

УДК 621.315:004.94

Исследование сегрегации примеси никеля на открытых поверхностях структуры LSNT перовскита методом первопринципной молекулярной динамики

© 2021 г. А. А. Чистякова¹, Д. И. Бажанов^{1,2,3,✉}

¹ *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Ленинские горы, д. 1, стр. 2, Москва, 119991, Россия*

² *Федеральный исследовательский центр
«Информатика и управление» Российской академии наук,
ул. Вавилова, д. 44, корп. 2, Москва, 119333, Россия*

³ *Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет),
Волоколамское шоссе, д. 4, Москва, 125993, Россия*

✉ Автор для переписки: dima@kintechlab.ru

Аннотация. В работе методом первопринципной молекулярной динамики в рамках теории функционала плотности исследуется сегрегация примеси Ni в направлении открытых поверхностей легированного перовскита титаната стронция на примере модельной ячейки со стехиометрией $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_{3x}$. Представленные исследования основываются на недавних экспериментальных наблюдениях по сегрегации примесных атомов Ni и их стремлении образовывать кластеры вблизи границ дефектов структуры перовскита $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.7}\text{Ni}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ (LSNT). Результаты первопринципных расчетов энергии сегрегации показали, что Ni действительно активно сегрегирует в направлении открытых поверхностей. Было обнаружено, что в процессе сегрегации атомы никеля выходят из кристаллического объема к поверхности перовскита и поднимаются над ее верхнем слое. Таким образом результаты расчетов подтверждают данные экспериментальных наблюдений по сегрегации и формированию кластеров никеля на открытых поверхностях LSNT.

Ключевые слова: перовскит, сегрегация, кластер, катион, LST и LSNT материалы, подрешетка, теория функционала плотности

Благодарности: Авторы благодарят за финансовую поддержку Российский фонд фундаментальных исследований (грант № 19–29–03051мк). Первопринципные расчеты проводились с использованием возможностей центра коллективного пользования вычислительными ресурсами МСЦ РАН.

Для цитирования: Чистякова А.А., Бажанов Д.И. Исследование сегрегации примеси никеля на открытых поверхностях структуры LSNT перовскита методом первопринципной молекулярной динамики. *Известия вузов. Материалы электрон. техники.* 2021; 24(4): 260—266. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2021-4-260-266>

Краткое сообщение подготовлено по материалам доклада, представленного на III–й международной конференции «Математическое моделирование в материаловедении электронных компонентов», Москва, 25–27 октября 2021 г.

© 2021 National University of Science and Technology MISiS.

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original author and source are credited.

The study of nickel impurity segregation on LSNT perovskite open surfaces by means of *ab initio* molecular dynamics

A. A. Chistyakova¹, D. I. Bazhanov^{1,2,3,✉}

¹ *Lomonosov Moscow State University,
1–2 Leninskie Gory, Moscow 119991, Russia*

² *Federal Research Center “Computer Science and Control”
of the Russian Academy of Sciences, 44–2 Vavilova Str., Moscow 119333, Russia*

³ *Moscow Aviation Institute (National Research University),
4 Volokolamskoe Highway, Moscow 125993, Russia*

✉ Corresponding author: dima@kintechlab.ru

Abstract. In this paper, the segregation of the Ni impurity on open surfaces of the doped strontium titanate perovskite is investigated by means of *ab initio* molecular dynamics method based on the density functional theory and applied to a model periodic cell with stoichiometry $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ (LST). The performed studies are based on recent experimental observations on the segregation of Ni impurity atoms and their tendency to form clusters at the boundaries of defect structure of $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.7}\text{Ni}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ (LSNT) perovskite. The results of the first-principles calculations of segregation energy showed that Ni does actively segregate toward the open surfaces. It was found that during segregation, nickel atoms leave the crystal volume to the perovskite surface and rise above its upper layer. Thus, the obtained results confirm the experimental data on the segregation and formation of nickel clusters on open LSNT surfaces.

Keywords: perovskite, segregation, cluster, cation, LST and LSNT materials, sublattice, density functional theory

Acknowledgment. The authors are grateful for financial support from the Russian Foundation for Basic Research (grant No. 19–29–03051mk). *Ab initio* calculations were carried out using the capabilities of the center for the collective use of computing resources of the Interdepartmental Supercomputer Center of the Russian Academy of Sciences.

