

Научная статья  
1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)  
УДК 538.915  
doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.03.005

## ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ $\text{LiMO}_2$ ( $M = \text{V, Al, Ga, In, Tl}$ )

Екатерина Борисовна Дугинова<sup>1</sup>, Юрий Михайлович Басалаев<sup>2</sup>,  
Софья Андреевна Маринова<sup>3</sup>, Оксана Геннадьевна Басалаева<sup>4</sup>

<sup>1,2</sup> Кафедра физики, Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева, г. Кемерово, Россия

<sup>3</sup> Кафедра физики, Российский государственный аграрный университет – МСХА имени К.А. Тимирязева, г. Москва, Россия

<sup>4</sup> Кафедра информационных технологий, Кемеровский государственный медицинский университет, г. Кемерово, Россия

<sup>1</sup> [duginovaeb@kuzstu.ru](mailto:duginovaeb@kuzstu.ru), <https://orcid.org/0000-0002-4199-4334>

<sup>2</sup> [yumbas@mail.ru](mailto:yumbas@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-6779-6109>

<sup>3</sup> [marinova@rgau-msha.ru](mailto:marinova@rgau-msha.ru), <https://orcid.org/0000-0002-0715-8295>

<sup>4</sup> [basalaev\\_ym@mail.ru](mailto:basalaev_ym@mail.ru)

**Аннотация.** В рамках теории функционала плотности (DFT) впервые исследована структура халькопирита гипотетических соединений  $\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{Al, Ga, In, Tl}$ ), определены равновесные структурные параметры. Расчеты энергетической зонной структуры кристаллов  $\text{LiMO}_2$  проведены с помощью программных кодов CRYSTAL и Quantum Espresso с использованием функционалов LDA, GGA, PBE и PBEsol. В точках высокой симметрии для халькопиритов (T, G, N) вычислена энергетическая зонная структура и плотность состояний кристаллов  $\text{LiMO}_2$ . Все исследуемые кристаллы  $\text{LiMO}_2$  являются широкозонными. Оценены значения ширины запрещенной зоны  $E_g$ , установлены особенности изменения  $E_g$  и полной ширины валентной зоны при замещении катиона в ряду  $\text{V} \rightarrow \text{Al} \rightarrow \text{Ga} \rightarrow \text{In} \rightarrow \text{Tl}$ . Это влияет на изменение свойств в ряду кристаллов от явных диэлектриков (первые три) до узкозонных ( $\text{LiTiO}_2$ ) полупроводников. Выявлены особенности формирования края зоны проводимости в зависимости от химического состава кристаллов  $\text{LiMO}_2$ . Дно зоны проводимости в точке Г кристаллов  $\text{LiMO}_2$  имеет симметрию  $\Gamma_{1C}$  или  $\Gamma_{3C}$ , из-за чего различаются соответственно прямозонные и псевдопрямозонные кристаллы. Выявлено, что кристаллы обладают свойствами полупроводников и диэлектриков.

**Ключевые слова:** халькопирит,  $\text{LiBO}_2$ ,  $\text{LiAlO}_2$ ,  $\text{LiGaO}_2$ ,  $\text{LiInO}_2$ ,  $\text{LiTiO}_2$ , полупроводник, диэлектрик, плотность состояний, гипотетический.

**Для цитирования:** Дугинова Е.Б., Басалаев Ю.М., Маринова С.А., Басалаева О.Г. Электронное строение кристаллов  $\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{V, Al, Ga, In, Tl}$ ) // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2025. Т. 22, № 3. С. 290-299. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.03.005.

Original article

## ELECTRONIC STRUCTURE OF CRYSTALS $\text{LiMO}_2$ ( $M = \text{V, Al, Ga, In, Tl}$ )

Ekaterina B. Duginova<sup>1</sup>, Yuri M. Basalaev<sup>2</sup>, Sofia A. Marinova<sup>3</sup>, Oksana G. Basalaev<sup>4</sup>

<sup>1,2</sup> Department of Physics, T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, Kemerovo, Russia

<sup>3</sup> Department of Physics, Russian State Agrarian University – Moscow Timiryazev Agricultural Academy (RSAU-MAA), Moscow, Russia

<sup>4</sup> Department of Information Technologies, Kemerovo State Medical University, Kemerovo, Russia

<sup>1</sup> [duginovaeb@kuzstu.ru](mailto:duginovaeb@kuzstu.ru), <https://orcid.org/0000-0002-4199-4334>

<sup>2</sup> [yumbas@mail.ru](mailto:yumbas@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-6779-6109>

<sup>3</sup> [marinova@rgau-msha.ru](mailto:marinova@rgau-msha.ru), <https://orcid.org/0000-0002-0715-8295>

<sup>4</sup> [basalaev\\_ym@mail.ru](mailto:basalaev_ym@mail.ru)

**Abstract.** Within the framework of density functional theory (DFT), the chalcopyrite structure of hypothetical  $\text{LiMO}_2$  compounds ( $M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$ ) was investigated for the first time, and equilibrium structural parameters were determined. Calculations of the energy band structure of  $\text{LiMO}_2$  crystals were performed using CRYSTAL and Quantum Espresso software codes with LDA, GGA, PBE, and PBEsol functionals. The energy band structure and density of states of  $\text{LiMO}_2$  crystals were calculated at high-symmetry points for chalcopyrites (T,  $\Gamma$ , N). All studied  $\text{LiMO}_2$  crystals are wide-bandgap materials. The values of the bandgap  $E_g$  were estimated, and peculiarities of  $E_g$  variation and the total width of the valence band were established during cation substitution in the series  $\text{B} \rightarrow \text{Al} \rightarrow \text{Ga} \rightarrow \text{In} \rightarrow \text{Tl}$ . This affects the change in properties in the series of crystals from explicit dielectrics (the first three) to narrow-gap ( $\text{LiTiO}_2$ ) semiconductors. Features of the conduction band edge formation were revealed depending on the chemical composition of  $\text{LiMO}_2$  crystals. The conduction band minimum at the  $\Gamma$  point of  $\text{LiMO}_2$  crystals has  $\Gamma_{1C}$  or  $\Gamma_{3C}$  symmetry, which results in the distinction between direct and pseudodirect bandgap crystals, respectively. It was revealed that the crystals exhibit properties of both semiconductors and dielectrics.

