

УДК 537.94; 548.0.535  
PACS 61.44.Fw, 64.70.Rh

## ВПЛИВ ПОВЕРХНЕВОЇ ЕНЕРГІЇ НА НЕСПІВМІРНУ НАДСТРУКТУРУ

С. Свелеба<sup>1</sup>, І. Куньо<sup>1</sup>, І. Карпа<sup>1</sup>,  
І. Катеринчук<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Львівський національний університет імені Івана Франка  
вул. ген. Тарнавського, 107, 79017 Львів, Україна  
incomlviv@gmail.com

Описано вплив спотворення хвилі неспівмірності на енергію неспівмірної надструктури. Досліджено вплив лінійного розміру ( $d_c$ ) кристала вздовж вісі неспівмірної надструктури на температурну залежність двозаломлення. Побудована фазова  $d_c, T$  діаграма. Досліджено вплив величини хвильового вектора неспівмірної надструктури на поверхневу енергію і її взаємодію з неспівмірною надструктурою.

**Ключові слова:** неспівмірна надструктура, розмірні ефекти, параметр порядку, солітон, поверхнева енергія

У фізиці кристалів поверхню трактують як двовимірний дефект, зокрема, як особливий стан кристала, кристалографія й енергетична структура якого відрізняється від об'ємної частини кристала. Обрив хімічних зв'язків на поверхні спричиняє зміни координаційної сфери поверхневих атомів. Порушена структура поверхні не може стрибком перейти до впорядкованої структури об'ємної частини кристала, тому існує деяка перехідна просторова область. Отже, поверхню треба розглядати не як геометричну площину, а як поверхневу фазу, фізико-хімічні властивості якої відмінні від об'ємної частини кристала. Така поверхня (розвинена поверхня) впливає на ґраткові та електронні підсистеми часток. Відомо, що товщина поверхневого дефектного шару в напрямі осі модуляції для кристалів з неспівмірною (НС) фазою щонайменше, рівна довжині хвилі НС модуляції. За умови зменшення лінійних розмірів кристала вплив поверхневого дефектного шару зростатиме внаслідок зменшення об'ємної частини кристала.

Оскільки період модульованої надструктури в НС фазі є порядку 100 елементарних комірок, тобто  $1500\text{--}800 A^0$ , то в кристалах з НС надструктурою за умови зменшення лінійних розмірів слід очікувати розмірні ефекти, пов'язані як з співмірністю розміру кристала до періоду НС структури та і розмірів елементарної комірки ( $15\text{--}9 A^0$ ). В першому наближенні можна припустити, що товщина поверхневого дефектного шару рівна довжині хвилі неспівмірності. В залежності від сили взаємодії

між солітонами, спотворення хвилі НС модуляції під впливом поверхневої енергії, буде екстраполюватись на відповідну глибину об'ємної частини кристала.

Для опису впливу спотворення хвилі неспівмірності на НС надструктуру розглянемо функціонал вільної енергії для модульованих структур, який описується двохкомпонентним параметром порядку [1]

$$\Phi = \int dz \left\{ -r (\eta_1^2 + \eta_2^2) + u_1 (\eta_1^2 + \eta_2^2)^2 + u_2 (\eta_1^2 \eta_2^2) \right\} + \\ + \int dz \left\{ \sigma \left( \eta_2 \frac{\partial \eta_1}{\partial z} - \eta_1 \frac{\partial \eta_2}{\partial z} \right) + \gamma \left[ \left( \frac{\partial \eta_1}{\partial z} \right)^2 + \left( \frac{\partial \eta_2}{\partial z} \right)^2 \right] + \beta \left[ \left( \frac{\partial^2 \eta_1}{\partial z^2} \right)^2 + \left( \frac{\partial^2 \eta_2}{\partial z^2} \right)^2 \right] \right\}$$

