

УДК 544.223

ДИНАМИКА РЕШЕТКИ И УПРУГИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ LiMS_2 ($M = \text{B, Al, Ga, In}$) СО СТРУКТУРОЙ ХАЛЬКОПИРИТА

^{1,2}Басалаев Ю.М., ²Дугинов Е.В., ²Дугинова Е.Б.

¹Кемеровский государственный университет, Кемерово, e-mail: ymbas@mail.ru;

²Кемеровский государственный сельскохозяйственный институт, Кемерово, e-mail: kit.katy@mail.ru

С использованием методов теории функционала плотности DFT (density functional theory), заложенных в программном коде CRYSTAL14, впервые для соединений LiMS_2 ($M = \text{B, Al, Ga, In}$), кристаллизующихся обычно в орторомбической фазе, рассмотрена гипотетическая структура халькопирита и определены равновесные структурные параметры a и c (в Å): 5.4632 и 8.1464 (LiBS_2), 5.6770 и 10.1316 (LiAlS_2), 5.6902 и 10.3749 (LiGaS_2), 5.8090 и 11.2801 (LiInS_2). Для центра зоны Бриллюэна халькопирита моделируемых кристаллов вычислены частоты оптических колебаний, активные в инфракрасном спектре и спектре комбинационного рассеяния света. Проведен теоретико-групповой анализ и установлены вклады колебаний атомов Li, M и S, образующих кристаллы LiMS_2 , в колебательные моды с симметрией A_1, A_2, B_1, B_2, E . Полученные частотные спектры однозначно идентифицируют кристаллы LiMS_2 в структуре халькопирита. Они могут служить ориентиром и быть полезными экспериментаторам при попытке синтезировать модельные образцы, а также при исследовании возможностей фазовых переходов в рассмотренных кристаллах. Вычислены упругие постоянные, фазовые скорости упругих волн, фундаментальные модули упругости, коэффициенты Пуассона, микротвердости и параметры Грюнайзена. Значения упругих постоянных удовлетворяют условиям Борна. Рассмотрен изоэлектронный ряд $\text{LiBS}_2 \rightarrow \text{LiAlS}_2 \rightarrow \text{LiGaS}_2 \rightarrow \text{LiInS}_2$, отражающий влияние изменения химического состава на закономерное изменение физических и физико-химических свойств в группе кристаллов LiMS_2 . Установлено, что с ростом атомного номера катионов M уменьшаются прочность, модуль Юнга, модуль всестороннего сжатия, микротвердость и фазовые скорости упругих волн.

Ключевые слова: халькопирит, моды колебаний, LiBS_2 , LiAlS_2 , LiGaS_2 , LiInS_2 , упругие свойства

LATTICE DYNAMICS AND ELASTIC PROPERTIES OF LiMS_2 ($M = \text{B, Al, Ga, In}$) WITH A CHALCOPYRITE STRUCTURE

^{1,2}Basalaev Yu.M., ²Duginov E.V., ²Duginova E.B.

¹Kemerovo State University, Kemerovo, e-mail: ymbas@mail.ru;

²Kemerovo State Agricultural Institute, Kemerovo, e-mail: kit.katy@mail.ru

The hypothetical structure of chalcopyrite is considered using the methods of the theory of the functional density theory DFT, embedded in the program code CRYSTAL14, for the first time for LiMS_2 ($M = \text{B, Al, Ga, In}$) compounds, which usually crystallize in the orthorhombic phase, and the equilibrium structural parameters a and c (in Å): 5.4632 and 8.1464 (LiBS_2), 5.6770 and 10.1316 (LiAlS_2), 5.6902 and 10.3749 (LiGaS_2), 5.8090 and 11.2801 (LiInS_2). For the center of the Brillouin zone of chalcopyrite of simulated crystals, the frequencies of optical vibrations active in the infrared spectrum and in the spectrum of Raman scattering of light are calculated. The group-theoretical analysis is carried out and the contributions of the vibrations of the Li, M, and S atoms forming LiMS_2 crystals to the vibrational modes with symmetry A_1, A_2, B_1, B_2 , and E are established. The obtained frequency spectra uniquely identify the LiMS_2 crystals in the chalcopyrite structure. They can serve as a reference point and be useful to experimenters when trying to synthesize model samples, as well as when investigating the possibilities of phase transitions in the crystals considered. Elastic constants, phase velocities of elastic waves, fundamental elastic moduli, Poisson's coefficients, microhardness and Grüneisen parameters are calculated. The values of the elastic constants satisfy the Born conditions. The isoelectronic series $\text{LiBS}_2 \rightarrow \text{LiAlS}_2 \rightarrow \text{LiGaS}_2 \rightarrow \text{LiInS}_2$ is considered, which reflects the effect of a change in the chemical composition on the regular change in physical and physico-chemical properties in the group of LiMS_2 crystals. It has been established that with increasing atomic number of cations M, strength, Young's modulus, the modulus of all-round compression, microhardness and phase velocities of elastic waves decrease.

