

Первопринципное исследование электронных, колебательных и упругих свойств кристаллов LiInTe_2 и LiTlTe_2

© Ю.М. Басалаев^{1,2}, Е.Б. Дугинова³, О.Г. Басалаева¹

¹ Кемеровский государственный медицинский университет, 650056 Кемерово, Россия

² Российский государственный аграрный университет — МСХА им. К.А. Тимирязева, 127434 Москва, Россия

³ Кузбасский государственный технический университет, 650000 Кемерово, Россия

E-mail: ymbas@mail.ru

Поступила в Редакцию 17 декабря 2022 г.

В окончательной редакции 27 января 2023 г.

Принята к публикации 30 января 2023 г.

С помощью метода подрешеток и теории функционала плотности впервые изучено электронное строение кристалла LiTlTe_2 со структурой халькопирита и вычислены равновесные параметры кристаллической решетки $a = 6.7526 \text{ \AA}$, $c = 13.3037 \text{ \AA}$, $u(\text{Te}) = 0.2423$. Установлено, что валентные зоны кристалла LiTlTe_2 и его ближайшего аналога LiInTe_2 по топологии фактически совпадают, а кристалл LiTlTe_2 является прямым полупроводником, с шириной запрещенной зоны 0.63 эВ и кристаллическим расщеплением 0.04 эВ . Проанализированы парциальные вклады плотности состояний и выявлены особенности формирования валентной зоны и зоны проводимости кристаллов LiInTe_2 и LiTlTe_2 за счет вкладов их подрешеток: структура валентных зон обоих кристаллов полностью определяется взаимодействием в катионных тетраэдрах InTe_4 и TlTe_4 . Вычислены колебательные моды и упругие постоянные, подтверждающие устойчивость и механическую стабильность кристалла LiTlTe_2 .

Ключевые слова: LiInTe_2 , LiTlTe_2 , халькопирит, электронное строение, подрешетка.

DOI: 10.21883/FTP.2023.01.54924.4131

1. Введение

Систематизация структурных свойств и ширины запрещенной зоны тройных соединений типа $A^{\text{I}}M^{\text{III}}X_2^{\text{VI}}$ ($A = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$; $M = \text{Ga, In, Tl}$; $X = \text{S, Se, Te}$) была проведена в работе [1], где на основе соотношения ионных радиусов авторы предложили классифицировать эти соединения по трем структурным типам, подобным структурам ZnS , NaCl и TlSe . В частности, было показано, что соединения LiGaSe_2 , LiGaTe_2 , LiInTe_2 , LiTlSe_2 , LiTlTe_2 должны принадлежать к структурному типу, полученному из структуры сфалерита (ZnS), что было подтверждено, например, для трех теллуридов в работах [2–5], в которых были синтезированы и исследованы с помощью экспериментальных методов кристаллы LiInTe_2 [2], LiAlTe_2 [3] и LiGaTe_2 [4,5] со структурой халькопирита. Среди рассматриваемых тройных соединений типа Li-III-Te_2 со структурой халькопирита до сих пор не синтезирован и не изучен кристалл LiTlTe_2 , проблема синтеза и исследования которого в лабораторных условиях связана в основном с наличием в его составе токсичных атомов таллия.

Интерес к Pb -содержащим соединениям типа I-III-VI_2 , имеющим структуру халькопирита, был связан с возможностью их применения в электрооптических устройствах. С этой целью изучались, как правило, электрические и тепловые свойства кристаллов. В частности, в работе [6] было проведено исследование

электропроводности, термоэдс и теплопроводности полупроводника AgTlTe_2 в жидком и твердом состояниях, где было также установлено, что кристалл AgTlTe_2 сохраняет структуру халькопирита вплоть до температуры плавления (282°C) и имеет положительную термоэдс. Изучение ближнего порядка в твердом и расплавленном состояниях кристалла CuTlTe_2 [7] показало преобладающий ковалентный характер связей Cu-Te и Tl-Te в обеих фазах с конфигурацией атомов, типичной для структуры халькопирита. Дополнительный интерес к Pb -содержащим соединениям со структурой халькопирита связан с поиском и изучением новых идеальных полуметаллических кристаллов Вейля, что было реализовано в работах [8,9] для CuTlSe_2 , AgTlTe_2 , AuTlTe_2 и ZnPbAs_2 .

Особого внимания заслуживает работа [10], в которой с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проведено изучение электронного строения, а с использованием методов теории функционала плотности DFT получена зонная структура кристалла LiGaTe_2 . Теоретические и экспериментальные исследования успешно дополняют друг друга. Методом рентгеноструктурного анализа удалось оценить зависимость параметров решетки от температуры в диапазоне $303\text{--}563 \text{ K}$ и обнаружить отрицательное тепловое расширение вдоль главной оси кристалла, а также преобладающее тепловое расширение в направлениях, перпендикулярных к ней. С использованием кода CASTEP в приближении обобщенного градиента (GGA-PBE)

были выполнены расчеты зонной структуры, полной и парциальной плотности состояний кристалла LiGaTe_2 , которые наряду с экспериментальными данными характеризуют его как перспективный для применения в среднем ИК диапазоне материал с высокой анизотропией и малым коэффициентом теплового расширения. Авторы работы [10] считают, что полученные для LiGaTe_2 результаты могут быть полезны для открытия и исследования новых ИК-оптоэлектронных полифункциональных теллуридов металлов.