який в полярних координат  $\eta_1 = \eta \cos \varphi$ ,  $\eta_2 = \eta \sin \varphi$  має вигляд:

$$\Phi = \int dz \left( -r\eta^2 + u\eta^4 + \omega\eta^4 (1 + \cos n\varphi) - \sigma\eta^2 \frac{\partial \varphi}{\partial z} + \frac{\gamma}{4} \left[ \left( \frac{\partial \eta}{\partial z} \right)^2 + \eta^2 \left( \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right)^2 \right] \right) + \\ + \int dz \left[ \beta \left[ \left( \frac{\partial^2 \eta}{\partial z^2} - \eta \left( \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right)^2 \right)^2 + \left( 2 \frac{\partial \eta}{\partial z} \frac{\partial \varphi}{\partial z} + \eta \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} \right)^2 \right] \right] \quad (1)$$

Введемо безрозмірні змінні  $\eta = R \left( \frac{r}{2u} \right)^{\frac{1}{2}}$ ,  $z = \xi \left( \frac{r}{2u} \right)^{\frac{1}{2}}$ , тоді функціонал (1) із врахуванням поверхневої енергії прийме вигляд:

$$\Phi = \int d\xi \frac{r^2}{2u} \left( -R^2 + \frac{R^4}{2} + \frac{\omega r^{\frac{n}{2}-2}}{(2u)^{\frac{n}{2}-1}} R^n (1 + \cos n\varphi) - \frac{\sigma}{r^{\frac{1}{2}} \gamma^{\frac{1}{2}}} R^2 \varphi' + (R')^2 + R^2 (\varphi')^2 \right) + \\ + \int d\xi \frac{r^2}{2u} \left( \frac{\beta r}{\gamma} \left[ (R'' - R(\varphi')^2)^2 + (2R'\varphi' + R\varphi'')^2 \right] \right) - \frac{\alpha r}{4u} R^2 \quad (2)$$

Варіація функціоналу вільної енергії (2) дає безрозмірні рівняння для фазової функції, разом з граничними умовами за умови  $R''' = 0$ ,  $R'' = 0$ ,  $\varphi''' = 0$ ,  $(\varphi')^3 = 0$

$$\varphi'' \left( 1 - 10 \left( \frac{R'}{R} \right)^2 + 6(\varphi')^2 \right) + \frac{R'}{R} (2\varphi' - T) + K R^{n-2} \sin n\varphi = 0 \quad (3)$$

$$\left[ \frac{\partial \psi(\varphi)}{\partial \varphi} + \frac{\partial F}{\partial \varphi'} + \frac{\partial}{\partial \xi} \left( \frac{\partial F}{\partial \varphi''} \right) \right]_{\frac{\xi}{2}} = 0 \quad \left[ \frac{\partial F}{\partial \varphi''} \right]_{\frac{\xi}{2}} = 0 \quad (4)$$

для амплітудної функції при умові  $R'' \neq 0$

$$R'' \left( 1 + \frac{5\beta r}{\gamma} (\varphi')^2 - \frac{\beta r}{\gamma} \varphi'' \right) - R^3 + \left( 1 + T\varphi' - (\varphi')^2 \right) R - K R^{n-1} (1 + \cos(n\varphi)) = 0 \quad (5)$$

$$\left[ \frac{\partial \psi(R)}{\partial R} + \frac{\partial F}{\partial R'} + \frac{\partial}{\partial \xi} \left( \frac{\partial F}{\partial R''} \right) \right]_{\frac{\xi}{2}} = 0 \quad \left[ \frac{\partial F}{\partial R''} \right]_{\frac{\xi}{2}} = 0 \quad (6)$$

де  $T = \frac{\sigma}{(\gamma r)^{\frac{1}{2}}}$ ,  $K = 2^{-\frac{n}{2}} r^{\frac{n}{2}-2} n \omega u^{1-\frac{n}{2}}$  – безрозмірні параметри,  $u$  – характеризує величину ізотропних взаємодій, а  $\omega$  – величину анізотропних,  $n$  – ціле число, що характеризує симетрію потенціалу.  $F(R(\xi), R')$  – підінтегральний вираз функціонала (2), причому  $R' = \frac{\partial R}{\partial \xi}$ ,  $R'' = \frac{\partial^2 R}{\partial \xi^2}$ ,  $\psi(R(\frac{L}{2}))$  – задана функція значень параметра порядку на границі  $\xi = \frac{L}{2}$ .