Keywords: chalcopyrite, vibration modes, LiBS_2 , LiAlS_2 , LiGaS_2 , LiInS_2 , elastic properties

При моделировании новых, еще не синтезированных кристаллов необходимо удостовериться, что такие кристаллы представляют практический интерес, что они имеют реальные аналоги и, следовательно, могут быть не только получены экспериментально, но также окажутся достаточно прочными, устойчивыми и будут обладать интересными свойствами. Моделирование гипотетических Li-содержащих кристаллов LiMS_2 со структурой халькопирита является

важной задачей, поскольку они относятся к семейству известных и нашедших широкое применение материалов LiMX_2 ($M = \text{B, Al, In, Ga; X = O, S, Se, Te}$) [1], многие из них пригодны для создания оптических приборов и устройств, работающих в среднем и дальнем ИК-диапазоне. О возможности существования у кристаллов LiMS_2 структуры, подобной структуре халькопирита, свидетельствуют экспериментальные работы, в которых при разных внешних ус-

ловиях были реализованы тетрагональные фазы халькопирита: при обычных условиях в LiInTe_2 [2], LiAlTe_2 [3] и LiGaTe_2 [4]; при особых условиях, как в случае с LiInSe_2 [5], и под высоким давлением при высокой температуре, как в синтезе фазы высокого давления у LiBO_2 [6]. Особый интерес к таким Li-содержащим кристаллам [7], наиболее интенсивно разрабатываемым в последние несколько десятилетий, обусловлен не только наличием ряда уникальных свойств, среди которых можно выделить большую ширину запрещенной зоны ($E_g > 2$ эВ), высокий коэффициент теплопроводности и низкую анизотропию линейного теплового расширения, которые делают кристаллы LiMX_2 более предпочтительными по сравнению с их кристаллохимическими аналогами, содержащими вместо атомов Li атомы Cu и Ag, но и развитие современных технологий, позволяющих использовать в производстве такие агрессивные материалы, как литий и его соединения. Весьма продуктивно и плодотворно в этом направлении работают в нашей стране исследователи под руководством Л.И. Исаенко [8]. Среди зарубежных публикаций, посвященных успешному выращиванию и изучению физических свойств Li-содержащих халькогенидов, в том числе сульфидов LiMS_2 , можно выделить работы [9, 10]. Теоретическое исследование с использованием современных пакетов прикладных программ, основанных на первопринципном подходе, упругих и колебательных свойств кристаллов LiMS_2 в тетрагональной фазе, подобной структуре халькопирита (CuFeS_2), до сих пор не выполнено. Такие расчеты для гипотетических кристаллов LiMS_2 являются актуальными, поскольку позволяют получить необходимые сведения об устойчивости, прочности, свойствах, оптических частотах и, следовательно, о возможности существования и перспективах их синтеза.

Цель исследования: моделирование кристаллической структуры и исследование

упругих и колебательных свойств кристаллов LiMS_2 ($M = \text{B, Al, Ga, In}$) со структурой халькопирита с помощью методов теории функционала плотности и возможностей программного кода CRYSTAL14 [11].

Материалы и методы исследования

Для моделирования структуры халькопирита в избранных кристаллах LiMS_2 ($M = \text{B, Al, Ga, In}$) необходимо определить параметры решетки a , c и координату аниона (атомы S) x . Тогда легко задать координаты восьми основных атомов в элементарной ячейке халькопирита: Li – (0,0,0) (0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$); M – (0,0, $\frac{1}{2}$) (0, $\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{4}$); S – (x , $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$) ($-x$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$) ($-\frac{1}{4}$, x , $-\frac{1}{8}$) ($\frac{1}{4}$, $-x$, $-\frac{1}{8}$), в единицах $a(1,1,\gamma)$, где отношение $\gamma = c/a$ характеризует тетрагональное сжатие, величина которого, как правило, изменяется в пределах от 1,5 до 2,0, а в отдельных кристаллах может даже превышать значение 2,0 (тетрагональное растяжение). Координата аниона x в кристаллах LiMS_2 обычно отличается от идеального значения 0,25, что связано с окружением анионов катионами разного сорта. Для структуры халькопирита характерно тетрагональное расположение атомов относительно друг друга: катионы (Li, M) окружены четырьмя эквивалентными анионами S, а каждый анион S окружен парой атомов Li и парой атомов сорта M. Ближний порядок и химическая связь в структуре халькопирита обеспечиваются взаимодействием между атомами в катионных LiS_4 , MS_4 и анионных Li_2SM_2 тетраэдрах.

