

УДК 544.225:544.223

## ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ НОВЫХ КРИСТАЛЛОВ $\text{LiMS}_2$ ( $M = \text{B, Al, Ga, In}$ )

<sup>1,2</sup>Басалаев Ю.М., <sup>2</sup>Дугинов Е.В., <sup>2</sup>Дугинова Е.Б.

<sup>1</sup>Кемеровский государственный университет, Кемерово, e-mail: ymbas@mail.ru;

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

Проведено компьютерное моделирование гипотетических кристаллов  $\text{LiMS}_2$  ( $M = \text{B, Al, Ga, In}$ ) в нетипичной для них структурной модификации, подобной структуре халькопирита. Для моделирования использовались возможности программного кода CRYSTAL14, основанного на теории функционала плотности DFT (density functional theory). В рамках теории функционала плотности с помощью стандартной процедуры оптимизации геометрии кристалла определены равновесные параметры кристаллической структуры исследуемых изоэлектронных соединений ( $a, c, \text{ в } \text{Å}$ ):  $\text{LiBS}_2$  (5,4632, 8,1464),  $\text{LiAlS}_2$  (5,6770, 10,1316),  $\text{LiGaS}_2$  (5,6902, 10,3749),  $\text{LiInS}_2$  (5,8090, 11,2801). Установлено, что кристаллы  $\text{LiBS}_2$ ,  $\text{LiAlS}_2$  и  $\text{LiGaS}_2$  являются сильно сжатыми вдоль тетрагональной оси (отношение  $c/a \ll 2$ ). Впервые вычислены энергетические зонные спектры и плотности состояний, дающие представление о формировании валентной зоны кристаллов с учетом их химического состава и кристаллической структуры. Анализ структуры краев валентной зоны и зоны проводимости показал, что все кристаллы  $\text{LiMS}_2$  ( $M = \text{B, Al, Ga, In}$ ) являются прямыми зонами с оптической шириной запрещенной зоны соответственно равной 4,13; 3,98; 5,24 и 2,87 эВ. Кристаллическое расщепление убывает с ростом атомного номера катиона  $M$ : 0,85; 0,23; 0,21; 0,09 эВ. Получены карты распределения деформационной плотности заряда валентных электронов, характеризующие химическую связь в кристаллах  $\text{LiMS}_2$  как ионно-ковалентную. Связь Li-S длиннее связи M-S, они обе увеличиваются с ростом атомного номера катиона  $M$  и становятся почти одинаковыми в  $\text{LiInS}_2$  (2,4916 и 2,4909 Å). Установленные для моделируемых соединений равновесные параметры кристаллической структуры, выявленные особенности электронного строения и химической связи представляют научный и практический интерес, при поиске условий синтеза кристаллов  $\text{LiMS}_2$  ( $M = \text{B, Al, Ga, In}$ ) в структуре халькопирита.

**Ключевые слова:** халькопирит, функционал плотности,  $\text{LiBS}_2$ ,  $\text{LiAlS}_2$ ,  $\text{LiGaS}_2$ ,  $\text{LiInS}_2$

## ELECTRONIC STRUCTURE OF NEW CRYSTALS $\text{LiMS}_2$ ( $M = \text{B, Al, Ga, In}$ )

<sup>1,2</sup>Basalaev Yu.M., <sup>2</sup>Duginov E.V., <sup>2</sup>Duginova E.B.

