Письма в ЖЭТФ, том 123, вып. 10, с. 734 – 739

Влияние локального поля и диполь-дипольного взаимодействия на спонтанное упорядочение дипольных моментов в монослоях висмута с орторомбической структурой[1)]

Д. В. Понкратова[+*×], *И. В. Загороднев*[+*×], *В. В. Еналдиев*[+* 2)]

[+]*Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), 141701 Долгопрудный, Россия*

[*]*Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, 125009 Москва, Россия*

[×]*Национальный исследовательский университет "Высшая школа экономики", 101000 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 31 марта 2026 г.
После переработки 13 апреля 2026 г.
Принята к публикации 15 апреля 2026 г.

Используя два взаимодополняющих подхода, изучена неустойчивость монослоев висмута с орторомбической структурой по отношению к возникновению спонтанных электрических дипольных моментов в узлах кристаллической решетки. Из первого подхода, основанного на определении дипольных моментов узлов решетки через поляризуемость атомов висмута с учетом локального поля Лоренц–Лоренца, следует возможность существования нескольких антисегнетоэлектрических и сегнетоэлектрических фаз в орторомбических монослоях висмута. Во втором подходе проанализирован спектр колебаний неполярной симметричной решетки, в котором обнаружены два типа мягких оптических мод, отвечающих сегнетоэлектрической и антисегнетоэлектрической неустойчивости монослоев. Показана связь эффективных борновских зарядов с направлением поляризации в сегнетоэлектрической фазе, а также их роль в понижении частоты полярного оптического фонона, характеризующего деформацию решетки в сегнетоэлектрической фазе, благодаря диполь-дипольному взаимодействию.

DOI: 10.7868/S3034576626050198

Введение. Возникновение спонтанной электрической поляризации без внешнего электрического поля, называемое сегнетоэлектричеством, впервые было продемонстрировано Дж. Валачеком [1] и до недавнего времени ассоциировалось только с химически сложными соединениями, такими как $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ [2], $BaTiO_3$ [3] и молекулярными кристаллами [4], в которых электрическая поляризация возникает при смещении катионов относительно анионов.

Однако, недавно [5] сегнетоэлектрический переход был обнаружен в атомарно тонких моноатомных кристаллах, состоящих только из атомов висмута, упорядоченных в орторомбическую решетку (см. рис. 1), в которых понятие катиона/аниона теряет смысл из-за одинаковой валентности каждого атома. При этом вектор электрической поляризации в сегнетоэлектрической фазе таких двумерных кристаллов лежит в плоскости слоя, что качественно согласуется с представлением об усилении локального электрического поля двумерной решетки диполей, однородно поляризованных в плоскости [6].

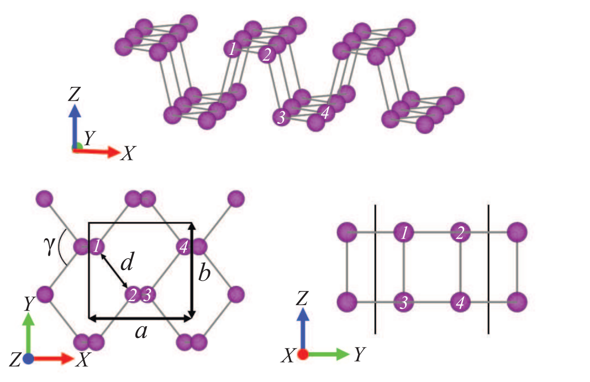

Рис. 1. (Цветной онлайн) Структура решетки орторомбического монослоя висмута в неполярной (параэлектрической) фазе. Цифрами показаны узлы подрешеток, принадлежащие одной элементарной ячейке

Хотя из первопринципных расчетов известно, что сегнетоэлектрическая фаза в моноатомных монослоях с орторомбической структурой, состоящих из элементов пятой группы [7] или монохалькогенидов чет-

[1)]См. дополнительный материал к данной статье на сайте нашего журнала www.jetpletters.ru

[2)]e-mail: enaldiev.vv@mipt.ru

вертой группы (типа сульфида свинца) [8] связана с деформацией решетки, продиктованной мягкостью соответствующей внеплоскостной оптической моды колебаний решетки (ZO) [9] (см. рис. 3), физическая причина ее смягчения остается не раскрытой. В то же время хорошо известно, что понижение частоты полярных фононов, отвечающих деформации решетки в сегнетоэлектрической фазе, может возникать за счет конкуренции короткодействующих межатомных сил и дальнодействующих сил диполь-дипольного взаимодействия [10].

