

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 538.915

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2026.02.003

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ПОДРЕШЕТОК К ИССЛЕДОВАНИЮ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ОКСИДОВ $LiMO_2$ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА α - $NaFeO_2$

Екатерина Борисовна Дугинова¹, Ольга Владимировна Головко²,
Евгений Владимирович Дугинов³, Карина Сергеевна Голубых⁴

^{1,3} Кафедра физики, Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева, г. Кемерово, Россия

² Кафедра медицинской, биологической физики и высшей математики, Кемеровский государственный медицинский университет, г. Кемерово, Россия

⁴ Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева, г. Кемерово, Россия

¹ duginovaeb@kuzstu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4199-4334>.

² golovko.ov@kemsma.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5380-1931>.

³ duginovew@kuzstu.ru, <https://orcid.org/0009-0005-6176-2142>.

⁴ karinagolubykh994@ya.ru.

Аннотация. В работе представлено комплексное теоретическое исследование структурных и электронных свойств кристаллов $LiMO_2$ ($M = B, Al, Ga, In, Tl$) с тригональной структурой типа α - $NaFeO_2$ в рамках теории функционала плотности. Определены равновесные параметры решётки (a, c) и координаты анионов (z); для гипотетических кристаллов ($LiBO_2, LiInO_2, LiTlO_2$) структурные параметры предсказаны впервые. Впервые выполнено систематическое изучение зонной структуры всего ряда $LiMO_2$ в данной модификации с помощью программного кода Quantum Espresso с применением разных функционалов. Установлено линейное уменьшение ширины запрещённой зоны при переходе $B \rightarrow Al \rightarrow Ga \rightarrow In \rightarrow Tl$, что обуславливает эволюцию электронных свойств от диэлектриков к полупроводникам. Применение расширенного метода подрешеток показало, что края валентной зоны и зоны проводимости формируются преимущественно состояниями кислорода с существенным вкладом катионов третьей группы (B, Al, Ga, In, Tl). Полученные данные о возможности управления шириной запрещенной зоны путем изовалентного замещения катионов, а также высокая структурная стабильность октаэдрических координационных многогранников, свидетельствуют о перспективности материалов группы $LiMO_2$ со структурой α - $NaFeO_2$ для использования в качестве поглощающих слоев в солнечных элементах третьего поколения и в высокотемпературных приложениях.

Ключевые слова: альфа феррит натрия, α - $NaFeO_2$, $LiBO_2$, $LiAlO_2$, $LiGaO_2$, $LiInO_2$, $LiTlO_2$, подрешетки, гипотетический.

Для цитирования: Дугинова Е.Б., Головко О.В. Дугинов Е.В., Голубых К.С. Применение метода подрешеток к исследованию электронной структуры оксидов $LiMO_2$ со структурой типа α - $NaFeO_2$ // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2026. Т. 23, № 2. С. 169-179. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2026.02.003.

Original article

APPLICATION OF THE SUBLATTICE METHOD TO STUDY THE ELECTRONIC STRUCTURE OF LiMO_2 OXIDES WITH α - NaFeO_2 -TYPE STRUCTURE**Ekaterina B. Duginova¹, Olga V. Golovko², Evgeny V. Duginov³, Karina S. Golubykh⁴**^{1,3} Department of Physics, T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, Kemerovo, Russia² Department of Medical and Biological Physics and Higher Mathematics, Kemerovo State Medical University, Kemerovo, Russia⁴ T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, Kemerovo, Russia¹ duginovaeb@kuzstu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4199-4334>.² golovko.ov@kemsma.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5380-1931>.³ duginovev@kuzstu.ru, <https://orcid.org/0009-0005-6176-2142>.⁴ karinagolubykh994@ya.ru.

Abstract. This paper presents a comprehensive theoretical study of the structural and electronic properties of LiMO_2 crystals ($M = \text{B, Al, Ga, In, Tl}$) with a trigonal α - NaFeO_2 -type structure within the framework of density functional theory (DFT). The equilibrium lattice parameters (a , c) and anion coordinates (z) were determined; for hypothetical crystals (LiBO_2 , LiInO_2 , LiTlO_2), structural parameters are predicted for the first time. A systematic investigation of the band structure across the entire LiMO_2 series in this structural modification was performed for the first time using the Quantum Espresso software package with various exchange-correlation functionals. A linear decrease in the band gap width was established along the series $\text{B} \rightarrow \text{Al} \rightarrow \text{Ga} \rightarrow \text{In} \rightarrow \text{Tl}$, which accounts for the evolution of electronic properties from dielectrics to semiconductors. Application of the extended sublattice method revealed that the valence band maximum and conduction band minimum are formed predominantly by oxygen states with a significant contribution from third-group cations (B, Al, Ga, In, Tl). The obtained data on the possibility of tuning the band gap via isovalent cation substitution, combined with the high structural stability of octahedral coordination polyhedra, indicate the promising potential of LiMO_2 materials with α - NaFeO_2 structure for application as absorber layers in third-generation solar cells and in high-temperature devices.

Keywords: alpha sodium ferrite, α - NaFeO_2 , LiBO_2 , LiAlO_2 , LiGaO_2 , LiInO_2 , LiTlO_2 , sublattices, hypothetical.

For citation: Duginova E.B., Golovko O.V., Duginov E.V., Golubykh K.S. (2026). Application of the sublattice method to study the electronic structure of LiMO_2 oxides with α - NaFeO_2 -type structure. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 23(2), 169-179. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2026.02.003.

Введение

Глобальная обеспокоенность необходимостью сокращения использования ископаемого топлива стимулировала рост исследовательского интереса к возобновляемым и экологически безопасным альтернативным источникам энергии. В настоящее время мировой рынок возобновляемой энергетики доминирует солнечными элементами первого поколения, широко известными как кремниевые солнечные батареи. Однако высокая стоимость кремниевых элементов остаётся серьёзной проблемой, что обуславливает целенаправленные усилия по поиску альтернативных доступных материалов с высокой эффективностью преобразования энергии. Соединения тройных металлических халькогенидов рассматриваются как одни из наиболее перспективных кандидатов для со-

здания солнечных элементов третьего поколения.