<sup>1</sup>Kemerovo State University, Kemerovo, e-mail: ymbas@mail.ru;

<sup>2</sup>Kemerovo State Agricultural Institute, Kemerovo, e-mail: kit.katy@mail.ru

Computer simulation of hypothetical  $\text{LiMS}_2$  crystals ( $M = \text{B, Al, Ga, In}$ ) was carried out in an atypical structural modification similar to chalcopyrite. For the simulation, the possibilities of the program code CRYSTAL14, based on the theory of the density functional density (DFT) were used. In the framework of the density functional theory, the equilibrium parameters of the crystal structure of the investigated isoelectronic compounds ( $a, c, \text{ in } \text{Å}$ ) are determined using the standard procedure for optimizing the geometry of the crystal:  $\text{LiBS}_2$  (5.4632, 8.1464),  $\text{LiAlS}_2$  (5.6770, 10.1316),  $\text{LiGaS}_2$  (5.6902, 10.3749),  $\text{LiInS}_2$  (5.8090, 11.2801). It was established that  $\text{LiBS}_2$ ,  $\text{LiAlS}_2$ , and  $\text{LiGaS}_2$  crystals are strongly compressed along the tetragonal axis ( $c/a \ll 2$  ratio). For the first time, energy band spectra and densities of states are calculated, which give an idea of the formation of the valence band of crystals, taking into account their chemical composition and crystal structure. Analysis of the structure of the edges of the valence band and the conduction band showed that all  $\text{LiMS}_2$  crystals ( $M = \text{B, Al, Ga, In}$ ) are direct-band crystals with an optical band gap of 4.13, 3.98, 5.24 and 2.87 eV, respectively. The crystal splitting decreases with increasing atomic number of the cation  $M$ : 0.85, 0.23, 0.21, 0.09 eV. Maps of distribution of deformation charge density of valence electrons, characterizing the chemical bond in  $\text{LiMS}_2$  crystals, as ion-covalent, are obtained. The Li-S bond is longer than the M-S bond, they both increase with the atomic number of the  $M$  cation and become almost identical in  $\text{LiInS}_2$  (2.4916 and 2.4909 Å). The equilibrium parameters of the crystal structure established for the simulated compounds, the revealed features of the electronic structure and the chemical bond are of scientific and practical interest when searching for the conditions for the synthesis of  $\text{LiMS}_2$  ( $M = \text{B, Al, Ga, In}$ ) crystals in the chalcopyrite structure.

**Keywords:** chalcopyrite, density functional,  $\text{LiBS}_2$ ,  $\text{LiAlS}_2$ ,  $\text{LiGaS}_2$ ,  $\text{LiInS}_2$

Поиск новых материалов для нелинейной оптики среднего ИК-диапазона и развитие технологий синтеза все более сложных по составу и структуре веществ стимулировали получение и экспериментальное исследование Li-содержащих соединений, принадлежащих семейству хорошо изученных к настоящему времени алмазоподобных соединений I–III–VI<sub>2</sub>. Повышенный интерес к кристаллам  $\text{LiMX}_2$  ( $M = \text{B, Al, In, Ga}$ ;  $X = \text{O, S, Se, Te}$ ) вызван наличием ряда

физических и физико-химических свойств (относительно большая ширина запрещенной зоны, высокий коэффициент теплопроводности, низкая анизотропия линейного теплового расширения и др.), делающих кристаллы  $\text{LiMX}_2$  более перспективными по сравнению с их кристаллохимическими аналогами, например,  $\text{CuMX}_2$  и  $\text{AgMX}_2$ . Благодаря проведенным за последние десять лет исследованиям был накоплен большой массив экспериментальных данных, полу-

ченных в нашей стране группой Л.И. Исаенко из Новосибирска [1–3] и их зарубежными коллегами, осуществившими успешное выращивание и изучение свойств тройных Li-содержащих халькогенидов [4–6]. Теоретические исследования из первых принципов электронной структуры и колебательных свойств кристаллов  $LiMX_2$  появились сравнительно недавно и посвящены изучению кристаллов в структурах  $\beta$ -феррита натрия (орторомбическая фаза типа  $\beta$ - $NaFeO_2$ ) [7, 8] или халькопирита (тетрагональная фаза типа  $CuFeS_2$ ) [9–11]. Электронное и колебательное строение кристаллов  $LiMS_2$ , которые обычно кристаллизуются в орторомбической фазе, частично изучены и полученные из эксперимента или с помощью теоретических расчетов данные представлены в перечисленных выше работах. Что касается тетрагональной фазы, то какие-либо сведения о синтезе или компьютерном моделировании кристаллов  $LiMS_2$  со структурой халькопирита в литературе отсутствуют.