В настоящей работе проанализированы типы упорядочения электрических диполей в узлах орторомбической решетки монослоев висмута, возникающие благодаря локальному полю Лоренц–Лоренца, для которых параметрами выступают микроскопический тензор атомной поляризуемости и постоянные самой решетки. Показано, что как для изотропной поляризуемости атомов висмута, так и для рассчитанной из первых принципов, существует несколько вариантов сегнетоэлектрического и антисегнетоэлектрического порядка, границы с неполяризованной (параэлектрической) фазой которых находятся в экспериментально реалистичном интервале параметров (рис. 2). Также показано, что в конкуренции двух мягких оптических мод в спектре фононов – ZO, стимулирующей сегнетоэлектрический переход, и киральной (C), способствующей формированию антисегнетоэлектрического порядка, побеждает первая благодаря существенному понижению ее частоты за счет диполь-дипольного взаимодействия, индуцированного дипольным моментом ZO моды.

Спонтанное упорядочение дипольных моментов. В неполярной фазе орторомбический монослой висмута характеризуется прямоугольной решеткой Браве, $\mathbf{R}_n = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b}$, задаваемой базисными векторами $\mathbf{a} = (a, 0)$ (по кристаллографическому направлению "кресло" $||x$) и $\mathbf{b} = (0, b)$ (по кристаллографическому направлению "зигзаг" $||y$), и положением $\boldsymbol{\tau}_s$ $(s = 1, 2, 3, 4)$ четырех атомов в элементарной ячейке, отстоящих друг от друга на одинаковое расстояние d, см. рис. 1. В настоящей работе мы использовали следующие координаты векторов $\boldsymbol{\tau}_1 = d(0, \sin(\gamma/2), \cos\beta)$, $\boldsymbol{\tau}_2 = d[\cos(\gamma/2), 0, \cos\beta]$, $\boldsymbol{\tau}_3 = d[\cos(\gamma/2) + (1/2)\sin\beta, 0, 0]$, $\boldsymbol{\tau}_4 = d[2\cos(\gamma/2) + (1/2)\sin\beta, \sin(\gamma/2), 0]$, где $\gamma = 2\arcsin(b/2d)$ – угол между ковалентными связями ближайших атомов, $\beta = \arcsin[a/d - 2\cos(\gamma/2)]$. Рассматривая монослой как массив атомов с заданной поляризуемостью, найдем дипольный момент, $\mathbf{p}^{(s)}$, каждого атома, индуцируемый суммой внешнего однородного поля, $\mathbf{E}^{\rm ext}$, и поля, $\mathbf{E}^{\rm ind}$, создаваемого наведенными дипольными моментами остальных атомов решетки.

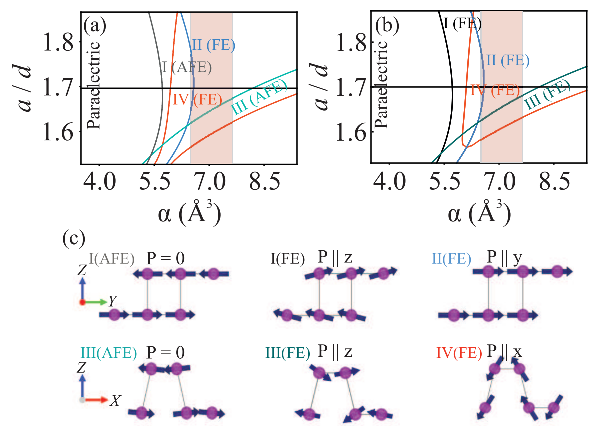

Рис. 2. (Цветной онлайн) На панелях (a) и (b) показаны параметрические зависимости α vs. a/d границ между неполярной (параэлектрической) и спонтанно поляризованной фазами с распределениями дипольных моментов. На (a) $\alpha_{ij}^{1,2,3,4} = \alpha\delta_{ij}$; на (b) $\alpha_{ij}^{1,2,3,4}$ задается формулами (5)–(8). Для расчета использовались следующие значения параметров $d = 2.8$ Å, $b = 4.42$ Å. Черная горизонтальная прямая соответствует $a = 4.75$ Å из эксперимента [5, 13]. Розовым цветом закрашен интервал актуальных значений α. (c) – Распределения дипольных моментов, отвечающие границам фаз на (a) и (b)