Якщо врахувати вирази (4) і (6), а також прийняти до уваги форму функціонала (2), то граничні умови при  $\xi \geq 0$  приймуть вигляд:

$$\left[ 2\varphi' - T - \frac{12\beta r}{\gamma} \left( \frac{R'}{R} \right)^2 \varphi' + \frac{12\beta r}{\gamma} \left( \frac{R'}{R} \right)^2 \varphi'' \right]_{\frac{L}{2}} = 0, \quad \left[ \varphi'' + 2 \frac{R'}{R} \varphi' \right]_{\frac{L}{2}} = 0 \quad (7)$$

$$\left[ -\frac{\alpha R}{r} + \left( 2 + \frac{6\beta r}{\gamma} (\varphi')^2 \right) R' \right]_{\frac{L}{2}} = 0, \quad \left[ R'' - R (\varphi')^2 \right]_{\frac{L}{2}} = 0 \quad (8)$$

Як і в теорії Гінзбурга-Ландау, параметр  $\delta$  назвемо довжиною екстраполяції. Він описує вплив поверхні на розподіл параметра порядку по товщині тонкошарового кристалу.

$$\frac{d \ln R}{d \xi} = \pm \frac{1}{\delta} \quad (9)$$

Якщо товщина тонкошарового кристала в напрямку вісі НС модуляції велика в порівнянні з періодом просторових осциляцій параметра порядку в НС фазі ( $qL \gg 1$ , де  $q$  – хвильове число осциляції), то у цьому випадку можна застосувати метод мало-змінних амплітуд, шукаючи розв'язок у наступній формі [2]:

$$R(\xi) = U(\xi) \cos(q\xi) \quad (10)$$

де  $U(\xi)$  – амплітуда, яка мало змінюється. У цьому випадку припускається, що граничні умови в достатньо товстому тонкошаровому кристалі не змінюють періоду осциляцій. Рівняння (5) для амплітуди має бути доповнене граничними умовами, які можуть бути введені з (6) за допомогою методу мало-змінних амплітуд. Для цього підставимо (10) в ці умови, і нехтуючи усіма похідними вище першого порядку від  $U(\xi)$ , отримаємо наступну систему рівнянь:

$$-\left( \frac{\alpha}{r} \right) U \cos\left( \frac{qL}{2} \right) + \left( 2 + \frac{6\beta r}{\gamma} q^2 \right) U' \cos\left( \frac{qL}{2} \right) - \left( 2 + \frac{6\beta r}{\gamma} q^2 \right) qU \sin\left( \frac{qL}{2} \right) = 0 \quad (11)$$

$$q^2 \cos\left( \frac{qL}{2} \right) = -2q \left( \frac{U'}{U} \right) \sin\left( \frac{qL}{2} \right) \quad (12)$$

Виключаючи синус і косинус з рівняння (11), (12) та враховуючи (9), отримуємо квадратне рівняння для логарифмічної похідної (9)

$$\left( 2 + \frac{6\beta r}{\gamma} q^2 \right) q^2 \delta^2 - \frac{\alpha}{r} \delta + 2 + \frac{6\beta r}{\gamma} q^2 = 0 \quad (13)$$

Його розв'язок має вигляд

$$\delta_R = \frac{\frac{\alpha}{r} \mu \sqrt{\left(\frac{\alpha}{r}\right)^2 - 4 \left(2 + \frac{6\beta r}{\gamma} q^2\right)^2} q^2}{2 \left(2 + \frac{6\beta r}{\gamma} q^2\right) q^2} \quad (14)$$

Співвідношення (9) відіграє роль граничної умови для амплітудного рівняння. Достовірність  $\delta_R$  вимагає виконання нерівності  $\left(\frac{\alpha}{r}\right) \geq 2 \left(2 + \frac{6\beta r}{\gamma} q^2\right) q$ . З умови рівності останньої нерівності випливає, що

$$\delta_R = \frac{1}{q} \quad (15)$$

Отже параметр екстраполяції є обернено пропорційний хвильовому числу.

Аналогічні результати були отримані авторами роботи [2], при описі впливу поверхневої енергії на НС надструктуру, яка виникає через “випадкові” причини пов'язані з пом'якшенням фононої моди в довільній точці зони Брілюена. Параметр порядку в цьому випадку є однокомпонентним. Рівняння наближення самоузгодженого поля для параметра порядку є нелінійним диференціальним рівнянням четвертого порядку [2].