Цель исследования: моделирование и исследование с использованием методов теории функционала плотности энергетической зонной структуры и химической связи в алмазоподобных кристаллах  $LiMS_2$  ( $M = B, Al, Ga, In$ ) с решеткой халькопирита.

#### Материалы и методы исследования

Подобие орторомбической и тетрагональной кристаллических структур, характерных для кристаллов  $LiMX_2$ , было подробно рассмотрено и проанализировано в работе [12] на примере реальных кристаллов  $LiInSe_2$ , синтезированных в структурах халькопирита и  $\beta$ -феррита натрия. В настоящей работе мы моделируем кристаллы  $LiMS_2$  ( $M = B, Al, Ga, In$ ) в структуре халькопирита

(рис. 1), которая является производной от структуры сфалерита (увеличенной вдвое по оси  $z$  из-за наличия катионов двух сортов) и характеризуется параметрами решетки  $a$  и  $c$ , их отношением  $\gamma = c/a$  (тетрагональное сжатие) и смещением анионов из узлов гранецентрированной подрешетки, определяемым их координатой  $x$ . Элементарная ячейка халькопирита содержит 8 атомов с координатами: 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  $a(1, 1, \gamma)$ .

В структуре халькопирита катионы (Li, M) окружены четырьмя эквивалентными анионами S, а каждый анион S окружен парой атомов Li и парой атомов сорта M, таким образом, что формируются катионные  $LiS_4$ ,  $MS_4$  и анионные  $Li_2M_2$  тетраэдры.

Постоянные решетки  $a$ ,  $c$  и смещение анионов  $x$  из узлов ГЦК подрешетки, определяющие размер кристаллической ячейки и положение анионов в структуре халькопирита, были вычислены по формулам из работы [13]. Полученные таким образом значения  $a$ ,  $c$  и  $x$  путем оптимизации геометрии кристалла были приведены к равновесным значениям, которые представлены в таблице и использовались нами в расчетах электронного строения кристаллов  $LiMS_2$  ( $M = B, Al, Ga, In$ ).

Параметры кристаллической структуры кристаллов  $LiMS_2$

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

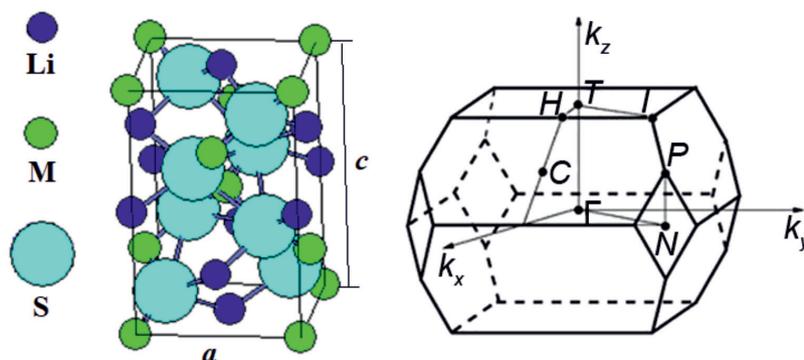


Рис. 1. Кристаллическая ячейка и зона Бриллюэна соединений  $LiMS_2$  ( $M = B, Al, Ga, In$ ) со структурой халькопирита

Кристаллическая ячейка кристаллов  $\text{LiMS}_2$  ( $M = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$ ) со структурой халькопирита (пространственная группа № 122,  $D_{2d}^{12}$  или  $I-42d$ ) содержит две формульные единицы с четырьмя неэквивалентными атомами и является сильно деформированной, так как тетрагональное сжатие  $\gamma = c/a$  кристаллов  $\text{LiMS}_2$  ( $M = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}$ ) много меньше «идеального» значения  $\gamma = 2,00$ . Параметр смещения анионов (S) для кристаллов  $\text{LiMS}_2$  ( $M = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}$ ) также сильно отличается от «идеального»  $x = 0,25$ , что обусловлено существенным различием длин связей Li-S и M-S: от 21% в  $\text{LiBS}_2$  до 7% в  $\text{LiGaS}_2$ . Исключение представляет кристалл  $\text{LiInS}_2$ , в котором длины связей практически равны, и соответственно, кристаллические параметры  $a$ ,  $c$  и  $x$  близки к идеальным.