Тройные металлические халькогениды включают элементы I, III, IV и VI групп периодической системы и имеют общую формулу $A_xB_yX_2$. Относительно недавно был описан новый класс тройных халькогенидов с общей формулой ABX_n , открывающий новые возможности для применения в солнечных элементах. Данный состав компонентов перспективен для создания светопоглощающих слоёв с электронными свойствами, во многом аналогичными гибридным перовскитам [1]. Данные соединения кристаллизуются в кубической, тетрагональной, гексагональной, орторомбической и ромбоэдрической структурах [2-4]. Среди них наиболее изученными являются халькопириты типа ABX_2 благодаря их потенциальному при-

менению в фотовольтаике и термоэлектрических устройствах [3].

Ромбоэдрическая структура для данной группы соединений свойственна двум синтезированным ($LiAlO_2$, $LiGaO_2$) кристаллам и еще три мы выбрали в качестве гипотетических ($LiVO_2$, $LiInO_2$, $LiTiO_2$). Выбор гипотетических соединений был осуществлен по причине выявления рядовых зависимостей и подтверждения возможности их синтеза. Ранее в своих работах мы писали уже про структуру халькопирита для гипотетических $LiAlO_2$, $LiGaO_2$, $LiInO_2$, $LiTiO_2$ [5] и про орторомбическую структуру для синтезированного $LiGaO_2$ [6].

Информации о существовании, исследуемой в данной работе структуре соединений, крайне недостаточно, хотя первое упоминание было еще в 1965 году. О возможности существования тригональной структуры для кристаллов $LiAlO_2$ впервые сообщается в работе 1966 года [7], где было сказано, что он получается при нагревании смеси Li_2CO_3 и α - Al_2O_3 при 600 °C. При температуре выше этой α - $LiAlO_2$ необратимо превращается в другую фазу. Параметры полученного кристалл в тригональной структуре: $a = 2.801 \text{ \AA}$ и $c = 14.214 \text{ \AA}$. Так же в работе [7] указывается, что ранее в 1965 году [8] в такой же структуре был синтезирован $LiGaO_2$. И что оба оксида имеют две схожие структуры тригональную и орторомбическую. Позднее в 1988 году [9] конкретизировали метод синтеза данной структуры при минимальном времени и минимально возможной температуре. Данные порошковой дифракции

были уточнены методом Ритвельда. Результаты подтвердили, что α - $LiAlO_2$ изоструктурен α - $NaFeO_2$: его структура включает слои чередующихся октаэдров LiO_6 и AlO_6 , что приводит к образованию сверхрешетки структуры $NaCl$, вытянутой вдоль трёхкратной оси. Систематизация знаний о всех возможных фазах $LiAlO_2$ была представлена в 2008 году в работе [10]. Представлено комплексное исследование фазовых переходов $LiAlO_2$ при высоких давлениях и температурах (0.5-5.0 ГПа и 300-1873 К соответственно), а также изучена фазовая стабильность полимерных фаз $LiAlO_2$ в исследованном диапазоне p - T методом рентгеноструктурного анализа.

Кристалл $LiGaO_2$ в тригональной структуре был впервые синтезирован в 1965 году [8]. Авторы [8] установили, что кристалл изоструктурен $NaHF_2$, каждый атом имеет октаэдрическую координацию, а общее структурное расположение соответствует структуре типа $NaCl$. Как и для $LiAlO_2$ синтез проводился при высокой температуре – при 850 °C и давлении 30 кбар.

Теоретические исследования по соединениям данной группы начались во второй половине XXI века. Обобщений по всей группе соединений на данный момент нет. В таблице 1 представлены значения параметров решетки, представленные на данный момент в литературе, для исследуемых соединений с указанием используемого программного кода и приближения. Как видно из таблицы 1 теоретических исследований данной группы Li -содержащих соединений недостаточно.

Табл. 1. Рассчитанные параметры решетки для кристаллов $LiMO_2$, представленные в литературе, с указанием программного кода (ПК) и используемого приближения.

Table 1. Calculated lattice parameters for $LiMO_2$ crystals reported in the literature, with indication of software code (SC) and approximation used.

$LiMO_2$	$a, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	z	ПК	Приближение	Ссылка
$LiAlO_2$	2.818	14.298	–	VASP	GGA	[11]
	2.8256	14.3554	–	VASP	PBE	[12]
	2.826	14.366	–	VASP	PBE	[13]
	2.82	14.39	–	VASP	PBE	[14]
	2.827	14.348	–	VASP	PBE	[15]
	2.82	14.36	0.2381	QE	HSE	[16]
	2.825	14.34	–	VASP	PBE	[17]
	2.79	14.12	0.23951	CRYSTAL	B3LYP	[18]
$LiGaO_2$	2.997	14.693	–	VASP	LDA	[19]

Наиболее изученным из этой группы соединений считается LiAlO_2 . Зонная структура была получена методом QSGW, определили ширину запрещённой зоны – непрямая зона шириной 10.1 эВ [16]. Электронные свойства и термическая стабильность исследованы с помощью теории функционала плотности. Структурные и динамические свойства [13], а также ионная диффузия исследованы с помощью расчётов в рамках теории функционала плотности. Авторы описали структурные свойства различных фаз LiAlO_2 и оценили энергию активации для одиночного перехода вакансий [13]. В работе [15] рассчитаны электронная зонная структура и фононные спектры для различных фаз в зависимости от давления. В работе проведён комплексный анализ физических свойств LiAlO_2 , включая структурные, электронные, механические, динамические и термодинамические характеристики. Расчёты выполнены на основе первопринципных методов теории функционала плотности и теории возмущений функционала плотности. Авторы показали, что LiAlO_2 является диэлектриком с непрямой шириной запрещённой зоной 6.319 эВ. В работе [19], посвященной теоретическому исследованию полиморфов LiGaO_2 , исследование касалось только изучения фазовых переходов и расчёты энтальпии из первых принципов.