Згідно виразу (15) розмірні ефекти обумовлені рівністю поверхневої енергії та енергії НС надструктури зі зменшенням значення хвильового числа  $q$  будуть проявлятися при більших лінійних розмірах кристала. Як відомо [3] зі зменшенням температури величина  $q$  зменшується, отже буде зростати вплив поверхні на розподіл параметра порядку по товщині тонкошарового кристалу.

З метою підтвердження даного припущення було проведено дослідження впливу лінійного розміру кристала вздовж вісі НС надструктури на температурну залежність двозаломлення виміряного методом Сенармона. Виходячи із отриманих температурних залежностей оптичного двозаломлення кристала  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{Zn}_{0.58}\text{Cu}_{0.42}\text{Cl}_4$  була побудована фазова  $d_c$ ,  $T$  діаграма (рис.1). Згідно отриманої діаграми при товщині кристала  $d_c = 35 \div 40$  мкм, спостерігається зміщення температури фазового переходу вихідна-неспівмірна фаза ( $T_i$ ) в бік низьких температур. За тих же умов аналогічне зміщення величини температури фазового переходу неспівмірна-співмірна довгоперіодична фази простежується при  $d_c = 75 \div 80$  мкм, а для фазового переходу неспівмірна-співмірна сегнетоелектрична фаза ( $T_c$ ) при  $d_c = 95 \div 100$  мкм (рис.1).

В нашому випадку, як і в роботі [2] передбачалося, що величина  $q$  є жорстко визначена. У цьому випадку ми отримуємо осциляційну залежність логарифмічної похідної від амплітуди на границі зразка, а отже, і від температури. Однак це не єдиний можливий сценарій. Поведінка реальної системи керується більш складними рівняннями, ніж отримані нами в наближенні мало-змінної амплітуди. Це означає, що реальна система в пошуку конфігурації, яка мінімізує вільну енергію, може порушити деякі з наших припущень. Одна із можливостей – це підбір величини  $q$  таким чином, щоб енергія була мінімальною. Для відносно товстих плівок  $qL$  - велике, і достатньо дуже малих поправок до цієї величини для мінімізації енергії. Інша можливість полягає у зміні хвильового числа  $q$  тільки в межах деякого граничного

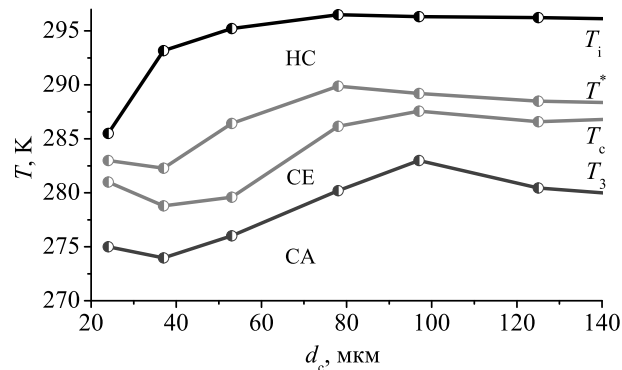


Рис. 1: Фазова  $d_c$ ,  $T$  – діаграма стану кристала  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{Zn}_{0.58}\text{Cu}_{0.42}\text{Cl}_4$  отримана з експериментальних значень температурної поведінки двозаломлення  $\delta(\Delta n_c)$ .

шару. Лише числовий аналіз системи рівнянь четвертого порядку може дати відповідь на питання про те, яким шляхом піде реальна система.

Очевидно, що при наведених припущеннях проблема фазового переходу в HC фазу зводиться до граничної задачі, яка з математичної точки зору аналогічна проблемі сегнетоелектричного фазового переходу в тонкій плівці. Довжина екстраполяції  $\delta$  в (9) описує відмінність об'ємних і поверхневих властивостей і може бути як позитивною, так і негативною. Природно припустити, що  $\delta$  повинна бути позитивною для тонкошарового кристала з вільною поверхнею. Розмірні ефекти в тонкошарових кристалах помітні, коли довжина екстраполяції співмірна з товщиною плівки. Таким чином, якщо товщина плівки  $L$  передбачається великою у порівнянні з періодом просторової модуляції  $\frac{2\pi}{q}$ , то це справедливо і для  $\delta \gg \frac{2\pi}{q}$ .