**Keywords:** chalcopyrite,  $\text{LiBO}_2$ ,  $\text{LiAlO}_2$ ,  $\text{LiGaO}_2$ ,  $\text{LiInO}_2$ ,  $\text{LiTiO}_2$ , semiconductor, dielectric, density of states, hypothetical.

**For citation:** Duginova E.B., Basalaev Y.M., Marinova S.A., Basalaev O.G. (2025). Electronic structure of crystals  $\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$ ). *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 22(3), 290-299. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.03.005.

## Введение

Современные вычислительные технологии, основанные на использовании методов теории функционала плотности, позволяют моделировать многоатомные системы, обладающие разными типами кристаллической решётки при неизменном составе элементов. Такой подход позволяет теоретически с высокой достоверностью получать информацию о свойствах реальных и еще не синтезированных (гипотетических) кристаллов, которые могут представлять практический интерес. В последнее время активизировались исследования тройных Li-содержащих кристаллов, в частности,  $\text{LiMX}_2$  ( $M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}; X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) [1]. Особую группу в семействе тройных Li-содержащих кристаллов представляют оксиды  $\text{LiMO}_2$ , у которых, среди прочих, возможно существование практически не изученной структуры халькопирита.

О возможности существования кристаллов  $\text{LiMO}_2$  впервые сообщается в работе 1958 года [2], где было получено бесцветное соединение  $\text{LiInO}_2$ , которое кристаллизовалось подобно  $\alpha$ - $\text{LiFeO}_2$  в тетрагональной структуре ( $I4_1/amd$  №141) с параметрами  $a = 4.30 \text{ \AA}$  и  $c = 9.32 \text{ \AA}$  [2]. Позднее в 1960 году при синтезе соединений  $\text{MeTiO}_2$  [3] были получены три конфигурации ( $\alpha, \beta, \gamma$ ) кристалла  $\text{LiTiO}_2$ , где впервые для тетрагональной модификации были представлены параметры  $a$  и  $c$ . Экспериментальное исследование этих модификаций  $\text{LiTiO}_2$  было продолжено в 1965 году [4]. На основании порошковых диаграмм установлено, что  $\alpha$ - $\text{LiTiO}_2$  может существовать в трёх модификациях,

способных к взаимным превращениям [5]. Как отмечается в публикации [6], при изучении кристаллохимических характеристик структур семейства дельтафосфита с общей формулой  $A^+B^{3+}O_2$  выявлена возможность создания порядка сотни новых материалов, в том числе соединения  $\text{LiTiO}_2$ . Теоретическое исследование электронного строения кристалла  $\text{LiTiO}_2$  было выполнено в работе [7].

Кристалл  $\text{LiGaO}_2$  был впервые синтезирован в 1965 году [8] в орторомбической фазе с пространственной группой  $Pna2_1$  №33. Авторы [8] установили, что координационное окружение каждого атома является тетраэдрическим, а структура представляет собой бесконечную трехмерную сетку тетраэдров, связанных между собой вершинами.

Метаборат лития ( $\text{LiBO}_2$ ) обычно кристаллизуется в моноклинной кристаллической структуре с пространственной группой  $P2_1/c$  №14. В элементарной ячейке  $\text{LiBO}_2$  содержится четыре молекулы. Параметры ячейки были впервые опубликованы в работе 1964 года [9].

Синтез  $\text{LiAlO}_2$  представлен в работе 1961 года [10], где путем закалки эквимольной смеси  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  при  $600^\circ\text{C}$  была получена низкотемпературная фаза  $\text{LiAlO}_2$ , которая при температуре выше  $600^\circ\text{C}$  она превращается в высокотемпературную фазу. Структурное соотношение между высокотемпературной и низкотемпературной формами  $\text{LiAlO}_2$  аналогично соотношению между фазами  $\alpha$ - и  $\beta$ - $\text{NaFeO}_2$  [10].

Первое обобщенное экспериментальное исследование группы кристаллов  $\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{B},$

Al, Ga, In, Tl), было выполнено в 1966 году [11], где для них была установлена общая тенденция: они стремятся принять структуру, подобную NaCl. Структура типа NaCl реализуется для  $\text{LiAlO}_2$  и  $\text{LiGaO}_2$  при высоких давлениях и температурах ( $p$ ,  $T$ ), а для  $\text{LiInO}_2$  и  $\text{LiTlO}_2$  – при нормальном давлении и комнатной температуре. Единственным исключением в группе  $\text{LiMO}_2$  является  $\text{LiVO}_2$ . Ион бора никогда не наблюдался с координационным числом 6. Из-за его небольшого размера он испытывал бы очень высокое напряжение в октаэдрическом узле. Отмечается разница между диморфизмом  $\text{LiVO}_2$  и  $\text{LiAlO}_2$ , и  $\text{LiGaO}_2$ . Обнаружено, что обе нормальные фазы ( $p$ ,  $T$ )  $\text{LiAlO}_2$  и  $\text{LiGaO}_2$  обладают очень сильными пьезоэлектрическими свойствами.

В настоящее время, с появлением новых технологий, появились новые возможности синтеза и изучения данных соединений, что обусловлено широким диапазоном их современного применения, в частности, в качестве фотокатализаторов, материалов для подложек и оптических компонентов. Например, кристаллы  $\text{LiVO}_2$  и  $\text{LiAlO}_2$  пригодны в качестве диэлектрических материалов в микроэлектронике. Исследование группы кристаллов  $\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{V, Al, Ga, In, Tl}$ ) продолжается, поэтому и область их применения может быть расширена.

Обзор экспериментальных и теоретических работ для группы соединений  $\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{V, Al, Ga, In, Tl}$ ) показал, что структура халькопирита им не свойственна. Однако существование экспериментальных данных о наличии у кристалла  $\text{LiVO}_2$  структуры подобной халькопириту [11] позволяет предположить возможность существования структуры халькопирита у других соединений из группы  $\text{LiMO}_2$ . В работах [12, 13], выполненных с помощью программного кода CRYSTAL с применением гибридного функционала B3LYP, представлены результаты исследования электронных, колебательных свойств и химической связи в двух модификациях  $\text{LiVO}_2$ .