Для атома висмута в узле $\mathbf{R}_n + \boldsymbol{\tau}_s$ поле периодического массива диполей можно выразить в следующем виде

$$E_i^{\rm ind}(\mathbf{R}_n + \boldsymbol{\tau}_s) = \sum_{s'=1,2,3,4} \Pi_{ij}^{ss'}(\mathbf{q} \to 0) p_j^{(s')}, \quad (1)$$

где мы подразумеваем суммирование по повторяющимся индексам $i, j = x, y, z$ и

$$\Pi_{ij}^{ss'}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\varepsilon}\left[\frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} {\sum_{n'}}' \frac{e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n'} + \boldsymbol{\tau}_{ss'})}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_n + \mathbf{R}_{n'} - \boldsymbol{\tau}_{ss'}|}\right]_{\mathbf{r}\to 0}. \quad (2)$$

Здесь и далее штрих у знака суммы означает отсутствие члена с $n = n'$ для совпадающих индексов подрешеток $s = s'$, что исключает член с самодействием. Уравнение (2), в котором ε – статическая диэлектрическая проницаемость окружения монослоя, $\boldsymbol{\tau}_{ss'} = \boldsymbol{\tau}_s - \boldsymbol{\tau}_{s'}$, использует факт, что поле единичного диполя, $\mathbf{p}$, в точке $\mathbf{r} = 0$ можно переписать в виде $\nabla_{\mathbf{r}}(\mathbf{p} \cdot \nabla_{\mathbf{r}}|\mathbf{r}|^{-1})$ (где $\nabla_{\mathbf{r}} = \partial/\partial\mathbf{r}$). Для вычисления суммы в уравнении (2) мы используем метод суммирования Эвальда [11] (см. дополнительные материалы, раздел S2).

Таким образом, дипольный момент атома в узле $\mathbf{R}_n + \boldsymbol{\tau}_s$ определяется выражением

$$p_i^{(s)} = \alpha_{ij}^{(s)} \left[E_j^{\text{ext}} + E_j^{\text{ind}}(\mathbf{R}_n + \boldsymbol{\tau}_s) \right], \qquad (3)$$

которое, используя уравнение (1), можно переписать в следующем виде:

$$\sum_{s'=1,2,3,4} \left[\alpha_{ji}^{(s)^{-1}} \delta_{ss'} - \Pi_{ij}^{ss'}(\mathbf{q} \to 0) \right] p_j^{(s')} = E_i^{\text{ext}}, \quad (4)$$

где $\alpha_{ij}^{(s)}$ – тензор поляризуемости атома висмута в подрешетке s, а $\delta_{ss'}$ – символ Кронекера. Для заданного внешнего поля система (4) определяет дипольные моменты атомов каждой подрешетки, и, следовательно, поляризацию монослоя, $\mathbf{P} = \Omega^{-1} \sum_{s=1,2,3,4} \mathbf{p}^{(s)}$, как сплошной среды ($\Omega$ – объем элементарной ячейки монослоя). Однако даже в отсутствие внешнего поля, $E_i^{\text{ext}} = 0$, однородная система (4) имеет нетривиальные решения для $\mathbf{p}^{(s)}$ при значении параметров, зануляющих ее детерминант. Возникающие решения можно разделить на два типа, характеризуемые (i) сегнетоэлектрическим ($\mathbf{P} \neq 0$) и антисегнетоэлектрическим ($\mathbf{P} = 0$ при $\mathbf{p}^{(s)} \neq 0$) порядком. Первый из них сопровождается расходимостью восприимчивости монослоя ("поляризационная катастрофа"), а второму типу отвечает конечное положительное значение восприимчивости, как и в неполярной фазе [12].

На рисунке 2 представлены линии в пространстве параметров (a/d и диагональной компоненты тензора поляризуемости α атомов висмута), отвечающие нулям детерминанта системы (4), вдоль которых возникают нетривиальные решения.

Левая панель отвечает изотропной поляризуемости α для всех подрешеток как у свободного атома. При малых $\alpha \lesssim 5\,\text{Å}^3$, подрешетки имеют нулевой дипольный момент, что отвечает параэлектрической фазе. Увеличивая поляризуемость при фиксированном a/d можно добиться пересечения границ, одного из антисегнетоэлектрического или сегнетоэлектрического порядков, с распределением спонтанного дипольного момента подрешеток, как показано на нижних вставках на рис. 2. Экспериментальным значениям параметров решетки [13] отвечает горизонтальная черная прямая, согласно которой, по мере увеличения α, монослой сначала переходит в антисегнетоэлектрическую фазу I(AFE), с противоположным направлением локальных дипольных моментов в двух подслоях ($p_y^{(1)} = p_y^{(2)} = -p_y^{(3)} = -p_y^{(4)} \neq 0$). При больших α возможен переход либо в другую антисегнетоэлектрическую фазу III(AFE), либо в одну из сегнетоэлектрических IV(FE) ($\mathbf{P}||x$), II(FE) ($\mathbf{P}||y$). Отметим, что при рассматриваемых значениях параметров решетки, границы всех фаз располагаются в актуальном диапазоне атомных поляризуемостей $6.5\,\text{Å}^3 \lesssim \alpha \lesssim 7.7\,\text{Å}^3$ (выделен розовым на рис. 2a, b) [14, 15], что указывает на возможность конкуренции между ними.