Беручи до уваги, що в околі  $T_i$  фаза параметра порядку описується виразом  $\varphi = q\xi$  [1], і виходячи з виразу (7), за умови  $\varphi'' = 0$ ,

$$\delta_\varphi = \sqrt{\frac{12\beta r q}{\gamma(2q-1)}} \quad (16)$$

де  $\beta > 0$ ,  $r > 0$ ,  $q > 0$  і при  $\gamma > 0$  [1], відповідає мінімуму термодинамічного потенціалу, у фазі з неоднорідним параметром порядку. На відміну від параметра екстраполяції, зумовленого зміною амплітуди параметра порядку під впливом поверхневої енергії, даний параметр екстраполяції (зумовлений зміною фази параметра порядку під впливом поверхневої енергії), за умови зменшення величини хвильового числа буде зменшуватись. Така поведінка  $\delta_\varphi$  за умови збільшення періоду надструктури зумовлена зменшенням сили взаємодії між розпівірностями.

Виходячи із експериментальних результатів наведених на рис. 1, постає питання визначення співвідношення величини поверхневої енергії, щодо енергії HC структури. За умови коли вони рівні параметр екстраполяції є обернено пропорційний хвильовому числу HC структури. Тобто довжина екстраполяції менша або рівна

дожині хвилі неспівмірності. Згідно рис. 1 розмірний ефект починає проявлятися коли довжина екстраполяції  $\geq 150$  довжин хвиль НС модуляції. Тобто поверхнева енергія повинна бути більшою за енергію НС структури. За цих умов приповерхневу область можна розглядати як просторову область в якій відсутня НС надструктура, а її зародження та зміна відбувається в об'ємній частині кристала.

Розглянемо такий сценарій впливу поверхневої енергії на НС надструктуру в солітонному її режимі. Тобто розглянемо випадок коли поверхнева енергія рівна чи більша за енергію солітонів.

Енергія солітона  $E_{\text{сол.}}$ , за визначенням – це різниця:  $E_{\text{сол.}} = \Phi(|\varphi_{\text{сол.}}|) - \Phi(|\varphi = \frac{\pi}{n}|)$ , де  $\varphi_{\text{сол.}}$  – солітонний розв'язок  $\left(\frac{n\varphi}{4} = -\frac{\pi}{4} + \arctan \exp\left[\frac{nq(z-z_0)}{2}\right]\right)$  [1]. На підставі виразу  $\Phi = 2\gamma\rho^2 S \int dz \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial\varphi}{\partial z} - k_0\right)^2 + \nu(1 + \cos n\varphi) \right\}$  для  $\Phi$ , рівняння  $\frac{\partial^2\varphi}{\partial z^2} + n\nu \sin n\varphi = 0$ , а також виразів  $\frac{n\varphi}{4} = -\frac{\pi}{4} + \arctan \exp\left[\frac{nq(z-z_0)}{2}\right]$  та  $\frac{n\varphi}{4} = -\frac{\pi}{4} + \arctan \exp\left[-\frac{nq(z-z_0)}{2}\right]$  запишемо  $E_{\text{сол.}}$  у вигляді

$$\frac{E_{\text{сол.}}}{2\gamma\rho^2 S} = \int_{-\infty}^{\infty} dz \left(\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)^2 - k_0 [\varphi(\infty) - \varphi(-\infty)] = 8\frac{\sqrt{\nu}}{n} - \frac{2\pi k_0}{n} \quad (17)$$

В даному випадку використано і співвідношення  $q = 2\sqrt{\nu}$ , що впливає з  $k = \frac{4\nu}{q^2}$  при  $k = 1$ .

Енергія солітонної ґратки складається з енергії одного солітона, помноженої на кількість солітонів, та енергії відштовхування солітонів  $U$ . Кінцевий результат можна записати наступним чином

$$\frac{\Phi}{2\gamma\rho^2 V} = \left(\frac{4\sqrt{\nu}}{\pi} - |k_0|\right) \bar{k} = U(k) \quad (18)$$

де  $V$  – об'єм кристала) [1],  $\bar{k}$  – деякий "середній хвильовий вектор" солітонного стану:  $\bar{k} = L^{-1}[\varphi(\infty) - \varphi(-\infty)] = \frac{2\pi}{nL}$ ,  $L^{-1}$  – кількість солітонів на одиницю довжини.