Учитывая отсутствие теоретических работ по изучению энергетических зон кристаллов  $\text{LiMO}_2$  со структурой халькопирита, представленные расчёты представляют значительный научный интерес.

Наше исследование направлено на моделирование кристаллической структуры и изучение электронного строения указанной группы

соединений  $\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{V, Al, Ga, In, Tl}$ ) с помощью теории функционала плотности.

### Материал и методы исследования

При моделировании структуры халькопирита для данных кристаллов  $\text{LiMO}_2$  важно определить параметры решетки  $a$ ,  $c$  и координату аниона  $u$ . Элементарная ячейка халькопирита состоит из 8 атомов (2 формульных единиц). Координаты основных атомов в элементарной ячейке халькопирита:

$$\text{Li} - (0, 0, 0) (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4});$$

$$M (\text{V, Al, Ga, In, Tl}) - (0, 0, \frac{1}{2}) (0, \frac{1}{2}, -\frac{1}{4});$$

$$\text{O} - (u, \frac{1}{4}, \frac{1}{8}) (-u, \frac{1}{4}, \frac{1}{8}) (-\frac{1}{4}, u, -\frac{1}{8}) (\frac{1}{4}, -u, -\frac{1}{8}),$$

в единицах  $a(1, 1, \gamma)$ , где отношение  $\gamma = c/a$  характеризует тетрагональное сжатие вдоль оси  $c$ . Постоянные решетки  $a$ ,  $c$  и координата анионов  $u$  сначала рассчитывались по формулам из работы Цангера [14], в которых учитываются радиусы соответствующих атомов. Полученные при этом результаты использовались как исходные данные для проведения стандартной процедуры оптимизации геометрии кристалла. Благодаря оптимизации обеспечивается приведение кристалла в равновесное состояние с минимальной энергией. Результаты оптимизации Оптимизированные параметры  $a$ ,  $c$  и  $u$  для кристаллов  $\text{LiMO}_2$  приведены в таблице 1.

Все вычисления выполнены с использованием программных кодов CRYSTAL (CR) [15] и Quantum Espresso (QE) [16], основанных на теории функционала плотности DFT (Density Functional Theory). Оба кода предназначены для моделирования периодических структур, но реализуют разные подходы. В CR используется метод МО ЛКАО (молекулярных орбиталей как линейной комбинации атомных орбиталей), тогда как в QE заложен метод проекционных присоединенных волн PAW (Projected-Augmented-Wave), который сочетает в себе преимущества метода псевдопотенциалов и метода присоединенных волн. В целом оба кода хорошо воспроизводят кристаллическую структуру и особенности строения валентной зоны и зоны проводимости сложных кристаллических соединений, успешно дополняя друг друга. Приближения LDA (local density approximation) и GGA (generalized gradient approximation) обычно существенно занижают ширину запрещенной зоны  $E_g$  по сравнению с экспериментальным значением. Применение гибридных функционалов PBE, PBEsol сглаживает это раз-

личие, но иногда наоборот может существенно завышать величину  $E_g$ .

**Табл. 1.** Равновесные параметры кристаллов  $\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{B, Al, Ga, In, Tl}$ ), полученные в CRYSTAL (CR) и Quantum Espresso (QE) для разных атомных потенциалов.

**Table 1.** Equilibrium parameters of the crystals of  $\text{LiMO}_2$  compounds ( $M = \text{B, Al, Ga, In, Tl}$ ) obtained in CRYSTAL (CR) and Quantum Espresso (QE) for different atomic potentials

	LDA (QE)	PBE (QE)			PBEsol (QE)	PBE (CR)	Li-O, (Å)	M-O, (Å)
	pw	mt	kjraw	ONCV				
<b>LiBO<sub>2</sub></b>								
Эксперимент [11] $a=4.19861$ Å, $c=6.5112$ Å, $\gamma = c/a=1.5508$ , $u=0.15740$								
Эксперимент [21] $a=4.19861$ Å, $c=6.51477$ Å, $\gamma = c/a=1.55165$								
Теоретический расчет (QE) [22] $a=4.21$ Å, $c=6.61$ Å, $\gamma = c/a=1.57007$								
$a$ , (Å)	3.96302	3.62239	3.96397	3.64348	3.66039	4.16756	1.9570 [21] 1.957 [11] 1.9399	1.4845 [21] 1.483 [11] 1.4760
$c$ , (Å)	6.07286	5.49292	6.04272	5.46523	5.50226	6.47577		
$\gamma = c/a$	1.53238	1.51638	1.52441	1.50000	1.50319	1.55386		
$u$	0.33490	0.30747	0.33534	0.31069	0.31092	0.15875		
<b>LiAlO<sub>2</sub></b>								
$a$ , (Å)	4.21279	3.44404	3.86372	3.41567	3.46887	4.21491	1.8841	1.7561
$c$ , (Å)	7.77559	6.61392	7.39826	6.54816	6.64253	8.32906		
$\gamma = c/a$	1.84571	1.92039	1.91480	1.91709	1.91490	1.97609		
$u$	0.29336	0.22725	0.26704	0.23302	0.23453	0.22376		
<b>LiGaO<sub>2</sub></b>								
$a$ , (Å)	4.34182	3.63970	4.09936	3.43874	3.34359	4.41363	1.9477	1.8468
$c$ , (Å)	7.89670	7.18903	7.99747	6.79192	6.60246	8.61494		
$\gamma = c/a$	1.81875	1.97517	1.95091	1.97512	1.97466	1.95189		
$u$	0.27155	0.22024	0.25630	0.20408	0.19942	0.23035		
<b>LiInO<sub>2</sub></b>								
$a$ , (Å)	4.20698	3.79837	4.43898	3.68702	3.42639	4.54879	1.9699	2.0663
$c$ , (Å)	8.53038	7.77016	9.08653	7.52879	7.02467	9.73684		
$\gamma = c/a$	2.02767	2.04566	2.04698	2.04197	2.05017	2.14054		
$u$	0.15642	0.17584	0.23558	0.17067	0.14906	0.23119		
<b>LiTlO<sub>2</sub></b>								
$a$ , (Å)	4.95448	4.33713	4.75918	4.42434	4.42925	4.61245	1.9525	2.1523
$c$ , (Å)	7.55374	6.59782	7.82279	6.87123	6.92476	9.89992		
$\gamma = c/a$	1.52463	1.52124	1.64373	1.55305	1.56342	2.14635		
$u$	0.19086	0.21176	0.21509	0.18842	0.18987	0.28855		