В настоящее время, с появлением новых технологий, появились новые возможности синтеза и изучения данных соединений, что обусловлено широким диапазоном их современного применения. Исследование группы кристаллов LiMO_2 только начинается, поэтому и область их применения может быть расширена. Обзор экспериментальных и теоретических работ для группы соединений LiMO_2 ($M = \text{V}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$) показал, что тригональная структура типа альфа феррита натрия им присуща, но не является основной. Однако, если в данной группе соединений существуют синтезированные соединения, то это позволяет предположить возможность существования такой же структуры у других соединений из этой группы LiMO_2 .

Учитывая отсутствие теоретических работ по изучению структурных свойств для всей группы исследуемых кристаллов LiMO_2 , представленные расчёты представляют значительный научный интерес. Наше исследование направлено на моделирование кристаллической структуры, изучение вклада октаэдрических

элементов в строение кристаллов и определение рядовых зависимостей для этой группы.

Материал и методы исследования

При моделировании тригональной структуры, как и любой другой, для кристаллов LiMO_2 важно определить параметры решетки a , c и координату аниона z . Элементарная ячейка кристаллов типа α -феррита натрия LiMO_2 содержит 4 атома (8 валентных электронов). Координационное число равно 6, а координационный многогранник – октаэдр. Число формульных единиц – 3. Данная структура содержит слои чередующихся октаэдров LiO_6 и MO_6 , что приводит к образованию сверхрешётки структуры NaCl , вытянутой вдоль трёхкратной оси, что характеризуется координатой z . Схематично структура представлена на рис. 1, а положения неэквивалентных атомов в единицах (a, a, c) могут быть заданы следующим образом: $\text{Li} - (0,0,0)$; $M (\text{V}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}) - (0,0,1/2)$; $\text{O} - (0,0,z), (0,0,-z)$. Исходные данные для синтезированных соединений брались из литературы, тогда как для гипотетических кристаллов в качестве стартовых значений служили параметры их стабильных полиморфов с последующей геометрической оптимизацией до равновесного состояния.

Оптимизированные параметры a , c и z для кристаллов LiMO_2 приведены в таблице 2. Все вычисления выполнены с использованием программного кода Quantum Espresso [21], основанном на теории функционала плотности. Подробная методика расчёта представлена нами в работах [5, 22, 23].

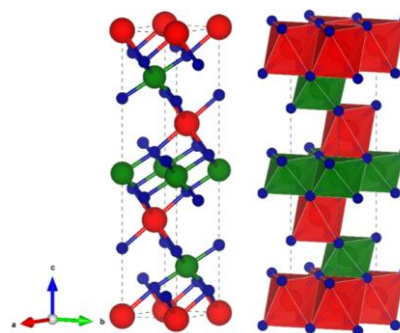


Рис.1. Кристаллическая ячейка и координационный многогранник для кристаллов LiMO_2 со структурой α - NaFeO_2 , построенные с помощью пакета VESTA [20].

Fig.1. Crystal unit cell and coordination polyhedron for LiMO_2 crystals with α - NaFeO_2 structure, constructed using the VESTA software package [20].

Наблюдаемые расхождения в структурных параметрах свидетельствуют об их неоднозначности. В связи с тем, что синтезированных соединений только два, то сравнение полученных параметров можно выполнить только опираясь на эти данные. Полученные данные удовлетворительно согласуются с теоретическими [11-19] и экспериментальными [7-10, 24] работами. Во всех случаях параметры кристаллической структуры, представленные в таблице 2, соответствуют равновесным состояниям кристаллов, полученным в соответствии с применяемым функционалом. Отличительной чертой тройных алмазоподобных соединений со структурой α -феррита натрия является то, что каждый атом окружен шестью атомами другого сорта, образуя при этом октаэдрическое окружение. Это позволяет представить строение

кристаллической решетки как систему взаимодействующих между собой катионных (LiO_6 , MO_6) октаэдров. Размеры октаэдров определяются соответствующими длинами связей Li-O и M-O (табл. 2).

В рамках метода теории функционала плотности для исследования электронной структуры кристаллов применялся метод подрешеток. Основой метода подрешеток [25, 26] является представление кристаллической структуры в виде системы взаимовложенных подрешеток (рис. 2). Каждая подрешетка формируется из нейтральных атомов, эквивалентных относительно операций симметрии. Геометрические параметры при этом сохраняются в соответствии с реальной кристаллической решеткой.

Табл. 2. Равновесные параметры кристаллов $LiMO_2$ ($M = B, Al, Ga, In, Tl$), полученные для разных атомных потенциалов.

Table 2. Equilibrium parameters of $LiMO_2$ crystals ($M = B, Al, Ga, In, Tl$) obtained using different atomic potentials.