For citation: Chistyakova A.A., Bazhanov D.I. The study of nickel impurity segregation on LSNT perovskite open surfaces by means of *ab initio* molecular dynamics. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoy tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2021; 24(4): 260–266. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2021-4-260-266>

Введение

Традиционные ископаемые виды топлива являются основными источниками энергии в настоящее время и в обозримом будущем. Однако источники энергии этого типа ограничены по своей природе и не возобновляемы, что может привести к серьезным энергетическим кризисам в будущем [1].

Твердооксидные топливные элементы появились как эффективная и экологически безопасная технология для решения некоторых проблем энергетической промышленности. Типичный одиночный элемент твердооксидного топливного элемента состоит из трех основных компонентов: катода, анода и керамического электролита. В настоящее время предприняты активные усилия по разработке но-

вых анодных катализаторов, поскольку одной из основных проблем, связанных с использованием углеводородного топлива в твердооксидных топливных элементах, является закоксовывание анодного катализатора и отравление серой [2].

Перовскиты, класс оксидов металлов, недавно заняли лидирующее положение в классе соединений, которые были исследованы в качестве электродных материалов для топливных элементов. Перовскиты состоят из подрешеток двух типов: «А» и «В», таким образом, общая структура перовскита записывается как ABX_3 , где А и В — катионы, а X — анион (чаще всего кислород) [1, 3].

Перовскиты на основе титаната стронция (SrTiO_3), легированные La (LST материалы, например: $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$, $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$ и др.), широко

исследуются из-за их высокой электронной проводимости, превосходной химической стабильности при окислительно-восстановительных реакциях и стойкости к углеводородным соединениям [4]. Высокий интерес также представляют LSMT соединения, допированные другими каталитически активными металлами (М) в 'В'-подрешетке (например, $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$ (LSCT), $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,4}\text{Ga}_{0,05}\text{Ti}_{0,95}\text{O}_3$ (LSGT) и др.) [5].

Стоит также отметить, что титанат стронция используется для построения таких систем как мемристоры. Их работа основана на явлении резистивного переключения на основе окислительно-восстановительного потенциала. Такие системы имеют большие перспективы для применения в памяти следующего поколения и нейроморфных нитях на различных этапах эволюции. Резистивное переключение включает образование и разрушение электропроводящих нитей за счет миграции ионов, сопровождающейся локальными электрохимическими окислительно-восстановительными реакциями. Титанат стронция в таких системах служит в качестве оксидной прослойки, в которой образуются эти нити [6].

В связи со всеми вышеперечисленными свойствами перовскитов, в данной работе исследуется сегрегация примеси Ni в соединении $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,7}\text{Ni}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_{(3-\delta)}$ (LSNT) [5]. Нашей целью является подтверждение экспериментальных данных о сегрегации Ni к поверхности данного перовскита и формирование им кластеров на этой поверхности.

Метод моделирования

В результате экспериментальных исследований было обнаружено, что примесные атомы Ni сегрегируют в 'В'-подрешетке из кристаллического массива в направлении поверхности перовскита,

формируя на ней кластеры. Также было установлено, что наличие двух разных катионов с разными размерами в подрешетке 'А' в блоках перовскита и их упорядочение в локальных областях, могут быть причиной возникновения противофазных границ (*Antiphase Boundaries* — **APB**). [1, 3] Из литературных источников [4] известно, что наличие APB в свою очередь приводит к химической неоднородности в локальных областях и улучшает сегнетоэлектрическую усталостную способность слоистых оксидов перовскита. Это подтверждается проведенным исследованием оксида перовскита с помощью просвечивающей электронной микроскопии.

Мы предполагаем, что процесс сегрегации обусловлен наличием структурных дефектов перовскита (кислородные вакансии, дислокации, APB и др.), которые приводят к активной кластеризации атомов Ni вблизи границ дефектов структуры. Как следствие, в результате сегрегации и кластеризации никеля может возрастать каталитическая активность и электрохимические характеристики соединения [1]. Важно отметить, что для 'А'-подрешетки перовскита необходимо наличие именно двух типов катионов, в нашей системе это La и Sr. Это связано с тем, что в процессе формирования APB, разные типы катионов не создают кластеры, а наоборот заполняют межузельные пространства 'А'-подрешетки равномерно, образуя более упорядоченную структуру, что делает APB стабильной. Используя методы математического моделирования и пакет VASP (*Vienna ab initio Simulation Package*) [7–9] для выполнения квантово-механических вычислений, мы исследуем сегрегацию Ni на примере модельной LST ячейки со стехиометрией $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ [10]. Мы рассматриваем процесс сегрегации в направлении двух поверхностей LST(001) и LST(110), в виду того, что данные поверхности участвуют в формиро-