С целью выявления влияния выбора функционалов на результаты расчетов параметров равновесной кристаллической решетки, энергетической зонной структуры и ширины запрещенной зоны кристаллов  $\text{LiMO}_2$  мы применили не только известные программные коды CRYSTAL (CR) [15] и Quantum Espresso (QE) [16], но и многообразие функционалов, реализованных в них: LDA, GGA, PBE, PBEsol [17]. Подробное описание применяемых функционалов и потенциалов представлено в работе [18]. Функционалы PBE и LDA использовались с разными потенциалами: для LDA – Ceperley-Alder Perdew-Wang (pw); а для PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) – оптимизированный норма-

лизированный псевдопотенциал Вандербиля (ONCV), релятивистский потенциал [19], ультрамягкий потенциал Кресса и Жуберта PAW (kjraw), а также потенциал Мартинса-Трулье (mt). Результаты вычислений, выполненных с применением программ CRYSTAL (CR) [15] и Quantum Espresso (QE) [16] для определения равновесных параметров кристаллической решетки исследуемых кристаллов  $\text{LiMO}_2$ , представлены в таблице 1. Наблюдаемые расхождения в структурных параметрах свидетельствуют об их неоднозначности. Единственным исключением является синтезированный в структуре халькопирита кристалл  $\text{LiBO}_2$ , чьи полученные данные хорошо согласуются с теорети-

ческими [12, 13, 22] и экспериментальными [11, 21] работами. В наших работах [12, 13] и недавних расчетах [22] были использованы методы теории функционала плотности, реализованные в кодах CR и QE, с функционалом PBE. Во всех расчетах установлено, что кристаллы  $\text{LiMO}_2$  имеют характерное для структуры халькопирита тетрагональное сжатие  $c/a < 2$ , за исключением  $\text{LiInO}_2$ , который должен быть растянутым вдоль тетрагональной оси. Значение  $c/a > 2$  также получено в расчете для кристалла  $\text{LiTiO}_2$  с использованием функционала PBE, согласно всем другим расчетам он наоборот является сильно сжатым с  $c/a < 1.65$ , также как это установлено экспериментально и теоретически для реального кристалла  $\text{LiVO}_2$  [11-13, 21]. Во всех случаях параметры кристаллической структуры, представленные в таблице 1, соответствуют равновесным состояниям кристалла, полученным в соответствии с применяемым кодом и выбранным функционалом. Отличительной чертой тройных алмазоподобных соединений со структурой халькопирита является то, что каждый атом окружен четырьмя атомами другого сорта, образуя при этом тетраэдрическое окружение. Это позволяет представить строение кристаллической решетки как систему взаимодействующих между собой катионных ( $\text{LiO}_4$ ,  $\text{MO}_4$ ) и анионного ( $\text{Li}_2\text{OM}_2$ ) тетраэдров. Размеры тетраэдров определяются соответствующими длинами связей Li-O и M-O (табл.1).

Как показали расчеты, многообразие и разброс параметров решетки в целом не искажают картину строения энергетических зон  $E(k)$ , их положение и состав в валентной зоне и зоне проводимости кристаллов.

Энергетическая зонная структура кристаллов  $\text{LiMO}_2$  вычислялась в точках высокой симметрии зоны Бриллюэна халькопирита:  $\Gamma$  (001),  $\Gamma$  (000),  $N$  ( $1/2, 1/2, 0$ ), в единицах  $(2\pi/a; 2\pi/a; 2\pi/c)$ . Вычисления проводились на сетке  $4 \times 4 \times 4$  из  $k$ -точек Монкхорста-Пака [20]. Кинетическая энергия для функционалов LDA, GGA, PBE обрывалась на 40.0 Ry, для PBEsol – на 100.0 Ry. Для расчетов  $N(E)$  использовалась более плотная сетка  $30 \times 30 \times 30$ . Точность расчётов обеспечивается достижением сходимости полной энергии до величины, не превышающей  $10^{-7}$  Ry.

## Результаты и их обсуждение

Впервые проведены расчеты энергетической зонной структуры и плотности состояний для группы  $\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{Al, Ga, In, Ti}$ ) со структурой халькопирита. При этом из пяти соединений, включая  $\text{LiVO}_2$ , четыре является гипотетическими.

За начало отсчета шкалы энергий выбрано положение вершины валентной зоны, которая для данных соединений реализуется в точке  $\Gamma$ . Нулевому значению энергии соответствует последнее заполненное состояние – энергия Ферми ( $E_f$ ) (рис.1).

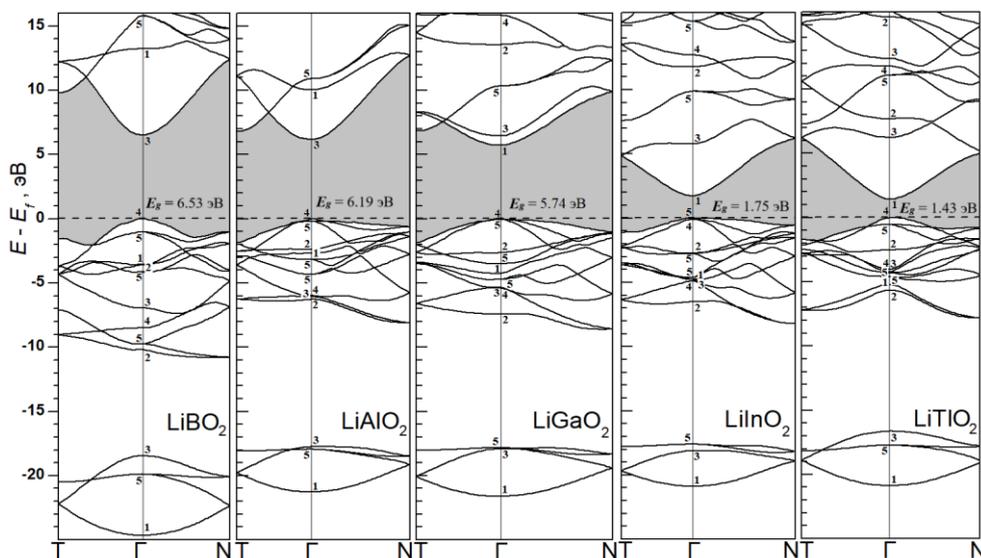


Рис.1. Зонная структура  $\text{LiMO}_2$  при использовании ПП PBE kpraw (QE)