Оценка тензоров поляризуемости атомов висмута в орторомбической решетке из первопринципных расчетов показывает на их отличие от изотропного случая, рассмотренного выше (см. дополнительные материалы, раздел S1), из-за гибридизации орбиталей валентных электронов, отвечающих за формирование химических связей и одновременно определяющих поляризационный отклик монослоя. Для сравнения с изотропным случаем мы параметризуем $\alpha_{ij}^{(s)}$ в следующем виде:

$$\alpha_{xx}^{(s)} = \alpha_{yy}^{(s)} = \alpha_{zz}^{(s)} = \alpha, \quad s = 1,2,3,4; \qquad (5)$$

$$\alpha_{xz}^{(1)} = -\alpha_{xz}^{(2)} = -\alpha_{xz}^{(3)} = \alpha_{xz}^{(4)} = -0.4\,\text{Å}^3, \qquad (6)$$

$$\alpha_{zx}^{(1)} = \alpha_{zx}^{(2)} = -\alpha_{zx}^{(3)} = -\alpha_{zx}^{(4)} = -1.4\,\text{Å}^3, \qquad (7)$$

$$\alpha_{yz}^{(1)} = \alpha_{yz}^{(2)} = -\alpha_{yz}^{(3)} = -\alpha_{yz}^{(4)} = 4.8\,\text{Å}^3, \qquad (8)$$

где для упрощения мы уравняли все диагональные элементы тензора. На правой панели рис. 1 показаны границы фаз, рассчитанные из условий зануления детерминанта системы (4) с учетом (5)–(8). Учет недиагональных компонент в $\alpha_{ij}^{(s)}$ не приводит к существенному изменению положений границ фаз, однако теперь границы I(FE) и III(FE) отвечают нескомпенсированному дипольному моменту ячейки со спонтанной поляризацией $\mathbf{P}||z$. Тем не менее, их следует отличать, так как на границе I(FE) восприимчивость монослоя остается конечной и положительной, а на границе III(FE) восприимчивость расходится, как и для сегнетоэлектрических фаз II(FE) и IV(FE).

Таким образом, учет локального поля предсказывает возможность реализации нескольких вариантов сегнетоэлектрического и антисегнетоэлектрического порядка, границы которых, будучи близки друг к другу, могут меняться местами в параметрическом пространстве в зависимости от вида тензора атомной поляризуемости. Однако, так как в реальном орторомбическом монослое переход в любую из фаз должен сопровождаться структурной трансформацией решетки, нарушающей симметрии параэлектрической фазы, то далее мы изучим спектр фононов для определения мягких оптических фононных мод.

Мягкие фононные моды. Для изучения спектра фононов в орторомбическом монослое висмута воспользуемся следующей функцией Лагранжа:

$$L = \sum_{n,s} \frac{M\dot{u}_i^s(\mathbf{R}_n)\dot{u}_i^s(\mathbf{R}_n)}{2} -$$

$$-\frac{1}{2}\sum_{n,n',s,s'} \Phi_{ij}^{ss'}(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n'})u_i^s(\mathbf{R}_n)u_j^{s'}(\mathbf{R}_{n'}) +$$

$$+\sum_{n,s} Z_{ji}^{(s)} u_i^s(\mathbf{R}_n)E_j(\mathbf{R}_n + \boldsymbol{\tau}_s), \tag{9}$$