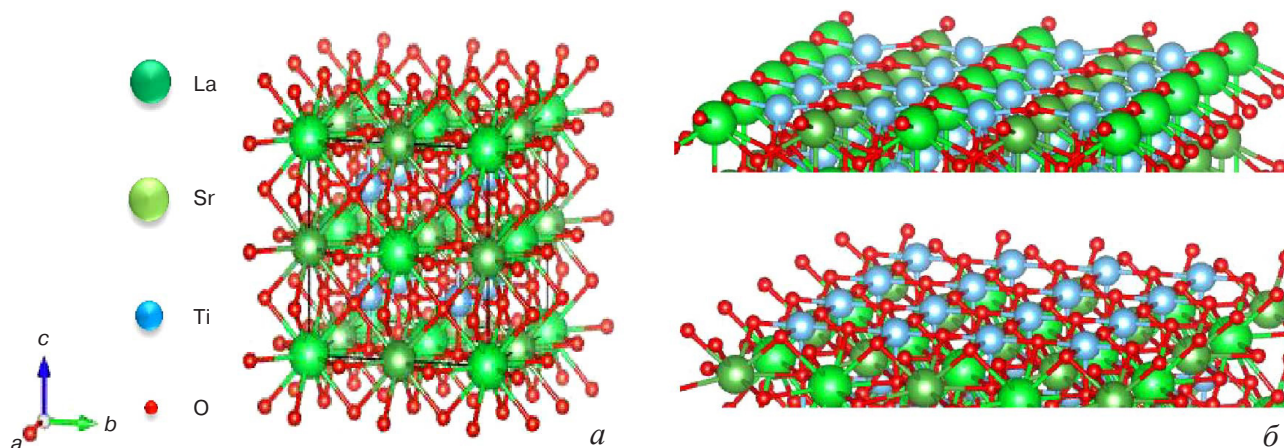


Рис. 1. Модельная ячейка $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ (а) и модельные периодические структуры открытых поверхностей (б) SLTO (LST(110)) (вверху) и TiO (LST(001)) (снизу).

Темно-зеленым цветом обозначены атомы La, светло-зеленым атомы Sr, голубым атомы Ti, красным атомы O

Fig. 1. Model cell $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ (a) and model periodic structures of open surfaces (б) SLTO (LST(110)) (top) and TiO (LST(001)) (bottom). La atoms are shown in dark green, Sr atoms in light green, Ti atoms in blue, and O atoms in red

нии дефектов структуры, таких как дислокации и APB в LST (рис. 1), а также потому, что именно на этих поверхностях наблюдался значительный рост кластеров Ni [10].

Сегрегация исследуется на основе расчета энергии сегрегации E_{seg} , которая определяется, как разность полных энергий системы с металлом М в 'В'-подрешетке, расположенным на поверхности и в объеме [10]:

$$E_{\text{seg}} = E_{(\text{B})\text{surf}} - E_{(\text{B})\text{bulk}},$$

где $E_{(\text{B})\text{surf}}$ и $E_{(\text{B})\text{bulk}}$ — полные энергии системы с примесным металлом в 'В'-подрешетке, расположенным вблизи поверхности и внутри кристаллического массива соответственно. Согласно такому определению более отрицательное значение энергии сегрегации означает более предпочтительное направление сегрегации к открытой поверхности. Расчет полной энергии системы проводится в рамках теории функционала плотности [8, 9] через решение уравнений Кона—Шэма по формуле [11]:

$$E_{\text{полн}} = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{n'(r)n'(r')}{|r-r'|} dr' dr + \\ + E_{xc}[n] - \int v_{xc}(n)n(r)dr,$$

где ε_i — действительные собственные значения гамильтониана Кона—Шэма; $v_{xc}(r)$ — функциональная производная; E_{xc} — обменно-корреляционная энергия [12].

Решение уравнений Кона—Шэма определяет одночастичные ε_i энергии и волновые функции для занятых и незанятых электронных состояний. Преимущество уравнений Кона—Шэма состоит в том, что они включают как корреляцию, так и обменное взаимодействие, таким образом, позволяя получить довольно точные результаты при расчетах.