Fig.1. Band structure of  $\text{LiMO}_2$  using PBE kpraw pseudopotentials (QE)

Учитывая качественное подобие результатов вычислений зонной структуры  $E(k)$ , исследуемых кристаллов  $\text{LiMO}_2$ ,

полученных с использованием кодов CR и QE, на рисунке 1 представлены результаты для случая PBE kpraw в QE.

Энергетическую зонную структуру тройных алмазоподобных соединений состава  $A^1B^3X^6$  семейства халькопирита начали изучать достаточно давно [14, 23]. Рассмотренные в [14, 23] Ag- и Cu-содержащие халькогениды  $AgMX_2$  и  $CuMX_2$  ( $X = S, Se, Te$ ) являются изоэлектронными аналогами исследуемых оксидов  $LiMO_2$  ( $M = B, Al, Ga, In, Tl$ ). Основной особенностью структуры валентных зон кристаллов  $AgMX_2$  и  $CuMX_2$  [14, 23] является наличие трех характерных разрешенных энергетических полос, содержащих преобладающий вклад  $s$ -состояний аниона (нижняя полоса),  $s$ -состояний катиона  $M$  (средняя полоса) и  $p$ -состояний аниона (верхняя полоса), разделенные запрещенными

полосами энергии. Кроме того, вблизи вершины валентной зоны кристаллов  $AgMX_2$  и  $CuMX_2$  располагаются  $d$ -зоны Ag- и Cu [14, 23]. В случае исследуемых кристаллов  $LiMO_2$  ( $M = B, Al, Ga, In, Tl$ )  $d$ -состояния в валентной зоне отсутствуют, но наблюдаются другие особенности. Одной из важнейших характеристик энергетической структуры кристаллов является ширина запрещенной зоны  $E_g$ , вычисленные значения которой в точке  $\Gamma$  приведены в таблице 2. Как видно из таблицы, все кристаллы  $LiMO_2$  являются широкозонными, кроме  $LiTiO_2$ , у которого, согласно расчетам, ширина запрещенной зоны  $E_g \leq 1$  эВ.

Табл.2. Ширина запрещенной зоны для кристаллов  $LiMO_2$  ( $M = B, Al, Ga, In, Tl$ ) для разных ПП

Table 2. Band gap values for  $LiMO_2$  crystals ( $M = B, Al, Ga, In, Tl$ ) for different pseudopotentials (PP).

$E_g$	LDA	PBE			PBEsol
	pw	kjpw	mt	ONCV	
<b>LiBO<sub>2</sub></b>					
CR	–	7.78			–
QE	7.54	7.50	6.53	6.82	6.65
[22]	–	7.44			–
<b>LiAlO<sub>2</sub></b>					
CR	–	7.19			–
QE	6.56	7.11	6.19	6.53	6.32
<b>LiGaO<sub>2</sub></b>					
CR	–	3.58			–
QE	4.03	4.44	5.74	6.05	4.14
<b>LiInO<sub>2</sub></b>					
CR	–	2.04			–
QE	0.74	2.07	1.75	2.30	2.11
<b>LiTiO<sub>2</sub></b>					
CR	–	0.94			–
QE	0.49	0.66	1.43	0.69	0.61

Полная ширина валентной зоны кристаллов  $LiMO_2$  ( $M = B, Al, Ga, In, Tl$ ) определяется положением  $s$ -состояний атомов кислорода (нижняя полоса из 4 уровней энергии в интервале от -17 до -24 эВ) до вершины валентной зоны (0 эВ), формируемой в основном из  $p$ -состояний атомов кислорода (верхняя полоса из 12 уровней энергии). В нижней части верхней валентной зоны можно проследить по структуре зон и слабым вкладам (от 10 до 20%) дополнительную группу, произошедшую из  $s$ -состояний катионов  $M$  ( $B, Al, Ga, In, Tl$ ), которые также видны и на графиках плотности состояний кристаллов  $LiMO_2$  (рис.2). Обычно  $s$ -состояния катионов  $M$  ( $B, Al, Ga, In, Tl$ ) образуют характер-

ную среднюю полосу с двумя уровнями энергии, отделенную от верхней и нижней валентных зон запрещенными полосами энергии [12-14, 18, 23]. На графиках  $N(E)$  эти особенности расположены в интервале от -10 до -5 эВ (рис.2).

В целом валентная зона рассматриваемых соединений демонстрирует качественное сходство с валентными зонами других кристаллов типа  $ABX_2$  семейства халькопирита [24-26]. Экстремумы валентной зоны и зоны проводимости кристаллов  $LiMO_2$  расположены в точке  $\Gamma$ . Вблизи вершины валентной зоны размещены уровни энергии с симметрией  $\Gamma_{4v}$  и  $\Gamma_{5v}$ . Интервал между данными уровнями определяет кристаллическое расщепление  $\Delta_{кр} = E(\Gamma_{4v}) -$

$E(\Gamma_{5V})$ , которое характеризуется наличием в составе кристаллов катионов разного сорта (Li и M).

Дно зоны проводимости в точке  $\Gamma$  для нескольких кристаллов  $\text{LiMO}_2$  имеет симметрию  $\Gamma_{1C}$  для других –  $\Gamma_{3C}$ , вследствие этого различаются прямозонные и псевдопрямозонные кристаллы, соответственно.  $\Gamma_{4V} \rightarrow \Gamma_{1C}$  – переход разрешен по симметрии,  $\Gamma_{4V} \rightarrow \Gamma_{3C}$  – переход запрещен.