	LDA	PBE		PBEsol	Li-O, (Å)	M-O, (Å)
	pw	mt	kjpw			
LiBO₂						
<i>a</i> , (Å)	2.697	2.292	2.403	2.277	2.0104	1.7129
<i>c</i> , (Å)	15.572	12.517	13.625	12.724		
<i>z</i>	0.2344	0.2444	0.2400	0.2429		
LiAlO₂						
Эксперимент [7] <i>a</i> = 2.8003(6) Å, <i>c</i> = 14.216 Å, <i>z</i> = 0.2375						
Эксперимент [9; 10] <i>a</i> = 2.7993(5) Å, <i>c</i> = 14.180(3) Å, <i>z</i> = 0.2406(3)						
<i>a</i> , (Å)	3.0745	2.6241	2.9238	2.6239	2.0751 2.12 [7]	1.9225 1.90 [7]
<i>c</i> , (Å)	16.7531	14.1553	16.0928	14.3762		
<i>z</i>	0.2389	0.2514	0.2424	0.2500		
LiGaO₂						
Эксперимент [8] <i>a</i> = 2.9113 Å, <i>c</i> = 14.466 Å, <i>z</i> = 0.2417						
Эксперимент [24] <i>a</i> = 2.9227(1) Å, <i>c</i> = 14.5176(1) Å, <i>z</i> = 0.2417						
<i>a</i> , (Å)	3.2318	2.2910	3.0511	2.3856	2.1651 2.14 [8]	2.0260 2.00 [8]
<i>c</i> , (Å)	17.1833	13.3599	16.5518	13.8157		
<i>z</i>	0.2418	0.2677	0.2466	0.2629		
LiInO₂						
<i>a</i> , (Å)	3.6765	3.3466	3.4952	3.2340	2.2734	2.1914
<i>c</i> , (Å)	20.1715	17.5027	17.9892	17.3912		
<i>z</i>	0.2604	0.2489	0.2475	0.2538		
LiTlO₂						
<i>a</i> , (Å)	3.3935	3.0635	2.4246	3.1411	2.3042	2.3277
<i>c</i> , (Å)	18.4370	16.4340	14.2078	17.2265		
<i>z</i>	0.2678	0.2555	0.2797	0.2646		

Используя технику метода подрешеток, можно вычислить зонную структуру кристалла, а также структуры зон подрешеток неэквивалентных атомов в нем. Зонные спектры подре-

шеток рассматривались как вспомогательные, построенные в геометрии исходного кристалла. В таких расчётах сохраняются параметры решётки и положения атомов выбранной подрешетки, тогда как остальные атомы исключают-

ся из модельной системы. Поэтому спектры подрешеток не являются зонными структурами реального кристалла и не означают физического отсутствия взаимодействия между подрешетками. Полная зонная структура кристаллов LiMO_2 рассчитывалась для всей элементарной ячейки с учётом всех атомов и межатомных взаимодействий в рамках самосогласованного потенциала DFT.

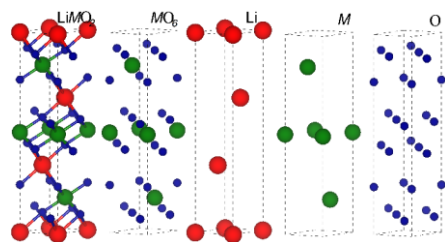


Рис.2. Тригональный кристалл LiMO_2 со структурой типа $\alpha\text{-NaFeO}_2$, его подрешеток (Li, M, O) и подрешетка типа MO_6 , построенные с помощью пакета VESTA [20].

Fig.2. Trigonal LiMO_2 crystal with $\alpha\text{-NaFeO}_2$ -type structure, its sublattices (Li, M, O), and the MO_6 -type sublattice, constructed using the VESTA software package [20].

С целью анализа генезиса электронной структуры кристалла был разработан расширенный метод подрешеток [27]. Метод подрешеток был применён для изучения кристаллов LiMO_2 . Он позволяет визуализировать изменения в зонных спектрах подрешеток, вызванные взаимодействием между катионными (Li, M) и анионными (O) компонентами в кристаллах.

Ключевым элементом методики является расчёт энергетических характеристик катион-анионных подрешеточных систем, соответствующих октаэдрам LiO_6 и MO_6 (ближний порядок), которые в свою очередь дополняют зонные расчеты и определяют взаимодействие в октаэдрах. Под катион-анионными подрешеточными системами в настоящей работе понимаются фрагменты ближнего порядка, соответствующие октаэдрам LiO_6 и MO_6 . Они используются для анализа вклада локального кислородного окружения катионов Li и M в формирование электронной структуры полного кристалла.

Это обеспечивает получение важной информации о роли взаимодействий между подрешетками в формировании зонной структуры и происхождении особенностей валентных зон.

Результаты и их обсуждение

Энергетическая зонная структура кристаллов LiMO_2 вычислялась в точках высокой симметрии зоны Бриллюэна: L = $(0\frac{1}{2}0)$, $\Gamma = (000)$, F = $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$, Z = $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$, в единицах $(2\pi/a; 2\pi/a; 2\pi/c)$. Начало отсчета шкалы энергии на рис. 3. совмещено с положением последнего заполненного уровня энергии. Для трех соединений этот уровень соответствует точке Z, а для LiBO_2 и LiAlO_2 , вершина валентной зоны формируется в точке Γ . Для LiAlO_2 это подтверждается имеющимися работами [15].

Учитывая качественное подобие результатов вычислений зонной структуры $E(k)$ исследуемых кристаллов LiMO_2 для разных функционалов, на рисунок 3 представлены результаты для функционала PBE mt.

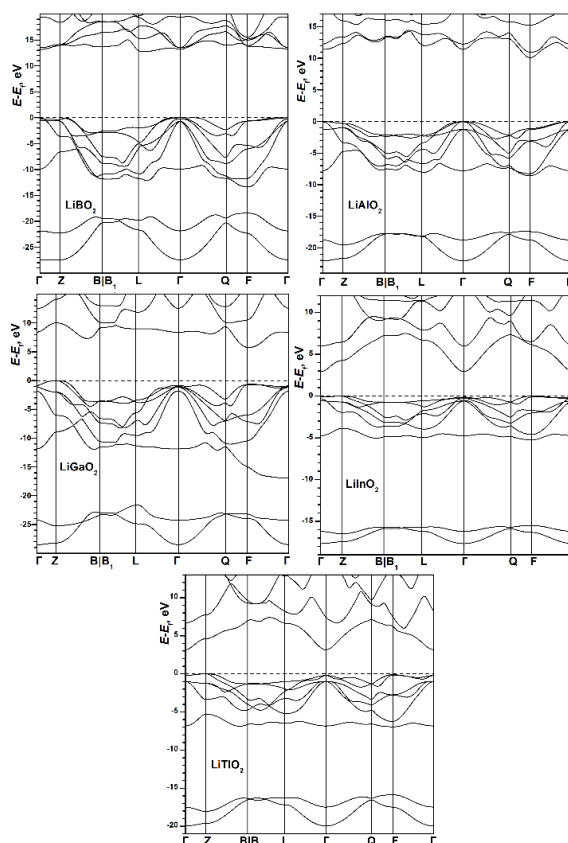


Рис.3. Зонная структура кристаллов LiMO_2 ($M = \text{B, Al, Ga, In, Tl}$).