В настоящее время проблема изучения гипотетических и токсичных соединений может быть снята с помощью современных методов расчета из первых принципов (*ab initio*), результаты которых по своей точности сопоставимы с результатами экспериментальных измерений. Такие расчеты энергетической зонной структуры и динамики кристаллической решетки для соединений LiAlTe_2 , LiGaTe_2 и LiInTe_2 со структурой халькопирита были проведены в рамках теории функционала плотности (DFT) в работах [11,12], где в целом получено хорошее согласие теоретических и экспериментальных данных.

Кристалл LiTlTe_2 является гипотетическим, как, например, его изоструктурные аналоги — соединения MgSiN_2 , MgGeN_2 [13] и LiMS_2 ($M = \text{B, Al, Ga, In}$) [14], которые были изучены нами ранее в рамках теории функционала плотности. Как показали расчеты [13,14], применение программных кодов CRYSTAL [15] и Quantum Espresso [16] к изучению зонной структуры и динамики решетки соединений сложного состава, в том числе гипотетических соединений с решеткой халькопирита, является оправданным и достаточно эффективным методом исследования. Можно с уверенностью сказать, что методика вычисления электронных и колебательных свойств гипотетических соединений со структурой халькопирита хорошо отлажена и позволяет проводить теоретические исследования любых изоструктурных аналогов, обеспечивая необходимую достоверность полученной информации.

Цель данной работы — моделирование и исследование энергетической зонной структуры гипотетического кристалла LiTlTe_2 совместно с его ближайшим реально существующим и хорошо изученным аналогом LiInTe_2 со структурой халькопирита. Такое сочетание объектов исследования компенсирует отсутствие каких-либо экспериментальных данных о кристалле LiTlTe_2 .

Необходимые для расчетов параметры кристаллической структуры кристалла LiTlTe_2 были определены в соответствии с методикой, изложенной в работе [17], которая опирается на геометрию кристалла в структуре халькопирита, радиусы атомов и их взаимное расположение. Вычисленные по формулам из работы [17] параметры решетки оптимизировались в коде Quantum Espresso [16] до равновесных значений: $a = 6.7526 \text{ \AA}$, $c = 13.3037 \text{ \AA}$ ($\gamma = c/a = 1.970$) с координатой аниона $u(\text{Te}) = 0.2423$. Параметры кристаллической решетки $a = 6.308 \text{ \AA}$, $c = 12.385 \text{ \AA}$, $u(\text{Te}) = 0.2382 \text{ \AA}$ для кристалла LiInTe_2 брались такими же, как в работе [9],

где они сопоставлялись с экспериментальными данными $a = 6.398 \text{ \AA}$, $c = 12.460 \text{ \AA}$, $u(\text{Te}) = 0.2441$ [2, 5].

Координационное окружение каждого атома в структуре халькопирита равно четырем, в результате чего кристаллы LiInTe_2 и LiTlTe_2 можно представить как совокупность „катионных“ (катион в центре) LiTe_4 , InTe_4 (LiTe_4 , TlTe_4) и „анионных“ (анион в центре) Li_2TeIn_2 (Li_2TeTl_2) тетраэдров. В анионных тетраэдрах атомы Te окружены двумя атомами Li и двумя атомами In или Tl. Такое представление позволяет применить метод подрешеток [18] и рассмотреть участие атомов каждого сорта в формировании зонной структуры соответствующего кристалла. Как показали расчеты, метод подрешеток позволяет проследить генезис зонной структуры не только в бинарных соединениях, но и в более сложных, например, тройных ионно-ковалентных соединениях B_2CN , BC_2N , BCN_2 со структурой, подобной структурам халькопирита и антихалькопирита [18].

На практике метод подрешеток сводится к вычислению зонной структуры кристалла как единой системы и дополнительному расчету зон для составляющих кристалл подсистем (подрешеток): простых, состоящих из атомов одного сорта, и сложных типа катион-анион (катионные тетраэдры).

2. Результаты и обсуждение

Вычисление энергетической зонной структуры кристаллов LiInTe_2 и LiTlTe_2 было выполнено в рамках теории функционала плотности DFT (Density Functional Theory) с помощью программного кода Quantum Espresso (PWscf) [16] и реализованных в нем методов, на сетке специальных точек $16 \times 16 \times 16$, в приближении GGA (Generalized Gradient Approximation) с использованием обменно-корреляционного функционала PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) и сохраняющих норму атомных псевдопотенциалов, сгенерированных программой PWscf. В расчетах для кристаллов LiInTe_2 и LiTlTe_2 были реализованы следующие конфигурации валентных электронов: $\text{Li } 2s^1$, $\text{In } 4d^{10}5s^25p^1$, $\text{Tl } 5d^{10}6s^26p^1$, $\text{Te } 5s^25p^4$. Кинетическая энергия для обоих кристаллов обрывалась на 40 Ry, а зарядовая плотность при 600 Ry, что дает в разложении для LiInTe_2 — 7411, а для LiTlTe_2 — 8589 плоских волн. Расчет электронного строения проводился по всей зоне Бриллюэна для структуры халькопирита [19], где наиболее характерными и важными являются два направления: 1) вдоль оси четвертого порядка с ($\Gamma \rightarrow Z$) и 2) в плоскости, перпендикулярной к ней ($\Gamma \rightarrow X$). Начало отсчета шкалы энергии совмещено с абсолютным максимумом валентной зоны кристалла, совпадающим с последним заполненным состоянием (уровень Ферми E_F).