Уравнения Кона—Шэма решаются в рамках подхода суперячейки с учетом периодических граничных условий и базисного набора плоских волн. Расширение базиса плоских волн было ограничено энергией отсечки 400 эВ для описания электронных состояний в системе. Эффекты электронного обмена и корреляции были учтены с помощью приближения обобщенного градиента (**GGA**) в рамках трактовки Perdew–Burke–Ernzerhof (**PBE**) [13].

Для расчетов полной энергии и силы мы использовали PAW-метод, основанный на полностью электронном проекторе [14]. Схема Монкхорста—Пака [15] использовалась для семплирования по k -точкам зоны Бриллюэна (**BZ**), в то время как интегрирование по BZ выполнялось на Γ -центрированной сетке $4 \times 4 \times 1$ k -точечной сетки с использованием метода тетраэдров с поправками Блохля [16]. Эта сетка по k -точкам оказалась оптимальной для всех расчетов модели.

Структурная релаксация геометрии открытых поверхностей была выполнена с помощью квази-ньютонского алгоритма с использованием прямого расчета сил Геллмана—Фейнмана, действующих на каждый атом. Суммарные энергии всех открытых поверхностей были сведены к 1 мэВ/атом, в то время как остаточная сила, действующая на каждый атом, была меньше 0,001 эВ/нм. Мы обнаружили, что выбранные параметры обеспечивают достаточную надежность в точности проведенных расчетов. Кроме того, чтобы учесть сильное локальное кулоновское отталкивание среди 3d-электронов перовскита LSTN, был применен GGA + U -подход, где эффективное кулоновское отталкивание U_{eff} было выбрано равным 4,6 и 6,0 эВ соответственно для атомов Ti и Ni соответственно [17].

Результаты и их обсуждение

Нами были проведены первопринципные исследования сегрегации в направлении двух поверхностей LST перовскита. При расчетах были использованы две модельные поверхности для рассмотрения процесса сегрегации: TiO-терминированная (LST(001)) и SLTO-терминированная (LST(110)), поскольку именно на этих поверхностях наблюдался активный рост кластеров Ni [10]. На основе изображений, полученных с помощью просвечивающей электронной микроскопии [18], были построены две поверхностные модели открытых поверхностей вдоль плоскостей (110) и (010) с использованием псевдокубической элементарной ячейки $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ с оптимизированной структурой $Pm3m$ ($a = b = c = 0,7889$ нм) (см. рис. 1). Для данных поверхностных моделей были проведены расчеты полной энергии системы. Результаты расчетов показали, что в направлении открытых поверхностей сегрегация идет очень активно, и Ni действительно может сегрегировать в направлении этих поверхностей, образуя каталитические частицы согласно экспериментальным данным (рис. 2 и табл. 1). Было проведено сравнение расстояний между атомами O и Ti при отсутствии Ni в структуре кристаллической решетки и между атомами O и Ni, когда никель включен в структуру. Согласно релаксационным расчетам установлено, что межузельное пространство увеличивается при замещении титана никелем (расстояние $r_{\text{Ti-O}} = 0,0245$ нм в отсутствии Ni и $r_{\text{Ni-O}} = 0,0251$ нм при замещении Ni). Это говорит о том, что примесные атомы Ni меняют межатомные расстояния и привносят напряжение в структуру кристаллической ячейки перовскита, которое энергетически не выгодно системе. В результате система стремится снять напряжение за счет сегрегации примесных атомов Ni к открытой поверхности. Мы обнаружили, что в процессе сегрегации к поверхности атомы никеля выходят на поверхность и поднима-

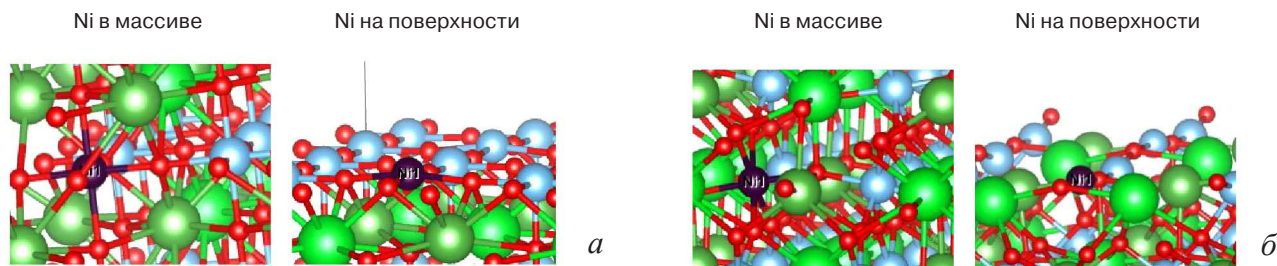


Рис. 2. Исследование процесса сегрегации на открытых поверхностях:

