u programu *Wolfram Mathematica* za izabrane koeficijente $\alpha = 2$ i parametre $E_0 = 0,8$, $\Omega = 10$ i $P(t=0) = 0,1$.

zanemariti α^2 i kosinusni član koji množi α jer su oni u tome slučaju zanemarivo mali prema ostalim članovima. Tada za asimptotsko rješenje dobivamo:

$$P_{t \gg}(\tilde{t}) \simeq \frac{E_0}{\Omega} \sin(\Omega \tilde{t}) \quad (6.15)$$

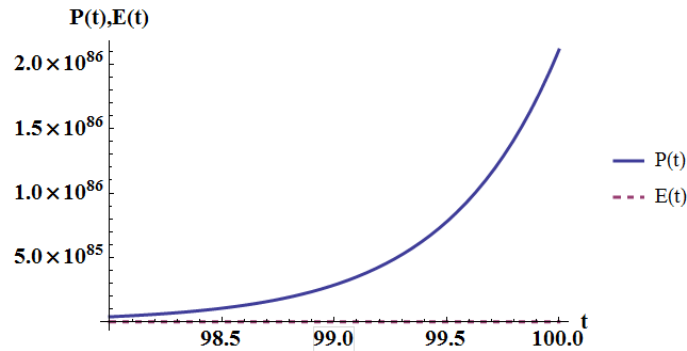
odakle vidimo da polarizacija $P(\tilde{t})$ više nije u fazi s vanjskim električnim poljem $E(\tilde{t})$. Točnije, polarizacija $P(\tilde{t})$ je pomaknuta u fazi za $\Delta\phi = \pi/2$ u odnosu na vanjsko električno polje $E(\tilde{t}) = E_0 \cos(\Omega \tilde{t})$. Ovisnost polarizacije i vanjskog električnog polja za taj slučaj je prikazana na slici 6.10. U oba slučaja, za razliku od ranije gdje smo vidjeli

da ovisno o amplitudi vanjskog električnog polja (koju smo uspoređivali s amplitudom kritičnog polja), polarizacija za sve vrijednosti polja oscilira oko nule zato što je to jedini minimum slobodne energije koji postoji. Kao i u prethodnom slučaju, takav rezultat se slaže s onim dobivenim numeričkim rješavanjem Landau-Khalatnikove jednadžbe u poglavlju 6.1.2.

Kod analize nestabilne točke, više ne možemo zanemariti eksponencijalni član u relaciji (6.13) jer je u asimptotskom slučaju on dominantan naspram trigonometrijskog člana. Vremenska ovisnost polarizacije za $\tilde{t} \rightarrow \infty$ poprima oblik

$$P_{\tilde{t} \gg}(\tilde{t}) \simeq \left[P_0 - \frac{E_0}{\alpha^2 + \Omega^2} \right] e^{-\alpha \tilde{t}}, \quad (6.16)$$

odakle vidimo da iznos polarizacije eksponencijalno raste u vremenu. Vremenska ovisnost polarizacije i električnog polja za slučaj nestabilne točke je prikazana na slici 6.11. Eksponencijalna "eksplozija" rješenja (6.16) posljedica je nerealističnog linearnog modela. U realističnom nelinearnom modelu feroelektrika, gdje $P(E)$ karakteristika ima oblik slova "S", rješenje $P(\tilde{t})$ udaljit će se od nestabilnog dijela karakteristike (oko ishodišta) i rasti dok ne padne na stabilni dio (neka od stabilnih grana konačne polarizacije).



Slika 6.11: Graf ovisnosti polarizacije $P(t)$ (puna linija) i vanjskog električnog polja $E(t)$ (isprekidana linija) o vremenu za slučaj nestabilne točke. Graf je napravljen u programu *Wolfram Mathematica* za izabrane koeficijente $\alpha = -2$ i parametre $E_0 = 10$, $\Omega = 10$ i $P(t = 0) = 0, 1$.

7 Stabilizacija polarizacije

U prethodnim poglavljima smo pokazali da područje negativnog kapaciteta odgovara maksimumu slobodne energije zbog čega je nestabilno te da se sustav feroelektrika ne može zadržati na tom dijelu $P(E)$ karakteristike. Ako bismo željeli pristupiti području negativnog kapaciteta potrebno je stabilizirati polarizaciju sustava što je moguće postići serijskim spojem feroelektrika i dielektrika [5], [36]. U ovom poglavlju ćemo promotriti uvjet stabilnosti takvog spoja te postoji li mogućnost stabilizacije polarizacije na negativnom dijelu $P(E)$ karakteristike. Spoj feroelektrika i dielektrika relativne permitivnosti $\varepsilon_r^{(DE)}$ je prikazan na slici 7.1 gdje V_{FE} predstavlja napon na feroelektriku, V_{DE} napon na dielektriku i V_g napon napajanja, tzv. "prednapon" (eng. *bias voltage*), primijenjen na krajevima spoja FE-DE pri čemu vrijedi

$$V_g = V_{FE} + V_{DE}. \quad (7.1)$$

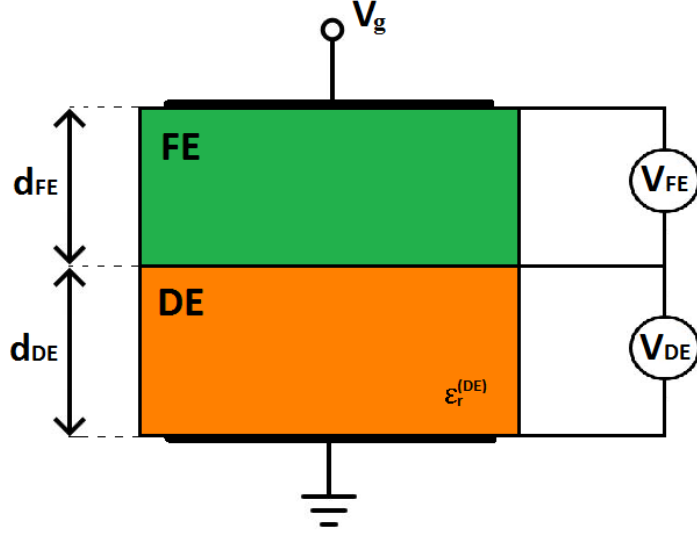
Debljina sloja feroelektrika je označena s d_{FE} , a dielektrika s d_{DE} . Razmatramo slučaj kada na granici između feroelektrika i dielektrika nema vezanih naboja pa je dielektrični pomak očuvan [36], odnosno nameće se rubni uvjet

$$\begin{aligned} \vec{D}_{FE} &= \vec{D}_{DE}, \\ \varepsilon_0 \vec{E}_{FE} + \vec{P} &= \varepsilon_0 \varepsilon_r^{(DE)} \vec{E}_{DE}. \end{aligned} \quad (7.2)$$

Sva polja u jednadžbi (7.2) su paralelna ($\vec{E}_{FE} \parallel \vec{E}_{DE}$) i polarizacija se javlja kao odgovor na vanjsko električno polje te vrijedi da $\vec{P} \parallel \vec{E}_{FE}$ zbog čega možemo promatrati samo iznose vektorskih veličina. Ako električno polje zapišemo kao omjer napona na pojedinačnom sloju i debljine sloja ($E_{FE} = V_{FE}/d_{FE}$ i $E_{DE} = V_{DE}/d_{DE}$) te iskoristimo izraz (7.1), za ovisnost polarizacije o električnom polju unutar feroelektrika iz jednadžbe (7.2) dobivamo

$$P(E_{FE}) = \varepsilon_0 \left[\varepsilon_r^{(DE)} \frac{V_g}{d_{DE}} - \left(1 + \varepsilon_r^{(DE)} \frac{d_{FE}}{d_{DE}} \right) E_{FE} \right]. \quad (7.3)$$

Jednadžba (7.3) predstavlja stabilnost naboja (eng. *charge stability*) sustava za određeni iznos napona V_g i takvu ovisnost polarizacije o električnom polju unutar feroelektrika nazivamo nabojnom linijom (eng. *charge line*), $\Delta(E_{FE})$ [36]. Jednadžba (7.3) je



Slika 7.1: Prikaz serijskog spoja feroelektrika širine d_{FE} i dielektrika širine d_{DE} relativne permitivnosti $\varepsilon_r^{(DE)}$.

jednadžba pravca negativnog nagiba koja fiksira polarizaciju na dijelu $P(E)$ karakteristike. Točnije, jednadžba (7.3) je oblika

$$P(E_{FE}) = -AE_{FE} + B \quad (7.4)$$

gdje nagib pravca ovisi o širini sloja feroelektrika (d_{FE}) i svojstvima dielektrika (d_{DE} , $\varepsilon_r^{(DE)}$), a odsječak o svojstvima dielektrika i prednaponu V_g . Nagib pravca (7.4) i odsječak su dani izrazima (7.5) i (7.6) te vrijedi $A, B > 0$.

$$A \equiv \varepsilon_0 \left(1 + \varepsilon_r^{(DE)} \frac{d_{FE}}{d_{DE}} \right) \quad (7.5)$$

$$B \equiv \varepsilon_0 \varepsilon_r^{(DE)} \frac{V_g}{d_{DE}} \quad (7.6)$$

No, nameće se pitanje je li moguće stabilizirati radnu točku na negativnom dijelu $P(E)$ karakteristike, odnosno u području negativnog električnog kapaciteta te koji uvjeti pritom moraju biti zadovoljeni. Da bismo odgovorili na to pitanje potrebno je analizirati sustav dviju vezanih jednadžbi od kojih je jedna Landau-Khalatnikova jednadžba (6.1), a druga jednadžba nabojne linije (7.3). Odnosno, zanima nas kakav je odziv polarizacije i električnog polja unutar feroelektrika kada je nametnut rubni uvjet (7.2). Prvo ćemo razmotriti slučaj kada je $V_g = const.$, a zatim i vremenski ovisan prednapon na krajevima spoja feroelektrika i dielektrika, $V_g = V_{g0} \cos(\omega t)$.

Ovisnost električnog polja o polarizaciji kod faznih prijelaza drugog reda je određena izrazom (5.47). Negativno područje $P(E)$ karakteristike feroelektrika (slika 5.11a) ćemo pritom aproksimirati pravcem jer u području negativnog kapaciteta polarizacija ima vrijednost blisku nuli pa možemo zanemariti član s P^3 u odnosu na član prvog reda. Ovisnost polarizacije o električnom polju na tom dijelu $P(E)$ karakteristike je određena pravcem

$$P(E) \approx \frac{1}{\alpha(T)} E, \quad (7.7)$$

odakle vidimo da je nagib pravca određen recipročnom vrijednošću temperaturno ovisnog koeficijenta. Sustav promatramo na konstantnoj temperaturi u feroelektričnoj fazi pa je $\alpha(T)$ negativan i konstantan, $-|\alpha|$. Također, kao posljedicu te aproksimacije zadržavamo samo član najnižeg reda u razvoju slobodne energije (5.4),

$$G(P, E) = -\frac{1}{2}|\alpha|P^2 - EP. \quad (7.8)$$

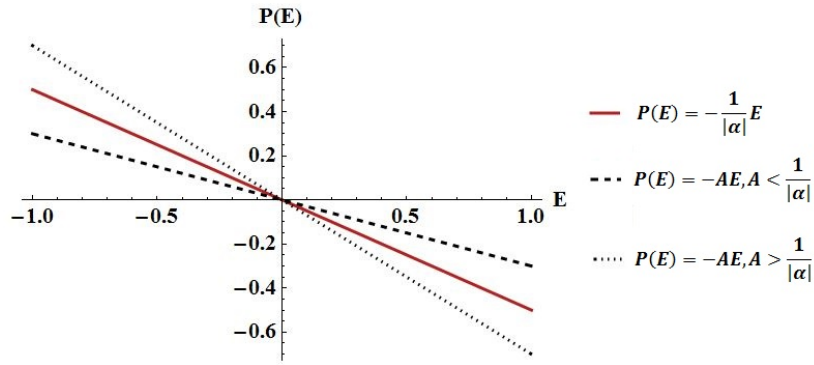
Kako su električno polje i polarizacija paralelni, skalarni produkt iz (5.4) je jednak umnošku iznosa vektora polja i polarizacije. Za Gibbsovu slobodnu energiju iz (7.8), Landau-Khalatnikova jednadžba poprima oblik

$$\rho \frac{dP}{dt} - |\alpha|P - E = 0. \quad (7.9)$$

Izražavanjem električnog polje iz jednadžbe (7.4) i ubacivanjem tog izraza u Landau-Khalatnikovu jednadžbu (7.9) dobivamo

$$\frac{dP}{dt} - aP - b = 0, \quad (7.10)$$

gdje smo definirali $a \equiv \frac{1}{\rho A}(|\alpha|A - 1)$ i $b \equiv \frac{B}{\rho A}$. Koeficijent a može biti pozitivan i negativan ovisno o razlici $|\alpha|A - 1$, dok je b uvijek pozitivan jer su A , B i ρ pozitivne veličine. Ako je $|\alpha|A > 1$, tj. $A > 1/|\alpha|$, koeficijent a će biti pozitivan. Tada je nagib nabojne linije $\Delta(E)$ veći od negativnog nagiba polarizacije. S druge strane, ako je $|\alpha|A < 1$, tj. $A < 1/|\alpha|$, koeficijent a će biti negativan i nagib nabojne linije će biti manji od negativnog nagiba polarizacije. Oba slučaja su prikazana na slici 7.2. Homogenu linearnu diferencijalnu jednadžbu određenu s (7.10) rješavamo metodom separacije varijabli. Postupak rješavanja je jednak postupku rješavanja homogene linearne diferencijalne jednadžbe u poglavlju 6.2 nakon čega dobivamo ovisnost po-



Slika 7.2: Ovisnost polarizacije o električnom polju za područje negativnog kapaciteta aproksimirano pravcem (crvena linija) i nabojnu liniju različitih nagiba (isprekidane linije). Graf ovisnosti je napravljen u programu *Wolfram Mathematica*.