Сопоставление энергетических зонных структур кристаллов LiInTe_2 , LiTlTe_2 и их подрешеток на рис. 1 и 2 дает наглядное представление о формировании

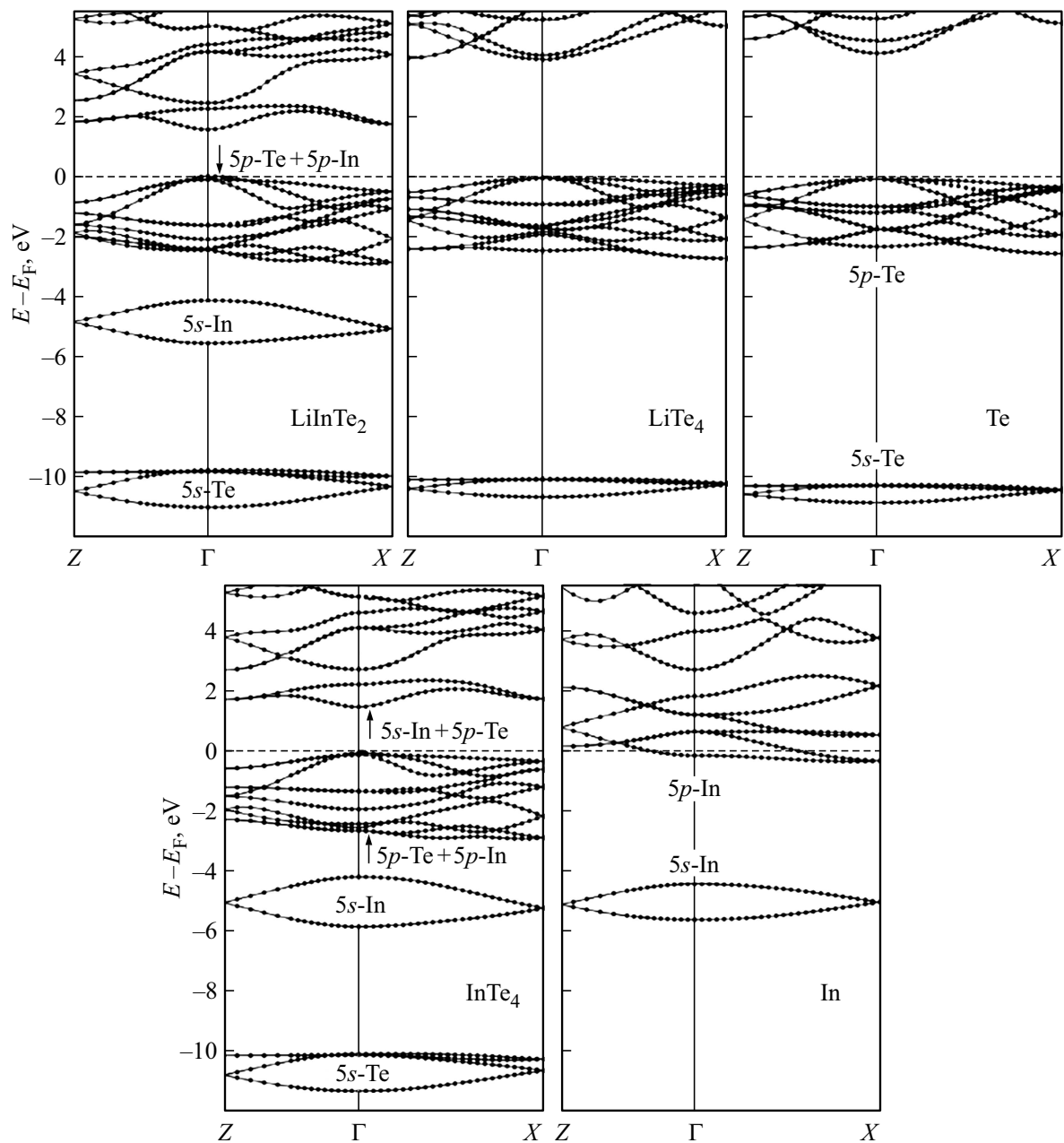


Рис. 1. Зонная структура кристалла LiInTe_2 и его подрешеток.

валентных зон из подрешеточных состояний отдельных атомов, входящих в состав соединений.

Из-за того что d -зоны атомов In и Tl в кристаллах LiInTe_2 и LiTlTe_2 расположены энергетически ниже s -зон атомов Te (в области от -14 до -15 эВ относительно E_F) и фактически не влияют на формирование валентной зоны, мы исключили их из рассмотрения и обсуждения.

