

УДК 548.0:535

ВПЛИВ ПОВЕРХНЕВОЇ ЕНЕРГІЇ НА НЕСПІВМІРНУ НАДСТРУКТУРУ

С. Свелеба, І. Карпа, І. Катеринчук, І. Куньо, Я. Шмигельський.

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Ген. Тарнавського, 107, 79017 Львів, Україна
incomlviv@gmail.com*

В роботі проведено дослідження фазових портретів для неспівмірних надструктур, що описуються інваріантом Лівшиця. Побудову фазових портретів досліджуваної системи виконано в програмному середовищі Python з використання бібліотеки *scipy*.

Показано, що в поверхневому шарі внаслідок того, що поверхнева енергія є більшою за енергію неспівмірної надструктури, остання є відсутня. Об'ємна частина кристала характеризується більшою енергією неспівмірної надструктури по відношенню до поверхневої енергії. За умови коли енергія неспівмірної надструктури стає рівною поверхневій енергії в тонкошаровому кристалі спостерігається перехід із неоднорідного стану в однорідний.

Ключові слова: неспівмірна надструктура, фазовий портрет, поверхнева енергія.

Сьогодні дослідження впливу поверхні на фізичні властивості кристалів привертає значну увагу експериментаторів. Особливий інтерес становлять процеси на поверхні, що супроводжують такі фундаментальні явища в об'ємі кристала, як фазові переходи. 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 граткові та електронні підсистеми часток. Відомо, що товщина поверхневого дефектного шару в напрямі осі модуляції для кристалів з неспівмірною (НС) фазою становить, щонайменше, порядку довжини хвилі НС модуляції. За умови зменшення лінійних розмірів кристала вплив поверхневого дефектного шару зростатиме внаслідок зменшення 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 $\eta = (r/(2u))^{1/2} R$, $z = (\gamma/r)^{1/2} \xi$, тоді функціонал (1) із врахуванням поверхневої енергії прийме вигляд:

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

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

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

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

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

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

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

де $T = \sigma/(\gamma r)^{1/2}$, $K = 2^{\frac{n}{2}} r^{\frac{n-2}{2}} n \omega u^{1-\frac{n}{2}}$ — безрозмірні параметри, u — характеризує величину ізотропних взаємодій, а ω — величину анізотропних, n — ціле число, що характеризує симетрію потенціалу. $F(R(\xi), R')$ — підінтегральний вираз функціонала (2), причому

$$R' = \frac{\partial R}{\partial\xi}, R'' = \frac{\partial^2 R}{\partial\xi^2}, \psi(R(\frac{L}{2})) - \text{ задана функція значень параметра порядку на границі } \xi = \frac{L}{2}.$$

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

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

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

Як і в теорії Гінзбурга-Ландау, параметр δ 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:

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

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

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

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

Співвідношення (9) відіграє роль граничної умови для амплітудного рівняння. Достовірність δ_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’якшення фононної 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 за товщини 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).

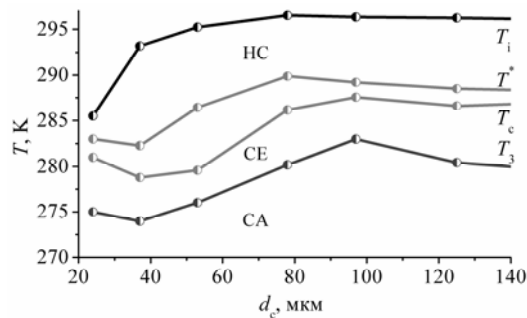


Рис.1. Фазова d_c, T – діаграма стану кристала $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{Zn}_{0,58}\text{Cu}_{0,42}\text{Cl}_4$ отримана з експериментальних значень температурної поведінки двопронезаломлення $\delta(\Delta n_c)$.

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 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 НС фазу зводиться до граничної задачі, яка з математичної точки зору аналогічна проблемі сегнетоелектричного фазового переходу в тонкій плівці. Довжина екстраполяції δ в (9) описує відмінність об'ємних і поверхневих властивостей і може бути як позитивною, так і негативною. Природно припустити, що δ повинна бути позитивною для тонкошарового кристала з велиною 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 $2\pi/q$, то це справедливо і для $\delta \gg 2\pi/q$.