Як зазначалось в роботі [1], з виразу (18) впливає важливий фізичний висновок. Нехай,  $k_0$  змінюється з температурою та під дією деякої зовнішньої сили. Доки  $k_0$  велике і коефіцієнт при  $\bar{k}$  від'ємний, у системі вигідне існування солітонів (нульове значення енергії  $\Phi$  відповідає однорідній фазі з  $\varphi = \frac{\pi}{n}$ ). За позитивного значення коефіцієнта при  $\bar{k}$  поява солітонів не вигідна, тобто  $\bar{k}$  повинне дорівнювати нулю. Отже, при  $|k_0| = k_0^*$ , де  $k_0^* = \frac{n^2\sqrt{\nu}}{4\pi}$ , виникає фазовий перехід з неоднорідного стану в однорідний. В області, де  $|k_0| > k_0^*$ , існує неоднорідний стан (зокрема, модульована структура з хвильовим вектором  $k_0$ ). При  $|k_0| < k_0^*$  існує однорідна структура, що відповідає ліфшицовій точці зони Бриллюена. Величина  $k_0$  для термодинамічного потенціалу є хвильовим вектором модульованої структури при відсутності анізотропії (точніше – відхиленням від його значення у ліфшицовій точці). Згідно проведеного аналізу в інтервалі значень  $|k_0| < k_0^*$  реалізується однорідна структура. Модульовані структури можуть мати хвильові вектори тільки за межами зазначеного інтервалу [1].

Відомо, що анізотропна взаємодія, яка описується інваріантом Дзялошинського, приводить до порушення просторової періодичності з появою амплітудної і частотної модуляції надструктури [4, 5]. Тому ми схильні припустити, що під впливом поверхневої енергії відбувається зміна даної анізотропної взаємодії. Спостереження хвилі НС надструктури буде змінювати і силу взаємодії між солітонами. Припускаючи, що поверхнева енергія більша за енергію НС надструктури, то вираз (18) можна записати у вигляді:

$$E_p > E_{\text{сол.}} = \left( \frac{4\sqrt{\frac{K}{n}}}{\pi} - |k_0| \right) \left( \frac{2\pi}{nL} \right) + \left( \frac{1}{l} \right) B \left( \frac{1}{l} \right)^\tau \quad (19)$$

де  $K$  - параметр анізотропної взаємодії,  $E_p$  - величина поверхневої енергії,  $l$  - відстань між солітонами,  $B > 0$ ,  $\tau > 1$  (при малій густині солітонів  $n = \frac{1}{l}$  [6]).

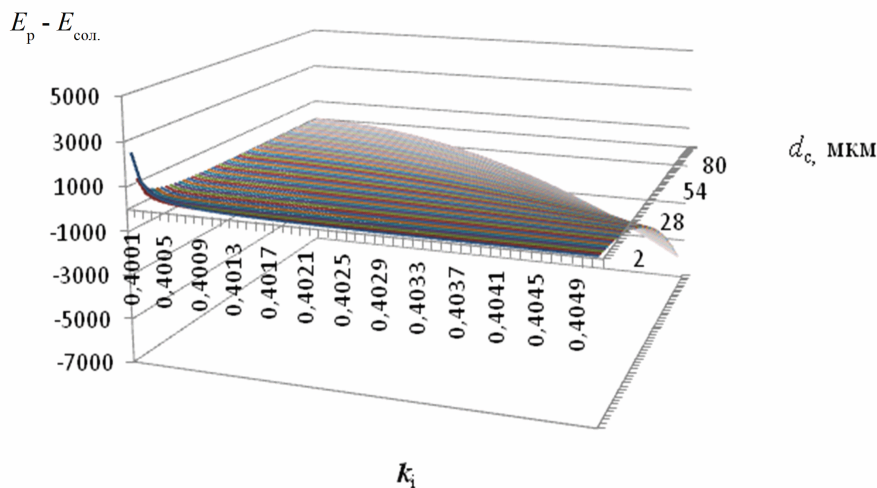


Рис. 2: Залежність різниці між енергіями  $E_p - E_{\text{сол.}}$  ( $E_p$  - поверхнева енергії,  $E_{\text{сол.}}$  - енергії НС надструктури) від величини хвильового вектора НС надструктури ( $k_i$ ) та товщини кристала вздовж вісі НС модуляції  $d_i$ , за умови  $K = 1,6$ ,  $n = 4$ ,  $\tau = 2$  [7].