Валентная зона исследуемых кристаллов LiInTe_2 и LiTlTe_2 содержит 16 валентных электронов (без учета спина и d -состояний атомов In и Tl), которые распределены по трем разрешенным зонам, разделенным запрещенными участками, что качественно совпадает со

структурой валентной зоны других соединений семейства халькопирита [11,19,20].

Края валентной зоны обоих кристаллов определяются положением разрешенных зон аниона: $5s\text{-Te}$ (нижний край в интервале от -10 до -11 эВ) и $5p\text{-Te}$ (верхний край вблизи 0 эВ). Таким образом, полная ширина валентной зоны кристаллов LiInTe_2 и LiTlTe_2 составляет ~ 11 эВ. Установлено, что взаимодействие анионов с катионами разного сорта приводит к следующим неравнозначным результатам. Например, присутствие атомов Li, а именно их $2s$ -состояний, не оказывает прямого влияния ни на ширину запрещенной зоны, ни на уровни энергии кристалла, но играет важную

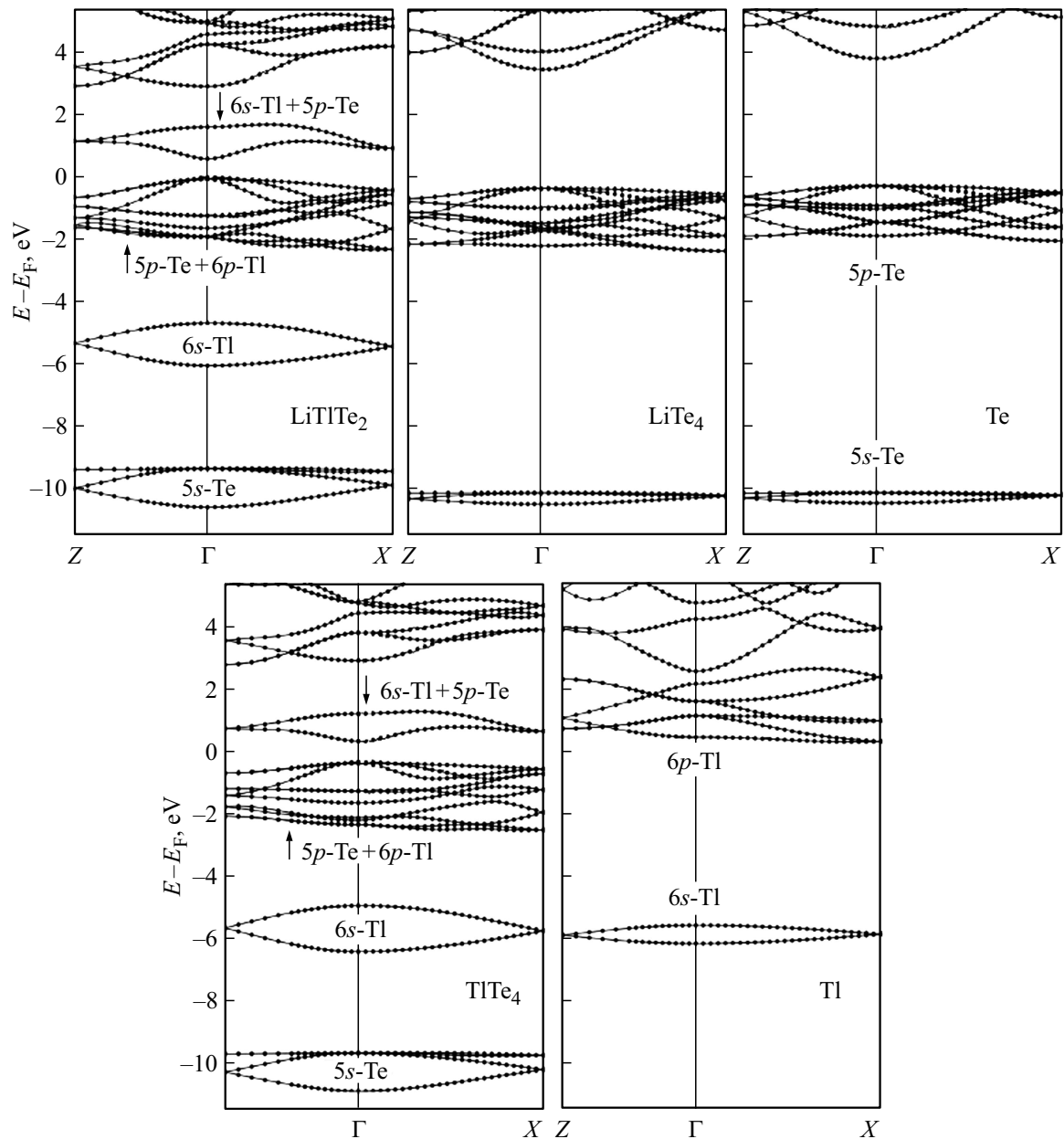


Рис. 2. Зонная структура кристалла LiPtTe_2 и его подрешеток.