Теория функционала плотности – DFT (density functional theory) хорошо себя зарекомендовала в исследованиях электронного строения различных по составу кристаллических твердых тел и составляет основу большинства современных программных кодов. Мы применили данную теорию с целью реализации модельных расчетов из первых принципов (*ab initio*) для группы гомологических кристаллов  $\text{LiMS}_2$  ( $M = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$ ). Оптимизация геометрии и вычисления зонной структуры  $E(k)$ , плотности состояний  $N(E)$  и распре-

деления электронной плотности  $\rho(r)$  проводились в рамках теории функционала плотности с использованием программного кода CRYSTAL [14] и заложенного в нем гибридного метода *ab initio* расчета B3LYP, который, в частности, считается одним из лучших при вычислении ширины запрещенной зоны. Высокая точность расчетов и сходимость по полной энергии обеспечивались разбиением зоны Бриллюэна (рис. 1) на сетку из специальных точек  $16 \times 16 \times 16$  и обрывом энергии при 40 ридбергах.

### Результаты исследования и их обсуждение

Зонные спектры  $E(k)$  исследуемых кристаллов  $\text{LiMS}_2$  ( $M = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$ ), вычисленные в наиболее характерных для зоны Бриллюэна халькопирита (рис. 1) точках высокой симметрии  $\Gamma = (001)$ ,  $\Gamma = (000)$ ,  $N = (\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$ , а также вдоль соединяющих их линий в единицах  $2\pi/a(1,1,1/\gamma)$ , представлены на рис. 2.

За начало шкалы энергий выбрана вершина валентной зоны кристалла  $\text{LiBS}_2$ , серым цветом выделена запрещенная зона  $E_g$ , значения которой приведены на рис. 1. Цифрами (1, 4, 5) на рисунке вблизи краев зоны проводимости (c) и валентной зоны (v) обозначены соответствующие неприводимые представления ( $\Gamma_{1c}$ ,  $\Gamma_{4v}$ ,  $\Gamma_{5v}$ ).