где $u_i^s(\mathbf{R}_n)$ и $\dot{u}_i^s(\mathbf{R}_n)$ – смещение и скорость атома в направлении i в узле решетки $\mathbf{R}_n+\boldsymbol{\tau}_s$ соответственно, M – масса атома висмута, $\Phi_{ij}^{ss'}(\mathbf{R}_n-\mathbf{R}_{n'})$ – матрица силовых констант, Z_{ji}^s – тензор борновских зарядов для подрешетки s, $E_j(\mathbf{R}_n+\boldsymbol{\tau}_s)$ – электрическое поле, создаваемое в узле $\mathbf{R}_n+\boldsymbol{\tau}_s$ при отклонении всех остальных атомов от положений равновесия. Первые два члена в уравнении (9) необходимы для описания гармонических колебаний атомов монослоя, в то время как последний член учитывает возникновение электрической поляризации при оптических колебаниях. Электрическое поле, вызванное такими полярными фононами, по аналогии с формулой (1), выражается как

$$E_j(\mathbf{R}_n + \boldsymbol{\tau}_s) = {\sum_{n's'}}' \Pi_{jk}^{ss'}(\mathbf{q}\to 0)Z_{kp}^{s'}u_p^{s'}(\mathbf{R}_{n'}), \tag{10}$$

здесь $Z_{kp}^{s'}u_p^{s'}$ – это дипольный момент узла $\mathbf{R}_{n'}+\boldsymbol{\tau}_{s'}$. Несмотря на моноатомный состав кристалла и одинаковое количество связей между ближайшими соседями, первопринципный расчет указывает на наличие единственной ненулевой компоненты тензора борновских зарядов, $Z_{xz}^{(1)} = -Z_{xz}^{(2)} = -Z_{xz}^{(3)} = Z_{xz}^{(4)} \approx -1.5\,e$ (см. дополнительные материалы, раздел S1), которая отвечает появлению поляризации кристалла вдоль кристаллографической оси кресло ($||x$) для ZO моды оптического фонона (см. вставку на рис. 3).

Минимизируя функцию Лагранжа (9) и переходя к Фурье компонентам смещений, получим:

$$\omega^2 u_i^s(\mathbf{q}) = \tag{11}$$

$$= \sum_{s'}\left[\widetilde{\Phi}_{ij}^{ss'}(\mathbf{q})\,u_j^{s'}(\mathbf{q}) - Z_{ji}^s Z_{kp}^{s'}\Pi_{jk}^{ss'}(\mathbf{q})u_p^{s'}(\mathbf{q})\right],$$

где $u_i^{(s)}(\mathbf{q}) = N^{-1}\sum_n e^{-i[\omega t+\mathbf{q}(\mathbf{R}_n+\boldsymbol{\tau}_s)]}u_i^s(\mathbf{R}_n)$, $\mathbf{q} = (q_x, q_y, 0)$ – квазиволновой вектор, определенный в первой зоне Бриллюэна (см. вставку на рис. 3a), N – число элементарных ячеек в кристалле, $\widetilde{\Phi}_{ij}^{ss'}(\mathbf{q}) = M^{-1}\sum_n e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{R}_n+\boldsymbol{\tau}_s-\boldsymbol{\tau}_{s'})}\Phi_{ij}^{ss'}(\mathbf{R}_n - \boldsymbol{\tau}_s + \boldsymbol{\tau}_{s'})$ – динамическая матрица.

Далее для определения структурных неустойчивостей решетки, связанных с дипольным упорядочением, мы проанализируем спектр фононов в неполяризованной параэлектрической фазе, экспериментально реализующейся со стороны высоких температур $T \gtrsim 210\,\mathrm{K}$ [5]. Для вычисления спектра фононов будем использовать приближение ближайших соседей для матрицы силовых констант, которая при учете зеркальной симметрии в плоскости, перпендикулярной направлению зигзаг ($||y$), и инверсии параметризуется следующим образом (см. дополнительные материалы, рис. S2):