роль в стабилизации кристаллической структуры путем образования химической связи в катионных тетраэдрах LiTe_4 , что фактически не изменяет зонную структуру, формируемую подрешеткой из атомов Te (см. рис. 1 и 2). Как видно из рисунков, структура валентных зон кристаллов LiInTe_2 и LiPtTe_2 полностью определяется взаимодействием в катионных тетраэдрах InTe_4 и PtTe_4 соответственно. Взаимодействие атомов на связях In–Te и Pt–Te приводит к увеличению дисперсности (уширению) s -зон атомов в катионных тетраэдрах InTe_4 , PtTe_4 и, соответственно, в кристаллах, что характерно для образования преимущественно ковалентных связей. Химические связи Li–Te в тетраэдрах LiTe_4 являются по сути ионными, что подтверждается экспериментально и

вычислениями других авторов, в частности для кристаллов LiMX_2 ($M = \text{In, Ga}$; $X = \text{S, Se, Te}$) [21–24].

Разрешенная зона в интервале от -4 до -6 эВ кристаллов LiInTe_2 и LiPtTe_2 содержит в основном вклады s -состояний элементов III группы ($5s\text{-In}$ или $6s\text{-Pt}$) и, как можно проследить по рис. 1 и 2, обусловлена образованием связей In–Te и Pt–Te в катионных тетраэдрах InTe_4 , PtTe_4 .

Абсолютный максимум валентной зоны и минимум зоны проводимости кристалла LiPtTe_2 расположены в центре зоны Бриллюэна (точка Γ) и разделены прямой шириной запрещенной зоны $E_g = E_{17}(\Gamma) - E_{16}(\Gamma)$, равной 1.66 (LiInTe_2) и 0.63 (LiPtTe_2) эВ. Вычисленное нами значение $E_g = 1.66$ эВ хорошо согласуется с экс-

периментальным значением $E_g = 1.5$ эВ, которое было получено для LiInTe_2 в результате исследования его оптических свойств [4]. Этот результат использовался при обсуждении и обобщении свойств группы изоэлектронных аналогов LiMX_2 ($M = \text{In, Ga}$; $X = \text{S, Se, Te}$) [21].

Атомы разного сорта в катионных подрешетках (Li и In (или Tl)) кристаллов LiInTe_2 и LiTlTe_2 со структурой халькопирита имеют разные радиусы, что определяет размеры тетраэдров LiTe_4 и InTe_4 (или TlTe_4), которые влияют на тетрагональное сжатие решетки $\gamma = c/a = 1.947 < 2.0$ (LiInTe_2), $\gamma = 1.970 < 2.0$ (LiTlTe_2) и приводят к кристаллическому расщеплению вершины валентной зоны $\Delta = E_{16}(\Gamma_{4V}) - E_{15}(\Gamma_{5V})$ на величину 0.07 (LiInTe_2) и 0.04 (LiTlTe_2) эВ.

Нижняя незанятая кристаллическая орбиталь, содержащая минимум зоны проводимости в интервале от 0 до 2.5 эВ обоих кристаллов LiInTe_2 и LiTlTe_2 , формируется главным образом из антисвязывающих орбиталей $5s\text{-In}$ (или $6s\text{-Tl}$) и $5p\text{-Te}$. Подобные результаты были получены из первых принципов для группы селенидов LiAlSe_2 , LiGaSe_2 , LiInSe_2 со структурой производной от структуры вюрцита [24].

На рис. 3 и 4 представлены полные и парциальные плотности состояний $N(E)$ кристаллов LiInTe_2 и LiTlTe_2 . В целом вклады состояний отдельных атомов, входящих в состав обоих кристаллов, дают типичную суммарную картину для полной кристаллической $N(E)$ валентной зоны аналогичных тетрагональных соединений со структурой халькопирита [14]. Наблюдаемые основные различия в графиках $N(E)$, очевидно, определяются различными вкладами атомов Tl и In.

Расчеты зонной структуры и анализ парциальных вкладов плотности состояний, в сочетании с методом подрешеток, позволяют детально изучить структуру не только валентной зоны, но и нижнюю часть зоны проводимости кристаллов LiInTe_2 и LiTlTe_2 . В частности, установлено, что в вершине валентной зоны обоих кристаллов преобладают вклады p -состояний атомов Te и In (или Tl). Вблизи дна зоны проводимости преобладают вклады s -состояний атомов In (или Tl), а также p -состояний атомов Te и небольшие вклады p -состояний атомов Li и In (или Tl). Эти результаты хорошо согласуются с данными, полученными с использованием кода WIEN2k для орторомбических кристаллов LiGaS_2 и LiGaSe_2 [23], где на основе анализа парциальных вкладов $N(E)$ были установлены аналогичные вклады состояний анионов (атомы S и Se) и катионов (атомы Li и Ga).