Постоянные решетки a , c и координата анионов x вычислялись по формулам из работы [12], где за основу берутся радиусы соответствующих атомов. Полученные таким образом значения a , c и x использовались в качестве исходных, для проведения стандартной процедуры оптимизации геометрии кристалла, обеспечивающей приведение его в равновесное состояние с минимальной энергией. Равновесные значения a , c и x для кристаллов LiMS_2 ($M = \text{B, Al, Ga, In}$), представлены в табл. 1.

Таблица 1
Равновесные параметры кристаллической структуры соединений LiMS_2

Параметры	a , Å	c , Å	x	γ	$R_{\text{Li-S}}$, Å	$R_{\text{M-S}}$, Å
LiBS_2	5,4632	8,1464	0,3249	1,491	2,460	1,954
LiAlS_2	5,6770	10,1316	0,2797	1,785	2,478	2,276
LiGaS_2	5,6902	10,3749	0,2744	1,823	2,479	2,314
LiInS_2	5,8090	11,2801	0,2501	1,942	2,492	2,491

Анализ равновесных параметров показывает, что кристаллическая ячейка должна быть сильно сжатой вдоль тетрагональной оси у трех кристаллов (LiBS₂, LiAlS₂, LiGaS₂). Для них же в равновесном состоянии значения координаты *x* существенно отличаются от 0,25, что обусловлено различием длин связей Li-S и M-S. Максимальное отличие длин катион-анионных связей получено для LiBS₂ (более 20%), что характерно и для других соединений с большим тетрагональным сжатием ($\gamma = c/a \ll 2$), содержащих в своем составе атомы бора, например, LiBO₂ [6] и CuBS₂ [13]. Катионные LiS₄, InS₄ и анионные Li₂SIn₂ тетраэдры в кристалле LiInS₂ должны быть слабо искажены, поскольку длины связей Li-S и In-S практически совпадают.

Модельные расчеты для кристаллов LiMS₂ (M = B, Al, Ga, In) были выполнены с помощью методов теории функционала плотности DFT (density functional theory), которые составляют основу программного кода CRYSTAL [11]. Для обеспечения надежности результатов расчетов, кроме оптимизации геометрии кристаллов, был применен гибридный метод B3LYP и разбиение зоны Бриллюэна сеткой из специальных точек 16×16×16, что обеспечивало сходимость по полной энергии не хуже 10⁻³ эВ/атом и по фоновым частотам в пределах нескольких десятых долей см⁻¹. Все расчеты проводились с использованием полноэлектронного валентно-расщепленного базиса гауссовых орбиталей TZVP (Triple-Zeta Valence), реализованного в программном коде CRYSTAL14 [11].

Результаты исследования и их обсуждение

Механические свойства моделируемых кристаллов LiMS₂ (M = B, Al, Ga, In), вычисленные из первых принципов, позволяют оценить их устойчивость и прочность. С помощью кода CRYSTAL были получены упругие постоянные, представленные в табл. 2. Там же приведены фундаментальные физические характеристики: модуль Юнга *E*, модуль сдвига *G*, модуль всестороннего сжатия *K* и коэффициент Пуассона *ν*.

Все моделируемые кристаллы LiMS₂ являются устойчивыми, поскольку вычисленные упругие постоянные удовлетворяют условиям Борна для тетрагональных кристаллов: диагональные компоненты $C_{ii} > 0$ (*i* = 1, 3, 4, 6), а между остальными компонентами выполняются соотношения $C_{11} > C_{12}$, $C_{11}C_{33} > C_{13}^2$ и $(C_{11} + C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2$. Поскольку в кристаллах LiMS₂ отношения

$K/G \geq 1,75$ и $G/K \leq 0,8$, то их можно отнести к прочным и пластичным материалам, у которых ионность связи Li-S много выше ионности преимущественно ковалентных связей M-S.