Відомо, що для опису хаотичних сигналів існують два підходи [1, 2]. В першому підході процеси є детермінованими, і реалізуються за допомогою певного алгоритму. Їхня поведінка в часі описується певними математичними виразами з відомими початковими умовами, і володіють наступними властивостями, як фрактальна розмірність атрaktorів, показники Ляпунова і т.п. В другому підході, вважається, що сигнал є випадковим і непередбачуваним в часі процесом. В ході спостереження за множиною реалізацій такого процесу виявляються певні статистичні закономірності в часовій структурі сигналу. До характеристик цього підходу відносять кореляційну функцію, спектральну густину потужності коливання, математичне сподівання, дисперсію тощо [2]. Тому, важливим є визначення меж стійкості динамічних систем, і виявлення діапазону значень параметрів системи при яких будуть виникати гіперхаотичні та хаотичні коливання.

Тому в даній роботі побудовані фазові портрети для НС надструктури, що описуються диференціальними рівняннями другого порядку (вирази 3, 5).

Фазовий портрет - це повна сукупність різних фазових траєкторій. Він добре ілюструє поведінку системи та її основні властивості. За допомогою фазових портретів можна провести аналіз стану стійкості та характеру рухів системи.

В роботі здійснено побудову фазових портретів нелінійних динамічних систем, в програмному середовищі Python з використання бібліотеки `scipy` [4]. В даній бібліотеці клас `scipy.integrate.ode(f, jac=None)` є загальним класом інтерфейсу до числових інтеграторів. Даний клас вирішує систему рівнянь $(y'(t) = f(t, y))$ з $jac = df/dy$. З допомогою методу `set_integrator` вибирався інтегратор "vode", який є звичайний розв'язувачем диференціального рівняння, з впровадженням фіксованого-провідного коефіцієнта. В методі `set_integrator` класу `ode` інтегратор приймає наступні параметри:

- `atol`: плаваюча або визначена точність (в даній роботі вибиралась рівною `atol = 1e-12`)
- `rtol`: відносний допустимий параметр (`rtol = 0`);
- метод: "Adams" або "BDF". В розрахунку використовувався розв'язувач, як "Adams" (для не жорстких систем) так і "BDF" (для жорстких систем);
- `with_jacobian`: bool Цей параметр вводився, коли не розглядалась функція якобіана і не вказувалося, що якобіан згруповано.

На рис. 2 наведено фазові портрети досліджуваної системи диференціальних рівнянь в залежності від параметрів T і K , які описують, стійкість вихідної фази (T) та анізотропну взаємодію (K), яка визначається інваріантом Дзялошинського. За умови

$T < 0.04$ і $K < 0.01$ спостерігається одна траєкторія рівноваги системи. Граничний цикл втрачає свою стійкість за умови $T > 0.04$ і $K > 0.01$, що виявляється в зміні його форми. Тобто появи атрактора у вигляді шлейфу, внаслідок м'якої біфуркації народження тора. Подальший ріст величини параметра анізотропної взаємодії супроводжується появою каскаду біфуркаційного подвоєння періодів циклу (рис. 2 б, в). Такий безкінечний каскад подвоєння періоду закінчується виникненням хаотичного атрактора (рис. 2, г). Отже, анізотропна взаємодія, описувана інваріантом Дзялошинського, приводить до порушення просторової періодичності надструктури з появою амплітудної і частотної модуляції надструктури.