Основную информацию о химической связи в кристалле можно получить из расчета плотности распределения заряда валентных электронов $\rho(\mathbf{r})$. Наиболее наглядной является деформационная плотность распределения заряда $\Delta\rho$, получаемая из кристаллической $\rho(\mathbf{r})$ путем вычитания плотности распределения для отдельных не возбужденных и не взаимодействующих атомов. Тогда на картах $\Delta\rho$ остается только та часть плотности заряда, которая определяет взаимодействие между атомами в кристалле. Представленная на карте деформационная

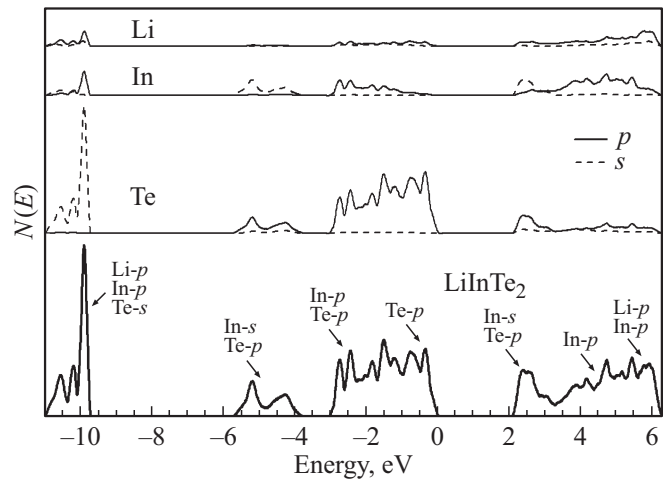


Рис. 3. Плотность состояний кристалла LiInTe_2 и атомных подрешеток.

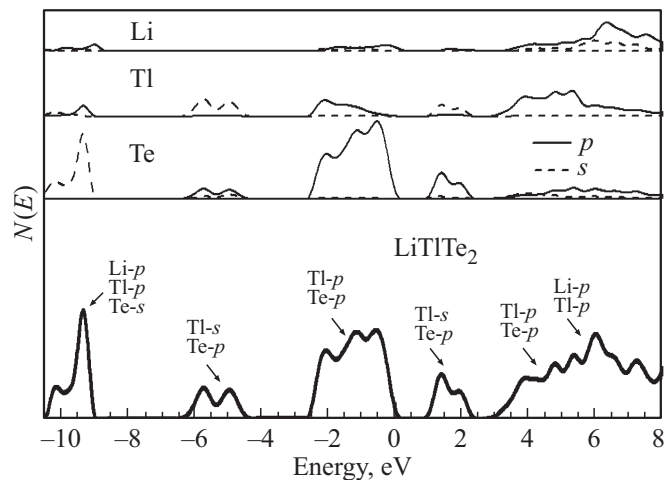


Рис. 4. Плотность состояний кристалла LiTlTe_2 и атомных подрешеток.

плотность $\Delta\rho$ для кристалла LiTlTe_2 (рис. 5) показывает наличие максимумов заряда в виде замкнутых контуров $\Delta\rho$ на связях Li–Te и Tl–Te (ковалентная составляющая). Связь Tl–Te является преимущественно ковалентной, тогда как связь Li–Te является преимущественно ионной, что подтверждает положение максимума заряда, который существенно смещен от центра связи в сторону аниона. Аналогичная картина распределения плотности заряда валентных электронов наблюдается в кристалле LiInTe_2 [12,25].

Так как кристалл LiTlTe_2 является гипотетическим, для подтверждения возможности его реального существования достаточно вычислить фоннный спектр и убедиться в отсутствии в нем отрицательных частот, а также найти значения упругих постоянных и модулей упругости, которые должны удовлетворять определенным условиям.

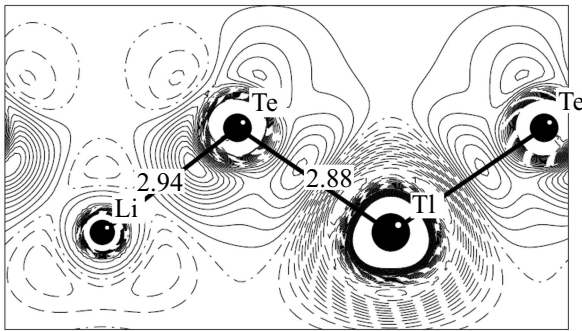


Рис. 5. Распределение деформационной плотности в кристалле LiPtTe_2 .

Колебательный спектр любого кристалла состоит из инфракрасных (ИК) мод и мод комбинационного рассеяния (КР), которые являются их „визитной карточкой“ — полной и специфической характеристикой. В двух формульных единицах кристаллов LiInTe_2 и LiPtTe_2 содержится 8 атомов, что с учетом симметрии для структуры халькопирита дает спектр решеточных колебаний из 24 колебательных мод, в числе которых 21 оптическая и 3 акустические. Центр зоны Бриллюэна (точка Γ) содержит необходимую информацию о колебательных свойствах кристалла и имеет определенный набор нормальных колебаний. Спектр оптических колебаний кристаллов LiInTe_2 и LiPtTe_2 в структуре халькопирита представляется в виде разложения: $\Gamma_{\text{opt}} = A_1 + 2A_2 + 3B_1 + 3B_2 + 6E$. Здесь исключены три акустические моды (B_2 и E) и приведены типичные для симметрии халькопирита неприводимые представления: $A_1(\Gamma_1)$, $A_2(\Gamma_2)$, $B_1(\Gamma_3)$, $B_2(\Gamma_4)$ — однократные и $E(\Gamma_5)$ — двукратное. В спектрах КР кристаллов LiInTe_2 и LiPtTe_2 со структурой халькопирита все моды (кроме A_2) являются активными. Вычисленные колебательные моды кристаллов LiInTe_2 и LiPtTe_2 представлены в табл. 1.