Вычисленные в модели Зенера показатели анизотропии $A = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12})$ превышают 1, что свидетельствует о сильно выраженной анизотропии структуры и свойств моделируемых кристаллов LiMS₂ (M = B, Al, Ga, In).

Таблица 2

Упругие постоянные (C_{ij}), модули упругости (*E*, *G*, *K*), микротвёрдость (*H*) и параметр Грюнайзена (γ_G) (в ГПа), коэффициент Пуассона (*ν*) и показатель анизотропии (*A*) кристаллов LiMS₂ со структурой халькопирита

LiMS ₂	LiBS ₂	LiAlS ₂	LiGaS ₂	LiInS ₂
<i>C</i> ₁₁	136,5	68,1	63,4	46,4
<i>C</i> ₁₂	30,2	29,9	28,6	27,9
<i>C</i> ₁₃	56,5	42,7	39,5	33,4
<i>C</i> ₃₃	81,5	59,0	59,8	54,9
<i>C</i> ₄₄	58,0	32,7	31,5	25,1
<i>C</i> ₆₆	26,5	22,2	21,8	20,9
<i>E</i>	96,4	52,7	52,3	41,4
<i>G</i>	37,9	20,0	20,1	15,8
<i>K</i>	70,3	47,3	44,5	36,9
<i>ν</i>	0,27	0,31	0,30	0,31
<i>K/G</i>	2,11	2,30	2,13	2,01
<i>G/K</i>	0,48	0,43	0,47	0,50
<i>H</i>	4,56	2,58	2,83	2,63
γ_G	1,74	1,84	1,76	1,69
<i>A</i>	1,09	1,68	1,81	2,7

Прочность и устойчивость материала напрямую связаны с его сопротивляемостью внешним механическим нагрузкам, которые характеризуются микротвердостью, определяемой из эксперимента, как правило путем вдавливания в образец алмазных пирамид. Микротвердость кристаллов LiMS₂ была вычислена с помощью коэффициента Пуассона (*ν*) и модуля Юнга (*E*) по формуле $H = E(1 - 2\nu)/6(1 + \nu)$, взятой из работы [14]. Судя по величине *H*, в четыре и более раз превышающей микротвердость золота (0,66 ГПа), но много меньшей порогового значения для сверхтвердых материалов (40 ГПа), кристаллы LiMS₂ являются достаточно прочными и устойчивыми, что не противоречит выводам, полученным ранее из соотношений модулей сдвига и всестороннего сжатия ($K/G \geq 1,75$ и $G/K \leq 0,8$).

Параметр Грюнайзена (γ_G) является мерой ангармонизма межатомных взаимодействий в кристаллах, не может превышать величину 4,5 и может иметь среднее значение в пределах от 0,85 до 3,53. Вычисленные по формуле $\gamma_G = 3(1 + \nu)/2(2 - 3\nu)$ из работы [15] значения параметров Грюнайзена для моделируемых кристаллов LiMS_2 не противоречат данным требованиям.

В рамках теории функционала плотности был выполнен расчет частот оптических фононов в точке Γ зоны Бриллюэна тетрагональных кристаллов LiMS_2 , значения которых и вкладов колебаний атомов представлены в табл. 3.

Полное преобразование длинноволновых нормальных колебаний (Γ_{total}) по неприводимым представлениям в центре зоны Бриллюэна халькопирита (точка Γ) содержит вклады одного двукратного

$\Gamma_5 (E)$ и четырех однократных $\Gamma_1 (A_1)$, $\Gamma_2 (A_2)$, $\Gamma_3 (B_1)$, $\Gamma_4 (B_2)$ неприводимых представлений. Это преобразование разлагается в ряд: $\Gamma_{total} = A_1 + 2A_2 + 3B_1 + 4B_2 + 7E$, в котором присутствуют три акустические моды (B_2 и E). Исключая акустические моды, получаем разложение для оптических частот: $\Gamma_{opt} = A_1 + 2A_2 + 3B_1 + 3B_2 + 6E$. Теоретико-групповой анализ и оценка процентного вклада отдельных атомов в колебания определенной симметрии, позволяют получить полную картину колебаний в равновесном кристалле.