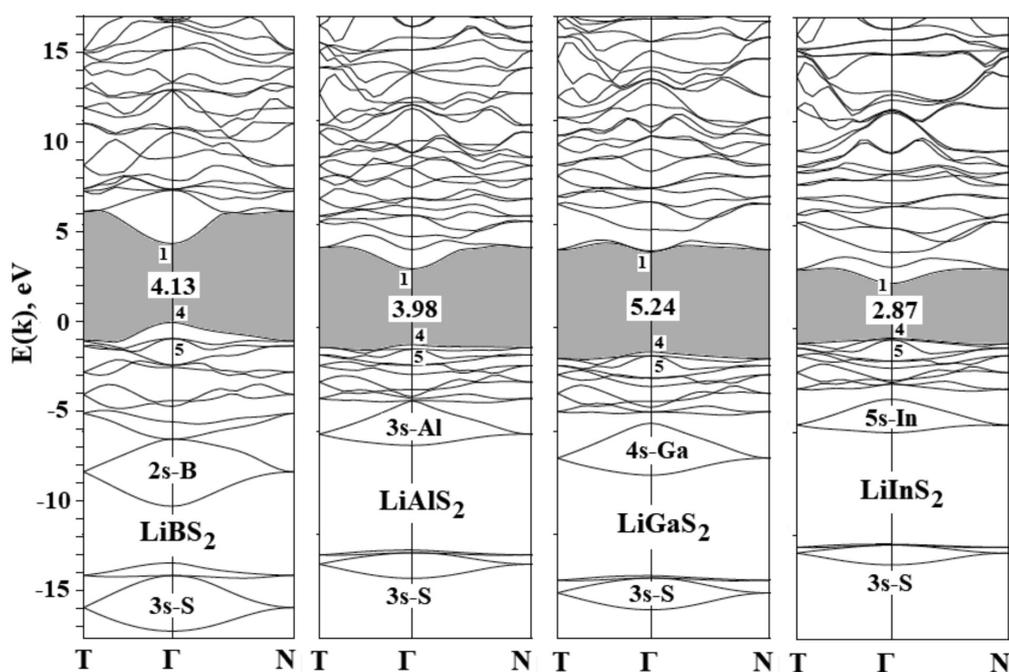


Рис. 2. Зонная структура кристаллов  $\text{LiMS}_2$  ( $M = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$ )

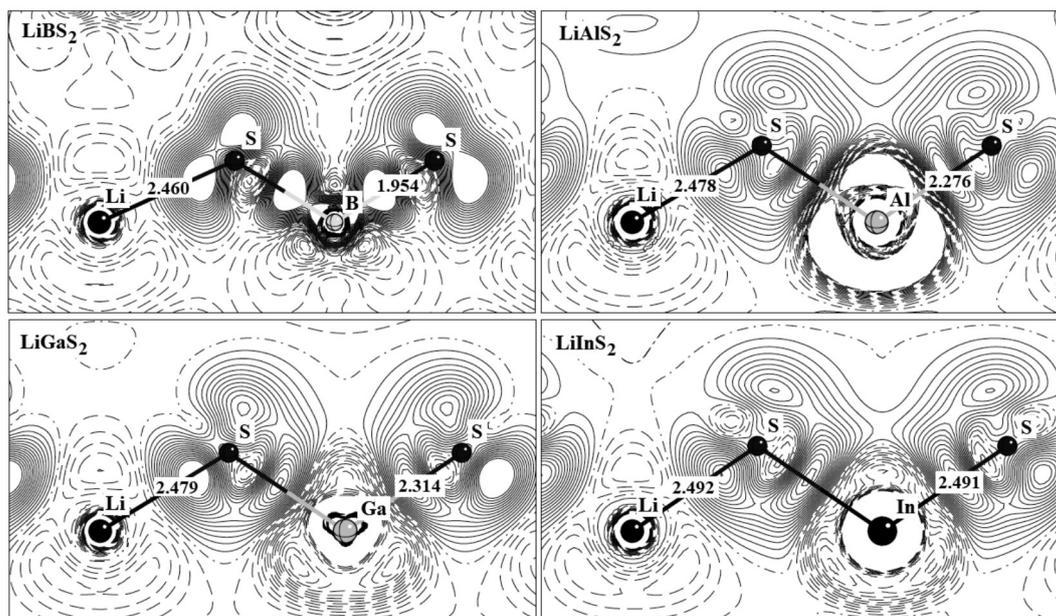


Рис. 3. Деформационная плотность  $\Delta\rho(r)$  кристаллов  $\text{LiMS}_2$  ( $M = \text{B, Al, Ga, In}$ )