Згідно рис. 2 в залежності від густини солітонів (від величини хвильового вектора неспівмірності  $k_i$ ) фазовий перехід із неоднорідного стану в однорідний (із НС фази в співмірну) залежить від товщини тонкошарового кристалу вздовж вісі НС модуляції. Зокрема, чим менша величина хвильового вектора НС надструктури, тим більша товщина при якій відбувається фазовий перехід із неоднорідного стану в однорідний. Тобто, чим менша енергія взаємодії між солітонами, тим більша товщина тонкошарового кристала, при якій поверхнева енергія стає рівною енергії НС надструктури.

## Висновки

Підсумовуючи вище сказане, можна припустити, що в приповерхневому шарі, внаслідок того що поверхнева енергія більша за енергію взаємодії між солітонами, НС надструктура є відсутня. Об'ємна частина кристала характеризується більшою енергією НС надструктури по відношенні до поверхневої енергії. За умови зменшення об'ємної частини кристала енергія НС надструктури зменшується оскільки вона є пропорційна густині розпівмірностей (солітонів) [6]. Коли енергія НС надструктури стає рівною поверхневій енергії в тонкошаровому (або мікророзмірному [8]) кристалі спостерігається перехід із неоднорідного стану в однорідний. Як під дією зовнішніх чинників так і під впливом поверхневої енергії проходить зміна величини хвильового вектора неспівмірності [9, 10]. Відкритим лишається питання як проходить процес зародження НС надструктури в об'ємній частині кристала. Які властивості має така неспівмірна надструктура яка обмежена просторово з двох сторін однорідною структурою. Щоб відповісти на ці питання необхідно провести подальші дослідження спектральних та структурних властивостей мікророзмірних кристалів які володіють НС надструктурою.

**Подяка.** Публікація підготовлена в межах науково-дослідної роботи СО-66Нр, що фінансується МОН України.

- 
1. *Изыюмов Ю.А.* Фазовые переходы и симметрия кристаллов / Ю.А. Изюмов, М.Т. Сыромятников. – Наука, М. – 1984. – 247с.
  2. *Ктиторов С.А.* Неоднородные состояния тонкопленочного несоизмерного сегнетоэлектрика / С.А. Ктиторов, О.С. Погорелова, Е.В. Чарная. // ФТТ. – 2003. – Т.45, № 11. – С. 2062–2066.
  3. *Cummins H.Z.* Experimental studies of structurally incommensurate crystal phases / H.Z. Cummins // Phys. Rep. – 1990. – Vol. 185, № 5-6. – P. 211–409.
  4. *Ktitorov S.A.* Inhomogeneous configurations in the Lifshitz-type improper incommensurate ferroelectric thin films / S.A. Ktitorov, Ph.A. Pogorelov, E.V. Charnaya // Phys. Solid State. – 2009. – Vol. 51, № 8. – P. 1570–1573.
  5. *Свелеба С.* Фізичні властивості кристалів  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cl}_4$  ( $x = 0.5, 0.42, 0.25$ ),  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$ ,  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MnCl}_4$  з наноперіодичністю / С. Свелеба, І. Карпа, І. Катеринчук [та ін.] // Електроніка та інформаційні технології. – 2011. – Вип. 1. – С. 60–72.
  6. *Гладкий В.В.* Эволюция несоизмерной сверхструктуры кристалла со временем вблизи структурного фазового перехода в однородную фазу / В.В. Гладкий, В.А. Кириков, Е.С. Иванова // Письма в ЖЭТФ. – Т. 58, № 8. – С. 625–629.