Установлено, что колебания $\Gamma_1 (A_1)$ и $\Gamma_2 (A_2)$ на 100% являются анионными, все смещения происходят в направлении главной оптической (тетрагональной) оси кристалла (ось z) и перпендикулярно к ней. Частоты колебаний убывают в гомологическом ряду $\text{LiBS}_2 \rightarrow \text{LiAlS}_2 \rightarrow \text{LiGaS}_2 \rightarrow \text{LiInS}_2$.

Таблица 3

Значения частот и вклады колебаний подрешеток для LiMS_2

Симметрия	LiBS_2				LiAlS_2			
	ω, cm^{-1}	вклады, %			ω, cm^{-1}	вклады, %		
		Li	B	S		Li	Al	S
D_{2d}^{12}								
$\Gamma_1 (A_1)$	322	0	0	100	271	0	0	100
$\Gamma_2 (A_2)$	432	0	0	100	355	0	0	100
	236	0	0	100	201	0	0	100
$\Gamma_3 (B_1)$	614	0	96	4	422	7	77	16
	404	17	3	80	360	68	0	32
	225	82	2	16	189	25	23	52
$\Gamma_4 (B_2)$ TO/LO	560/606	0	53	47	417/472	0	30	70
	319/346	12	7	81	330/347	59	0	41
	210/228	65	7	28	171/173	15	20	65
$\Gamma_5 (E)$ TO/LO	662/708	0	86	14	437/489	0	80	20
	602/614	0	67	33	428/430	0	35	65
	402/416	72	4	24	357/370	73	2	25
	382/396	82	0	18	355/355	77	1	22
	309/311	21	9	70	192/192	4	31	65
	138/138	4	1	95	114/114	8	4	88
Симметрия	LiGaS_2				LiInS_2			
D_{2d}^{12}	ω, cm^{-1}	вклады, %			ω, cm^{-1}	вклады, %		
		Li	B	S		Li	Al	S
$\Gamma_1 (A_1)$	268	0	0	100	262	0	0	100
$\Gamma_2 (A_2)$	339	0	0	100	325	0	0	100
	199	0	0	100	189	0	0	100
$\Gamma_3 (B_1)$	365	68	0	32	364	82	0	18
	308	19	40	41	290	12	26	62
	149	13	60	27	110	6	74	20
$\Gamma_4 (B_2)$ TO/LO	347/387	22	8	70	347/392	64	0	36
	331/346	39	9	52	322/335	1	8	91
	137/143	12	20	68	114/123	11	14	75
$\Gamma_5 (E)$ TO/LO	361/413	43	4	53	347/397	70	0	30
	360/361	70	3	27	340/340	59	2	39
	342/346	9	13	78	325/328	5	9	86
	306/308	20	47	33	275/280	13	33	54
	139/141	4	43	53	120/123	13	29	58
	105/105	7	17	76	79/79	5	56	39

В колебательной моде Γ_3 (B_1) атомы Li и M (B, Al, Ga, In) смещаются только вдоль тетрагональной оси (ось z), при этом катионы (атомы Li или M) колеблются в противофазе, а анионы (атомы S) смещаются в плоскостях, перпендикулярных оси z. Колебания создают катион-анионные пары (Li-S и M-S), изменения вкладов в которые свидетельствуют об ослаблении химической связи в изоэлектронном ряду $LiBS_2 \rightarrow LiAlS_2 \rightarrow LiGaS_2 \rightarrow LiInS_2$.

В колебательной моде с симметрией Γ_4 (B_2) катионы Li и M (B, Al, Ga, In) смещаются только вдоль тетрагональной оси (ось z), анионы (атомы S) совершают колебания исключительно в плоскостях, содержащих ось z. Колебания создаются катион-анионными парами (Li-S и M-S), а наблюдаемые изменения вкладов в них свидетельствует об ослаблении ковалентной составляющей химической связи в ряду $LiBS_2 \rightarrow LiAlS_2 \rightarrow LiGaS_2 \rightarrow LiInS_2$.

В колебательной моде с симметрией Γ_5 (E) атомы Li и M (B, Al, Ga, In) смещаются только в плоскостях, перпендикулярных тетрагональной оси (ось z), в анионы (атомы S) колеблются в плоскостях, содержащих эту ось. Две верхние моды во всех соединениях $LiMS_2$ содержат преобладающий вклад колебаний легкого катиона (атомы Li) с небольшой долей анионов (атомы S). Для самой низкой частоты вклады от катионной подрешетки Li не превышают 8%, а доля вклада катиона M увеличивается с увеличением

атомного номера в ряду $B \rightarrow Al \rightarrow Ga \rightarrow In$, на фоне уменьшения доли вкладов аниона S.