В целом валентная зона кристаллов  $\text{LiMS}_2$  ( $M = \text{B, Al, Ga, In}$ ) имеет типичный для кристаллов  $\text{LiMX}_2$  со структурой халькопирита вид [11, 12]. Можно видеть три разрешенные подзоны, разделенные двумя запрещенными участками энергии, как в кристаллах  $\text{LiGaS}_2$  и  $\text{LiInS}_2$ . В кристаллах  $\text{LiBS}_2$  и  $\text{LiAlS}_2$  эти подзоны можно только проследить, так как две верхние подзоны перекрываются между собой. Причиной такого перекрывания является сильное тетрагональное сжатие ( $\gamma < 1,8$ ), как в случае  $\text{LiBO}_2$  [11]. Во всех кристаллах  $\text{LiMS}_2$  нижняя подзона из четырех уровней энергии содержит преимущественно вклады  $3s$ -состояний атомов S. Следующая подзона из двух энергетических уровней включает преобладающие вклады  $s$ -состояний атомов  $M$  (Ga, In). В кристаллах  $\text{LiBS}_2$  и  $\text{LiAlS}_2$  эта подзона состоит из четырех уровней энергии, которые вплотную прилегают к верхней подзоне, состоящей из десяти энергетических уровней, образованных в основном из  $p$ -состояний атомов S. Полная ширина валентной зоны  $\Delta E_V$  уменьшается от  $\sim 16$  до 12 эВ в ряду  $\text{LiBS}_2 \rightarrow \text{LiAlS}_2 \rightarrow \text{LiGaS}_2 \rightarrow \text{LiInS}_2$ . Рассмотрение изоанионного ряда сульфидов  $\text{LiMS}_2$  показало, что при замещении катионов  $\text{B} \rightarrow \text{Al} \rightarrow \text{Ga} \rightarrow \text{In}$  (рис. 2) прослеживаются отделение второй связки зон от верхней связки валентных зон и нелинейное изменение структуры валентных зон, которые коррелируют с нелинейным

изменением ковалентных радиусов ( $r_M$ ) и электроотрицательностей ( $\chi$ ), равных соответственно:  $\text{B}(0,89, 1,4) \rightarrow \text{Al}(1,34, 1,35) \rightarrow \text{Ga}(1,29, 1,5) \rightarrow \text{In}(1,49, 1,6)$ .

Экстремумы валентной зоны и зоны проводимости кристаллов  $\text{LiMS}_2$  реализуются в центре зоны Бриллюэна (точка  $\Gamma$ ). Поскольку абсолютный минимум зоны проводимости ( $\Gamma_{1C}$  – неприводимое представление) и абсолютный максимум валентной зоны ( $\Gamma_{4V}$ ) расположены в одной точке зоны Бриллюэна, а прямой переход  $\Gamma_{4V} \rightarrow \Gamma_{1C}$  разрешен, то исследуемые кристаллы являются прямозонными. Разность между этими уровнями определяет ширину запрещенной зоны  $E_g$ , значения которой изменяются следующим образом (рис. 2): 4,13 ( $\text{LiBS}_2$ ), 3,98 ( $\text{LiAlS}_2$ ), 5,24 ( $\text{LiGaS}_2$ ), 2,87 ( $\text{LiInS}_2$ ) эВ. Кристаллическое расщепление, равное разности между двумя верхними уровнями вершины валентной зоны  $\Delta_{\text{КР}} = E(\Gamma_{4V}) - E(\Gamma_{5V})$  убывает в изоанионном ряду с увеличением атомного номера катиона  $M$  (B, Al, Ga, In): 0,85 ( $\text{LiBS}_2$ ), 0,23 ( $\text{LiAlS}_2$ ), 0,21 ( $\text{LiGaS}_2$ ), 0,09 ( $\text{LiInS}_2$ ) эВ.

Из расчетов парциальных плотностей состояний  $N(E)$  установлено, что дно зоны проводимости содержит в основном  $p$ -состояния атомов S, с примесью  $s$ -состояний атомов  $M$  (B, Al, Ga, In), как в случае других орторомбических и тетрагональных кристаллов  $\text{LiMX}_2$ , рассмотренных в работах [11, 12].

Вычислены полные  $\rho(r)$  и деформационные  $\Delta\rho(r)$  плотности распределения заряда валентных электронов и исследованы особенности образования химической связи в кристаллах  $\text{LiMS}_2$  ( $M = \text{B, Al, Ga, In}$ ) со структурой халькопирита. Деформационная плотность исследуемых кристаллов получается в результате вычитания из кристаллической электронной плотности  $\rho(r)$  суммы электронных плотностей атомов, входящих в состав кристалла. На рис. 3 представлены карты распределения деформационной  $\Delta\rho(r)$  электронной плотности кристаллов  $\text{LiMS}_2$  ( $M = \text{B, Al, Ga, In}$ ) со структурой халькопирита в плоскости содержащей атомы разного сорта. Анализ карт распределения полной электронной плотности показывает, что основной заряд сосредоточен на анионе (S). Такое распределение типично и для других кристаллов  $\text{LiMX}_2$  с различной структурной модификацией [11, 12].