Увеличение атомного номера катиона в ряду  $\text{B} \rightarrow \text{Al} \rightarrow \text{Ga} \rightarrow \text{In} \rightarrow \text{Tl}$  (рис.1) приводит к уменьшению полной ширины валентной зоны и ширины запрещенной зоны  $E_g$ , что влияет на изменение свойств в ряду кристаллов  $\text{LiBO}_2 \rightarrow \text{LiAlO}_2 \rightarrow \text{LiGaO}_2 \rightarrow \text{LiInO}_2 \rightarrow \text{LiTlO}_2$  от явных диэлектриков (первые три) до узкозонных ( $\text{LiTlO}_2$ ) полупроводников с шириной запрещенной зоны  $E_g$  менее 3 эВ.

Анализ парциальных вкладов атомов в дно зоны проводимости показал (рис.2), что основной вклад в эту область у кристалла  $\text{LiBO}_2$  вносят свободные  $p$ -состояния атомов B (75%) и  $s$ -состояния атомов O (17%). В кристалле  $\text{LiAlO}_2$  – 85% дают  $p$ -состояния Al с примесью  $s$ -состояний атомов O (12%). В случае  $\text{LiGaO}_2$  основной вклад дают  $p$ -состояния атомов Ga (90%).

Для  $\text{LiInO}_2$  основной вклад реализуется за счет  $s$ -состояний атомов O (54%),  $s$ -состояний атомов In (24%) и  $s$ -состояний Li (20%). В кристалле  $\text{LiTlO}_2$  имеются вклады состояний всех атомов примерно одинаковой величины от 20 до 30%. Вклад  $s$ -состояний атомов Tl равен 19%.

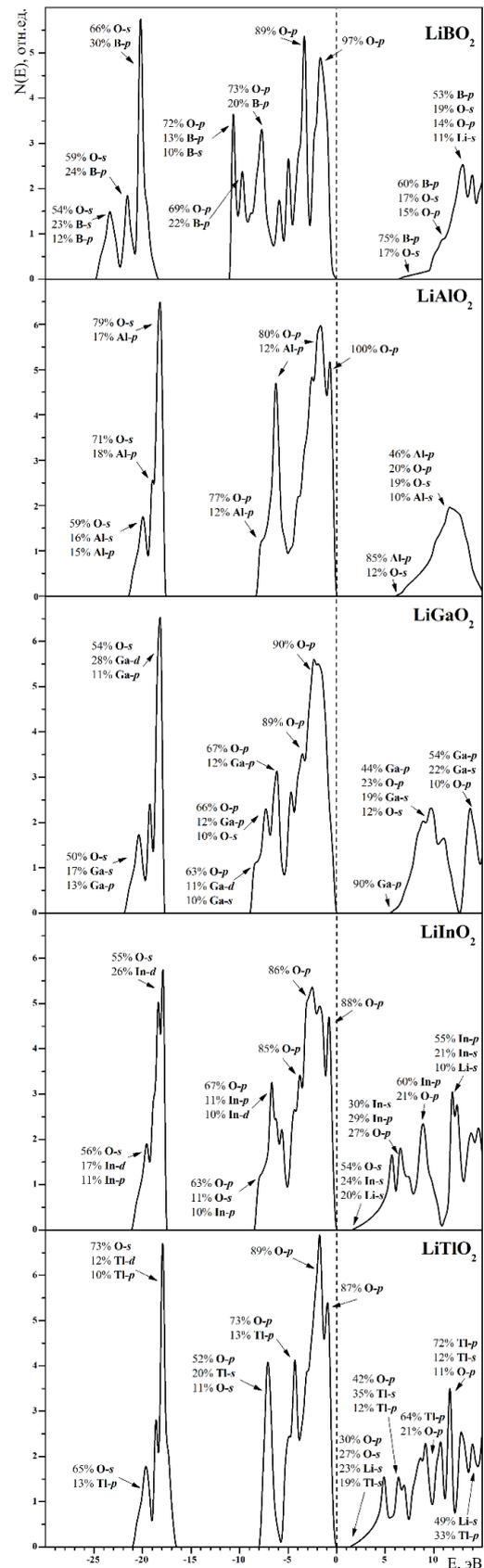


Рис.2. Плотность состояний кристаллов  $\text{LiMO}_2$ .

Fig.2. Density of states of crystals  $\text{LiMO}_2$ .

Таким образом, установлено, что структура края зоны проводимости определяется химическим составом кристаллов  $LiMO_2$ , что прослеживается на рисунках 1 и 2. В структуре катионной подрешетки прослеживается закономерность изовалентного замещения атомов в следующем ряду  $B \rightarrow Al \rightarrow Ga \rightarrow In \rightarrow Tl$ . Цифрами на рис. 1 обозначены номера неприводимых представлений, по которым преобразуются соответствующие кристаллические орбитали.

### Выводы

Исследование алмазоподобных кристаллов  $LiMO_2$  ( $M = B, Al, Ga, In, Tl$ ) в несвойственной для них структуре с решеткой халькопирита, большинство из них кристаллизовалось подобно  $\alpha$ - $LiFeO_2$  в тетрагональной структуре, показывает возможности применения современных квантово-механических подходов, основанных на методах теории функционала плотности, реализованных в кодах CRYSTAL и Quantum Espresso, для решения одной из задач материаловедения – компьютерное моделирование, теоретическое изучение и предсказание свойств кристаллов, которые еще не были синтезированы (гипотетические), для определения возможностей их практического применения. Полученные результаты компьютерного моделирования указывают на то, что рассматриваемые соединения  $LiMO_2$  сочетают свойства полупроводников и диэлектриков, а данные об их кристаллической структуре и энергетической зонной структуре расширяют сведения о роли химического состава тройных Li-содержащих халькогенидов  $LiMX_2$  [1, 25, 26, 27].