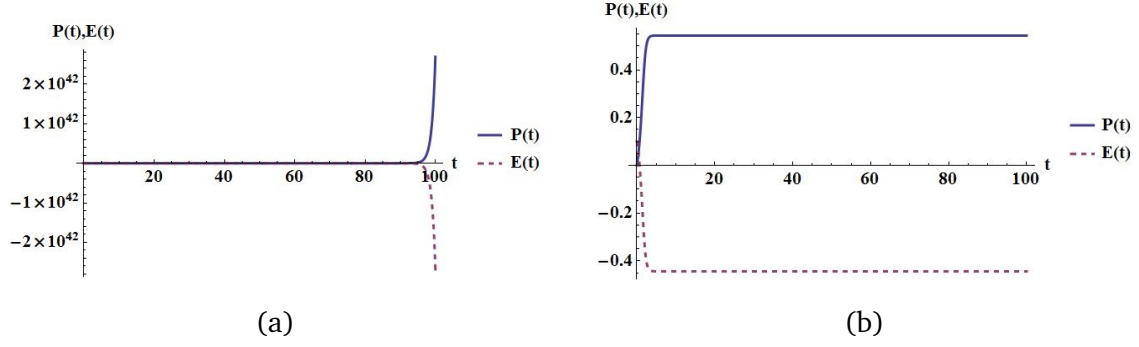
larizacije o vremenu

$$P(t) = \left(P_0 + \frac{b}{a}\right) e^{at} - \frac{b}{a} = \left(P_0 + \frac{B}{|\alpha|A - 1}\right) e^{(|\alpha|A - 1)t/\rho A} - \frac{B}{|\alpha|A - 1}, \quad (7.11)$$

pri čemu je $P_0 = P(t = 0)$ početan uvjet i gdje smo ubacili vrijednosti definiranih konstanti a i b . Ovisnost električnog polja unutar feroelektrika o vremenu je povezana s $P(t)$ preko:

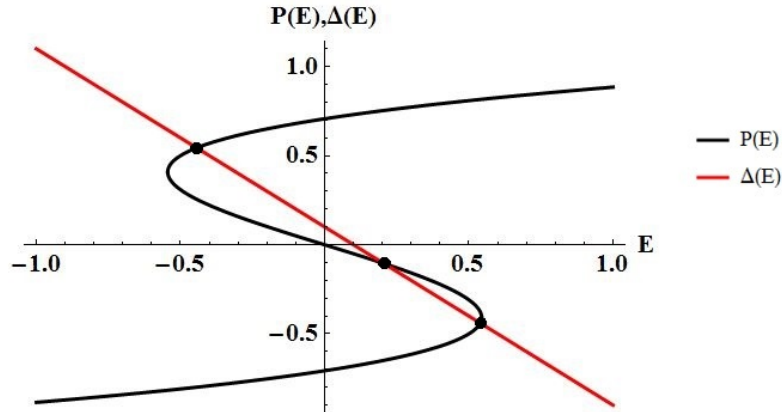
$$E(t) = \frac{1}{A} (B - P(t)). \quad (7.12)$$

Sljedeće ćemo promotriti asimptotsko (stacionarno) rješenje kada $t \rightarrow \infty$ za dva slučaja, $a > 0$ i $a < 0$. U slučaju kada je $a > 0$, iznos polarizacije eksponencijalno raste u vremenu što je očigledno iz izraza (7.11) zbog dominacije eksponencijalnog člana. Kako je električno polje u feroelektriku povezano s polarizacijom preko (7.12) njegov iznos će eksponencijalno također rasti u vremenu. Ovisnosti električnog polja i polarizacije o vremenu za predstavljeni linearan model su prikazane na slici 7.3a. No, kao i ranije, eksponencijalna "eksplozija" rješenja je posljedica nerealističnog linearnog modela. Ako u razmatranje uključimo i član višeg reda, čime dobivamo ovisnost električnog polja o polarizaciji određenu s (5.47), više ne uočavamo divergenciju rješenja nego stabilnu vrijednost polarizacije i električnog polja (slika 7.3b). Nelinearni članovi stabiliziraju polarizaciju i električno polje unutar feroelektrika za slučaj kada $A > \frac{1}{|\alpha|}$, ali ne u području negativnog kapaciteta što je prikazano na slici 7.4. Prikazane ovisnosti smo dobili numeričkim rješavanjem nelinearne diferencijalne jednadžbe u programu *Wolfram Mathematica*. Dakle, kada je nagib nabojne linije veći od nagiba područja negativnog kapaciteta $\left(A > \frac{1}{|\alpha|}\right)$, uvjet za pojavu ne-



Slika 7.3: Ovisnosti $P(t)$ (puna linija) i $E(t)$ (isprekidana linija) za fazni prijelaz drugog reda kada je $a > 0$, odnosno $A > \frac{1}{|\alpha|}$ za (a) linearan model ($\beta = 0$) i (b) realističan nelinearan model ($\beta \neq 0$). Grafovi su napravljeni u programu *Wolfram Mathematica* za izabrane koeficijente $|\alpha| = 2$ i $\beta = 4$ te parametre $\rho = 1$, $A = 1$, $B = 0.1$ i $P_0 = 0$.

gativnog kapaciteta nije zadovoljen. U tom slučaju nabojna linija presjeca $P(E)$ karakteristiku feroelektrika u tri točke (slika 7.4) što rezultira nestabilnošću i pojavom histereze [36].



Slika 7.4: Prikaz ovisnosti polarizacije o električnom polju za kontinuirani fazni prijelaz (crna krivulja) i nabojne linije (crvena linija) za slučaj kada $A > \frac{1}{|\alpha|}$. Graf ovisnosti je napravljen u programu *Wolfram Mathematica* za izabrane koeficijente $|\alpha| = 2$, $\beta = 4$ i parametre $\rho = 1$, $A = 1$ i $B = 0.1$.

U slučaju kada je $a < 0$, odnosno $A < \frac{1}{|\alpha|}$ stacionarno rješenje za ovisnost polarizacije o vremenu je određeno s

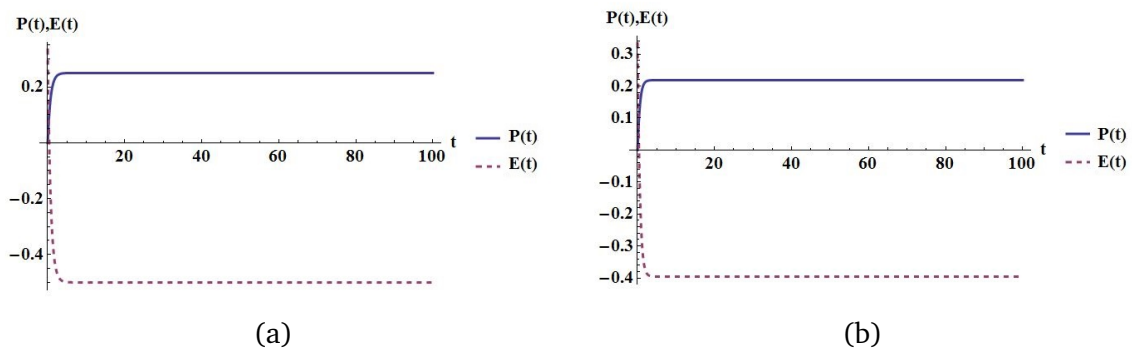
$$P_{t \gg}(t) \approx -\frac{b}{a} = -\frac{B}{|\alpha|A - 1}, \quad (7.13)$$

jer je eksponencijalni član u ovom slučaju zanemariv, $\lim_{t \rightarrow \infty} (e^{-|a|t}) \rightarrow 0$. Električno

polje u feroelektriku, određeno s (7.12), za stacionaran slučaj kada je $a < 0$ iznosi

$$E_{t \gg}(t) \approx \frac{|\alpha|B}{|\alpha|A - 1} = -|\alpha|P_{t \gg}(t). \quad (7.14)$$

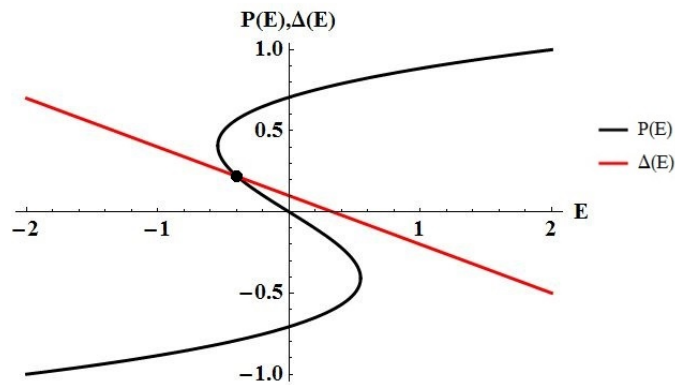
Neovisno o početnom uvjetu P_0 , stacionarne vrijednosti polarizacije i električnog polja unutar feroelektrika su konačne i konstantne u vremenu za dane parametre A i B te iznos koeficijenta α (slika 7.5a). Primijetimo da polarizacija i električno polje u feroelektriku imaju suprotan predznak, što je pokazatelj da se doista radi o negativnom električnom kapacitetu. Ako u razmatranje numerički uključimo i nelinearan član dobivamo jednake rezultate. Ovisnost polarizacije i električnog polja u feroelektriku o vremenu za realističan nelinearan model je prikazana na slici 7.5b pri čemu je nelinearna diferencijalna jednadžba riješena numerički u programu *Wolfram Mathematica*. Jedina razlika između linearnog i realističnog nelinearnog modela je u asimptotskim vrijednostima polarizacije, odnosno električnog polja. Kada u razmatranje uključimo i član višeg reda u razvoju slobodne energije u red polinoma vrijednosti polarizacije i električnog polja su nešto niže u odnosu na linearan model. Koliko će vrijednosti biti niže, ovisi i o parametru β ; što je on veći veće je i odstupanje od linearnog modela budući da član s $\beta \neq 0$ modificira u određenoj mjeri i energetska okolinu oko ishodišta tj. $P = 0$ gdje je dominantan linearan član.



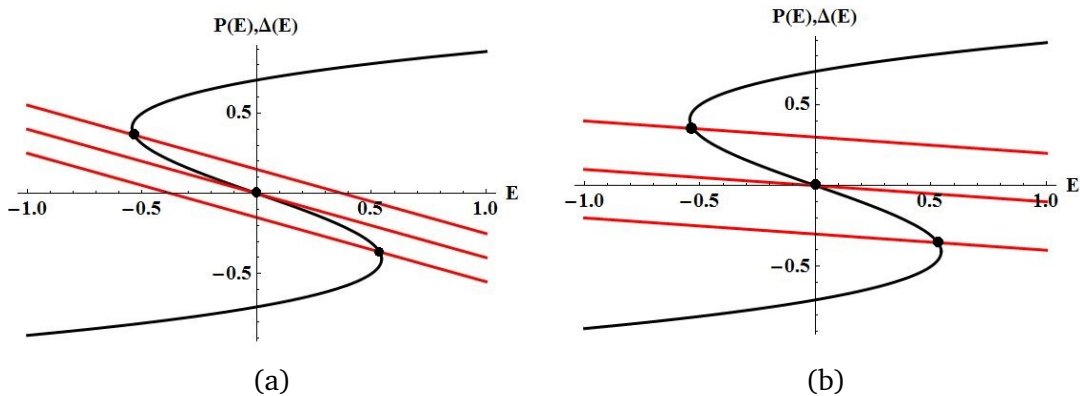
Slika 7.5: Ovisnosti $P(t)$ (puna linija) i $E(t)$ (isprekidana linija) za fazni prijelaz drugog reda kada je $a < 0$, odnosno $A < \frac{1}{|\alpha|}$ za (a) linearan model ($\beta = 0$) i (b) realan nelinearan slučaj ($\beta \neq 0$). Grafovi su napravljeni u programu *Wolfram Mathematica* za izabrane koeficijente $|\alpha| = 2$ i $\beta = 4$ te parametre $\rho = 1$, $A = 0.3$, $B = 0.1$ i $P_0 = 0$.

Najinteresantniji rezultat ovog razmatranja je činjenica da je za $A < \frac{1}{|\alpha|}$ polarizacija sustava stabilizirana u području negativnog kapaciteta jer nabojna linija siječe $P(E)$ karakteristiku feroelektrika u jednoj točki na tom području (slika 7.6). Stabil-

nost negativnog kapaciteta ovisi i o parametru B , točnije o prednaponu na krajevima spoja feroelektrika i dielektrika V_g . U slučaju kada je nagib nabojne linije usporediv s negativnim nagibom feroelektrične polarizacije, stabilnost sustava nije zadovoljena za sve vrijednosti napona V_g (slika 7.7a). Kada je nagib nabojne linije puno manji u odnosu na negativan nagib polarizacije povećava se i raspon mogućih vrijednosti napona V_g (slika 7.7b).



Slika 7.6: Prikaz ovisnosti polarizacije o električnom polju za kontinuirani fazni prijelaz (crna krivulja) i nabojne linije (crvena linija) za slučaj kada $A < \frac{1}{|\alpha|}$. Graf ovisnosti je napravljen u programu *Wolfram Mathematica* za izabrane vrijednosti koeficijenata $|\alpha| = 2$, $\beta = 4$ i parametra $\rho = 1$, $A = 0.3$ i $B = 0.1$.



Slika 7.7: Sjecište nabojne linije $\Delta(E)$ i $P(E)$ karakteristike feroelektrika kada (a) $A \approx \frac{1}{|\alpha|}$ i (b) $A \ll \frac{1}{|\alpha|}$. Grafovi ovisnosti su napravljeni u programu *Wolfram Mathematica* za izabrane vrijednosti koeficijenata $|\alpha| = 2$, $\beta = 4$ te parametara (a) $A = 0.4$, $B \in [-0.15, 0.15]$ i (b) $A = 0.1$, $B \in [-0.3, 0.3]$.

Na temelju provedene analize možemo zaključiti da nagib nabojne linije mora biti manji od nagiba područja gdje uočavamo negativan kapacitet kako bi sustav bio stabilan, odnosno kako bismo imali stabilnu radnu točku za određeni prednapon V_g .

U protivnom je sustav nestabilan te dobivamo histerezu. Također, poželjno je da vrijednost nagiba nabojne linije ne bude prebliska negativnom nagibu feroelektrične polarizacije jer se u tom slučaju smanjuje raspon mogućih vrijednosti prednapona V_g .