На картах деформационной плотности  $\Delta\rho(r)$  хорошо видны локализованные на связях Li-S и M-S заряды, характеризующие ковалентную составляющую химической связи между катионами и анионами. Связи Li-S являются в большей степени ионными и менее прочными, чем связи M-S, что можно проследить по картам на рис. 3. Увеличение длин связей свидетельствует об их ослаблении в ряду  $\text{LiBS}_2 \rightarrow \text{LiAlS}_2 \rightarrow \text{LiGaS}_2 \rightarrow \text{LiInS}_2$ .

### Заключение

Изучение электронного строения изоэлектронного ряда  $\text{LiBS}_2 \rightarrow \text{LiAlS}_2 \rightarrow \text{LiGaS}_2 \rightarrow \text{LiInS}_2$  в рамках единого подхода на основе теории функционала плотности обеспечило возможность получить достоверные данные об энергетической зонной структуре и особенностях формирования химической связи, обусловленных изменением химического состава в исследуемых кристаллах. Получены равновесные структурные параметры четырех новых кристаллов со структурой халькопирита. Все кристаллы  $\text{LiMS}_2$  ( $M = \text{B, Al, Ga, In}$ ) являются широкозонными  $E_g > 2,5$  эВ, что делает их перспективными материалами для практического применения в оптоэлектронике и устройствах, работающих в среднем ИК-диапазоне, как большинство кристаллов  $\text{LiMX}_2$  с различной структурной модификацией. Полученные карты распределения деформационной электронной плотности в кристаллах  $\text{LiMS}_2$  ( $M = \text{B, Al, Ga, In}$ ) хорошо иллю-

стрируют особенности ионно-ковалентной связи в них. Результаты расчетов зонной структуры и деформационной плотности  $\Delta\rho(r)$  не противоречат данным, полученным ранее для других кристаллов семейства халькопирита. Первопринципное моделирование кристаллической структуры, установленные из расчетов особенности электронного строения, количественные характеристики энергетической зонной структуры, тип химической связи и выявленное влияние химического состава в рассмотренных кристаллах  $\text{LiMS}_2$  ( $M = \text{B, Al, Ga, In}$ ) на их свойства, могут быть полезны с научной точки зрения. Они также имеют практическое значение для специалистов, занимающихся поиском новых полупроводниковых материалов с уникальными оптическими свойствами и подбирающих условия их синтеза в структуре халькопирита, которая, согласно расчетам, является вполне реальной и может быть получена при высоких температурах как фаза высокого давления.