Fig.3. Band structure of LiMO_2 crystals ($M = \text{B, Al, Ga, In, Tl}$).

Впервые приводится систематическое исследование зонной структуры для данной группы Li-содержащих оксидов в структуре

альфа феррита натрия. Видно сходство в строении всех соединений. Во-первых, валентные зоны состоят из трех разрешенных зон, которые хорошо видны. Нижняя связка состоит из двух уровней, средняя – из одного, верхняя связка формируется из пяти уровней энергии. Зона проводимости у всех соединений начинается с уровня, отделенного от всех остальных.

Особенно это заметно при смене катиона третьей группы. Чем больше атомный номер катиона, тем ниже опускается один или два энергетических уровня к вершине валентной зоны, тем самым уменьшая ширину запрещенной зоны. Во-вторых, вершину валентной зоны формируют p -состояния аниона (O), дно валентной зоны в основном формируют s -состояния аниона (O). Вершина валентной зоны и ее дно определяют энергетический интервал полной ширины валентной зоны, порядка 20 эВ (для всех оксидов кроме $LiInO_2$). В-третьих, дно зоны проводимости формируется в основном s -состояниями катиона третьей группы (B, Al, Ga, In, Tl) и p -состояниями аниона (O).

Одной из важнейших характеристик энергетической структуры кристаллов является ширина запрещенной зоны E_g , вычисленные значения приведены в таблице 3. Полученные значения ширины запрещенной зоны хорошо согласуются с теоретическими исследованиями в разных приближениях для $LiAlO_2$, т.к. для остальных соединений, в том числе и синтезированного $LiGaO_2$, таких данных нет.

Значение, полученное для $LiAlO_2$ в приближении LDA, хорошо согласуется с экспериментом [28].

Из рассмотрения изоанионного ряда оксидов $LiMO_2$ (рис. 3) следует, что при замещении катионов $B \rightarrow Al \rightarrow Ga \rightarrow In \rightarrow Tl$ прослеживаются линейное уменьшение ширины запрещенной зоны. При этом, если опираться на данные приведённые в табл. 3, эта тенденция свойственна для всех приближений и функционалов.

В целом полная ширина валентной зоны для всех соединений изменяется не линейно при замещении катионов. Еще одна особенность, которая была обнаружена, дно зоны проводимости в двух соединениях ($LiAlO_2$, $LiGaO_2$) находится в точке F, в остальных в точке Г. Увеличение атомного номера катиона в ряду $B \rightarrow Al \rightarrow Ga \rightarrow In \rightarrow Tl$ приводит к уменьшению полной ширины валентной зоны и ширины запрещенной зоны E_g , что влияет на изменение свойств в ряду кристаллов $LiBO_2 \rightarrow LiAlO_2 \rightarrow LiGaO_2 \rightarrow LiInO_2 \rightarrow LiTlO_2$ от явных диэлектриков (первые два) к полупроводникам. Схожий характер наблюдался у аналогичных соединений со структурой халькопирита [5].

Далее к данной группе соединений был применён метод подрешеток. Данная структура состоит из координационных многогранников в виде октаэдров (рис. 1). На рис. 4. представлены зонные спектры подрешеточных систем для трех взаимно перпендикулярных направлений вдоль линий $\Gamma \rightarrow Z$, $\Gamma \rightarrow F$ и $\Gamma \rightarrow L$.

Табл.3. Ширина запрещенной зоны для кристаллов $LiMO_2$ ($M = B, Al, Ga, In, Tl$) для разных потенциалов.

Table 3. Band gap values for $LiMO_2$ crystals ($M = B, Al, Ga, In, Tl$) calculated using different pseudopotentials.

	LDA	PBE		PBEsol	Эксп.	Теор.
	pw	kjpw	mt			
$LiBO_2$	8.22	11.35	12.72	12.81	–	–
$LiAlO_2$	6.49	8.11	10.09	9.88	6.21 [28]	6.18 / 10.1 [16]
						6.208 [12], 5.75 [17]
						6.2 [14], 6.1 [13], 6.319 [11]
$LiGaO_2$	3.81	4.89	5.71	7.04	–	–
$LiInO_2$	1.62	2.24	2.90	2.88	–	–
$LiTlO_2$	0.53	0.60	3.17	1.00	–	–

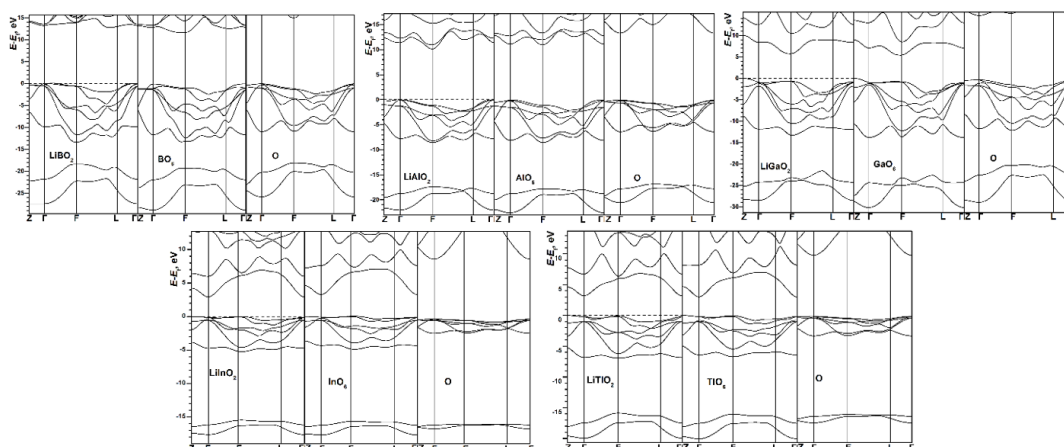


Рис.4. Зонная структура кристалла LiMO_2 и подрешеточных систем типа MO_6 , M .