В комбинационном рассеянии (КР) кристаллов $LiMS_2$ со структурой халькопирита активны все моды, кроме A_2 . Инфракрасные (ИК) спектры поглощения этих кристаллов содержат полярные моды B_2 и E, расщепленные на продольные (LO) и поперечные (TO) составляющие. Основными причинами расщепления являются взаимодействие катионов с анионами и различие масс атомов, заполняющих кристаллические подрешетки: $m(Li) = 7,0160$, $m(B) = 11,0093$, $m(Al) = 26,9815$, $m(Ga) = 68,9257$, $m(In) = 114,9041$, $m(S) = 31,9721$ (в а.е.м.). В данном случае влияние массы атомов проявляется в амплитудах колебаний отдельных атомов в соответствующих подрешетках (Li, M, S), а также в колебаниях катион-анионных пар (Li-S и M-S), отражающих прочность взаимодействия в катионных тетрадрах LiS_4 и MS_4 .

Упругие волны, распространяющиеся в тетрагональных кристаллах со структурой халькопирита, разделяются на три фазовые скорости, из которых две – квазипоперечные (v_{T1} , v_{T2}) и одна – квазипродольная (v_L). Вычисленные для кристаллов $LiMS_2$ значения фазовых скоростей представлены в табл. 4. Из таблицы видно, что значения всех фазовых скоростей уменьшаются в ряду $LiBS_2 \rightarrow LiAlS_2 \rightarrow LiGaS_2 \rightarrow LiInS_2$ и имеют максимальное значение в направлениях [101] и [011].

Таблица 4

Распределение фазовых скоростей (в м/с) по волновым векторам в кристаллах $LiMS_2$

Вектор	Скорость	$LiBS_2$	$LiAlS_2$	$LiGaS_2$	$LiInS_2$
[001]	v_L	6032	5442	4651	4077
	v_{T1}	5091	4053	3373	2784
	v_{T2}	5091	4053	3373	2784
[010], [100]	v_L	7808	5847	4786	3782
	v_{T1}	5091	4053	3373	2784
	v_{T2}	3438	3338	2810	2540
[110]	v_L	7003	5979	4951	4231
	v_{T1}	5091	4053	3373	2784
	v_{T2}	4873	3095	2508	1689
[101], [011]	v_L	7976	6566	5446	4544
	v_{T1}	4344	3713	3104	2665
	v_{T2}	3315	2283	1997	1603
[111]	v_L	7760	6588	5464	4618
	v_{T1}	4947	3444	2825	2118
	v_{T2}	3244	2595	2253	1974

Заклучение

Полученные равновесные параметры кристаллической структуры и спектры частот оптических колебаний позволяют идентифицировать новые кристаллы LiBS_2 , LiAlS_2 , LiGaS_2 и LiInS_2 в тетрагональной фазе халькопирита с пространственной группой симметрии D_{2d}^{12} (или $I-42d$, № 122). Эти данные для гипотетических соединений LiMS_2 могут служить ориентиром и быть полезными экспериментаторам при попытке синтезировать модельные образцы, а также при исследовании возможностей фазовых переходов в уже синтезированных кристаллах LiMS_2 в орторомбической модификации. Вычисленные упругие постоянные всех моделируемых соединений полностью удовлетворяют условиям Борна, что может свидетельствовать об устойчивости тетрагональных фаз кристаллов LiMS_2 при условии их успешной реализации. Получены данные об изменении упругих и колебательных свойств при изменении химического состава, что представляет научный и практический интерес, при поиске новых прочных и широкозонных ($E_g > 2$ эВ) материалов LiMS_2 ($M = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) с полупроводниковыми свойствами.