а — TiO-терминированная поверхность (параметры решетки: $a = 0,7889$ нм; $b = 0,7889$ нм; $c = 2,7613$ нм); б — SLTO-терминированная поверхность (параметры решетки: $a = 0,7889$ нм; $b = 1,1157$ нм; $c = 2,2315$ нм)

Fig. 2. Study of the segregation process on open surfaces: (a) TiO-terminated surface (lattice parameters: $a = 0.7889$ nm; $b = 0.7889$ nm; $c = 2.7613$ nm); (b) SLTO-terminated surface (lattice parameters: $a = 0.7889$ nm; $b = 1.1157$ nm; $c = 2.2315$ nm)

ются на высоту h над этой поверхностью. Так для TiO-терминированной поверхности было получено значение величины $h = 0,0193$ нм, а для SLTO-терминированной поверхности $h = 0,0367$ нм, что согласуется с расчетами величин энергий сегрегации для этих поверхностей. Аналогичные расчеты для чистых поверхностей без примесей показали, что для TiO-терминированной поверхности атом TiO находится фактически в верхнем слое поверхности с $h = 0,0001$ нм, тогда как для SLTO-терминированной поверхности он немного поднимается на высоту $h = 0,0054$ нм. Таким образом результаты наших расчетов подтверждают данные экспериментальных наблюдений по сегрегации примесных атомов Ni и по их стремлению образовывать кластеры за счет коллективного взаимодействия на открытых поверхностях LSNT перовскита.

Следует отметить, что перовскит, исследуемый в данной работе, является парамагнетиком, но поскольку все расчеты проводятся для системы в основном состоянии, мы можем допустить наличие спиновой поляризации внутри перовскита. В связи с этим, был проведен дополнительный анализ влияния намагниченности на сегрегацию в системе. Как показывают результаты наших расчетов, система действительно имеет тенденцию к намагничиванию. При этом наблюдается слабая поляризация атомов Ni и его локального окружения в виде намагниченности атомов Ti, как в объеме, так и на поверхности. Однако результаты расчетов показывают, что намагниченность может повлиять на величину энергии сегрегации, но не влияет на сам процесс сегрегации, что для наших расчетов является более важным результатом.

В настоящий момент проводятся дополнительные исследования влияния кислородных вакансий на сегрегацию. Согласно экспериментальным данным [8, 9], было выдвинуто предположение о том, что вакансии могут улучшать процесс сегрегации. Для подтверждения этой гипотезы необходимо сравнить два механизма сегрегации в направлении открытых поверхностей перовскита: сегрегация самих кислородных вакансий и сегрегация примесных атомов Ni вместе с кислородной вакансией. Если сегрега-

Таблица 1

Расчет энергии сегрегации никеля на открытых поверхностях

Calculation of nickel segregation energy on exposed surfaces

Расчеты	TiO-term	SLTO-term
E_{seg}	-1,01 эВ	-2,62 эВ

ция окажется энергетически выгодной, это будет означать, что на поверхности будут формироваться пустоты, образованные большим количеством кислородных вакансий. В этом случае, мы будем иметь дело с участками открытой поверхности в которые Ni может активно сегрегировать и, в конечном итоге, образовывать крупные кластеры на границе раздела поверхности в соответствии с экспериментальными наблюдениями.

Заключение

В результате проведенных исследований были рассчитаны значения энергии сегрегации примесных атомов никеля по направлению к открытым поверхностям LST(001) и LST(110) LSNT перовскита, которые показывают, что данный процесс энергетически выгоден системе. Таким образом результаты наших расчетов подтверждают данные экспериментальных наблюдений по сегрегации и формированию кластеров никеля на открытых поверхностях.