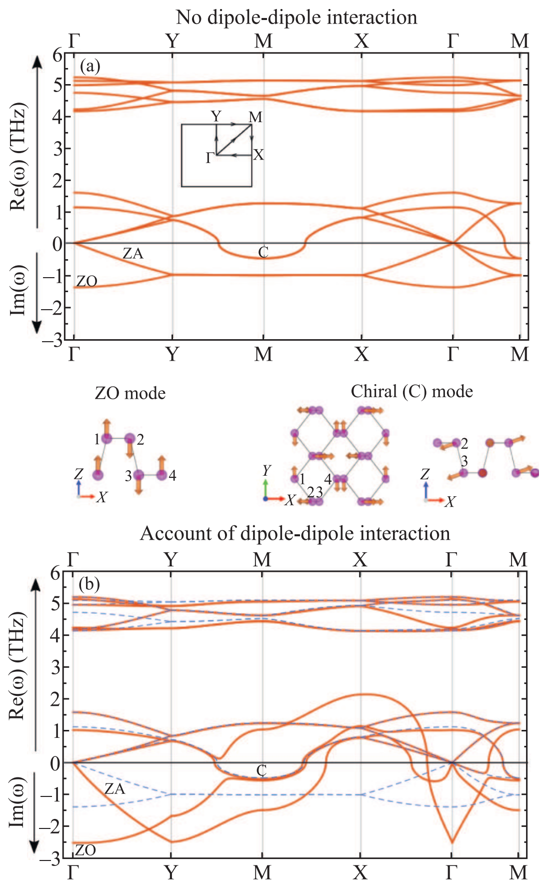

Рис. 3. (Цветной онлайн) (a) – Спектр фононов в орторомбическом монослое висмута, полученный из уравнения (11) в приближении ближайших соседей без учета борновских зарядов ($Z_{ji}^s = 0$) вдоль пути в ЗБ, показанного на вставке. (b) – То же с учетом борновских зарядов при $\varepsilon = 1$ и $|Z_{xz}^s| = 1.5\,e$ (синий пунктир отвечает спектру на рис. (a)). На вставке стрелками показаны направления смещений подрешеток для ZO моды при $\mathbf{q} = 0$ и C моды при $\mathbf{q}_M = (\pi/a, \pi/b)$

$$\widetilde{\Phi}_{ij}^{11/22}(\mathbf{q}) = \widetilde{\Phi}_{ij}^{44/33}(\mathbf{q}) = \begin{pmatrix} \Phi_{xx}^{11} & 0 & \pm\Phi_{xz}^{11} \\ 0 & \Phi_{yy}^{11} & 0 \\ \pm\Phi_{xz}^{11} & 0 & \Phi_{zz}^{11} \end{pmatrix}. \tag{12}$$

$$\widetilde{\Phi}_{ij}^{12}(\mathbf{q}) = \begin{pmatrix} \Phi_{xx}^{12} & \Phi_{xy}^{12} & 0 \\ \Phi_{xy}^{12} & \Phi_{yy}^{12} & \Phi_{yz}^{12} \\ 0 & -\Phi_{yz}^{12} & \Phi_{zz}^{12} \end{pmatrix} e^{-i\mathbf{q}\boldsymbol{\tau}_{12}} + \\ + \begin{pmatrix} \Phi_{xx}^{12} & -\Phi_{xy}^{12} & 0 \\ -\Phi_{xy}^{12} & \Phi_{yy}^{12} & -\Phi_{yz}^{12} \\ 0 & \Phi_{yz}^{12} & \Phi_{zz}^{12} \end{pmatrix} e^{-i\mathbf{q}(\boldsymbol{\tau}_{12}-\mathbf{b})}, \quad (13)$$

$$\widetilde{\Phi}_{ij}^{13}(\mathbf{q}) = 0, \quad (14)$$

$$\widetilde{\Phi}_{ij}^{14}(\mathbf{q}) = \begin{pmatrix} \Phi_{xx}^{14} & 0 & -\Phi_{xz}^{11} \\ 0 & \Phi_{yy}^{14} & 0 \\ -\Phi_{xz}^{11} & 0 & \Phi_{zz}^{14} \end{pmatrix} e^{-i\mathbf{q}(\boldsymbol{\tau}_{14}+\mathbf{a})}, \quad (15)$$

$$\widetilde{\Phi}_{ij}^{23}(\mathbf{q}) = \begin{pmatrix} \Phi_{xx}^{14} & 0 & \Phi_{xz}^{11} \\ 0 & \Phi_{yy}^{14} & 0 \\ \Phi_{xz}^{11} & 0 & \Phi_{zz}^{14} \end{pmatrix} e^{-i\mathbf{q}\boldsymbol{\tau}_{23}}, \quad (16)$$

$$\widetilde{\Phi}_{ij}^{24}(\mathbf{q}) = 0, \quad (17)$$

$$\widetilde{\Phi}_{ij}^{34}(\mathbf{q}) = \begin{pmatrix} \Phi_{xx}^{12} & -\Phi_{xy}^{12} & 0 \\ -\Phi_{xy}^{12} & \Phi_{yy}^{12} & \Phi_{yz}^{12} \\ 0 & -\Phi_{yz}^{12} & \Phi_{zz}^{12} \end{pmatrix} e^{-i\mathbf{q}\boldsymbol{\tau}_{34}} + \\ + \begin{pmatrix} \Phi_{xx}^{12} & \Phi_{xy}^{12} & 0 \\ \Phi_{xy}^{12} & \Phi_{yy}^{12} & -\Phi_{yz}^{12} \\ 0 & \Phi_{yz}^{12} & \Phi_{zz}^{12} \end{pmatrix} e^{-i\mathbf{q}(\boldsymbol{\tau}_{34}+\mathbf{b})}. \quad (18)$$