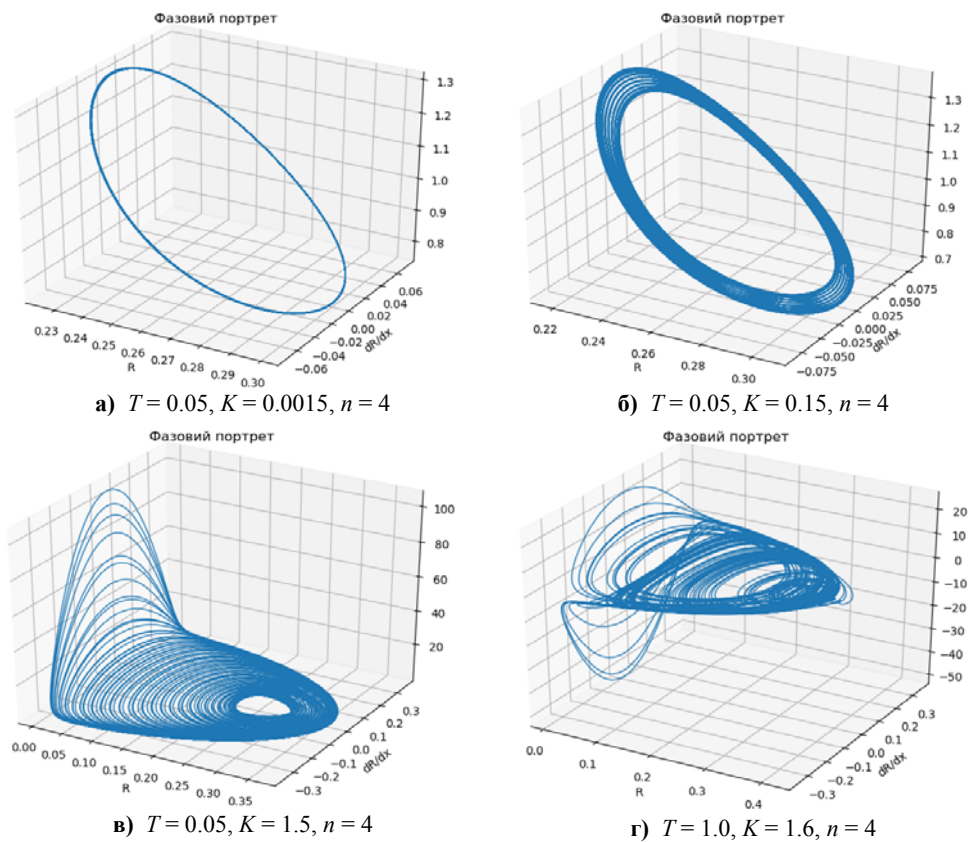


Рис. 2. Фазовий портрет системи в координатах $R, dR/dx, d\varphi/dx$

Виходячи із міркувань наведених вище відносно поверхневої енергії, її вклад у вільну енергію тонкошарового кристала супроводжується зменшенням кількості біфуркацій НС надструктури.

Із наведених на рис. 3 фазових портретів досліджуваної системи від величини поверхневої енергії випливає, що зменшення кількості біфуркацій системи засвідчує про перехід системи до стаціонарного стану. Цей стан характеризується складним атрактором, який відповідає двом взаємно симетричним атракторам.