### Список литературы

1. Khan A., Sajjad M., Murtaza G., Laref A. Anion-cation replacement effect on the structural and optoelectronic properties of the  $LiMX_2$  ( $M = Al, Ga, In; X = S, Se, Te$ ) compounds: A first principles study // ZNA. 2018. V.73, №7. P.645-655.
2. Hoppe V.R., Schepe B. Über Alkallindate:  $LiInO_2$  und  $NaInO_2$  // Z. anorg. allg. Chemie. 1958. V.295. p.233-240.
3. Hoppe R., Werding G. Oxothallate der Alkalimetalle // Z. anor. allg. Chem. 1961. V.307. P.174-186.
4. Hoppe R., Hebecker Ch. Zur Polymorphie des  $LiTiO_2$  // Z. anor. allg. Chem. 1965. V.335. P.80-84.
5. Hoppe R., Panek P. Zur Kenntnis von  $\alpha$ - $LiTiO_2$  // Z. anor. allg. Chem. 1971. V.384. P.97-192.
6. Безносиков Б.В., Александров К.С. Прогноз новых соединений в семействе делафоссита // Журнал структурной химии. 2009. Т.50, №1. С.108-113.
7. Duginova E.B. Electron structure lithiumlike hypothetical structure // Actual Problems of Solid State Physics: book of abstract XI Intern. Scient. Conf., Minsk, 19-23 May 2025 – «Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus», 2025. P.33.
8. Marezio M. The Crystal Structure of  $LiGaO_2$  // Acta Cryst. 1965. V.18. p.481.
9. Zachariasen W.I. The Crystal Structure of Lithium Metaborate // Acta Cryst. 1964. V.17. p.749.
10. Lehmann V.H., Hesselbarth H. Über eine neue Modifikation des  $LiAlO_2$  // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1961. V.313. p.117-120.
11. Marezio M., Remeika J.P. Polymorphism of  $LiMO_2$  Compounds and High-Pressure Single-Crystal Synthesis of  $LiBO_2$  // The Journal of Chemical Physics. 1966. V. 44, №9. p.3348-3353.
12. Басалаев Ю.М., Болдырева Е.С., Дугинова Е.Б. Электронные и колебательный свойства кристаллов  $LiBO_2$  // Известия вузов. Физика. 2018. Т.61, №10. С.107-113.
13. Басалаев Ю.М., Болдырева Е.С., Дугинова Е.Б. Первопринципное исследование электронной структуры метабората лития // Журнал структурной химии. 2018. Т.59, №7. С.1563-1568.
14. Jaffe J.E., Zunger A. Theory of the band-gap anomaly in  $ABC_2$  chalcopyrite semiconductors // Phys. Rev. B. 1984. V.29, №4. p.1882-1906.
15. 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.
16. Dovesi R., Orlando R., Civalieri B., Roetti C., Saunders V.R., Zicovich-Wilson C.M. CRYSTAL: a computational tool for the ab initio study of the electronic properties of crystals // Zeit. Kristallogr. 2005. V.220. p.571-573.
17. Perdew J.P., Ruzsinszky A., Csonka G.I., Vydrov O.A., Scuseria G.E., Constantin L.A., Zhou X., Burke K. Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces // Phys. Rev. Lett. 2008. V.100. p.136406.
18. Basalaev Y.M., Duginova E.B., Duginov E.V., Basalaeva O.G. Band structure and proper-

ties of a new crystal of the chalcopyrite family:  $\text{LiGaSe}_2$  // *Solid State Communications*. 2025. V.403. p.116005.

19. Hamann D.R. Optimized norm-conserving Vanderbilt pseudopotentials // *Phys. Rev. B*. 2013. V.88. p.085117.

20. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouin-zone integrations // *Phys. Rev. B*. 1976. V.13. p.5188.

21. Hirose E., Kataoka K., Nagata H., Akimoto J., Sasaki T., Niwa K., Hasegawa M. Lithium ionic conductivities of  $\alpha\text{-LiBO}_2$  with two-dimensional Li-Li networks and  $\gamma\text{-LiBO}_2$  with three-dimensional ones synthesized under high pressure // *Journal of Solid State Chemistry*. 2019. V.274, p.100-104.

22. Ziemke C.D., Nguyen H.M., Amaya-Roncancio S., Gahl J., Xing Y., Heitmann T.W., Wexler C. Formation of lattice vacancies and their effects on lithium-ion transport in  $\text{LiBO}_2$  crystals: comparative ab initio studies // *J. Mater. Chem. A*. 2025. V.13, p.3146-3162.

23. Jaffe J.E., Zunger A. Electronic structure of the ternary chalcopyrite semiconductors  $\text{CuAlS}_2$ ,  $\text{CuGaS}_2$ ,  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuAlSe}_2$ ,  $\text{CuGaSe}_2$ , and  $\text{CuInSe}_2$  // *Phys. Rev. B*. 1983. V.28. pp.5822-5847.

24. Basalaev Y.M., Poplavnoi A.S. Crystal chemistry, electronic and vibrational structure of compounds with chalcopyrite lattice // *Chalcopyrite: Chemical Composition, Occurrence and Uses*, 2014. P. 115-173.

25. Basalaev Yu.M., Zhuravlev Yu.N., Kitova E.B., Poplavnoi A.S. Chemical bonding in isostructural Li-containing ternary chalcogenides // *Journal of structural chemistry*. 2007. V.48, №6. P.1001-1005.

26. Басалаев Ю.М., Дугинов Е.В., Дугинова Е.Б. Динамика решетки и упругие свойства кристаллов  $\text{LiMS}_2$  ( $M = \text{B, Al, Ga, In}$ ) со структурой халькопирита // *Успехи современного естествознания*. 2018. №11-2. С.199-204.

27. Atuchin V.V., Isaenko L.I., Lobanov S.I., Goloshumova A.A., Molokeev M.S., Zhang Z., Zhang X., Jiang X., Lin Z. Anisotropic thermal expansion and electronic structure of  $\text{LiInSe}_2$  // *Molecules*. 2022. V.27. p.5078.

### Информация об авторах

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

Ю.М. Басалаев – доктор физико-математических наук, профессор КузГТУ.

С.А. Маринова – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики РГАУ – МСХА им. К.А. Тимирязева.

О.Г. Басалаева – кандидат философских наук, доцент кафедры информационных технологий, КемГМУ.

### References

1. Khan A., Sajjad M., Murtaza G., Laref A. (2018) Anion-cation replacement effect on the structural and optoelectronic properties of the  $\text{LiMX}_2$  ( $M = \text{Al, Ga, In; X = S, Se, Te}$ ) compounds: A first principles study. *ZNA*, 73(7), 645.