Список литературы / References

1. Ma Tian-Hui, Zhuang Zhi-Ping, Ren Yu-Lan. First-principles calculations of optical and mechanical properties of LiBX_2 ($\text{B} = \text{Ga}, \text{In}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). *Acta Phys. Sin.* 2012. Vol. 61. No. 19. P. 197101. DOI: 10.7498/aps.61.197101.
2. Ma C.-G., Brik M.G. First principles studies of the structural, electronic and optical properties of LiInSe_2 and LiInTe_2 chalcopyrite crystals. *Solid State Communications*. 2015. V. 203. P. 69–74. DOI: 10.1016/j.ssc.2014.11.021.
3. Reshak A.H., Khan W. The density functional study of electronic structure, electronic charge density, linear and nonlinear optical properties of single crystal $\alpha\text{-LiAlTe}_2$. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. Vol. 592. P. 92–99.
4. Atuchin V.V., Liang Fei, Grazhdannikov S., Isaenko L.I., Krinitsin P.G., Molokeev M.S., Prosvirin I.P. Xingxing Jiang and Zhesuai Lin Negative thermal expansion and electronic structure variation of chalcopyrite type LiGaTe_2 . *RSC Adv.* 2018. vol. 8. P. 9946–9955. DOI: 10.1039/C8RA01079J.
5. Li Y., Fan W., Sun H., Cheng X., Li P. First-principles study of the electronic, optical, and lattice dynamics properties of LiInSe_2 polymorph. *J. Appl. Phys.* 2009. vol. 106. P. 033704.
6. Marezio M., Remeika J.P. Polymorphism of LiMO_2 Compounds and High-Pressure Single-Crystal Synthesis of LiBO_2 . *J. Chem. Phys.* 1966. vol. 44. no. 91. P. 3348–3353.
7. Tianhui Ma, Liang Sun, Chao Xu, Yufeng Chen First-principles study of lattice dynamics and thermodynamic properties of LiInX_2 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). *Journal of Alloys and Compounds*. 2011. vol. 509. P. 9733–9741. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.08.006.
8. Isaenko L.I., Yelissev A.P. Recent studies of nonlinear chalcogenide crystals for the mid-IR. *Semiconductor Science and Technology*, 2016. Vol. 31. № 12. DOI: 10.1088/0268-1242/31/12/123001.
9. Tupitsyn E., Bhattacharya P., Rowe E., Matei L., Cui Y., Buliga V., Groza M., Wiggins B., Burger A., Stowe A. Lithium containing chalcogenide single crystals for neutron detection. *J. Cryst. Growth*. 2014. vol. 393. no. 1. P. 23–27. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2013.10.054.
10. Drebuschak V.A., Isaenko L.I., Lobanov S.I., Krinitsin P.G., Grazhdannikov S.A. Experimental heat capacity of LiInS_2 , LiInSe_2 , LiGaS_2 , LiGaSe_2 , and LiGaTe_2 from 180 to 460 K. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2017. vol. 129. no. 1. P. 103–108.
11. Dovesi R., Orlando R., Erba A., Zicovich-Wilson C.M., Civalleri B., Casassa S., Maschio L., Ferrabone M., De La Pierre M., D'Arco P., Noel Y., Causa M., Rerat M., Kirtman B. CRYSTAL14: A program for the ab initio investigation of crystalline solids. *Int. J. Quantum Chem.* 2014. vol. 114. no. 19. P. 1287–1326. DOI: 10.1002/qua.24658.
12. Jaffe J.E., Zunger A. Theory of the band-gap anomaly in ABC_2 chalcopyrite semiconductors. *Phys. Rev. B.* 1984. vol. 29. no. 4. P. 1882–1906. DOI: 10.1103/PhysRevB.29.1882.
13. Басалаев Ю.М., Гордиенко А.Б., Филиппов С.И. Электронная структура кристалла CuBS_2 // *Физика твердого тела*. 2012. Т. 54. № 9. С. 1655–1658.
14. Basalaev Y.M., Gordienko A.B., Filippov S.I. Electronic structure of the CuBS_2 crystal // *Physics of the Solid State*. 2012. T. 54. № 9. C. 1764–1767. DOI: 10.1134/S1063783412090041.
15. Yousef El-S., El-Adawy A., El-Kheshkhany N. Effect of rare earth (Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 and Er_2O_3) on the acoustic properties of glass belonging to bismuth-borate system. *Sol. St. Com.* 2006. vol. 139. no. 3. P.108–113. DOI: 10.1016/j.ssc.2006.05.022.
15. Беломестных В.Н., Теслева Е.П. Взаимосвязь ангармонизма и поперечной деформации квазиизотропных поликристаллических тел // *Журнал технической физики*. 2004. Т. 74. № 8. P. 140–142.
- Belomestnykh V.N., Tesleva E.P. Interrelation between anharmonicity and lateral strain in quasi-isotropic polycrystalline solids // *Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics*. 2004. T. 49. № 8. C. 1098–1100. DOI: 10.1134/1.1787677.