U slučaju kada imamo vremenski ovisan prednapon, $V_g(t) = V_{g0} \cos(\omega t)$, i koeficijent B definiran izrazom (7.6) je također vremenski ovisan, $B(t) = B_0 \cos(\omega t)$ gdje je $B_0 = \varepsilon_0 \varepsilon_r^{(DE)} \frac{V_{g0}}{d_{DE}}$. Električno polje unutar feroelektrika, za vremenski ovisan napon napajanja $V_g(t)$, poprima oblik

$$E(t) = \frac{1}{A}[B(t) - P(t)], \quad (7.15)$$

gdje je A određen s (7.5). Kao i ranije, sustav promatramo na konstantnoj temperaturi u feroelektričnoj fazi. Kada u Landau-Khalatnikovu jednadžbu određenu s (7.9) ubacimo izraz za električno polje unutar feroelektrika (7.15), dobivamo jednadžbu jednaku onoj u izrazu (7.10) pri čemu je koeficijent $b \equiv b_0 \cos(\omega t)$ vremenski ovisan i $b_0 = \frac{B_0}{\rho A}$,

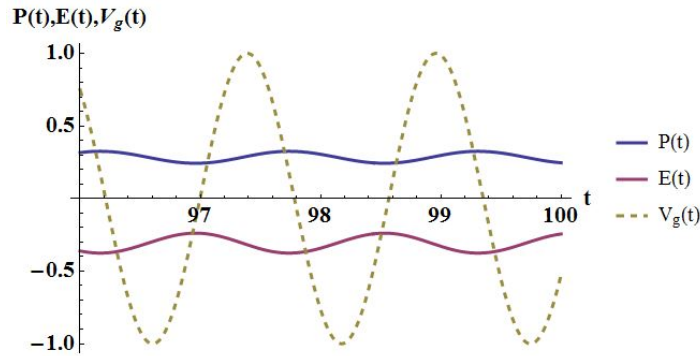
$$\frac{dP}{dt} - aP = b(t). \quad (7.16)$$

Koeficijent a je, kao i u slučaju konstantnog vanjskog napona V_g , definiran s $a \equiv \frac{1}{\rho A}(|\alpha|A - 1)$. Landau-Khalatnikovu jednadžbu (7.16) ćemo analizirati za dva slučaja, kada je $a > 0$ i $a < 0$. Odnosno, kao i ranije, promatramo kakav je nagib nabojne linije u odnosu na negativan nagib polarizacije u $P(E)$ karakteristici feroelektrika (slika 7.2). Postupak rješavanja nehomogene linearne diferencijalne jednadžbe (7.16) pomoću metode varijacije konstanti je jednak kao u poglavlju 6.2 te ga nećemo ponovno prikazivati. Rješavanjem diferencijalne jednadžbe (7.16), za rješenje dobivamo

$$P(t) = \frac{b_0}{\omega^2 + a^2} [\omega \sin(\omega t) - a \cos(\omega t)] + \left(P_0 + \frac{b_0 a}{\omega^2 + a^2} \right) e^{at}, \quad (7.17)$$

gdje je $P(t = 0) = P_0$ početan uvjet. Za oba slučaja, $a > 0$ i $a < 0$, ćemo promatrati asimptotsko rješenje kada $t \rightarrow \infty$. U slučaju kada je $a > 0$, odnosno kada je nagib nabojne linije veći od negativnog nagiba polarizacije $P(E)$ karakteristike feroelektrika, uočavamo divergenciju rješenja kao i u slučaju konstantnog prednapona. Uključivanjem nelinearnog člana u analizu, pri čemu je nelinearna diferencijalna jednadžba riješena numerički u programu *Wolfram Mathematica*, polarizacija

i električno polje unutar feroelektrika osciliraju oko konačne vrijednosti (slika 7.8). Polarizacija i električno polje unutar feroelektrika su u protufazi, ali polarizacije ne oscilira oko $P = 0$ gdje se nalazi područje negativnog kapaciteta kod feroelektika. Dakle, ni u slučaju kada je napon napajanja vremenski ovisan, nije moguće stabilizirati radnu točku sustava feroelektika i dielektrika za $a > 0$.



Slika 7.8: Prikaz ovisnosti polarizacije P , električnog polja unutar feroelektrika E i prednapona V_g o vremenu za kontinuirani fazni prijelaz za slučaj kada $A > \frac{1}{|\alpha|}$. Graf ovisnosti je napravljen u programu *Wolfram Mathematica* za izabrane vrijednosti koeficijenata $|\alpha| = 2$, $\beta = 4$ i parametra $\rho = 1$, $A = 0.6$, $B = 0.1$, $\omega = 4$, $V_{g0} = 1$ i $P_0 = 0$.

Kada je $a < 0$, odnosno kada je nagib nabojne linije manji od negativnog nagiba feroelektrične polarizacije, u asimptotskom slučaju ($t \rightarrow \infty$) možemo zanemariti eksponencijalni član u (7.17) jer $\lim_{t \rightarrow \infty} e^{-|a|t} \rightarrow 0$. Izraz za asimptotsko rješenje polarizacije je u tom slučaju određen s

$$P_{t \gg}(t) \approx \frac{b_0}{\omega^2 + a^2} [\omega \sin(\omega t) + |a| \cos(\omega t)]. \quad (7.18)$$

Ovisno o frekvenciji napona napajanja, odnosno vanjskog električnog polja, možemo promatrati dva slučaja: $\omega \ll |a|$ i $\omega \gg |a|$, odnosno kada je frekvencija vanjskog polja veća od frekvencije tranzijenta $1/\rho$ i obrnuto. Kada je $\omega \ll |a|$ možemo zanemariti ω^2 i sinusni član koji množi ω jer su oni u tome slučaju zanemarivo mali prema ostalim članovima i asimptotska vrijednost polarizacije je određena s

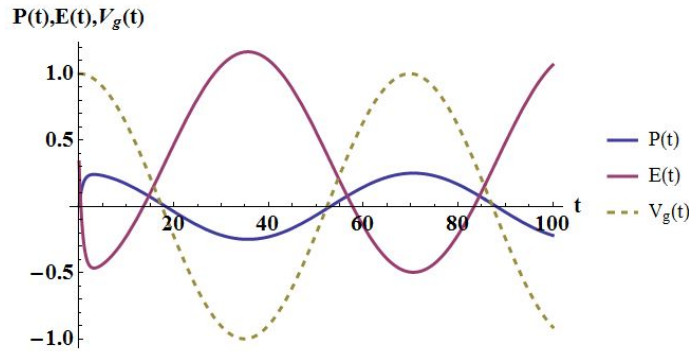
$$P_{t \gg}(t) \approx \frac{b_0}{|a|} \cos(\omega t) = \frac{1}{1 - |\alpha|A} B(t), \quad (7.19)$$

gdje smo uvrstili definirane vrijednosti za a i b_0 . Korištenjem izraza (7.15), za asimp-

totsku vrijednost električnog polja unutar feroelektrika dobivamo

$$E_{t \gg}(t) \approx \frac{1}{A} \left[1 - \frac{1}{1 - |\alpha|A} \right] B(t) = -|\alpha|P_{t \gg}(t). \quad (7.20)$$

Iz izraza (7.19) možemo vidjeti da je za male frekvencije prednapona, $\omega \ll |a|$, polarizacija feroelektrika u fazi s vanjskim prednaponom $V_g(t)$. Također, električno polje unutar feroelektrika je uvijek u protufazi s vremenski ovisnom polarizacijom što je jasno iz izraza (7.20). Graf ovisnosti svih triju veličina o vremenu je prikazan na slici 7.9 odakle možemo vidjeti da vrijednost polarizacije oscilira oko $P = 0$ gdje se nalazi područje negativnog kapaciteta feroelektrika (slika 5.11a). Zanimljivo je da to vrijedi neovisno o početnom uvjetu P_0 , što se može zaključiti ako promotrimo izraz (7.19). Neovisno na kojoj vrijednosti polarizacije se sustav početno nalazi, radna točka spoja feroelektrika i dielektrika će oscilirati u području negativnog kapaciteta. Također, sa slike 7.9 možemo uočiti da polarizacija i električno polje unutar feroelektrika osciliraju u protufazi tj. s razlikom u fazi od $\Delta\phi = \pi$. Uključivanjem nelinearnog člana u analizu ($\beta \neq 0$), oblik vremenske ovisnosti polarizacije i električnog polja unutar feroelektrika se ne mijenja, ali dolazi do gotovo neznatnog smanjenja vrijednosti amplituda iz ranije navedenog razloga.



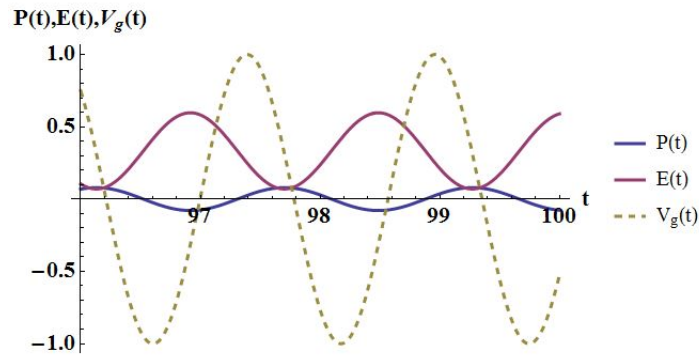
Slika 7.9: Prikaz ovisnosti polarizacije P , električnog polja unutar feroelektrika E i prednapona V_g o vremenu za kontinuirani fazni prijelaz za slučaj kada $A < \frac{1}{|\alpha|}$ i $\omega \ll |a|$. Graf ovisnosti je napravljen u programu *Wolfram Mathematica* za izabrane vrijednosti koeficijenata $|\alpha| = 2$, $\beta = 0$ i parametra $\rho = 1$, $A = 0.3$, $B_0 = 0.1$, $\omega = 0.09$, $V_{g0} = 1$ i $P_0 = 0$.

S druge strane, kada promatramo sustav u asimptotskom režimu na visokim frekvencijama, $\omega \gg |a|$, možemo zanemariti a^2 i kosinusni član koji množi $|a|$ jer su oni zanemarivo mali u odnosu na ostale članove. Tada rješenje polarizacije određeno s

(7.17) poprima oblik

$$P_{t \gg}(t) \approx \frac{b_0}{\omega} \sin(\omega t) = \frac{B_0}{A\omega\rho} \sin(\omega t), \quad (7.21)$$

odnosno polarizacija je za velike frekvencije pomaknuta u fazi za $\Delta\phi = \pi/2$ u odnosu na napon napajanja $V_g(t)$. Kao i u slučaju kada je $\omega \ll |a|$, niti ovdje trenutna vrijednost polarizacije ne ovisi o početnom uvjetu P_0 . Također, sa slike 7.10 možemo vidjeti da i u ovom slučaju vrijednost polarizacije oscilira oko $P = 0$ tj. u području negativnog kapaciteta. Uključivanjem nelinearnog člana u analizu, oblik vremenske ovisnosti polarizacije i električnog polja unutar feroelektrika se ne mijenja, ali dolazi do gotovo neznatnog smanjenja vrijednosti amplituda.

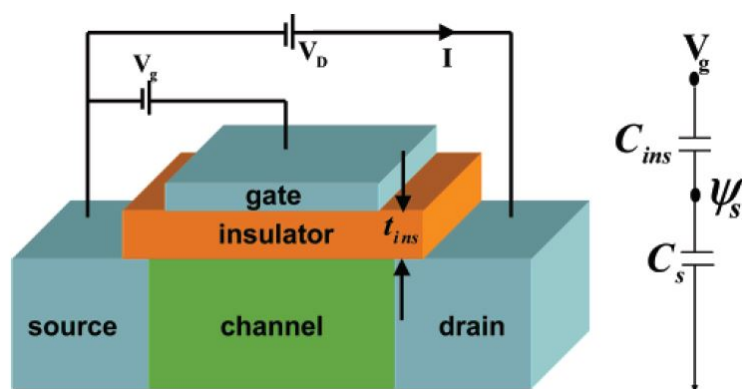


Slika 7.10: Prikaz ovisnosti polarizacije P , električnog polja unutar feroelektrika E i prednapona V_g o vremenu za kontinuirani fazni prijelaz za slučaj kada $A < \frac{1}{|\alpha|}$ i $\omega \gg |a|$. Graf ovisnosti je napravljen u programu *Wolfram Mathematica* za izabrane vrijednosti koeficijenata $|\alpha| = 2$, $\beta = 0$ i parametra $\rho = 1$, $A = 0.3$, $B_0 = 0.1$, $\omega = 4$, $V_{g0} = 1$ i $P_0 = 0$.

Iz prethodne analize možemo zaključiti da je i za vremenski ovisan prednapon $V_g = V_{g0} \cos(\omega t)$, odnosno vremenski ovisno vanjsko električno polje, moguće "stabilizirati" radnu točku sustava feroelektrika i dielektrika u području negativnog kapaciteta. Stabilizacija možda nije najbolji pojam za iskoristiti u ovom slučaju zato što se položaj radne točke mijenja kako oscilira vrijednost prednapona. S obzirom da odsječak nabojne linije ovisi o prednaponu, njegovom vremenskom promjenom mijenjati će se i položaj sjecišta nabojne linije $\Delta(E)$ s $P(E)$ karakteristikom feroelektrika. Dakle, za dobro definirane parametre moguće je u spoju s dielektrikom "stabilizirati" sustav feroelektrika u nestabilnom području $P(E)$ karakteristike gdje dolazi do pojave negativnog električnog kapaciteta.

8 Primjena negativnog električnog kapaciteta

U uvodu smo napomenuli kako je negativni električni kapacitet proizašao kao jedno od rješenja smanjenja donje granice promjene struje odvoda zbog promjene površinskog potencijala kanala FET-a od 60 mV/dekadi na sobnoj temperaturi. Prvo ćemo promotriti princip rada MOS tranzistora kako bismo vidjeli odakle se pojavljuje vrijednost od 60 mV/dekadi, a zatim ćemo vidjeti kako uvođenje dodatnog sloja feroelektika ispod upravljačke elektrode MOSFET-a doprinosi smanjenju recipročne vrijednosti nagiba ispod napona praga, SS .