Fig.4. Band structure of the LiMO_2 crystal and sublattice systems of type MO_6 and M .

Установлено, что зонный спектр данных кристаллов не получается простым механическим «сложением» зонных спектров его подрешеток, а формируется в основном состояниями подрешетки аниона – кислорода с примесью состояний катионов третьей группы M (B, Al, Ga, In, Tl). Сравнение спектров показывает, что при переходе от модельных подрешеточных систем к полной кристаллической структуре подрешеточные уровни не сохраняются как самостоятельные уровни в запрещенной зоне, а гибридизуются и формируют разрешенные зоны кристалла. Для идеальных стехиометрических кристаллов LiMO_2 в рамках выполненных расчетов дополнительные локализованные состояния в запрещенной зоне не выявлены. В отличие от халькопирита [5] влияние аниона оказывается больше, что связано с меньшим количеством энергетических уровней.

Таким образом, установлено, что структура края зоны проводимости определяется химическим составом кристаллов LiMO_2 , что прослеживается на рисунках 4. В структуре катионной подрешетки прослеживается закономерность изовалентного замещения атомов в следующем ряду $\text{B} \rightarrow \text{Al} \rightarrow \text{Ga} \rightarrow \text{In} \rightarrow \text{Tl}$.

Выводы

Проведено комплексное теоретическое исследование структурных и электронных свойств группы кристаллов LiMO_2 ($M = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$) с тригональной структурой типа α -феррита натрия ($\alpha\text{-NaFeO}_2$) в рамках теории функционала плотности. Для гипотетических в

данной структуре соединений (LiBO_2 , LiInO_2 , LiTiO_2) впервые предсказаны структурные параметры, что закладывает основу для их дальнейшего экспериментального поиска. Впервые выполнено систематическое исследование зонной структуры для всего ряда LiMO_2 в данной модификации. Установлено, что с увеличением атомного номера катиона третьей группы наблюдается линейное уменьшение ширины запрещенной зоны. Это приводит к изменению электрических свойств соединений от диэлектриков (LiBO_2 , LiAlO_2) к полупроводникам (LiGaO_2 , LiInO_2 , LiTiO_2), что открывает возможности для тонкой настройки оптических характеристик под задачи фотовольтаики. Применение расширенного метода подрешеток позволило установить, что формирование края валентной зоны и зоны проводимости определяется преимущественно состояниями аниона кислорода с существенным влиянием катионов третьей группы. Выявлено, что вклад анионной подрешетки в данной структуре более значим по сравнению с аналогичными соединениями со структурой халькопирита.

Список литературы

1. Perera S., Hui H., Zhao C., Xue H., Sun F., Deng C., Gross N., Milleville C., Xu X., Watson D.F. Chalcogenide perovskites-an emerging class of ionic semiconductors // Nano Energy. 2016. V.22. p.129-135.
2. Verma U.P., Jensen P., Sharma M., Singh P. Ab initio studies of structural, electronic, optical