Значения параметров, входящих в уравнения (12)–(18) и полученных из первопринципных расчетов (см. дополнительные материалы, раздел S3) для экспериментальных значений параметров симметричной неполярной решетки, сведены в табл. 1. Остальные блоки динамической матрицы получаются из требования эрмитовости.

Таблица 1. Параметры динамической матрицы (в эВ/Å^2), полученные из первопринципных расчетов

	xx	yy	zz	$xz/xy/yz$
Φ^{11}	8.348	11.505	9.1309	1.689 (xz)
Φ^{12}	−3.74	−5.22	0.409	4.54 (xy), −0.13 (yz)
Φ^{14}	−0.868	−1.065	−9.9489	—

Так как экспериментальные значения параметров решетки не соответствуют положению равновесия симметричной решетки в первопринципных расчетах, то в спектре фононов (рис. 3a), полученном диагонализацией системы (11), (12)–(18) с параметрами из табл. 1 даже без учета диполь-дипольного взаимодействия ($\Pi_{ij}^{ss'} = 0$), возникают ветви с мнимыми частотами. Так как в эксперименте [5] симметричная решетка, описывая неполяризованной фазу монослоя, устойчива выше сегнетоэлектрического перехода (при температурах $\gtrsim 210$ К), то значения силовых констант должны зависеть от температуры. Хотя из первопринципных расчетов не получается извлечь такую температурную зависимость, корректировкой всего 3 (из 12) параметров динамической матрицы можно добиться устойчивости всех ветвей спектра (см. дополнительные материалы, раздел S4), не изменяя при этом дисперсию остальных изначально устойчивых ветвей спектра. Поскольку выбор исходных или скорректированных значений силовых констант не меняет основной результат анализа мягких мод, то мы будем придерживаться исходных значений.

В спектре фононов (рис. 3a) появляются две мягкие оптические моды. Первая из них, ZO, отвечает сдвигу подрешеток перпендикулярно плоскости слоя, $\mathbf{u}_{\text{ZO}}^1(\mathbf{q}) = -\mathbf{u}_{\text{ZO}}^2(\mathbf{q}) = -\mathbf{u}_{\text{ZO}}^3(\mathbf{q}) = \mathbf{u}_{\text{ZO}}^4(\mathbf{q}) = (0, 0, 0.5)$, с минимальной ω'' при $\mathbf{q} = 0$. Учитывая, что $Z_{xz}^1 = -Z_{xz}^2 = -Z_{xz}^3 = Z_{xz}^4$, становится ясно, что связанная с ней неустойчивость отвечает за возникновение однородного сегнетоэлектрического порядка, характеризуемого поляризацией $P_x = \sum_{s=1,4} Z_{xz} u_{z,\text{ZO}}^s \neq 0$ вдоль кристаллографической оси кресло. Отметим, что именно такое направление спонтанной поляризации и деформации решетки из неполярной фазы наблюдалось экспериментально [5].

Вторая мягкая мода, C, возникающая в углу ЗБ, $\mathbf{q}_{\text{M}} = (\pi/a, \pi/b)$, описывает комбинацию кирального и внеплоскостного сдвига подрешеток (см. рис. 3). Так как для фонона с волновым вектором $\mathbf{q}_{\text{M}}$ смещения атомов в соседних элементарных ячейках происходят в противоположных направлениях по обеим осям, и благодаря $u_{z,\text{C}}^2(\mathbf{R}_n) = u_{z,\text{C}}^3(\mathbf{R}_n) \neq 0$, такая мягкая мода способствует возникновению антисегнетоэлектрического порядка с элементарной ячейкой, состоящей из четырех ячеек неполяризованного монослоя.

Так как в орторомбическом монослое висмута только компонента Z_{xz}^s не равна нулю, учет диполь-дипольного взаимодействия в (11) главным образом модифицирует спектр фононных мод с поляризацией смещений перпендикулярно плоскости слоя, как показано на рис. 3b. Ожидаемо [10], учет дипольного взаимодействия существенно понижает частоты ZO моды с $\mathbf{q} = 0$, поскольку ориентированные в плоскости диполи усиливают локальное поляризующее поле [6]. Заметим, что для силовых констант, отвечающих устойчивому спектру без дипольного взаимодействия, учет последнего также приводит к мнимой частоте для ZO моды (см. дополнительные материалы, раздел S4).