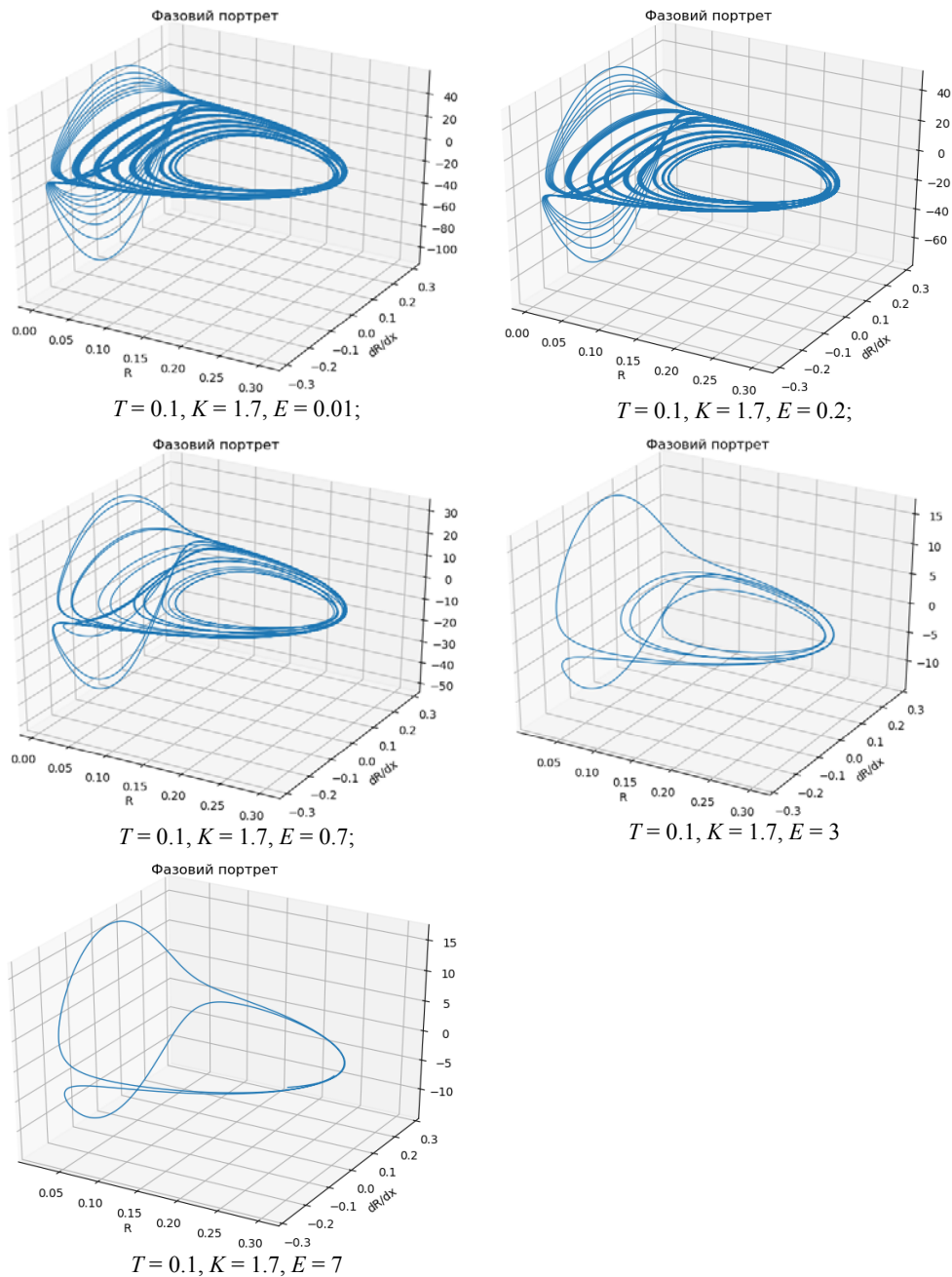


Рис. 3 Фазовий портрет системи в координатах $R, dR/dx, d\phi/dx$ при різних значеннях величини поверхневої енергії E .

Отже поверхнева енергія знімає виродження даної системи, тим самим переводить її в однорідний стан. Постає питання чи можна вплив поверхневої енергії на НС надструктуру замінити впливом електричного поля на величину просторово модульованої спонтанної поляризації. В цьому випадку розв'язок функціонала вільної енергії можна подати в наступному вигляді [5]:

$$\begin{aligned} \varphi'' + \frac{R'}{R}(2\varphi' - T) + KR^{\frac{n-2}{2}} \sin\left(\frac{n}{2}\varphi\right)(2R^{\frac{n}{2}} \cos\left(\frac{n}{2}\varphi\right) + BE_1) &= 0 \\ R'' - R^3 + (1 + T\varphi' - (\varphi')^2)R - KR^{n-1}(1 + \cos(n\varphi)) - \frac{B}{2}E_1K \cos\left(\frac{n}{2}\varphi\right) &= 0 \end{aligned} \quad (16)$$

де $B = \frac{\omega_1}{2\omega} \frac{(2u)^{\frac{n}{4}}}{r^{\frac{n}{2}}}$ — безрозмірний параметр, u — характеризує величину ізотропних взаємодій, а ω — величину анізотропних, n — ціле число, що характеризує симетрію потенціалу, E_1 — напруженість електричного поля вздовж осі існування спонтанної поляризації.