Из теоретико-группового анализа следует, что колебания с симметрией $A_1(\Gamma_1)$ и $A_2(\Gamma_2)$ в обоих кристаллах LiInTe_2 и LiPtTe_2 содержат исключительно колебания атомов Те. Частоты с симметрией $B_1(\Gamma_3)$ включают колебания атомов в обеих катионных подрешетках решетки халькопирита (Li и In; Li и Pt), которые совершаются в противофазе вдоль главной оси симметрии кристалла (ось $c \parallel z$), тогда как анионы Те смещаются в плоскости, перпендикулярной к этой оси. Оптические частоты с симметрией $B_2(\Gamma_4)$ содержат колебания связей Li–Te и Pt–Te или Li–Te и In–Te, в которых катионы смещаются только вдоль оси $c \parallel z$, а анионы совершают колебания в плоскостях, содержащих эту ось. Для частот с симметрией E характерно смещение катионов только в плоскостях, перпендикулярных оси $c \parallel z$, анионы колеблются в плоскостях, содержащих главную ось.

Таблица 1. Частоты оптических колебаний кристаллов LiInTe_2 и LiPtTe_2

| | Γ_1 | Γ_2 | Γ_3 | Γ_4 TO/LO | Γ_5 TO/LO |
|------------------------|------------|------------|--------------|-------------------------|--|
| LiInTe_2 [11] | 116 | 91, 132 | 67, 166, 351 | 59/63, 163/178, 341/349 | 38/38, 60/61, 167/168, 169/180, 329/330, 334/347 |
| LiPtTe_2 | 104 | 74, 129 | 60, 138, 250 | 53/61, 143/148, 227/250 | 43/43, 54/56, 135/141, 143/149, 212/213, 233/260 |

Таблица 2. Упругие постоянные и модуль всестороннего сжатия (B) кристаллов LiInTe_2 и LiPtTe_2

| | C_{11} | C_{12} | C_{13} | C_{33} | C_{44} | C_{66} | B |
|------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----|
| LiInTe_2 [11] | 37.1 | 22.1 | 25.3 | 42.6 | 16.6 | 14.0 | 29 |
| LiPtTe_2 | 38.0 | 30.6 | 30.8 | 47.9 | 9.9 | 13.0 | 34 |

Моды с симметрией B_2 и E являются активными и полярными в ИК и КР спектрах, где они расщепляются на продольные (LO) и поперечные (TO) составляющие.

Вычисленные упругие постоянные гипотетического кристалла LiPtTe_2 удовлетворяют условиям механической стабильности Борна для тетрагональных соединений (табл. 2) так же, как и для его реального аналога LiInTe_2 [11]: все диагональные элементы матрицы упругих констант положительны $C_{ii} > 0$; выполняются соотношения $C_{11} > C_{12}$, $C_{11}C_{33} > C_{13}^2$ и $(C_{11} + C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2$. На основе упругих констант для кристалла LiPtTe_2 были вычислены модуль Юнга $E = 22$ ГПа, модуль сдвига $G = 8$ ГПа, модуль всестороннего сжатия $B = 34$ ГПа и коэффициент Пуассона $\nu = 0.39$. Из соотношений модулей сжатия и сдвига $B/G = 4.25$ и $G/B = 0.24$ следует, что кристалл LiPtTe_2 является пластичным материалом ($G/B < 0.5$), с высокой прочностью, так как значение его коэффициента Пуассона близко к $\nu = 0.5$, соответствующего механически несжимаемому материалу.

Микротвердость кристалла LiPtTe_2 (H , ГПа), вычисленная по эмпирической формуле $H = 0.92 \cdot (G/B)^{1.137} G^{0.708}$ [20], равна 0.8 ГПа, что свидетельствует о его невысокой твердости.

3. Заключение

Устойчивость и механическая стабильность кристалла LiPtTe_2 были установлены в результате вычисления равновесных параметров кристаллической решетки, колебательных частот и упругих постоянных, что определяет возможность его реального существования в структуре халькопирита, подобно реальному изоструктурному аналогу LiInTe_2 . Применение метода подрешеток позволило получить необходимую информацию о формировании

энергетической зонной структуры кристаллов LiInTe_2 и LiTlTe_2 из подрешеточных состояний катионных тетраэдров InTe_4 и TlTe_4 , исследование которых в сочетании с тетраэдрами LiTe_4 дает наглядную картину этого процесса. В результате расчетов было установлено, что кристалл LiTlTe_2 является прямозонным полупроводником с узкой шириной запрещенной зоны, физические свойства которого подобны свойствам LiInTe_2 .