Библиографический список

1. Su D., Xu Q.Y., Zhu J.S., Wang Y.N. Comment on "Model of phase transition induced antiphase boundaries in perovskite and layered perovskite oxides" [Journal of Applied Physics. 2002; 92: 5425]. Journal of Applied Physics. 2004; 95(2): 770—771. <https://doi.org/10.1063/1.1633659>
2. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouin-zone integrations. Physical Review B. 1976; 13(12): 5188—5192. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.13.5188>
3. Han H., Park J., Nam S.Y., Kim K.J., Choi G.M., Parkin S.S.P., Jang H.M., Irvine J.T.S. Lattice strain-enhanced exsolution of nanoparticles in thin films. Nature Communi-

cation. 2019; 10(1): 1471. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-09395-4>

4. Wang L.Q., Schaffer B., MacLaren I., Miao S., Craven A.J., Reaney I.M. Atomic scale structure and chemistry of anti-phase boundaries in $(\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15})(\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1})\text{O}_3$ ceramics. *Journal of Physics: Conference Series*. 2012; 371: 012036. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/371/1/012036>

5. Kim K.J., Han H., Defferriere T., Yoon D., Na S., Kim S.J., Dayaghi A.M., Son J., Oh T.-S., Jang H.M., Choi G.M. Facet-dependent in situ growth of nanoparticles in epitaxial thin films: the role of interfacial energy. *Journal of the American Chemical Society*. 2019; 141(18): 7509—7517. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b02283>

6. Du H., Jia C.-L., Koehl A., Barthel J., Dittmann R., Waser R., Mayer J. Nanosized conducting filaments formed by atomic-scale defects in redox-based resistive switching memories. *Chemistry of Materials*. 2017; 29(7): 3164—3173. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00220>

7. VASP full version. 04.12.2018. <https://sourceforge.net/projects/vasp-full-version/>

8. Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals. *Physical Review. B: Condensed Matter*. 1993; 48(17): 13115—13118. <https://doi.org/10.1103/physrevb.48.13115>

9. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review. B: Condensed Matter*. 1996; 54(16): 11169—11186. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>

10. Zhou X., Yan N., Chuang K., Luo J. Progress in La-doped SrTiO_3 (LST)-based anode materials for solid

oxide fuel cells. *RSC Advances*. 2014; 4: 118—131. <https://doi.org/10.1039/C3RA42666A>

11. Марч Н., Кон В., Вашишта П., Лундквист С., Уильяме А., Барт У., Лэнг Н. Теория неоднородного электронного газа / пер. с англ. М.: Мир; 1987. 400 с.

12. Kohn W. Nobel lecture: electronic structure of matter — wave functions and density functionals. *Reviews of Modern Physics*. 1999; 71: 1253—1266. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.71.1253>

13. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*. 1996; 77: 3865—3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>

14. Blöchl P.E. Projector augmented-wave method. *Physical Review. B. Condensed Matter*. 1994; 50(24): 17953—17979. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.50.17953>

15. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*. 1976; 13(12): 5188—5192. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.13.5188>

16. Blöchl P.E., Jepsen O., Andersen O.K. Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations. *Physical Review. B. Condensed Matter*. 1994; 49(23): 16223—16233. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.49.16223>

17. Kwon O., Sengodan S., Kim K., Kim G., Jeong H.Y., Shin J., Ju Y.-W., Han J.W., Kim G. Exsolution trends and co-segregation aspects of self-grown catalyst nanoparticles in perovskites. *Nature Communications*. 2017; 8: 15967. <https://doi.org/10.1038/ncomms15967>

18. Ding Y., Liang D.D. A model of phase transition induced antiphase boundaries in perovskite and layered. *Journal of Applied Physics*. 2002; 92: 5425—5428. <https://doi.org/10.1063/1.1510563>

References

1. Su D., Xu Q.Y., Zhu J.S., Wang Y.N. Comment on “Model of phase transition induced antiphase boundaries in perovskite and layered perovskite oxides” [*Journal of Applied Physics*. 2002; 92: 5425]. *Journal of Applied Physics*. 2004; 95(2): 770—771. <https://doi.org/10.1063/1.1633659>

2. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*. 1976; 13(12): 5188—5192. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.13.5188>

3. Han H., Park J., Nam S.Y., Kim K.J., Choi G.M., Parkin S.S.P., Jang H.M., Irvine J.T.S. Lattice strain-enhanced exsolution of nanoparticles in thin films. *Nature Communication*. 2019; 10(1): 1471. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-09395-4>

4. Wang L.Q., Schaffer B., MacLaren I., Miao S., Craven A.J., Reaney I.M. Atomic scale structure and chemistry of anti-phase boundaries in $(\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15})(\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1})\text{O}_3$ ceramics. *Journal of Physics: Conference Series*. 2012; 371: 012036. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/371/1/012036>