Slika 8.1: Struktura tranzistora s efektom polja (lijevo) gdje struja I predstavlja struju odvoda koju kontrolira napon na upravljačkoj elektrodi V_g , i prikaz ekvivalentnog kruga MOSFET-a (desno) za dijeljenje napona između izolatorskog kapaciteta C_{ins} i poluvodičkog kapaciteta C_s u kojem su sadržani kapacitet područja osiromašenja, kao i kapaciteti između kanala i izvora te kanala i odvoda tranzistora. Slika preuzeta iz [5].

MOS tranzistor ili MOSFET (eng. *metal-oxide-semiconductor field effect transistor*) je jedan od najčešće korištenih tranzistora s efektom polja u modernoj mikroelektronici. MOSFET je vrsta unipolarnog tranzistora čiji se princip rada temelji na gibanju većinskih nosioca, elektrona ili šupljina. Postoje dva tipa MOS tranzistora: n-kanalni i p-kanalni MOSFET. Ovdje ćemo opisati strukturu i princip rada n-kanalnog MOS tranzistora kod kojeg su većinski nosioci elektroni. N-kanalni MOSFET se proizvodi s podlogom napravljenom od p-tipa poluvodiča (najčešće silicija) u koju se difundiraju dva područja n-tipa poluvodiča (slika 8.1). Difuzija koja se nalazi na nižem potencijalu se naziva izvor (eng. *source*), a ona koja se nalazi na višem potencijalu odvod (eng. *drain*) [8]. Iznad ta dva sloja se nanosi tanak metalni sloj čime se formiraju kontakti izvora i odvoda. Iznad podloge i između izvora i odvoda se nalazi tanak sloj izolatora, najčešće silicijevog dioksida (SiO_2), i metalna elektroda koja se naziva

upravljačkom ili kontrolnom elektrodom (eng. *gate*). Razmatramo slučaj u kojemu su podloga i izvor uzemljeni, a odvod se nalazi na pozitivnom potencijalu kao na slici 8.1. Postavljanjem konstantnog pozitivnog napona na upravljačku elektrodu javlja se električno polje koje privlači elektrone iz poluvodiča i ispod izolatora se formira tanak sloj bogat elektronima koji nazivamo kanalom (eng. *channel*) [8]. Do formacije kanala dolazi kada je napon na upravljačkoj elektrodi pozitivan i dovoljno visok, odnosno veći od napona praga V_{TH} (eng. *threshold voltage*). Kada primijenimo odgovarajući napon između elektrode izvora i odvoda, struja elektrona I_D poteče od izvora prema odvodu. Povećanjem napona upravljačke elektrode V_g , proširuje se kanal i povećava struja odvoda što je prikazano na ulaznoj strujno-naponskoj karakteristici MOSFET-a (slika 1.1) u poglavlju 1.

U uvodu smo naveli da se recipročna vrijednost nagiba (SS) može zapisati kao

$$SS = \frac{\partial V_g}{\partial(\log_{10} I_D)} = \frac{\partial V_g}{\partial \psi_s} \frac{\partial \psi_s}{\partial(\log_{10} I_D)}, \quad (8.1)$$

gdje ψ_s predstavlja površinski potencijal poluvodiča. Također, već smo ranije spomenuli da drugi član u izrazu (8.1) ne može biti manji od 60 mV/dekadi što proizlazi iz Boltzmannove statistike. Na visokim energijama, elektroni se ponašaju prema Boltzmannovoj distribuciji i struja kroz kanal tranzistora je proporcionalna Boltzmannovom faktoru, odnosno u idealnom slučaju vrijedi

$$I_D = I_0 \exp\left(\frac{e\psi_s}{k_B T}\right), \quad (8.2)$$

gdje je ψ_s površinski potencijal poluvodiča, e naboj elektrona, k_B Boltzmannova konstanta i T temperatura [8].

$$\log_a(x) = \log_a(b) \log_b(x). \quad (8.3)$$

$$\log_a\left(\frac{x}{y}\right) = \log_a(x) - \log_a(y). \quad (8.4)$$

Logaritmiranjem izraza (8.2) u bazi prirodnog logaritma te korištenjem svojstava logaritamske funkcije (8.3) i (8.4), za ovisnost površinskog potencijala poluvodiča o logaritmu struje odvoda dobivamo:

$$\psi_s = \frac{k_B T}{e} \ln(10) \log_{10}(I_D) - \frac{k_B T}{e} \ln(10) \log_{10}(I_0). \quad (8.5)$$

Derivacijom površinskog potencijala ψ_s po logaritamskoj vrijednosti struje odvoda, dobivamo iznos za koji se treba promijeniti površinski potencijal poluvodiča kako bi se struje odvoda promijenila za red veličine,

$$\frac{\partial \psi_s}{\partial(\log_{10} I_D)} = \frac{k_B T}{e} \ln(10). \quad (8.6)$$

Odnosno, da bismo promijenili struju odvoda za red veličine na sobnoj temperaturi $T = 300$ K, ψ_s se mora promijeniti za $2, 3k_B T/e$ tj. 60 mV što se dobiva iz izraza (8.6). Dokle god se ne mijenja mehanizam transporta elektrona, minimalna vrijednost drugog člana u izrazu (8.1), definirana kao $\partial \psi_s / \partial(\log_{10} I_D)$, je 60 mV/dekadi. Da bi se zadržao dobar omjer struja paljenja i gašenja tranzistora, na upravljačku elektrodu tranzistora se mora primijeniti napon od $\sim 1V$ [6]. Pristup preko negativnog kapaciteta, predložen 2008. godine, utječe na prvi član u izrazu (8.1) koji se u MOSFET literaturi često naziva "body-factor" (m) [6]. On se odnosi na promjenu površinskog potencijala poluvodiča zbog promjene napona na upravljačkoj elektrodi V_g .

Tranzistor s efektom polja možemo smatrati serijskim spojem dvaju kondenzatora, izolatorskog kondenzatora kapaciteta C_{ins} i poluvodičkog kondenzatora kapaciteta C_s što je prikazano na slici 8.1. Prema slici 8.1, napon na vratima tranzistora možemo zapisati kao

$$V_g = V_{ins} + \psi_s, \quad (8.7)$$

pri čemu V_{ins} predstavlja pad napona na izolatoru. Korištenjem izraza (8.7), "body-factor" m možemo zapisati u obliku

$$m = \frac{\partial V_g}{\partial \psi_s} = \frac{\partial V_{ins}}{\partial \psi_s} + \frac{\partial \psi_s}{\partial \psi_s} = \frac{\partial V_{ins}}{\partial \psi_s} + 1. \quad (8.8)$$

Kondenzatori C_{ins} i C_s se nalaze u serijskom spoju pa je iznos naboja, q , na elektrodama oba kondenzatora jednak. Također, znamo da je pad napona V_{ins} jednak q/C_{ins} i pad napona ψ_s jednak q/C_s . Prema tome, promjenu napona na izolatoru zbog promjene površinskog potencijala kanala možemo zapisati kao

$$\frac{\partial V_{ins}}{\partial \psi_s} = \frac{\partial}{\partial \psi_s} \left(\frac{\psi_s C_s}{C_{ins}} \right) = \frac{C_s}{C_{ins}}. \quad (8.9)$$

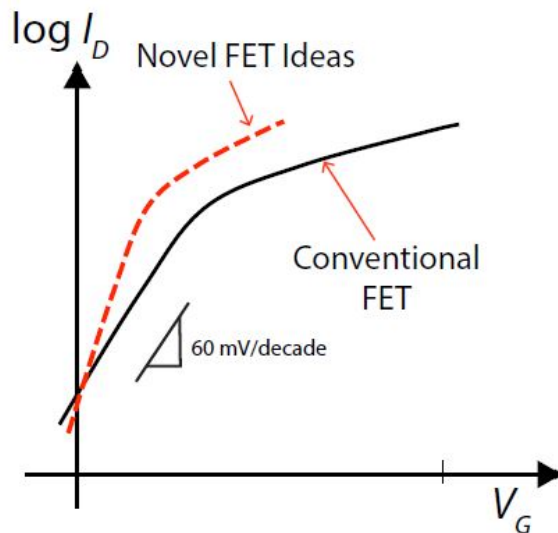
Odnosno, "body-factor" iz izraza (8) je jednak

$$m = \frac{C_s}{C_{ins}} + 1. \quad (8.10)$$

Zbog dijeljenja padova napona na standardnim (pozitivnim) kondenzatorima, prvi član u izrazu (8.1) je prema (8.10) uvijek veći od jedan tako da uobičajeno recipročna vrijednost nagiba ispod napona praga SS ne može biti manja od 60 mV/dekadi. No, u ranijim poglavljima smo pokazali da feroelektrični materijal ima svojstvo negativnog električnog kapaciteta. Postavljanjem feroelektrika u seriju s dielektrikom efektivno se može stabilizirati područje $P(E)$ karakteristike gdje feroelektrik pokazuje pojavu negativnog kapaciteta što smo pokazali u poglavlju 7. Dakle, ako u seriju sa standardnim izolatorom ispod upravljačke elektrode tranzistora dodamo feroelektrični materijal, efektivni kapacitet takvog spoja će biti negativan ($C_{ins} < 0$). U tom slučaju m postaje,

$$m = \frac{\partial V_g}{\partial \psi_s} = 1 - \frac{C_s}{|C_{ins}|}, \quad (8.11)$$

odakle vidimo da prisustvo negativnog kapaciteta povećava površinski potencijal ψ_s koji sada veći od napona na upravljačkoj elektrodi V_g . Odnosno, kanal tranzis-



Slika 8.2: Prikaz ovisnosti logaritamske vrijednosti struje odvoda $\log_{10} I_D$ o naponu na vratima tranzistora V_g za standardne tranzistore s efektom polja (puna crna linija) i tranzistore s efektom polja gdje se ispod vrata FET-a postavlja dodatni sloj feroelektričnog materijala (isprekidana crvena linija). Slika preuzeta iz [6].

tora zbog negativnog kapaciteta "vidi" veći napon nego što je uistinu primijenjen na upravljačkoj elektrodi MOSFET-a [6]. Također, posljedica serijskog spoja negativnog

i pozitivnog kapaciteta je i ona opisana u poglavlju 3.1. Kako se ukupan kapacitet povećao zbog postojanja negativnog kapaciteta $C_{ins} < 0$, potreban je manji napon kako bi se proizvela jednaka količina naboja na vodičima kondenzatora. S obzirom da je struja u kanalu tranzistora proporcionalna naboju na kondenzatoru C_s , za manji napon napajanja V_g može se proizvesti jednaka količina struje I_D . Iako je drugi član u izrazu (8.1) ograničen Boltzmannovom distribucijom te ne može biti manji od 60 mV/dekadi, zbog prisustva feroelektričnog materijala, što uzrokuje smanjenje prvog člana ispod $m = 1$, recipročna vrijednost nagiba ispod napona praga SS se smanjuje ispod 60 mV/dekadi (slika 8.2). Odnosno, umetanje feroelektričnog materijala ispod upravljačke elektrode omogućava ubrzavanje rada tranzistora i smanjuje disipaciju energije u obliku topline prilikom procesa paljenja. Upravo zbog toga, pristup preko negativnog kapaciteta je iskorišten za izradu nove vrste tranzistora s efektom polja, NCFET (eng. *negative capacitance field effect transistor*) [6]. Također, istraživanjem takve realizacije tranzistora je uočeno drastično smanjenje recipročne vrijednosti nagiba SS čija je vrijednost na sobnoj temperaturi iznosila 18 mV/dekadi [9].

9 Zaključak

Otkada je otkrivena pojava feroelektričnosti kod Rochelleove soli, feroelektrici su zbog svojih karakterističnih svojstava postali jako istraživani materijali. Iako je početna motivacija za pronalazak novih feroelektrika proizlazila iz njihovih odličnih piezoelektričnih svojstava, danas postoje raznolike mogućnosti njihove primjene. Možda je najočitija primjena feroelektrika u kondenzatorima. Zbog visokih vrijednosti relativne dielektrične konstante feroelektričnih materijala, postavljanje feroelektrika između vodiča kondenzatora rezultira velikim vrijednostima kapaciteta. Na taj način se mogu proizvesti kondenzatori malih dimenzija s relativno velikim vrijednostima kapaciteta [15]. Također, feroelektrici su pronašli svoju primjenu i u tranzistorima, što je bila glavna motivacija ovog rada.

Korištenjem Landauove teorije faznih prijelaza opisali smo sustav feroelektrika čiji se fazni prijelazi klasificiraju kao kontinuirani i diskontinuirani. Isto tako smo, unutar Landauove teorije, pokazali da se postavljanjem feroelektrika u vanjsko električno polje pojavljuje područje negativne susceptibilnosti tj. negativnog električnog kapaciteta kao posljedice karakteristične energetske okoline feroelektrika. No, područje negativnog kapaciteta odgovara lokalnom maksimumu slobodne energije i samostalni feroelektrik se prelaskom iz jednog stabilnog stanja u drugo ne zadržava u tom području. Analizom Landau-Khalatnikove jednadžbe promatrali smo odziv polarizacije feroelektrika na vanjsko električno polje, statičko i vremenski ovisno. Dobiveni rezultati pokazuju da feroelektrična polarizacija, ovisno o frekvenciji vanjskog električnog polja, oscilira oko stabilne ravnoteže ili između dvije stabilne vrijednosti. Odnosno, samostalan feroelektrik može postojati u jednom od stabilnih stanja polarizacije. Kako bismo mogli pristupiti području negativnog kapaciteta, koje odgovara lokalnom maksimumu slobodne energije, feroelektrik je potrebno stabilizirati u kombinaciji s linearnim dielektrikom. Uvjet stabilnosti je predstavljen u obliku nabojne linije koja je proizašla iz promatranja granice sloja feroelektrika i dielektrika. Takva realizacija omogućava stabilizaciju radne točke sustava feroelektrika i dielektrika u području negativnog kapaciteta, ali samo u slučaju kada je nagib nabojne linije $\Delta(E)$ za dani prednapon manji od negativnog nagiba $P(E)$ karakteristike feroelektrika. Također, što je manji nagib nabojne linije u odnosu na negativan nagib $P(E)$ karakteristike feroelektrika, u području negativnog kapaciteta je moguće stabilizirati

radnu točku sustava za veće vrijednosti prednapona V_g . Iako je predstavljeno analitičko rješenje, numeričkim rješavanjem Landau-Khalatnikove jednadžbe je dobiveno da nelinearni članovi ne mijenjaju mogućnost stabilizacije u području negativnog kapaciteta već samo njen iznos.