Наоборот, частота киральной моды C не изменяется при учете диполь-дипольного взаимодействия, поскольку индуцируемая ею поляризация противоположна в соседних ячейках, что приводит к компенсации суммарного электрического поля.

Таким образом, полярность колебаний в ZO-моде, возникающая благодаря единственной отличной от нуля компоненте тензора борновских зарядов, Z^s_{xz}, обеспечивает существенное понижение ее мнимой частоты ω'' по отношению к C моде и, соответственно, делает переход в сегнетоэлектрический порядок более энергетически выгодным по сравнению с антисегнетоэлектрическим.

Исследование выполнено с использованием суперкомпьютерного комплекса НИУ ВШЭ.

Финансирование работы. Данная работа финансировалась за счет средств гранта Российского научного фонда (грант # 24-72-10015).

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. J. Valasek, “Piezo-Electric and Allied Phenomena in Rochelle Salt”, Phys. Rev. **17**, 475 (1921).
2. B. Jaffe, R. S. Roth, and S. Marzullo, “Piezoelectric properties of lead zirconate–lead titanate solid-solution ceramic”, J. Appl. Phys. **25**, 809 (1954).
3. M. Acosta, N. Novak, V. Rojas, S. Patel, R. Vaish, J. Koruza, G. A. Rossetti, and J. Rödel, “$BaTiO_3$-based piezoelectrics: Fundamentals, current status, and perspectives”, Appl. Phys. Rev. **4**, 041305 (2017).
4. N. Wang, Z. Shen, W. Luo, H.-K. Li, Z.-J. Xu, C. Shi, H.-Y. Ye, S. Dong, and L.-P. Miao, “An automatic end-to-end chemical synthesis development platform powered by large language models”, Nat. Commun. **15**, 10160 (2024).
5. J. Gou, H. Bai, X. Zhang, Y. L. Huang, S. Duan, A. Ariando, S. A. Yang, L. Chen, Y. Lu, and A. T. S. Wee, “Two-dimensional ferroelectricity in a single-element bismuth monolayer”, Nature **617**, 67 (2023).
6. S. A. Mikhailov, “Ferroelectric instability of two-dimensional crystals”, Phys. Rev. B **88**, 195410 (2013).
7. C. Xiao, F. Wang, S. A. Yang, Y. Lu, Y. Feng, and S. Zhang, “Elemental ferroelectricity and antiferroelectricity in Group-V monolayer”, Adv. Funct. Mater. **28**, 1707383 (2018).
8. P. Sutter, H. P. Komsa, H. Lu, A. Gruverman, and E. Sutter, “Few-layer tin sulfide (SnS): Controlled synthesis, thickness dependent vibrational properties, and ferroelectricity”, Nano Today **37**, 101082 (2021).
9. E. Aktürk, O. Ü. Aktürk, and S. Ciraci, “Single and bilayer bismuthene: Stability at high temperature and mechanical and electronic properties”, Phys. Rev. B **94**, 014115 (2016).
10. В. Н. Мурзин, Р. Е. Пасынков, С. П. Соловьев, “Сегнетоэлектричество и динамика кристаллической решетки”, УФН **92**, 427 (1967) [V. N. Murzin, R. E. Pasynkov, and S. P. Solov’ev, “Ferroelectricity and crystallattice dynamics”, Soviet Phys.-Uspekhi **10**, 453 (1968)].
11. P. P. Ewald, “Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale”, Annalen der Physik **369**, 253 (1921).
12. C. Kittel, “Theory of antiferroelectric crystals”, Phys. Rev. **82**, 729 (1951).
13. J. Gou, L. Kong, X. He, Y. L. Huang, J. Sun, S. Meng, K. Wu, L. Chen, and A. T. S. Wee, “The effect of moiré superstructures on topological edge states in twisted bismuthene homojunctions”, Sci. Adv. **6**, eaba2773 (2020).
14. G. Maroulis, *Atoms, Molecules and Clusters in Electric Fields: Theoretical Approaches to the calculation of electric polarizability* (World Scientific, Imperial College Press, London, 2006), v. 1.
15. P. Schwerdtfeger and J. K. Nagle, “Table of static dipole polarizabilities of the neutral elements in the periodic table”, Mol. Phys. **117**, 1200 (2019).