5. Kim K.J., Han H., Defferriere T., Yoon D., Na S., Kim S.J., Dayaghi A.M., Son J., Oh T.-S., Jang H.M., Choi G.M. Facet-dependent in situ growth of nanoparticles in epitaxial thin films: the role of interfacial energy. *Journal of the American Chemical Society*. 2019; 141(18): 7509—7517. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b02283>

6. Du H., Jia C.-L., Koehl A., Barthel J., Dittmann R., Waser R., Mayer J. Nanosized conducting filaments formed by atomic-scale defects in redox-based resistive switching memories. *Chemistry of Materials*. 2017; 29(7): 3164—3173. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00220>

7. VASP full version. 04.12.2018. <https://sourceforge.net/projects/vasp-full-version/>

8. Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals. *Physical Review. B: Condensed Matter*. 1993; 48(17): 13115—13118. <https://doi.org/10.1103/physrevb.48.13115>

9. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review. B: Condensed Matter*. 1996; 54(16): 11169—11186. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>

10. Zhou X., Yan N., Chuang K., Luo J. Progress in La-doped SrTiO_3 (LST)-based anode materials for solid oxide fuel cells. *RSC Advances*. 2014; 4: 118—131. <https://doi.org/10.1039/C3RA42666A>

11. March N., Cohn V., Vashishta P., Lundqvist S., Williams A., Bart W., Lang N. Theory of the inhomogeneous electron gas. NY, USA; Great Britain, London: Plenum Press; 1983. 400 p. (Russ. Transl.: March N., Cohn V., Vashishta P., Lundqvist S., Williams A., Bart W., Lang N. Teoriya neodnorodnogo ehlektronnogo gaza. Moscow: Mir; 1987. 400 p.)

12. Kohn W. Nobel lecture: electronic structure of matter — wave functions and density functionals. *Reviews of Modern Physics*. 1999; 71: 1253—1266. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.71.1253>

13. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*. 1996; 77: 3865—3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>

14. Blöchl P.E. Projector augmented-wave method. *Physical Review B. Condensed Matter*. 1994; 50(24): 17953—17979. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.50.17953>
15. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*. 1976; 13(12): 5188—5192. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.13.5188>
16. Blöchl P.E., Jepsen O., Andersen O.K. Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B. Condensed Matter*. 1994; 49(23): 16223—16233. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.49.16223>
17. Kwon O., Sengodan S., Kim K., Kim G., Jeong H.Y., Shin J., Ju Y.-W., Han J.W., Kim G. Exsolution trends and co-segregation aspects of self-grown catalyst nanoparticles in perovskites. *Nature Communications*. 2017; 8: 15967. <https://doi.org/10.1038/ncomms15967>
18. Ding Y., Liang D.D. A model of phase transition induced antiphase boundaries in perovskite and layered. *Journal of Applied Physics*. 2002; 92: 5425—5428. <https://doi.org/10.1063/1.1510563>

Информация об авторах / Information about the authors

Чистякова Анна Александровна — студент, Физический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы, д. 1, стр. 2, Москва, 119991, Россия; e-mail: anutochkachi@gmail.com

Anna A. Chistyakova — Student, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, 1–2 Leninskie Gory, Moscow 119991, Russia; e-mail: anutochkachi@gmail.com

Бажанов Дмитрий Игоревич — канд. физ.-мат. наук, старший преподаватель кафедры физики твердого тела, Физический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы, д. 1, стр. 2, Москва, 119991, Россия; Федеральный исследовательский центр «Информатика и управление» Российской академии наук, ул. Вавилова, д. 44, корп. 2, Москва, 119333, Россия; Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Волоколамское шоссе, д. 4, Москва, 125993, Россия; e-mail: dima@kintechlab.com

Dmitriy I. Bazhanov — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Lecturer, Department of Solid State Physics, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, 1–2 Leninskie Gory, Moscow 119991, Russia; Federal Research Center “Computer Science and Control” of the Russian Academy of Sciences, 44–2 Vavilova Str., Moscow 119333, Russia; Moscow Aviation Institute (National Research University), 4 Volokolamskoe Highway, Moscow 125993, Russia; e-mail: dima@kintechlab.com

Поступила в редакцию 03.12.2021; поступила после доработки 20.12.2021; принята к публикации 21.01.2022
Received 3 December 2021; Revised 20 December 2021; Accepted 21 January 2022

* * *