### Список литературы / References

1. Isaenko L., Vasilyeva I., Yelissev A., Lobanov S., Malakhov V., Dovlitova L., Zondy J.-J., Kavun I.I. Growth and characterization of  $\text{LiInS}_2$  single crystals. *J. Cryst. Growth*. 2000. vol. 218. no. 2-4. P. 313-322. DOI: 10.1016/S0022-0248(00)00565-0.
2. Isaenko L., Vasilyeva I., Merkulov A., Yelissev A., Lobanov S. Growth of new nonlinear crystals  $\text{LiMX}_2$  ( $M = \text{Al, In, Ga, X = S, Se, Te}$ ) for the mid-IR optics. *J. Cryst. Growth*. 2005. vol. 275. no. 1-2. P. 217-223. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2004.10.089.
3. Isaenko L.I., Vasilyeva I.G. Nonlinear  $\text{LiB}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}$  crystals for mid-IR and far-IR: novel aspects in crystal growth. *J. Cryst. Growth*. 2008. vol. 310. no. 7-9. P. 1954-1960. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2007.11.201.
4. Tupitsyn E., Bhattacharya P., Rowe E., Matei L., Cui Y., Buliga V., Groza M., Wiggins B., Burger A., A. Stowe Lithium containing chalcogenide single crystals for neutron detection. *J. Cryst. Growth*. 2014. vol. 393. no. 1. P. 23-27. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2013.10.054>.
5. Drebuschak V.A., Isaenko L.I., Lobanov S.I., Krinitin P.G., Grazhdannikov S.A. Experimental heat capacity of  $\text{LiInS}_2$ ,  $\text{LiInSe}_2$ ,  $\text{LiGaS}_2$ ,  $\text{LiGaSe}_2$ , and  $\text{LiGaTe}_2$  from 180 to 460 K. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2017. vol. 129. no. 1. P.103-108. DOI: 10.1007/s10973-017-6176-9.
6. Drebuschak V.A. Model-free temperature scaling for heat capacity. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2017. vol. 130. no. 1. P. 5-13. DOI: 10.1007/s10973-017-6447-5.
7. Long-HuaLi, Jun-QianLi, Li-MingWu. Electronic structures and optical properties of wurtzite type  $\text{LiBSe}_2$  ( $\text{B} = \text{Al, Ga, In}$ ): A first-principles study. *Journal of Solid State Chemistry*. 2008. vol. 181. no. 9. P. 2462-2468. DOI: 10.1016/j.jssc.2008.05.047
8. Reshak Ali H., Auluck S., Kityk I.V., Al-Douri Y., Khenata R., A. Bouhemadou Electronic properties of orthorhombic  $\text{LiGaS}$ , and  $\text{LiGaSe}$ . *Applied Physics A*. 2009. vol. 94. no. 2. P. 315-320. DOI: 10.1007/s00339-008-4794-6.
9. Басалаев Ю.М., Журавлев Ю.Н., Китова Е.Б., Поплавной А.С. Химическая связь в тройных изоструктурных

Li-содержащих халькогенидах. Журнал структурной химии. 2007. Т. 48, № 6. С. 1067–1071.

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. vol. 48, no. 6. P. 1001–1005. DOI: 10.1007/s10947-007-0163-0.

10. Kosobutsky A.V., Basalaev Yu.M., Poplavnoi A.S. Lattice dynamics of chalcopyrite semiconductors LiAlTe<sub>2</sub>, LiGaTe<sub>2</sub>, and LiInTe<sub>2</sub>. *Phys. Stat. Sol. (b)*. 2009. vol. 246. no. 2. P. 364–371. DOI: 10.1002/pssb.200844283.

11. Basalaev Yu.M., Poplavnoi A.S. Crystal chemistry, electronic and vibrational structure of compounds with chalcopyrite lattice. In: *Chalcopyrite: Chemical Composition, Occurrence and Uses* / Ed. Deborah Cronin. Nova Science Publishers, Inc.: N.Y. USA. 2014. P. 194 (pp. 115–173).

12. Дугинова Е.Б. Энергетическая структура и химическая связь в кристаллах LiMX<sub>2</sub> (M = Al, Ga, In; X = S, Se, Te) и LiGaO<sub>2</sub>: дис. ... канд. физ.-мат. наук. Кемерово, 2009. 124 с.

Duginova E.B. Energy structure and chemical bonding in LiMX<sub>2</sub> crystals (M = Al, Ga, In, X = S, Se, Te) and LiGaO<sub>2</sub>: dis. ... cand. fiz.-mat. nauk. Kemerovo. 2009. 124 p. (in Russian).

13. Jaffe J.E., Zunger A. Theory of the band-gap anomaly in ABC<sub>2</sub> chalcopyrite semiconductors. *Phys. Rev. B*. 1984. vol. 29, no. 4. P. 1882–1906. DOI: 10.1103/PhysRevB.29.1882.

14. 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. <https://doi.org/10.1002/qua.24658>.