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Z.Z. Kish, E.Yu. Peresh, V.B. Lazarev, E.E. Semrad. *Inorg. Mater.*, **23**, 697 (1987).
- [2] W. Hönle, G. Kühn, H. Neumann. *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **532**, 150 (1986).
- [3] J. Kim, T. Hughbanks. *Inorg. Chem.*, **39**, 3092 (2000).
- [4] L. Isaenko, P. Krinitsin, V. Vedenyapin, A. Yelisseyev, A. Merkulov, J.J. Zondy, V. Petrov. *Cryst. Growth Des.*, **5**, 1325 (2005).
- [5] L. Isaenko, I. Vasilyeva, A. Merkulov, A. Yelisseyev, S. Lobanov. *J. Cryst. Growth*, **275**, 217 (2005).
- [6] N. Abdelmohsen, H.H.A. Labib, A.H. Abou El Ela, S. Elsayed. *Appl. Phys. A*, **48**, 251 (1989).
- [7] O. Uemura, T. Akai, Y. Kameda, T. Satow. *Phys. Status Solidi A*, **112**, 467 (1989).
- [8] J. Ruan, S.-K. Jian, D. Zhang, H. Yao, H. Zhang, S.-C. Zhang, D. Xing. *Phys. Rev. Lett.*, **116**, 226801 (2016).
- [9] W. Feng, D. Xiao, J. Ding, Y. Yao. *Phys. Rev. Lett.*, **106**, 016402 (2011).
- [10] V.V. Atuchin, F. Liang, S. Grazhdannikov, L.I. Isaenko, P.G. Krinitsin, M.S. Molokeyev, I.P. Prosvirnin, X. Jiang, Z. Lin. *RSC Advances*, **8**, 9946 (2018).
- [11] A.V. Kosobutsky, Yu.M. Basalaev, A.S. Poplavnoi. *Phys. Status Solidi B*, **246**, 364 (2009).
- [12] Ю.М. Басалаев, Ю.Н. Журавлев, Е.Б. Китова, А.С. Поплавной. *ЖСХ*, **48**, 1067 (2007).
- [13] Ю.М. Басалаев, П.В. Демушин. *ЖСХ*, **51**, 1225 (2010).
- [14] Ю.М. Басалаев, Е.В. Дугинов, Е.Б. Дугинова. *Успехи соврем. естествознания*, **11** (2), 199 (2018).
- [15] R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C. Zicovich-Wilson, B. Civalieri, L. Maschio, M. Rerat, S. Casassa, J. Baima, S. Salustro, B. Kirtman. *Comput. Mol. Sci.*, **8**, e1360 (2018).
- [16] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi. *Rev. Mod. Phys.*, **73**, 515 (2001).
- [17] J.E. Jaffe, A. Zunger. *Phys. Rev. B*, **29**, 1882 (1984).
- [18] Ю.М. Басалаев. *ЖСХ*, **57**, 15 (2016).
- [19] W. Setyawan, S. Curtarolo. *Comput. Mater. Sci.*, **49**, 299 (2010).
- [20] Y. Tian, B. Xu, Z. Zhao. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **33**, 93 (2012).
- [21] L. Isaenko, A. Yelisseyev, S. Lobanov, P.G. Krinitsin, V. Petrov, J.-J. Zondy. *J. Non-Cryst. Sol.*, **352**, 2439 (2006).
- [22] L. Bai, Z.S. Lin, Z.Z. Wang, C.T. Chen. *J. Appl. Phys.*, **103**, 083111 (2008).
- [23] A.H. Reshak, S. Auluck, I.V. Kityk, Y. Al-Douri. *Appl. Phys. A*, **94**, 315 (2009).
- [24] L.-H. Li, J.-Q. Li, L.-M. Wu. *J. Solid State Chem.*, **181**, 2462 (2008).
- [25] C.-G. Ma, M.G. Brik. *Solid State Commun.*, **203**, 69 (2015).

Редактор А.Н. Смирнов

Ab initio study of electronic, vibrational and elastic properties of LiInTe_2 and LiTlTe_2 crystals

Yu.M. Basalaev^{1,2}, E.B. Duginova³, O.G. Basalaeva¹

¹ Kemerovo State Medical University, 650056 Kemerovo, Russia

² Russian State Agrarian University — MTAA named after K.A. Timiryazev 127550 Moscow, Russia

³ Kuzbass State Technical University, 650000 Kemerovo, Russia

Abstract Using the sublattice method and density functional theory, the electronic structure of a LiTlTe_2 crystal with the chalcopyrite structure was studied for the first time and the equilibrium parameters of the crystal lattice $a = 6.7526 \text{ \AA}$, $c = 13.3037 \text{ \AA}$, $u(\text{Te}) = 0.2423$ were calculated. It has been established that the valence bands of the LiTlTe_2 crystal and its closest analogue LiInTe_2 actually coincide in topology, and the LiTlTe_2 crystal is a direct-gap semiconductor with a band gap of 0.63 eV and a crystal splitting of 0.04 eV. The partial contributions of the density of states are analyzed and the features of the formation of the valence and conduction bands of LiInTe_2 and LiTlTe_2 crystals due to the contributions of their sublattices are revealed: the structure of the valence bands of both crystals is completely determined by the interaction in the cationic tetrahedra of InTe_4 and TlTe_4 . The vibrational modes and elastic constants are calculated, confirming the stability and mechanical stability of the LiTlTe_2 crystal.