Zbog činjenice da feroelektrici posjeduju svojstvo negativnog električnog kapaciteta te njegovom stabilizacijom u kombinaciji s linearnim dielektrikom omogućeno je povećanje površinskog potencijala kanala tranzistora u odnosu na napon upravljačke elektrode V_g . To u konačnici dovodi do mogućnosti smanjenja recipročne vrijednosti nagiba SS u strujno-naponskoj karakteristici MOSFET-a. Kako manja recipročna vrijednost nagiba odgovara učinkovitijem i bržem procesu paljenja tranzistora, postavljanje feroelektričnog materijala ispod upravljačke elektrode tranzistora omogućava povećanje operativne frekvencije procesora iznad 3 GHz i daljnji razvoj digitalne tehnologije.

Daljnja perspektivna istraživanja kompozitnih materijala sa svojstvom negativnog električnog kapaciteta leži u možebitnoj realizaciji transmisivskih linija s efektivnom relativnom permitivnošću $\varepsilon_r < 1$, bez aktivnih elektroničkih komponenti, i još mogućnosti u što širem spektru frekvencija. Pozitivan rezultat u tom istraživanju mogao bi otvoriti vrata realizaciji metamaterijala temeljenih samo na pasivnim elektroničkim komponentama i skaliranih za redove veličina u odnosu na današnje realizacije [14].

10 Metodički dio

10.1 *Interaktivna istraživački usmjerena nastava fizike*

U posljednjih nekoliko godina reforma školstva je aktualna tema u Republici Hrvatskoj. U praksi se pokazuje da je trenutno, tradicionalan princip obrazovanja neadekvatan te da ga je potrebno mijenjati. Gradiva u školama je previše, a naglasak većinom nije na razumijevanju već na reproduciranju istog. Učenici iz formalnog obrazovanja izlaze nedovoljno opremljeni potrebnim kvalitetama za konkurentnost na današnjem tržištu rada, a samim time i nemogućnošću ostvarivanja vlastitih potencijala. Kvalitetno formalno obrazovanje je prema tome u interesu države i društva, kao i u interesu pojedinca. Iako se većina nastavnika i dalje pridržava tradicionalnog predavačkog tipa nastave, predmetna nastava fizike je jedan od lijepih primjera modernizacije nastavnog procesa. Niz istraživanja pokazuje da nastava fizike zahtjeva visoki intelektualni angažman učenika, što nije realizirano u predavačkom tipu nastave. Da bi učenici bili intelektualno aktivni u procesu učenja fizike, prvenstveno je potrebno da budu aktivni u samoj nastavi. Na temelju istraživanja unutar edukacijske fizike proizašla je interaktivna istraživački usmjerena nastava, vrsta nastave koja omogućava takav pristup.

Naglasak takvog tipa nastave je na interakciji, nastavnika s učenicima i učenika međusobno, te sudjelovanja učenika u stvaranjima i istraživanjima fizikalnih modela. Na taj način se središnja uloga nastavnog procesa prebacuje s nastavnika na učenika, čime učenici više nisu pasivni promatrači već aktivni sudionici nastave. Uloga nastavnika prestaje biti prenošenje činjenica te postaje vođenje i usmjeravanje učenika prema vlastitim zaključcima te u konačnici i razumijevanju temeljnih fizikalnih koncepata. Nastavnik pred učenike ne postavlja "znanje u gotovom obliku" već problem. Pritom učenici aktivno sudjeluju u postavljanju hipoteza, osmišljanju i provođenju eksperimenata kako bi odgovorili na postavljena znanstvena pitanja te zaključuju na temelju vlastitih opažanja. Naravno, formalno osnovnoškolsko i srednjoškolsko obrazovanje uz obrazovnu ima i odgojnu funkciju tako da se interaktivna istraživački usmjerena nastava ne temelji samo na razumijevanju temeljnih fizikalnih koncepata. Provođenjem ovakvog tipa nastave učenici razvijaju i ključne sposobnosti poput kritičkog razmišljanja, istraživačkog pristupa rješavanju problema, znanstvenog i logičkog zaključivanja te kroz proces nastave stječu uvid u način funkcioniranja

znanosti. Interaktivne metode se dijelom temelje na radu učenika u parovima ili grupama čime se potiče međusobna suradnja i razvija sposobnost argumentirane komunikacije. Sve navedeno omogućava ostvarenje glavnog cilja, poboljšanje kvalitete nastave fizike za učenika.

Strukturu nastavnog sata kod interaktivne istraživački usmjerene nastave možemo podijeliti na tri glavna dijela: uvodni, središnji i završni dio. Temelj uvodnog dijela je uvodni problem povezan s određenom nastavnom jedinicom koji se postavlja pred učenike. Uvodni problemi su najčešće povezani sa svakodnevnim iskustvom učenika kako bi se povećala motivacija i usmjerila daljnja rasprava prema željenoj temi. Uvodni problem je potrebno potkrijepiti i eksperimentom prilikom kojeg učenici opažaju novu pojavu. Nakon opažanja pojave u demonstracijskom eksperimentu, pojava se imenuje te se u središnjem dijelu sata razvija fizikalni model kojime je možemo opisati. U središnjem dijelu sata, nizom istraživačkih pitanja učenici uz vođenje nastavnika istražuju novu pojavu prilikom čega se gradi fizikalni model i daje matematički opis pojave. Nastavnik može provoditi istraživanje frontalno ili učenici u parovima/grupama, uz vođenje nastavnika, istražuju fizikalnu pojavu. U nekim slučajevima, u školama nisu omogućeni uvjeti za provedbu takvih eksperimenata i neke pojave je teško eksperimentalno provjeriti u razredu. No, postoje mnoge internetske stranice koje nude raznolike i interaktivno orijentirane računalne simulacije fizikalnih pojava poput besplatnih PhET-ovih interaktivnih simulacija ¹. Konačno, u završnom dijelu sata učenici primjenjuju novostečeno znanje kroz rješavanje novih fizikalnih problema povezanih s ranije opisanom pojavom i izgrađenim fizikalnim modelom. Ovaj dio sata učeniku služi za evaluaciju vlastitog znanja, ali je rezerviran i za primjenu modela u svakodnevnom životu kako bi učenici dobili odgovor na standardno pitanje: "Zašto je to bitno i čemu to služi?". No, u procesu nastave ne uči samo učenik već je učenju podložan i nastavnik. Tako da u završnom dijelu sata i nastavnik evaluira pripremljeni nastavni sat kako bih ga u budućnosti mogao izmijeniti, poboljšati ili nadograditi.

¹PhET Interactive Simulations for science and math, <https://phet.colorado.edu/>

10.2 Nastavna priprema: Električni titrajni krug

Nastavna priprema na temu „*Električni titrajni (LC) krug*” je predviđena za dva školska sata za treći razred opće gimnazije. Vrsta nastave je interaktivna istraživački usmjerena nastava. Nastavni sat je zamišljen da se provodi frontalno, ali ako postoje mogućnosti korištenja računalne učionice učenici mogu provoditi istraživanje uz korištenje računalne simulacije individualno ili u parovima. Nastavne metode koje se koriste tijekom provođenja sata su: demonstracija pokusa/simulacija, metoda razgovora-usmjerena rasprava, konceptualna pitanja s karticama i metoda pisanja/crtanja. Da bi se u potpunosti proveo nastavni sat u ovome obliku, od nastavnih pomagala i sredstava su potrebni: zavojnica školskog transformatora od 3600 zavoja na zatvorenoj željeznoj jezgri, kondenzator kapacitete $1000 \mu F$, izvor istosmjernog napona od $6 V$, demonstracijski voltmetar (s nulom na sredini skale) s predotporom za napon od $5 V$, sklopka/preklopnik te računalna simulacija „*Electromagnetic Oscillating Circuit*”¹. Pri izradi nastavne pripreme je uz računalnu simulaciju korištena i literatura navedena u referencama [37]- [41]. U ovom dijelu će biti navedeni obrazovni i odgojni ishodi te tijekom sata za nastavnu jedinicu „*Električni titrajni (LC) krug*”.

Obrazovni ishodi, odnosno očekivana učenička postignuća te odgojni ishodi predstavljaju jasno iskazane kompetencije, tj. očekivana znanja, vještine i sposobnosti te vrijednosti i stavove koje učenici trebaju steći i moći pokazati po uspješnom završetku određene nastavne teme [42]. Obrazovni ishodi definiraju sadržaj koji će se poučavati, a nastavniku koriste kako bi mogao evaluirati znanje učenika po završetku nastavnog sata i evaluirati provođenje sata kako bi ga mogao poboljšati u budućnosti. Obrazovni ishodi su korisni i učenicima, pomoću njih i učenici mogu evaluirati svoje znanje čime razvijaju svoje metakognitivne sposobnosti. Također, obrazovni ishodi učenike usmjeravaju u učenju nastavne jedinice.

Učenik će nakon sata moći: opisati titranje u električnom LC titrajnom krugu, navesti promjenjive veličine u električnom LC titrajnom krugu, primijeniti ZOE za električni titrajni krug, navesti i protumačiti uzroke gušenja u električnom titrajnom krugu, navesti i protumačiti matematičku ovisnost za trenutnu vrijednost naboja i napona na kondenzatoru te struje u strujnom krugu te odrediti njihove trenutne vri-

¹Računalna simulacija „*Electromagnetic Oscillating Circuit*”, Physics Apps by Walter Fendt je dostupna na: http://www.walter-fendt.de/html5/phen/oscillatingcircuit_en.htm

jednosti, grafički prikazati vremensku ovisnost naboja i napona na kondenzatoru te struje u strujnom krugu, opisati kako period/frekvencija titranja LC kruga ovisi o njegovim sastavnim elementima, navesti i protumačiti matematičke izraze za period i vlastitu frekvenciju titranja LC kruga te primijeniti naučeno u primjerima, zadacima i konceptualnim pitanjima.

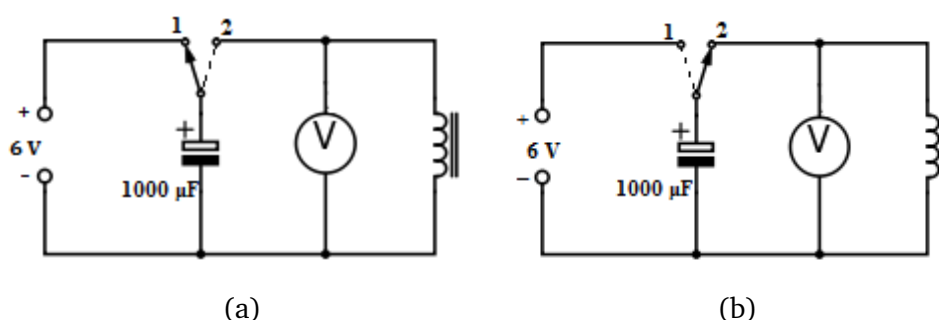
Učenik će na satu razvijati sposobnosti: komunikacije, znanstvenog i logičkog zaključivanja, usmenog i pismenog izražavanja, istraživačkog pristupa problemu, apstraktnog razmišljanja, proporcionalnog zaključivanja, opažanja te analiziranja i opisiviranja istih.

Učenik će tijekom sata usvajati vrijednosti poput: uljudnosti i poštivanja drugih učenika, pozitivnog odnosa prema radu, aktivnog sudjelovanja u nastavi, formiranja vlastitog mišljenja na temelju činjenica i argumentiranja istog te izražavanja vlastitog i uvažavanja tuđeg mišljenja.

- Uvodni dio sata: otvaranje problema, prikupljanje ideja, upoznavanje pojave

UVODNI PROBLEM: Što će se dogoditi s naponom na kondenzatoru ako nabijemo kondenzator i spojimo ga na zavojnicu? Što mislite?

DEMONSTRACIJSKI POKUS: U strujni krug serijski spojimo zavojnicu školskog transformatora od 3600 zavoja na zatvorenoj željeznoj jezgri i kondenzator kapaciteta $1000\ \mu F$ te paralelno na zavojnicu demonstracijski voltmetar s nulom na sredini skale kao na shemi na slici 10.1.



Slika 10.1: Shematski prikaz električnog titrajnog strujnog kruga kada se u strujnom krugu nalaze (a) izvor istosmjernog napona od 6 V i kondenzator kapaciteta $1000\ \mu F$ i (b) kondenzator kapaciteta $1000\ \mu F$ i zavojnica školskog transformatora od 3600 zavoja na željeznoj jezgri s paralelno spojenim demonstracijskim voltmetrom.

Prije nego što započnemo s demonstracijskim pokusom, učenici mogu navesti već poznate elemente strujnog kruga. Postavimo preklopnik u poziciju jedan kao na slici

10.1a. Koji dio strujnog kruga promatramo? Što uočavate? Zašto? Koja je funkcija izvora istosmjernog napona u ovom strujnom krugu?