- and thermal properties of $CuAlS_2$ chalcopyrite // *Comput. Theor. Chem.* 2011. V.975. p.122-127.
3. Dongho Nguimdo G.M., Joubert D.P. A density functional (PBE, PBEsol, HSE06) study of the structural, electronic and optical properties of the ternary compounds $AgAlX_2$ ($X = S, Se, Te$) // *Eur. Phys. J. B.* 2015. V.88. p.1-10.
 4. Isaenko L.I., Vasilyeva I.G., Nonlinear $Li-B^{III}C^{VI}_2$ crystals for mid-IR and far-IR: Novel aspects in crystal growth // *J. Cryst. Growth.* 2008. V.310. p.1954-1960.
 5. Дугинова Е.Б., Басалаев Ю.М., Маринова С.А., Басалаева О.Г. Электронное строение кристаллов $LiMO_2$ ($M = B, Al, Ga, In, Tl$) // *ФПСМ.* 2025. Т.22, №3. С.290-299.
 6. Дугинова Е.Б. Энергетическая структура и химическая связь в кристаллах $LiMX_2$ ($M = Al, Ga, In; X = S, Se, Te$) и $LiGaO_2$: Дисс... канд. физ.-мат. наук. Кемерово. 2009. 124 с.
 7. Marezio M., Remeika J.P. High Pressure Synthesis and Crystal Structure of α - $LiAlO_2$ // *The Journal of Chemical Physics.* 1966. V.44. p.3143.
 8. Marezio M., Remeika J.P. High pressure phase of $LiGaO_2$ // *J. Phys. Chem. Solids.* 1965. V.26. p.1277-1280.
 9. Poeppelmeier K.R. Synthesis of High-Surface-Area α - $LiAlO_2$ // *Inorg. Chem.* 1988. V.27. p.4524-4526.
 10. Lei L., He D., Zou Y., Zhang W., Wang Z., Jiang M., Du M. Phase transitions of $LiAlO_2$ at high pressure and high temperature // *Journal of Solid State Chemistry.* 2008. V.181. p.1810-1815.
 11. Ma S-G, Gao T., Li S-C, Ma X-J, Shen Y-H, Lu T-C. Theoretical investigations on the α - $LiAlO_2$ properties via first-principles calculation // *Fusion Engineering and Design.* 2016. V.113. p.324-330.
 12. Duan Y. Electronic structural and lattice thermodynamic properties of $MAlO_2$ and M_3AlO_4 ($M = Li, Na, K$) sorbents for CO_2 capture applications // *Discover Chemical Engineering.* 2023. V.3.
 13. Bianchini F., Fjellvåg H., Vajeeston P. A first principle comparative study of the ionic diffusivity in $LiAlO_2$ and $NaAlO_2$ polymorphs for solid-state battery applications // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018. V.20. p.9824-9832.
 14. Heo S.J., Batra R., Ramprasad R., Singh P. Crystal Morphology and Phase Transformation of $LiAlO_2$: Combined Experimental and First-Principles Studies // *J. Phys. Chem. C.* 2018. V.122. p.28797-28804.
 15. Singh B., Gupta M.K., Mittal R., Chaplot S.L. Phonons, Phase Transitions and Thermal Expansion in $LiAlO_2$: An ab-initio Density Functional Study // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018. V.20. p.12248-12259.
 16. Popp P., Lambrecht W.R.L. Quasiparticle self-consistent GW band structures and phase transitions of $LiAlO_2$ in tetrahedrally and octahedrally coordinated structures // *Phys. Rev. Materials.* 2022. V.6. p.104605.
 17. Hu Y.X., Wei C-D, Zhao Q-S, Xue H-T, Tang F-L. Theoretical calculation of electronic and Li^+ conduction properties at $LiCoO_2/LiAlO_2$ interface // *Ionic.* 2025. V.31. p.6435-6445.
 18. Gong C., Sakurai H., Amada Y., Ando T., Takahashi M. Voltage estimation of layered cathode materials $LiMO_2$ ($M = Al, Mn, Co, Ni, Cu, Zn$) for lithium-ion batteries by using Compton profiles // *Next Energy.* 2025. V.8. p.100249.
 19. Sailuam W., Sarasamak K., Polanco M.A.M., Limpijumnong S. Pressure-induced phase transformations of $LiGaO_2$: First principles study // *Ceramics International.* 2017. V.43. p.S376-S380.
 20. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data // *J. Appl. Crystallogr.* 2011. V.44. p.1272.
 21. Baroni S., Gironcoli S., Dal Corso A., Giannozzi P. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory // *Rev. Mod. Phys.* 2001. V.73. p.515.
 22. Basalaev Yu.M., Duginova E.B., Duginov E.V., Basalaeva O.G. Band structure and properties of a new crystal of the chalcopyrite family: $LiGaSe_2$ // *Solid State Communications.* 2025. V.403. p.116005.
 23. Basalaev Yu.M., Duginova E.B., Mariнова S.A. First-principles study of properties of hypothetical chalcopyrite-structured disulfides // *Solid State Communications.* 2026. V.409. p.116264.
 24. Hu Q., Zhao Y., Lei L., Fang L., Sun G., Peng S. The coupling of lattice-strain and phonon induced order-disorder phase transition in layered $LiGaO_2$ // *Physics Letters A.* 2021. V.407. p.127464.
 25. Басалаев Ю.М., Журавлев Ю.Н., Кособуцкий А.В., Поплавной А.С. Генезис энергетических зон из подрешеточных состояний в оксидах и сульфидах щелочноземельных // *ФТТ.* 2004. Т.46, №5. С.826-829.
 26. Журавлев Ю.Н. Исследование электронной структуры и химической связи рядов преимущественно ионных и ионно-молекулярных кристаллов по методу подреше-

ток: Дисс... докт. физ.-мат. наук. Кемерово. 2003. 357 с.

27. Басалаев Ю.М. Электронное строение, химическая связь и оптические свойства некоторых рядов алмазоподобных соединений: Дисс... докт. физ.-мат. наук. Кемерово. 2009. 378 с.

28. Gao J., Shi S., Xiao R., Li H. Synthesis and ionic transport mechanisms of α -LiAlO₂ // Solid State Ionics. 2016. V.286. p.122-134.

Информация об авторах

Е.Б. Дугинова – кандидат физико-математических наук, доцент, заместитель директора горного института по НР КузГТУ.

О.В. Головки – кандидат физико-математических наук, доцент, заместитель декана лечебного факультета по УР КемГМУ.

Е.В. Дугинов – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики, КузГТУ.

К.С. Голубых – студент, группа ГМс-241, КузГТУ.