На рис. 4 наведено результати впливу напруженості електричного поля прикладеного до кристалу в напрямку існування просторово модульованої величини спонтанної поляризації. З ростом величини напруженості електричного поля системи переходить у метастабільний стан. Даний стан характеризується постійним значенням величини хвильового вектора надструктури, та не нульовим середнім значенням величини просторово-промоделюваної спонтанної поляризації. Збільшення величини поля супроводжується зменшенням кількості існуючих метастабільних станів, та в кінцевому етапі до стану, що описується існуванням одного метастабільного стану. Отже на відміну від впливу поверхневої енергії, дія електричного поля не приводить до зняття виродження досліджуваної системи. Тому поверхнева енергія має інший механізм впливу на неоднорідний стан кристала аніж електричне поле. Для відповіді на це питання необхідно провести дослідження впливу поверхневої енергії не тільки на амплітуду параметра порядку, як це робилось в розглянутому випадку, а й на фазу параметра порядку.

Достовірність отриманих результатів забезпечувалось тим, що збільшення кількості точок обрахунку із 1000 до 100000 не приводило до змін кількості наявних біфуркацій, і форми атрактора що описував однорідний стан розглянутої системи.

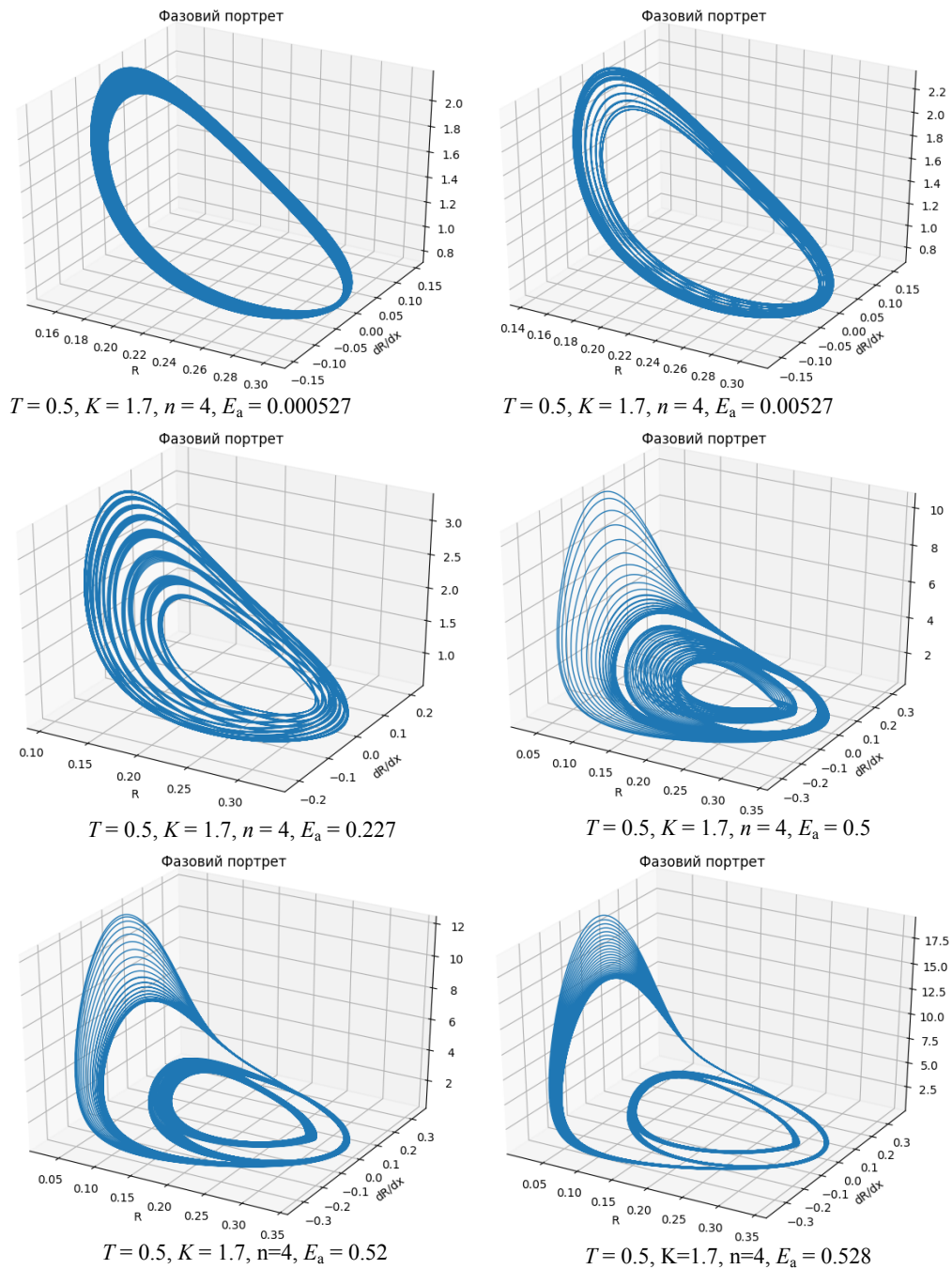


Рис. 4 Фазовий портрет системи в координатах $R, dR/dx, d\phi/dx$ при різних значеннях напруженості електричного поля

Отже можна припустити, що в поверхневому шарі внаслідок того, що поверхнева енергія є більшою за енергію НС надструктури, остання є відсутня. Об'ємна частина кристала характеризується більшою енергією НС надструктури по відношенню до поверхневої енергії. За умови зменшення об'ємної частини кристала енергія НС надструктури зменшується. Коли енергія НС надструктури стає рівною поверхневій енергії в тонкошаровому (або мікророзмірному [6]) кристалі спостерігається перехід із неоднорідного стану в однорідний.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. *Изьомов 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. - No 5 - 6. – P. 211 - 409.
4. <https://docs.scipy.org/doc/scipy/reference/generated/scipy.integrate.ode.html>
5. *Свелеба С. А.* Вплив електричного поля на модульовану структуру неспівмірної фази кристалів $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ // Вісн. Львів. Ун-ту.. – 1998. – Вип. 30. – С. 47–53.
6. *Shymkiv R. M.* Electronic spectra and phase transitions in thin $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ microcrystals / R. M. Shymkiv, S. A. Sveleba, I. V. Karpa, I. M. Kunyo [et al.] // Journal of Applied Spectroscopy. – 2012. – Vol. 78. – No 6 – P 823-828.