Učenici mogu obrazložiti opaženu pojavu s prethodnim znanjem o ponašanju kondenzatora u krugu istosmjerne struje. Zatim postavimo preklopnik u poziciju dva kao na slici 10.1b. **Koji dio strujnog kruga promatramo? Što uočavate?**

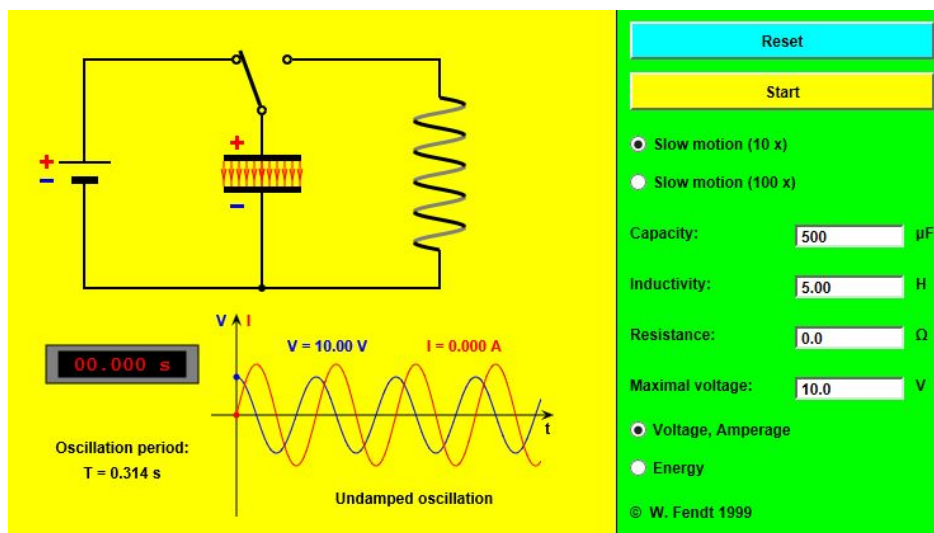
Potrebno je da učenici detaljno opišu uočenu pojavu. **Što se događa s kazaljkom na demonstracijskom voltmetru kada prebacimo preklopnik u poziciju dva? Kako se kazaljka giba? Što nam takvo gibanje kazaljke na demonstracijskom voltmetru govori? Na što ih podsjeća gibanje kazaljke na voltmetru?**

Učenici u demonstracijskom pokusu uočavaju da napon na zavojnici titra. Potrebno je raspraviti događa li se isto i s naponom na kondenzatoru te na temelju čega to zaključuju. Demonstracijski voltmetar možemo spojiti i paralelno na kondenzator kako bi se uočilo i titranje napona na kondenzatoru. Zatražimo od učenika da skiciraju raspodjelu naboja na kondenzatoru. Zatim, na temelju veze između napona i naboja na kondenzatoru (za kondenzator konstantnog kapaciteta napon je proporcionalan naboju na pločama kondenzatora) učenici mogu zaključiti da titra i naboj na kondenzatoru. Bitno je da učenici na temelju opaženog u demonstracijskom pokusu zaključite da struja teče kroz desni dio strujnog kruga (napon na voltmetru se mijenja) ikako taj dio strujnog kruga nije spojen na izvor napona. Zatražimo od učenika da skiciraju smjer struje u strujnom krugu. Konačno, zbog titranja naboja i veze usmjerenog gibanja naboja sa strujom u strujnom krugu učenici mogu zaključiti da titra i struja. Nova pojava koju učenici trebaju opaziti je da se napon na zavojnici/kondenzatoru mijenja u vremenu, tako da titra između maksimalne pozitivne i maksimalne negativne vrijednosti. Nakon što su učenici opazili novu pojavu, imenujemo je te zapisujemo naslov na ploču.

- Središnji dio sata: konstrukcija modela - fizikalni i matematički opis pojave

1. ISTRAŽIVAČKO PITANJE: Zašto dolazi do titranja u električnom titrajnom krugu?

U ovom dijelu sata za istraživanje titranja u električnom titrajnom krugu koristimo računalnu simulaciju „*Electromagnetic Oscillating Circuit*“ (slika 10.2). Prije nego što pokrenemo simulaciju raspravimo s učenicima što ćemo promatrati.



Slika 10.2: Prikaz računalne simulacije „*Electromagnetic Oscillating Circuit*“.

Zatražimo učenike da ponovno promotre skicu strujnog kruga koji su ranije nacrtali kao i strujni krug na simulaciji (strujni krug na simulaciji i u demonstracijskom pokusu su jednaki). Simulaciju zaustavimo u trenutku kada se sklopka zatvori. Također, zatražimo od učenika da na temelju onoga što smo ranije raspravljali samostalno nacrtaju stupčasti dijagram energija za trenutak kada se sklopka nalazi u poziciji dva (slika 10.3a). Obilazimo učenike dok crtaju. Ako imaju problema postavljamo im potpitanja: S čime je povezan napon (kako smo definirali napon)?; S čime je povezana struja (kako smo definirali struju)?; Gdje sve može biti pohranjena energija u ovom strujnom krugu?. Ako više učenika ima problema s crtanjem stupčastog dijagrama energija, umjesto individualne rasprave sa svakim učenikom raspravu proširimo na cijeli razred. Nakon što su učenici nacrtali stupčasti dijagram energija, pokrenemo simulaciju. Kada pokrenemo simulaciju, sklopka se prebacuje iz pozicije jedan u poziciju dva kao na slici 10.1.

Što opažate i što nam to govori? Pojavljuju se linije magnetskog polja i postaju gušće, a broj silnica električnog polja se smanjuje. Takvo opažanje nam govori da se jakost električnog polja između ploča kondenzatora smanjuje, a jakost magnetskog polja zavojnice raste.

S čime su povezani jakost električnog i magnetskog polja? Jakost električnog polja je povezana s naponom između ploča kondenzatora, a jakost magnetskog polja sa strujom kroz zavojnicu.

Što možemo zaključiti iz toga? Da se napon između ploča kondenzatora smanjuje, a struja kroz zavojnicu raste u vremenu.

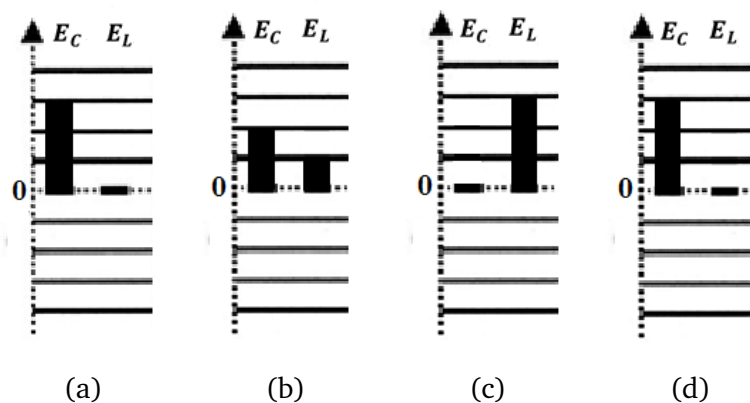
Zatražimo od učenika da i za ovaj slučaj nacrtaju stupčasti dijagram energija što je prikazano na slici 10.3b (pritom se početan trenutak odnosi na slučaj kada je sva energija pohranjena u kondenzatoru). Nakon što završe, ponovno pokrenemo simulaciju te je zaustavimo kada je sva energija pohranjena u magnetskom polju zavojnice (struja u strujnom krugu je maksimalna).

Što opazate? Što iz toga možete zaključiti? Kondenzator se ispraznio i linije magnetskog polja unutar zavojnice su najgušće. Iz opažene pojave se može zaključiti da je napon na kondenzatoru jednak nuli, a struja koja prolazi kroz zavojnicu maksimalna. Sva energija je tada pohranjena u magnetskom polju zavojnice.

Zatražimo od učenika da skiciraju ovaj slučaj u svoje bilježnice te nacrtaju stupčasti dijagram energije što je prikazano na slici 10.3c (pritom je početan trenutak onaj prethodni kada je dio energije pohranjen u kondenzatoru, a dio u magnetskom polju zavojnice).

Što očekujete, što će se dalje dogoditi? Nakon što iznesu svoja očekivanja ponovno pustimo simulaciju te je zaustavimo u trenutku kada se kondenzator ponovno nabio.

Što uočavate? Kondenzator se ponovno nabio, ali obrnuto nego ranije.



Slika 10.3: Prikaz stupčastih dijagrama energija za električni titrajni krug u (a) trenutku kada se preklopnik nalazi u poziciji dva i sva energija je pohranjena u električnom polju kondenzatora, (b) trenutku kada je dio energije pohranjen u električnom polju kondenzatora i dio u magnetskom polju zavojnice, (c) trenutku kada je sva energija pohranjena u magnetskom polju zavojnice te (d) trenutku kada je ponovno sva energija pohranjena u električnom polju kondenzatora.

Zašto je struja uopće nastavila teći kada smo vidjeli da je kondenzator prazan? Koji element strujnog kruga omogućava da i dalje nastavlja teći struja iako je kondenzator prazan? Kako? Zbog svojstva induktivnosti zavojnica omogućava da struja nastavi dalje teći iako se kondenzator ispraznio. Kada se kondenzator isprazni struja bi trebala pasti na nulu, ali zbog promjene struje kroz zavojnicu dolazi do in-

duciranja napona na krajevima zavojnice kako struja ne bi pala na nulu. Napon na krajevima zavojnice se inducira tako da kroz zavojnicu poteče struja u istom smjeru kao što je i ranije tekla pa se struja u strujnom krugu postupno smanjuje umjesto da naglo padne na nulu.

Zatražimo od učenika da ponovno skiciraju tu situaciju te nacrtaju stupčasti dijagram energija što je prikazano na slici 10.3d (pritom je početan trenutak onaj prethodni kada je sva energija pohranjena u magnetskom polju zavojnice). Ponovno pustimo simulaciju te je ostavimo da prođe nekoliko ciklusa.

Što ste uočili? U vremenu se periodično mijenjaju naboj na kondenzatoru, struja u strujnom krugu, energija električnog polja pohranjena u kondenzatoru i energija magnetskog polja pohranjena u zavojnici. Odnosno, iznosi svih veličina titraju između minimalne i maksimalne vrijednosti.

Možete li ovo što smo sada vidjeli usporediti s pokusom na početku sata?

Cilj je da učenici povežu uočeno na simulaciji s demonstracijskim pokusom, odnosno da samostalno opišu tiranje u električnom titrajnom krugu. Zatražimo od učenika da na temelju onoga što smo raspravljali (kada su napon i struja maksimalni, odnosno minimalni) nacrtaju graf ovisnosti napona i struje o vremenu. Dok to rade prođemo po razredu, a nakon što završe pokažemo grafove dobivene na simulaciji kako bi ih učenici usporedili sa svojim grafovima te ispravili ako su pogrešno nacrtani. Prokomentiramo grafove ovisnosti struje i napona na u vremenu.

Što nam govori graf ovisnosti napona o vremenu? Napon na kondenzatoru je maksimalan u trenutku zatvaranja sklopke i periodički se mijenja u vremenu.

Kako biste tu ovisnost matematički opisali? Učenici trebaju prepoznati da se u ovom slučaju radi o grafičkom prikazu trigonometrijske funkcije kosinusa.

Što nam govori graf ovisnosti struje o vremenu? Struja kroz zavojnicu je minimalna u trenutku zatvaranja sklopke i periodički se mijenja u vremenu.

Kako biste tu ovisnost matematički opisali? Učenici trebaju prepoznati da se u ovom slučaju radi o grafičkom prikazu trigonometrijske funkcije sinusa.

Zatražimo od učenika da samostalno zapišu matematičku ovisnost napona na kondenzatoru i struje kroz zavojnicu na temelju grafova (podsjetimo ih na ovisnost položaja i brzine tijela o vremenu kod mehaničkog titranja). Prozovemo nekoliko učenika da pročitaju što su zapisali te isto zapišemo na ploču.

Zatražimo od učenika da na temelju ovisnosti napona na kondenzatoru o vremenu

napišu ovisnost naboja na kondenzatoru o vremenu i grafički prikažu tu ovisnost (Kako su povezani napon na kondenzatoru i naboj na kondenzatoru?).

Što možemo zaključiti na temelju stupčastih dijagrama energija? Energija u LC krugu je očuvana, cijelo vrijeme se događa pretvorba električne u magnetsku energiju i obrnuto.

2. ISTRAŽIVAČKO PITANJE: Što uzrokuje gušenje u električnom titrajnom krugu?

Koja je razlika između električnih titranja na simulaciji i onih u pokusu na početku sata? Pritom podsjetimo učenike na demonstracijski pokus, a možemo ga i ponovno pokazati. Cilj je da učenici usporedbom simulacije s demonstracijskim pokusom uoče da je titranje na simulaciji idealno i kao takvo će trajati beskonačno dugo, a ono u demonstracijskom pokusu su vidjeli da se zaustavilo nakon nekoliko titraja.

Kako nazivamo takvo titranje? Prigušeno titranje.

Što mislite da je uzrok gušenju? Tek tada zapisujemo novo istraživačko pitanje.

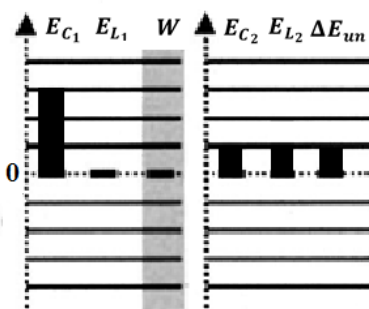
Što uzrokuje gušenje kod mehaničkog titranja? Zašto? Sila trenja ili sila otpora zraka. Tijelo dio svoje energije koristi na svladavanje sile trenja/sile otpora zraka.

Postoji li neki element strujnog kruga kod kojeg isto uočavamo pretvorbu energije u oblik koji nama nije iskoristiv? Koji je to element? Postoji, to je omski otpornik. Električna energija se pretvara u toplinsku energiju (Joulova toplina).

Što bi dakle moglo uzrokovati gušenje u električnom titrajnom krugu? Omski otpor.

Što očekujete da će se dogoditi s grafom ovisnosti napona/struje o vremenu ako ja dodam omski otpornik u strujni krug? Zatražimo od učenika da skiciraju tu ovisnost. Na simulaciji postavimo neku vrijednost omskog otpora te pustimo simulaciju. **Što ste opazili? Slaže li se vaša pretpostavka s ovime što ste vidjeli?**

Zatražimo od učenika da skiciraju stupčasti dijagram energije za slučaj kada u krugu imamo omski otpor što je prikazano na slici 10.4 (nakon nekog proizvoljnog vremena kada sustav titra, a za početan trenutak odaberu trenutak kada smo zatvorili preklopnik u poziciji dva). Dok skiciraju prolazimo po razredu. Navodimo da takav električni titrajni krug nazivamo prigušeni električni titrajni krug ili RLC krug. Zatražimo od učenika da samostalno u bilježnicu opišu što se događa kada u LC krug dodamo i otpornik.



Slika 10.4: Prikaz stupčastog dijagrama energija za RLC titrajni krug.

Što će se dogoditi ako povećamo iznos otpora? Učenici iznose svoje pretpostavke nakon čega povećamo iznos otpora na simulaciji te je pokrenemo.