7. Карпа І. Вплив механічних напружень на неоднорідні стани в мікрокристалах з несумірною надструктурою / І. Карпа, С. Свелеба, І. Катеринчук [та ін.] // Електроніка та інформаційні технології. – 2014. – Вип. 4. – С. 103–110.
8. Шимкив Р.М. Электронные спектры и фазовые переходы тонкослойных микрокристаллов  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$  / Р.М. Шимкив, С.А. Свелеба, И.В. Карпа [и др.] // ЖПС. – 2011. – Т. 78, № 6. – С. 885–891.
9. Геси К. Фазовая диаграмма давление-температура для  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$  / К. Геси // Кристаллография. – 1999. – Т. 44, № 1. – С. 89–94.
10. Карпа І. Вплив розмірів кристала  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$  на температури фазових переходів / І. Карпа, С. Свелеба, І. Катеринчук [та іню] / Електроніка та інформаційні технології. – 2014. – Вип. 5. – С. 50–60.

## The influence of surface energy on incommensurate superstructure

S. Sveleba <sup>1</sup>, I. Kuno <sup>1</sup>, I. Karpa <sup>1</sup>, I. Katerynchuk <sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Ivan Franko National University of Lviv hen. Tarnavskoho str., 107,  
79017 Lviv, Ukraine e-mail: incomlviv@gmail.com*

The effect of the distortion of the wave of incommensurate on the energy of incommensurate (IC) superstructure was described. The effect of changing the linear size ( $d_c$ ) of the crystal along incommensurate superstructure on the temperature dependence of the birefringence was investigated. Phase  $d_c$ , T diagram was built. It is established that the dimensional effects are due to the equality of surface energy and the energy of the incommensurate state with increasing value of the wave number  $q$  will be manifested at greater linear dimensions of the crystal. Since the value of  $q$  decreases with the decreasing of temperature, the surface effect on the distribution of the order parameter in the thickness of the thin-layer crystal increases. The dimensional effect in crystals  $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0.58}Cu_{0.42}Cl_4$  begins when the extrapolation length is more than 150 wavelengths of the IC modulation. That is, the surface energy is greater than the energy of the IC structure. Under these conditions, the near-surface area can be considered as a spatial region in which the superstructure is absent, and its origin and change takes place in the bulk part of the crystal. The anisotropic interaction, which is described by the Dzyaloshinskii invariant, changes under the influence of surface energy. The distortion of the wave of the incommensurate state changes the strength of the interaction between the solitons. It is established that the smaller the energy of the interaction between the solitons, the greater the thickness of the thin-layer crystal, at which the surface energy becomes the equal energy of the incommensurate state. It is established that in thick-layer crystals in the near-surface layer, due to the fact that the surface energy is greater than the energy of interaction between the soliton, the incommensurate state is absent. The bulk part of the crystal is characterized by a higher energy of the incommensurate state in relation to the surface energy. If the volume part of the crystal decreases, the energy of the incommensurate state decreases, since it is proportional to the density of the solitons. When the energy of the incommensurate state becomes equal to the surface energy in a thin-layer or microcrystal crystal, the transition from an inhomogeneous state to a homogeneous state is observed. It is noted that, as a result of external factors, under the influence of surface energy, the variation of the magnitude of the wave vector of the incommensurate state is passes.

**Key words:** incommensurate superstructure, dimensional effects, order parameter, soliton, surface energy

**Влияние поверхностной энергии на несоизмерную  
сверхструктуру**

**С. Свелеба<sup>1</sup>, І. Куньо<sup>1</sup>, І. Карпа<sup>1</sup>, І. Катеринчук<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Львовский национальный университет имени Ивана Франко ул.  
ген. Тарнавского, 107, 79017 Львов, Украина e-mail:  
*incomlviv@gmail.com*

Описано влияние искажения волны несоизмерности на энергию несоизмерной сверхструктуры. Исследовано влияние линейного размера ( $d_c$ ) кристалла вдоль оси несоизмерной сверхструктуры на температурную зависимость дупреломления. Построена фазовая  $d_c, T$  диаграмма. Исследовано влияние величины волнового вектора несоизмерной сверхструктуры на поверхностную энергию и её взаимодействие с несоизмерной сверхструктурой.

**Ключевые слова:** несоизмерная сверхструктура, размерные эффекты, параметр порядка, солитон, поверхностная энергия

Статтю отримано: 13.09.2017  
Прийнято до друку: 13.12.2017