THE INFLUENCE OF SURFACE ENERGY ON INCOMMENSURATE SUPERSTRUCTURES

S. Sveleba, I. Karpa, I. Katerynychuk, I. Kunyo, Ya. Shmygelsky

*Ivan Franko National University of Lviv,
107 Tarnavsky St., UA-79017 Lviv, Ukraine
incomlviv@gmail.com*

Phase portraits of the incommensurate superstructures described by the Livshits invariant were studied. The construction of phase portraits executed in the Python software environment using the scipy library. Using the set_integrator method, the integrator "vode" was chosen, which the usual solver of the differential equation is.

The influence of parameters, the stability of the initial phase (T) and the anisotropic interaction (K), which is determined by the Dzyaloshinsky invariant on the phase portraits of the investigated system of differential equations, was considered. We have established that the anisotropic interaction described by the Dzyaloshinsky invariant leads to a violation of the spatial periodicity of the superstructure with the appearance of the amplitude and frequency modulation of the superstructure.

Investigations of the stability of the system on the magnitude of surface energy were carried out. As a result, the superficial energy reduces the number of bifurcations of the system, indicat-

ing the transition of the system to a steady state. It is characterized by two mutually symmetric attractors.

The system goes into a metastable state with an increase of the electric field intensity. It is characterized by a constant value of the magnitude of the wave vector of the superstructure, but not a zero mean value of the spatially modulated spontaneous polarization value. The increase of the value of the electric field, unlike to the influence of the surface energy, is accompanied by a decrease in the number of existing metastable states, and in the final stage the system passes to a state described by the existence of a single metastable state. Consequently, in contrast to the influence of surface energy, the action of an electric field does not lead to the removal of the degeneration of the investigated system.

In the surface layer, an incommensurate superstructure is absent because its energy is less than the surface energy. The bulk part of the crystal is characterized by greater energy of the incommensurate superstructure in relation to the surface energy. In a thin-layer crystal, the transition from the inhomogeneous state to a homogeneous state occurs when the energy of the incommensurate superstructure becomes equal to the surface energy.

Key words: incommensurate superstructures, phase portraits, surface energy.

*Стаття: надійшла до редакції 17.10.2018,
доопрацьована 19.10.2018,
прийнята до друку 25.10.2018.*