Što uočavate? Zatražimo od učenika da samostalno u bilježnicu opišu što se događa kada u RLC krugu povećamo iznos otpora.

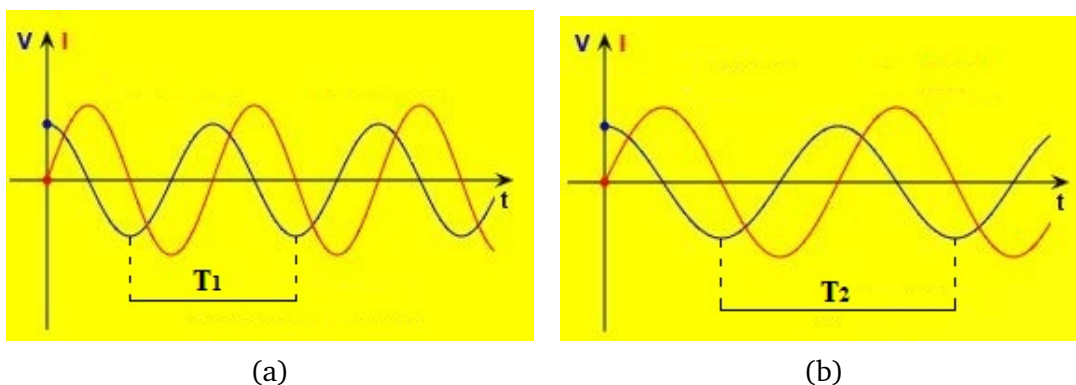
U demonstracijskom pokusu smo također vidjeli gušenje. Odakle omski otpor u tome strujnom krugu? Žice kojima smo spajali elemente strujnog kruga imaju otpor i one uzrokuju gušenje.

3. ISTRAŽIVAČKO PITANJE: O čemu ovisi period titranja LC kruga?

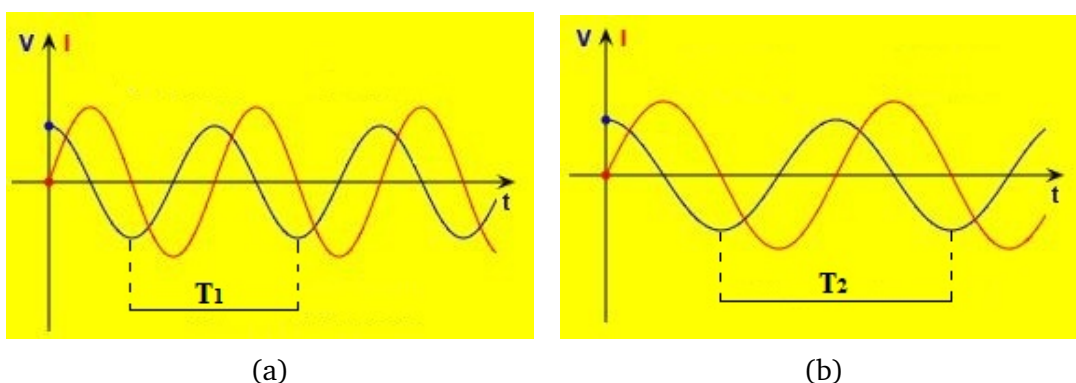
Od učenika zatražimo pretpostavke o kojim veličinama bi mogao ovisiti period titranja LC kruga. Nakon što učenici iznesu svoje pretpostavke zapišemo ih na ploču.

Kako bismo to mogli provjeriti? O čemu pritom moramo voditi računa? Učenici u ovom dijelu samostalno osmišljaju eksperiment kojim bismo provjerili o čemu ovisi period titranja LC kruga i kakva je ta ovisnost. Pritom je bitno da se vodi računa o kontroli varijabli.

Pomoću simulacije „*Electromagnetic Oscillating Circuit*“ provjeravamo kako se mijenja graf ovisnosti napona i struje o vremenu kada promijenimo jednu od varijabli (kapacitet kondenzatora ili induktivitet zavojnice). Svaki puta kada promijenimo iznos jedne od varijabli upitamo učenike što uočavaju na grafu ovisnosti napona i struje o vremenu. Učenici promatraju ovisnost napona/struje o vremenu kada mijenjamo kapacitet kondenzatora pri konstantnom induktivitetu zavojnice i uspoređuju period titranja za dva slučaja prikazana na slici 10.5. Sljedeće, učenici promatraju ovisnost napona/struje o vremenu kada mijenjamo induktivitet zavojnice pri konstantnom kapacitetu kondenzatora i uspoređuju period titranja za dva slučaja prikazana na slici 10.6.



Slika 10.5: Prikaz napona i struje o vremenu u električnom titrajnom krugu ($R = 0$) za konstantan induktivitet zavojnice $L = 10 \text{ H}$ i kapacitete (a) $C = 500 \mu\text{F}$ i (b) $C = 1000 \mu\text{F}$.



Slika 10.6: Prikaz napona i struje o vremenu u električnom titrajnom krugu ($R = 0$) za konstantan kapacitet kondenzatora $C = 1000 \mu\text{F}$ i induktivitete (a) $L = 5 \text{ H}$ i (b) $L = 10 \text{ H}$.

Što možemo zaključiti iz ovoga što smo sada vidjeli? Zatražimo od učenika da samostalno zapišu zaključak u bilježnicu. Kada završe prozovemo nekoliko njih da pročitaju što su zapisali. Navodimo matematički izraz za period titranja LC kruga, $T = 2\pi\sqrt{LC}$, gdje je C kapacitet kondenzatora i L induktivitet zavojnice. Zatražimo od učenika da samostalno odrede izraz za vlastitu frekvenciju f i vlastitu kružnu frekvenciju ω_0 električnog titrajnog kruga (dok zapisuju prolazimo po razredu). Također, unutar računalne simulacije „*Electromagnetic Oscillating Circuit*“ se prikazuje i vrijednost period LC titrajnog kruga. Promjenom elemenata strujnog kruga (vrijednosti kapaciteta kondenzatora, odnosno induktiviteta zavojnice) mogu se očitati vrijednosti perioda za pojedine slučajeve i učenici na temelju toga mogu crtati $T^2 - C$ i $T^2 - L$ graf kako bi se uočila ovisnost perioda o tim varijablama.

- Završni dio sata: primjena modela, provjera ostvarenosti obrazovnih ishoda

Učenici bi prva četiri zadatka navedena u ovom dijelu pripreme rješavali pomoću kartica s ponuđenim odgovorima nakon čega bi nekoliko učenika obrazložilo zašto su odabrali određeni odgovor, a posljednji zadatak u parovima ili manjim grupama.

ZADATAK: U električnom (LC) titrajnom krugu se nalaze kondenzator kapaciteta C i zavojnica induktiviteta L pri čemu je omski otpor R zanemarivo malen. U trenutku kada nabijeni kondenzator preko sklopke spojimo na zavojnicu:

1. Struja u strujnom krugu je maksimalna.
2. Energija pohranjena u kondenzatoru je maksimalna.
3. Naboj na kondenzatoru je nula.
4. Energija pohranjena u zavojnici je maksimalna.
5. Naboj na kondenzatoru je maksimalan.
6. Struja u strujnom krugu je nula.

Točni odgovori se nalaze pod:

(a) 1, 4. i 5. (b) 2, 5. i 6. (c) 1, 3. i 4. (d) 2, 4. i 6.

Zadatak provjerava obrazovne ishode: opisati titranje u LC krugu, navesti promjenjive veličine u električnom titrajnom krugu i primijeniti zakon očuvanja energije za električni titrajni krug

ZADATAK: U električnom (LC) titrajnom krugu se nalaze kondenzator kapaciteta C i zavojnica induktiviteta L pri čemu je omski otpor R zanemarivo malen. U trenutku kada se kondenzator ispraznio:

1. Struja u strujnom krugu je maksimalna.
2. Energija pohranjena u kondenzatoru je maksimalna.
3. Naboj na kondenzatoru je maksimalan.
4. Energija pohranjena u zavojnici je maksimalna.
5. Naboj na kondenzatoru je nula.
6. Struja u strujnom krugu je nula.

Točni odgovori se nalaze pod:

- (a) 1, 4. i 5. (b) 2, 5. i 6. (c) 1, 3. i 4. (d) 2, 4. i 6.

Zadatak provjerava obrazovne ishode: opisati titranje u LC krugu, navesti promjenjive veličine u električnom titrajnom krugu i primijeniti zakon očuvanja energije za električni titrajni krug

ZADATAK: Električni (LC) titrajni krugu se sastoji od kondenzatora kapaciteta C i zavojnice induktiviteta L pri čemu je omski otpor R zanemarivo malen. Period titranja LC kruga je T . Koliki će biti period titranja ako devet puta povećamo kapacitet kondenzatora?

- (a) $9T$
- (b) $T/9$
- (c) $T/3$
- (d) $3T$

Zadatak provjerava obrazovne ishode: opisati kako period/frekvencija titranja LC kruga ovisi o njegovim sastavnim elementima te navesti i protumačiti matematičke izraze za period i vlastitu frekvenciju titranja LC kruga

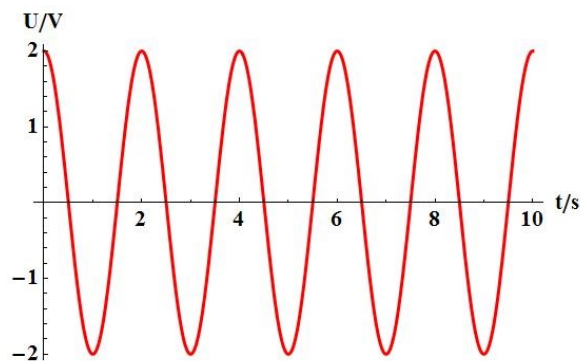
ZADATAK: U električnom (LC) titrajnom krugu se nalaze kondenzator kapaciteta C i zavojnica induktiviteta L pri čemu je omski otpor R zanemarivo malen. Vlastita kružna frekvencija LC kruga je ω_0 . Što se dogodi s vlastitom kružnom frekvencijom ako smanjimo induktivitet zavojnice četiri puta?

- (a) Kružna frekvencija se smanji četiri puta.
- (b) Kružna frekvencija se poveća četiri puta.
- (c) Kružna frekvencija se smanji dva puta.
- (d) Kružna frekvencija se poveća dva puta.

Zadatak provjerava obrazovne ishode: opisati kako period/frekvencija titranja LC kruga ovisi o njegovim sastavnim elementima te navesti i protumačiti matematičke izraze za period i vlastitu frekvenciju titranja LC kruga

ZADATAK: Na slici 10.7 se nalazi zapis napona na kondenzatoru u LC titrajnom krugu pri čemu je omski otpor R u krugu zanemarivo malen. Kapacitet kondenzatora je $2\ \mu\text{F}$. Odredite:

- (a) maksimalnu vrijednost napona na kondenzatoru,
- (b) period i frekvenciju titranja,
- (c) ovisnost napona na kondenzatoru o vremenu $U(t)$,
- (d) ovisnost naboja na pločama kondenzatora o vremenu $q(t)$ te je grafički prikažite.



Slika 10.7: Ovisnost napona na kondenzatoru U o vremenu t .

Zadatak provjerava obrazovne ishode: navesti i protumačiti matematičku ovisnost za trenutnu vrijednost naboja i napona na kondenzatoru, grafički prikazati vremensku ovisnost naboja i napona na kondenzatoru te navesti i protumačiti matematičke izraze za period i vlastitu frekvenciju titranja LC kruga

Dodaci

Dodatak A Detaljniji matematički izračuni

A.1 Srednja vrijednost orijentacije dipolnog momenta na $T \neq 0$

U poglavlju 4.3 naveden je izraz (4.5) koji predstavlja srednji dipolni moment sustava permanentnih dipola dobivenih korištenjem izraza (4.4). Da bismo dobili relaciju (4.5) potrebno je riješiti dva integrala, koje smo radi preglednosti definirali s I_1 i I_2 ,

$$I_1 = \int p_z f(\vartheta) d\Omega = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi p \cos(\vartheta) e^{\beta p E \cos(\vartheta)} \sin(\vartheta) d\vartheta d\varphi \quad (\text{A.1})$$

$$I_2 = \int f(\vartheta) d\Omega = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi e^{\beta p E \cos(\vartheta)} \sin(\vartheta) d\vartheta d\varphi \quad (\text{A.2})$$

gdje je $f(\vartheta)$ Boltzmannova funkcija raspodjele određena s (4.1) i $d\Omega = \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$ diferencijalni prostorni kut. Za oba integrala, (A.1) i (A.2), vrijedi

$$\int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi. \quad (\text{A.3})$$

Da bismo riješili integrale (A.1) i (A.2) potrebno je uvesti supstituciju $t = \cos(\vartheta)$ zbog čega se mijenja i područje integriranja, $0 \rightarrow 1$ i $\pi \rightarrow -1$ te podintegralne funkcije iz (A.1) i (A.2) poprimaju oblik,

$$I_1 = 2\pi p \int_{-1}^1 t e^{xt} dt \quad (\text{A.4})$$

$$I_2 = 2\pi \int_{-1}^1 e^{xt} dt, \quad (\text{A.5})$$

gdje smo definirali $x \equiv \frac{pE}{k_B T}$. Rješenje drugog integrala (A.5) je trivijalno te njegovim izvrijednjavanjem dobivamo

$$I_2 = \frac{2\pi}{x} (e^x - e^{-x}). \quad (\text{A.6})$$

Prvi integral, (A.4), rješavamo parcijalnom integracijom. Postupak rješavanja je sljedeći:

$$\begin{aligned}
 I_1 &= 2\pi p \int_{-1}^1 t e^{xt} dt \\
 &= \left[u = t, du = dt, dv = e^{xt} dt, v = \frac{1}{x} e^{xt} \right] \\
 &= 2\pi p \left[\frac{1}{x} (e^x + e^{-x}) - \int_{-1}^1 \frac{1}{x} e^{xt} dt \right] \\
 &= 2\pi p \left[\frac{1}{x} (e^x + e^{-x}) - \frac{1}{x^2} (e^x - e^{-x}) \right]. \tag{A.7}
 \end{aligned}$$

Konačno, prema izrazu (4.4), srednja vrijednosti dipolnog momenta je

$$\begin{aligned}
 \bar{p}_z &= p \frac{2\pi \frac{1}{x} (e^x + e^{-x}) - \frac{1}{x^2} (e^x - e^{-x})}{\frac{1}{x} (e^x - e^{-x})} \\
 &= p \frac{(e^x + e^{-x}) - \frac{1}{x} (e^x - e^{-x})}{(e^x - e^{-x})} \\
 &= p \left[\frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}} - \frac{1}{x} \right] \tag{A.8}
 \end{aligned}$$

gdje prepoznavanjem eksponencijalnog zapisa kotengensa hiperbolnog, $\coth(x) = \frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}}$, dobivamo izraz (4.5) u poglavlju 4.3.