2. Hoppe V.R., Schepe B. (1958) Über Alkallindate:  $\text{LiInO}_2$  und  $\text{NaInO}_2$ . *Z. anorg. allg. Chem.*, 295, 233.

3. Hoppe R., Werding G. (1961) Oxothallate der Alkalimetalle. *Z. anor. allg. Chem.*, 307, 174.

4. Hoppe R., Hebecker Ch. (1965) Zur Polymorphie des  $\text{LiTiO}_2$ . *Z. anor. allg. Chem.*, 335, 80.

5. Hoppe R., Panek P. (1971) Zur Kenntnis von  $\alpha\text{-LiTiO}_2$ . *Z. anor. allg. Chem.*, 384, 97.

6. Beznosikov B.V., Aleksandrov K.S. (2009) Predictions of compounds in the family of delafosites. *Journal of Structural Chemistry*, 50(1), 102.

7. Duginova E.B. (2025) Electron structure lithiumlic hypothetical structure // *Actual Problems of Solid State Physics: book of abstract XI Intern. Scient. Conf., Minsk, 19-23 May 2025 – «Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus»*, 33.

8. Marezio M. (1965) The Crystal Structure of  $\text{LiGaO}_2$ . *Acta Cryst.*, 18, 481.

9. Zachariasen W.I. (1964) The Crystal Structure of Lithium Metaborate. *Acta Cryst.*, 17, 749.

10. Lehmann V.H., Hesselbarth H. (1961) Über eine neue Modifikation des  $\text{LiAlO}_2$ . *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 313, 117.

11. Marezio M., Remeika J.P. (1966) Polymorphism of  $\text{LiMO}_2$  Compounds and High-Pressure Single-Crystal Synthesis of  $\text{LiBO}_2$ . *The Journal of Chemical Physics*, 44(9), 3348.

12. Basalaev Y.M., Boldyreva E.S., Duginova E.B. (2018) Electronic and vibrational properties of  $\text{LiBO}_2$  crystals. *Russian physics journal*, 61(10), 107.

13. Basalaev Y.M., Boldyreva E.S., Duginova E.B. (2018) An *ab initio* study of electronic struc-

ture of lithium metaborate. *Journal of Structural Chemistry*, 59(7), 1501.

14. Jaffe J.E., Zunger A. (1984) Theory of the band-gap anomaly in  $\text{ABC}_2$  chalcopyrite semiconductors. *Phys. Rev. B.*, 29(4), 1882.

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

16. Dovesi R., Orlando R., Civalleri B., Roetti C., Saunders V.R., Zicovich-Wilson C.M. (2005) CRYSTAL: a computational tool for the ab initio study of the electronic properties of crystals. *Zeit. Kristallogr.*, 220, 571.

17. Perdew J.P., Ruzsinszky A., Csonka G.I., Vydrov O.A., Scuseria G.E., Constantin L.A., Zhou X., Burke K. (2008) Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 100, 136406.

18. Basalaev Y.M., Duginova E.B., Duginov E.V., Basalaeva O.G. (2025) Band structure and properties of a new crystal of the chalcopyrite family:  $\text{LiGaSe}_2$ . *Solid State Communications.*, 403, 116005.

19. Hamann D.R. (2013) Optimized norm-conserving Vanderbilt pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, 88, 085117.

20. Monkhorst H.J., Pack J.D. (1976) Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13, 5188.

21. Hirose E., Kataoka K., Nagata H., Akimoto J., Sasaki T., Niwa K., Hasegawa M. (2019) Lithium ionic conductivities of  $\alpha$ - $\text{LiBO}_2$  with two-dimensional Li-Li networks and  $\gamma$ - $\text{LiBO}_2$  with three-dimensional ones synthesized under high pressure // *Journal of Solid State Chemistry*, 274, 100.

22. Ziemke C.D., Nguyen H.M., Amaya-Roncancio S., Gahl J., Xing Y., Heitmann T.W., Wexler C. (2025) Formation of lattice vacancies and their effects on lithium-ion transport in  $\text{LiBO}_2$  crystals: comparative ab initio studies. *J. Mater. Chem. A*, 13, 3146.

23. Jaffe J.E., Zunger A. (1983) Electronic structure of the ternary chalcopyrite semiconduc-

tors  $\text{CuAlS}_2$ ,  $\text{CuGaS}_2$ ,  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuAlSe}_2$ ,  $\text{CuGaSe}_2$ , and  $\text{CuInSe}_2$ . *Phys. Rev. B.*, 28, 5822.

24. Basalaev Y.M., Poplavnoi A.S. (2014) Crystal chemistry, electronic and vibrational structure of compounds with chalcopyrite lattice. *Chalcopyrite: Chemical Composition, Occurrence and Uses*, 115.

25. Basalaev Yu.M., Zhuravlev Yu.N., Kitova E.B., Poplavnoi A.S. (2007) Chemical bonding in isostructural Li-containing ternary chalcogenides. *Journal of Structural Chemistry*, 48(6), 1001.

26. Basalaev Y.M., Duginova E.B., Duginov E.V. (2018) Lattice dynamics and elastic properties of  $\text{LiMS}_2$  ( $M = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$ ) with a chalcopyrite structure. *Advances in Modern Natural Sciences*, 11-2, 199.

27. Atuchin V.V., Isaenko L.I., Lobanov S.I., Goloshumova A.A., Molokeyev M.S., Zhang Z., Zhang X., Jiang X., Lin Z. (2022) Anisotropic thermal expansion and electronic structure of  $\text{Li-InSe}_2$ . *Molecules*, 27, 5078.

#### *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.*

*Y. M. Basalaev – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor at KuzSTU.*

*S. A. Marinova – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor of the Physics Department at RSAU-MAA named after K.A. Timiryazev.*

*O. G. Basalaeva – Candidate of Philosophical Sciences, Associate Professor of the Department of Information Technologies at Kemerovo State Medical University.*

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

Статья поступила в редакцию 30.06.2025; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 01.09.2025.

The article was received by the editorial board on 30 Jun. 2025; approved after reviewing 25 Aug. 2025; accepted for publication 01 Sep. 2025.