References

1. Perera S., Hui H., Zhao C., Xue H., Sun F., Deng C., Gross N., Milleville C., Xu X., Watson D.F. Chalcogenide perovskites-an emerging class of ionic semiconductors // Nano Energy. 2016. V.22. p.129-135.
2. Verma U.P., Jensen P., Sharma M., Singh P. Ab initio studies of structural, electronic, optical and thermal properties of CuAlS₂ chalcopyrite // Comput. Theor. Chem. 2011. V.975. p.122-127.
3. Dongho Nguimdo G.M., Joubert D.P. A density functional (PBE, PBEsol, HSE06) study of the structural, electronic and optical properties of the ternary compounds AgAlX₂ (X= S, Se, Te) // Eur. Phys. J. B. 2015. V.88. p.1-10.
4. Isaenko L.I., Vasilyeva I.G., Nonlinear Li-B^{III}C^{VI}₂ crystals for mid-IR and far-IR: Novel aspects in crystal growth // J. Cryst. Growth. 2008. V.310. p.1954-1960.
5. Duginova E.B., Basalaev Y.M., Marinova S.A., Basalaeva O.G. Electronic structure of crystals LiMO₂ (M = B, Al, Ga, In, Tl) // BPMS. 2025. V.22(3), 290-299.
6. Duginova E.B. Energy Structure and Chemical Bonding in LiMX₂ Crystals (M = Al, Ga, In; X = S, Se, Te) and LiGaO₂: Candidate Dissertation in Physical and Mathematical Sciences. Kemerovo, 2009. 124 p. (In Russ.)
7. Marezio M., Remeika J.P. High Pressure Synthesis and Crystal Structure of α -LiAlO₂ // The Journal of Chemical Physics. 1966. V.44. p.3143.
8. Marezio M., Remeika J.P. High pressure phase of LiGaO₂ // J. Phys. Chem. Solids. 1965. V.26. p.1277-1280.
9. Poeppelmeier K.R. Synthesis of High-Surface-Area α -LiAlO₂ // Inorg. Chem. 1988. V.27. p.4524-4526.
10. Lei L., He D., Zou Y., Zhang W., Wang Z., Jiang M., Du M. Phase transitions of LiAlO₂ at high pressure and high temperature // Journal of Solid State Chemistry. 2008. V.181. p.1810-1815.
11. Ma S-G, Gao T., Li S-C, Ma X-J, Shen Y-H, Lu T-C. Theoretical investigations on the α -LiAlO₂ properties via first-principles calculation // Fusion Engineering and Design. 2016. V.113. p.324-330.
12. Duan Y. Electronic structural and lattice thermodynamic properties of MAIO₂ and M₅AlO₄ (M = Li, Na, K) sorbents for CO₂ capture applications // Discover Chemical Engineering. 2023. V.3.
13. Bianchini F., Fjellvåg H., Vajeeston P. A first principle comparative study of the ionic diffusivity in LiAlO₂ and NaAlO₂ polymorphs for solid-state battery applications // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V.20. p.9824-9832.
14. Heo S.J., Batra R., Ramprasad R., Singh P. Crystal Morphology and Phase Transformation of LiAlO₂: Combined Experimental and First-Principles Studies // J. Phys. Chem. C. 2018. V.122. p.28797-28804.
15. Singh B., Gupta M.K., Mittal R., Chaplot S.L. Phonons, Phase Transitions and Thermal Expansion in LiAlO₂: An ab-initio Density Functional Study // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V.20. p.12248-12259.
16. Popp P., Lambrecht W.R.L. Quasiparticle self-consistent GW band structures and phase transitions of LiAlO₂ in tetrahedrally and octahedrally coordinated structures // Phys. Rev. Materials. 2022. V.6. p.104605.
17. Hu Y.X., Wei C-D, Zhao Q-S, Xue H-T, Tang F-L. Theoretical calculation of electronic and Li⁺ conduction properties at LiCoO₂/LiAlO₂ interface // Ionics. 2025. V.31. p.6435-6445.
18. Gong C., Sakurai H., Amada Y., Ando T., Takahashi M. Voltage estimation of layered cathode materials LiMO₂ (M = Al, Mn, Co, Ni, Cu, Zn) for lithium-ion batteries by using Compton profiles // Next Energy. 2025. V.8. p.100249.
19. Sailuam W., Sarasamak K., Polanco M.A.M., Limpijumnong S. Pressure-induced phase

transformations of $LiGaO_2$: First principles study // *Ceramics International*. 2017. V.43. p.S376-S380.

20. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data // *J. Appl. Crystallogr.* 2011. V.44. p.1272.

21. Baroni S., Gironcoli S., Dal Corso A., Giannozzi P. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory // *Rev. Mod. Phys.* 2001. V.73. p.515.

22. Basalaev Yu.M., Duginova E.B., Duginov E.V., Basalaeva O.G. Band structure and properties of a new crystal of the chalcopyrite family: $LiGaSe_2$ // *Solid State Communications*. 2025. V.403. p.116005.

23. Basalaev Yu.M., Duginova E.B., Marinaeva S.A. First-principles study of properties of hypothetical chalcopyrite-structured disulfides // *Solid State Communications*. 2026. V.409. p.116264.

24. Hu Q., Zhao Y., Lei L., Fang L., Sun G., Peng S. The coupling of lattice-strain and phonon induced order-disorder phase transition in layered $LiGaO_2$ // *Physics Letters A*. 2021. V.407. p.127464.

25. Basalaev Yu.M., Zhuravlev Yu.N., Kosobutskii A.V., Poplavnoi A.S. The genesis of energy bands formed by sublattice states in alkaline-earth metal oxides and sulfides // *Physics of the Solid State*. 2004. Vol.46, No.5. p. 848-852.

26. Zhuravlev Yu.N. Study of the Electronic Structure and Chemical Bonding in Series of Predominantly Ionic and Ionic-Molecular Crystals Using the Sublattice Method: Doctoral Dissertation in Physical and Mathematical Sciences. Kemerovo, 2003. 357 p. (In Russ.)

27. Basalaev Yu.M. Electronic Structure, Chemical Bonding, and Optical Properties of Certain Series of Diamond-Like Compounds: Doctoral Dissertation in Physical and Mathematical Sciences. Kemerovo, 2009. 378 p. (In Russ.)

28. Gao J., Shi S., Xiao R., Li H. Synthesis and ionic transport mechanisms of $\alpha-LiAlO_2$ // *Solid State Ionics*. 2016. V.286. p.122-134.

Information about the authors

E. B. Duginova – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Deputy Director for Research of the Mining Institute at KuzSTU.

O. V. Golovko – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Deputy Dean of the Medical Faculty for Educational Affairs, Kemerovo State Medical University.

E. V. Duginov – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Department of Physics, Kuzbass State Technical University.

K. S. Golubykh – Student, Group GMS-241, Kuzbass State Technical University.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 03.03.2026; одобрена после рецензирования 25.05.2026; принята к публикации 01.06.2026.

The article was received by the editorial board on 03 Mar. 2026; approved after reviewing 25 May 2026; accepted for publication 01 Jun. 2026.