A.2 Analitičko rješenje za stabilnu/nestabilnu točku

U poglavlju 6.2 je u relaciji (6.13) navedeno analitičko rješenje Landau-Khalatnikove jednadžbe (6.10) koje je dobiveno metodom varijacije konstanti. Uz pretpostavku da je konstanta C_0 vremenski ovisna, rješenje homogene jednadžbe zapisujemo kao

$$P(\tilde{t}) = C_0(\tilde{t}) e^{-\alpha \tilde{t}}. \tag{A.9}$$

Rješenje takvog oblika ubacujemo u diferencijalnu jednadžbu definiranu s (6.10), s time da prije toga moramo odrediti i vremensku derivaciju rješenja homogene jednadžbe A.9 koja je dana s

$$P'(\tilde{t}) = C_0'(\tilde{t}) e^{-\alpha \tilde{t}} - C_0(\tilde{t}) \alpha e^{-\alpha \tilde{t}}. \tag{A.10}$$

Ubacivanjem (A.9) i (A.10) u Landau-Khalatnikovu jednađbu (6.10) dobivamo

$$C_0'(\tilde{t})e^{-\alpha\tilde{t}} = E_0 \cos(\Omega\tilde{t}), \quad (\text{A.11})$$

gdje metodom separacije varijabli tražimo $C_0(\tilde{t})$. Postupak rješavanja je sljedeći:

$$\begin{aligned} \frac{dC_0}{d\tilde{t}} &= E_0 e^{\alpha\tilde{t}} \cos(\Omega\tilde{t}) \\ dC_0(\tilde{t}) &= E_0 e^{\alpha\tilde{t}} \cos(\Omega\tilde{t}) d\tilde{t} \\ C_0(\tilde{t}) &= E_0 \int e^{\alpha\tilde{t}} \cos(\Omega\tilde{t}) d\tilde{t}. \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

Radi jednostavnijeg integriranja, kosinus ćemo zapisati preko eksponencijalne funkcije (i je imaginarna jedinica) pri čemu vrijedi

$$\cos(x) = \frac{e^{ix} + e^{-ix}}{2}. \quad (\text{A.13})$$

Nastavljamo dalje s integracijom iz (A.12):

$$\begin{aligned} C_0(\tilde{t}) &= \frac{E_0}{2} \int e^{\alpha\tilde{t}} (e^{i\Omega\tilde{t}} + e^{-i\Omega\tilde{t}}) d\tilde{t} \\ &= \frac{E_0}{2} \int (e^{(\alpha+i\Omega)\tilde{t}} + e^{(\alpha-i\Omega)\tilde{t}}) d\tilde{t} \\ &= \frac{E_0}{2} \left[\frac{e^{(\alpha+i\Omega)\tilde{t}}}{\alpha+i\Omega} + \frac{e^{(\alpha-i\Omega)\tilde{t}}}{\alpha-i\Omega} \right] + C_1 \\ &= \frac{E_0}{2} \frac{(\alpha-i\Omega)e^{(\alpha+i\Omega)\tilde{t}} + (\alpha+i\Omega)e^{(\alpha-i\Omega)\tilde{t}}}{\alpha^2 + \Omega^2} + C_1 \\ &= \frac{E_0}{2} \frac{\alpha e^{\alpha\tilde{t}} e^{i\Omega\tilde{t}} - i\Omega e^{\alpha\tilde{t}} e^{i\Omega\tilde{t}} + \alpha e^{\alpha\tilde{t}} e^{-i\Omega\tilde{t}} + i\Omega e^{\alpha\tilde{t}} e^{-i\Omega\tilde{t}}}{\alpha^2 + \Omega^2} + C_1 \\ &= \frac{E_0 e^{\alpha\tilde{t}}}{2} \frac{\alpha(e^{i\Omega\tilde{t}} + e^{-i\Omega\tilde{t}}) - i\Omega(e^{i\Omega\tilde{t}} - e^{-i\Omega\tilde{t}})}{\alpha^2 + \Omega^2} + C_1 \\ &= \frac{E_0}{2} \frac{e^{\alpha\tilde{t}}}{\alpha^2 + \Omega^2} [2\alpha \cos(\Omega\tilde{t}) - (2i)(i\Omega) \sin(\Omega\tilde{t})] + C_1 \\ &= E_0 e^{\alpha\tilde{t}} \frac{\alpha \cos(\Omega\tilde{t}) + \Omega \sin(\Omega\tilde{t})}{\alpha^2 + \Omega^2} + C_1 \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

Sada je rješenje diferencijalne jednađbe (6.10) dano s:

$$P(\tilde{t}) = E_0 \frac{\alpha \cos(\Omega\tilde{t}) + \Omega \sin(\Omega\tilde{t})}{\alpha^2 + \Omega^2} + C_1 e^{-\alpha\tilde{t}} \quad (\text{A.15})$$

gdje smo prepoznali zapis sinusa preko eksponencijalne funkcije za koji vrijedi

$$\sin(x) = \frac{e^{ix} - e^{-ix}}{2i}. \quad (\text{A.16})$$

Za početan uvjet $P(\tilde{t} = 0) = P_0$ dobivamo vrijednost konstante

$$C_1 = P_0 - \frac{E_0\alpha}{\alpha^2 + \Omega^2} \quad (\text{A.17})$$

te smo time dobili rješenje dano izrazom (6.13) u poglavlju 6.2.

Bibliography

- [1] The transistor: the most important invention of the 20th century?, (12.12.2007.), Computerworld, <http://www.computerworld.com/article/2538123/computer-processors/the-transistor--the-most-important-invention-of-the-20th-century-.html>, 26.6.2017.
- [2] How the humble transistors changed the world, (13.9.2016.), Popular Mechanics, <http://www.popularmechanics.com/technology/a22838/transistor-changed-the-world/>, 26.6.2017.
- [3] Microprocessor quick reference guide, Intel, <https://www.intel.com/pressroom/kits/quickreffam.htm#i486>, 27.6.2017.
- [4] Zhironov, V. V.; Calvin, R. K. Negative capacitance to the rescue?. Nature Nanotechnology. Vol. 3, 2008, str. 77-78
- [5] Salahuddin, S.; Datta S. Use of negative capacitance to provide a sub-threshold slope lower than 60 mV/decade. // Nano Letters. Vol. 8, Iss. 2 (2008), str. 405-410
- [6] Khan, A. I. Negative Capacitance for Ultra-low Power Computing. Doktorski rad. Berkeley : EECS Department, University of California, 2015., <https://www2.eecs.berkeley.edu/Pubs/TechRpts/2015/EECS-2015-171.pdf>, 9.4.2017.
- [7] Poole Jr., C. P. Encyclopedic dictionary of condensed matter physics. 1st ed. Ujedinjeno Kraljevstvo: Elsevier Inc., 2004.
- [8] Colinge, J.P.; Colinge, C.A. Physics of semiconductor devices. 1st ed. New Jersey, U.S.A. : Kluwer Academic Publishers, 2000.
- [9] Jo, J.; Choi, W. Y. et al. Negative Capacitance in Organic/Ferroelectric Capacitor to Implement Steep Switching MOS Devices. // Nano Letters. Vol. 15, Iss. 7 (2015), str. 4553-4556

- [10] Young, H. D.; Freedman; R. A. Sears and Zemansky's University Physics with Modern Physics. 13th ed. San Francisco : Pearson Education, Inc., publishing as Addison-Wesley, 2008.
- [11] Popović, S.; Tonjec; A.; Mihaljević; M. Rječnik kristalografije, fizike kondenzirane tvari i fizike materijala: englesko-hrvatski, hrvatsko-engleski. 1st ed. Zagreb: Institut za hrvatski jezik i jezikoslovlje, 2014.
- [12] Griffiths, D. J. Introduction to electrodynamics. 3rd ed. New Jersey : Prentice-Hall Inc., 1999.
- [13] Wong, J. C.; Salahuddin S. Piezoelectric Negative Capacitance. Research Project. Berkeley : EECS Department, University of California, 2015., <https://www2.eecs.berkeley.edu/Pubs/TechRpts/2015/EECS-2015-57.pdf>, 25.5.2017.
- [14] Hrabar, S. et al. Negative capacitor paves the way to ultra-broadband metamaterials. // Applied Physics Letters. Vol. 99, No. 25 (2011)
- [15] Webb, J. F. On the physics of Ferroelectrics. // Science Progress. Vol. 86, No.3 (2003), str. 203-234, JSTOR, www.jstor.org/stable/43423156, 24.4.2017.
- [16] Megaw, H. D. Ferroelectricity in Crystals. 1st ed. London : Methuen, 1957.
- [17] Lines, M. E.; Glass A. M. Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials. 1st ed. Oxford : Clarendon Press, 1977.
- [18] Gonzalo, J. A. Effective Field Approach to Phase Transitions and some Applications to Ferroelectrics. 2nd ed. Singapore : World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2006.
- [19] Strukov, B. A.; Levanyuk A. P. Ferroelectric Phenomena in Crystals: physical foundations. 1st ed. Berlin : Springer, 1998.
- [20] Fatuzzo, E.; Merz W. J. Selected Topics in Solid State Physics Vol. VII: Ferroelectricity. 1st ed. Amsterdam : North-Holland Publishing Company, 1967.
- [21] Kittel, C. Introduction to Solid State Physics, 8th ed. USA : John Wiley and Sons, Inc., 2005.

- [22] Rabe, K.; Ahn, C. H.; Triscone, J. M. Physics of ferroelectrics: A Modern Perspective, Topics Appl. Physics 105., 1st ed. Berlin : Springer, 2007. Str. 175-229.
- [23] Olmsted, P. D. Lectures on Landau Theory of Phase Transitions,(2.1.2000), www.irc.leeds.ac.uk/~phy6pdo/teaching/landau.ps.gz, 26.2.2017.
- [24] Rabe, K.; Ahn, C. H.; Triscone, J. M. Physics of ferroelectrics: A Modern Perspective, Topics Appl. Physics 105., 1st ed. Berlin : Springer, 2007. Str. 69-116
- [25] Gitterman, M.; Halpern, V. Phase Transitions: A Brief Account with Modern Applications. 1st ed. Singapore : World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2004.
- [26] Jaeger, G. The Ehrenfest Classification of Phase Transitions: Introduction and Evolution, Archive for History of Exact Sciences, Vol. 53, No. 1 (May 1998), pp. 51-81. Berlin : Springer, 1998., <http://www.jstor.org/stable/41134053>, 24.4.2017.
- [27] Coondoo, I. Ferroelectrics, online ed. Rijeka : InTech, 2010. ytr. 275-300, <https://www.intechopen.com/>, 20.3.2017.
- [28] Patterson, J.; Bailey, B. Solid-State Physics: Introduction to the Theory. 2nd ed. Berlin : Springer., 2010.
- [29] Kao, K. C. Dielectric phenomena in solids: with emphasis on physical concepts and electronic processes, 1st ed. San Diego : Elsevier Academic Press, 2004.
- [30] Papon, P.; Leblond, J.; Meijer, P. H. E. The Physics of Phase Transitions: Concepts and Applications, 2ed ed. Netherlands : Springer, 2006.
- [31] Sivasubramanian, S.; Widom, A. and Srivastava, Y.N. Physical Kinetics of Ferroelectric Hysteresis. // Ferroelectrics. Vol. 300, Iss.1 (2004), str. 43-55
- [32] Cui, L.; et al. Landau-Khalatnikov Theory for the Hysteresis Loops of a Ferroelectric Thin Film. // Chinese Journal of Physics. Vol. 52, No.3(2014), str. 1091-1099
- [33] Song, T.K. Landau-Khalatnikov Simulations for Ferroelectric Switching in Ferroelectric Random Access Memory Application. // Journal of the Korean Physical Society. Vol. 46, No.1(2005), str. 5-9

- [34] Radić, D. Diferencijalne jednačbe i dinamički sustavi: nastavna skripta. v.1.2., 2014.
- [35] Strogatz, S. H. Nonlinear Dynamics and Chaos: With Applications to Physics, Biology, Chemistry and Engineering. 1st ed. Reading, Massachusetts : Perseus Books Publishing, L.L.C., 1994.
- [36] Rusu, A.; Saeidi, A.; Ionescu, A. M. Condition for the negative capacitance effect in metal-ferroelectric-insulator-semiconductor devices. // Nanotechnology. Vol. 27, No. 11 (2016)
- [37] Paar, V. Fizika 3, udžbenik za treći razred gimnazije. 4th ed. Zagreb: Školska knjiga, 2009.
- [38] Brković, N.; Pećina, P. Fizika u 24 lekcije, priručnik za pripremu državne mature. 4th ed. Zagreb: Element d.o.o., 2014.
- [39] Krsnik, R.; Mikuličić, B. Fizika: Međudjelovanja, relativnost titranja i zvuk, priručnik za nastavu u trećem razredu gimnazije. 3rd ed. Zagreb: Školska knjiga, 1996.
- [40] Krsnik, R. Fizika 3, udžbenik za III. razred gimnazije, 1st ed. Zagreb: Školska knjiga, 1998.
- [41] Krsnik, R. Fizika 3, metodički priručnik za nastavnike, 1st ed. Zagreb: Školska knjiga, 2003.
- [42] Učenička postignuća (očekivani odgojno-obrazovni ishodi), Prirodoslovno-matematički fakultet: matematički odsjek, https://web.math.pmf.unizg.hr/nastava/metodika/materijali/mnm3-Bloomova_taksonomija-ishodi.pdf, 28.6.2017.