

03,13,14

Зонная структура и механические свойства орторомбического кристалла LiAlS_2

© Е.Б. Дугинова¹, Ю.М. Басалаев^{1,2}, Н.Г. Кравченко³, Е.В. Дугинов¹

¹ Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева, Кемерово, Россия

² Российский государственный аграрный университет — Московская Тимирязевская сельскохозяйственная академия, Москва, Россия

³ Кемеровский государственный университет, Кемерово, Россия

E-mail: kit.katy@mail.ru

Поступила в Редакцию 2 января 2025 г.

В окончательной редакции 2 января 2026 г.

Принята к публикации 1 февраля 2026 г.

Впервые для орторомбического кристалла LiAlS_2 , с помощью методов теории функционала плотности, получены равновесные параметры кристаллической решетки, вычислены энергетическая зонная структура кристалла и его подрешеток, построены графики плотности состояний и карты распределения деформационной плотности заряда валентных электронов. С использованием функционала PBE и полновалентного базиса вычислена ширина запрещенной зоны $E_g = 4.58 \text{ eV}$. Изучены упругие свойства кристалла и найдены значения оптических частот колебаний кристаллической решетки. Проведено сравнение зонных спектров тетрагонального и орторомбического кристаллов LiAlS_2 .

Ключевые слова: дисульфид лития и алюминия, LiAlS_2 , зонная структура.

DOI: 10.61011/FTT.2026.02.62715.8999

1. Введение

Первоначально дисульфид лития и алюминия (LiAlS_2) представлял интерес, как перспективный материал для создания твердых электролитов [1]. Экспериментальное исследование тройных систем на основе сульфида алюминия $M_2S\text{-Al}_2S_3$, где $M = \text{Li, Na, K}$ (LiAlS_2 , NaAlS_2 , KAlS_2), выполненное в работе [1], позволило установить существование фаз не только с электронной, но и ионной проводимостью. Развитие технологий привело к необходимости поиска и разработки новых нелинейно-оптических (NLO) материалов, среди которых особое внимание уделяется нелинейным кристаллам, в частности, LiMX_2 (где $M = \text{Al, In, Ga}$; $X = \text{S, Se, Te}$), играющим важную роль в создании новых источников света [2–5], способных излучать в диапазонах глубокого ультрафиолета DUV (Deep ultraviolet, 100–300 nm), а также среднего (1.4–3 μm) и дальнего (3–50 μm) инфракрасного (ИК) диапазонов [6,7]. Благодаря таким свойствам ИК NLO материалы нашли широкое применение в ряде гражданских и оборонных областей, включая лазерное наведение, мониторинг окружающей среды и лазерную медицину [8–11].

Тройные халькогениды с химической формулой AMX_2 , где A включает элементы I группы периодической системы (Li, Ag, Cu и др.), M представляет металл III группы (Al, In, Ga), а X включает халькогены (S, Se, Te), входят в семейство алмазоподобных соединений I-III-VI₂ и в настоящее время считаются хорошо изученными. Среди них наиболее востребованными являются кристаллы

со структурой халькопирита, благодаря их широкому применению в фотоэлектрике и термоэлектрике [12–16]. Преимуществом использования кристаллов AMX_2 , например, в устройствах солнечных элементов, является их высокая стабильность, экологическая безопасность, распространенность и доступность химических элементов, входящих в их состав. Самым востребованным среди ИК NLO кристаллов считается AgGaS_2 , с высокими NLO характеристиками, но с существенным недостатком — низким порогом лазерного повреждения, что обусловлено, в частности, малой шириной запрещенной зоны кристалла, и препятствует его применению в высокоэнергетических лазерных системах.

Для фотоэлектрических применений важно получить рабочий материал с нужным спектральным диапазоном. Поскольку кристаллы AMX_2 синтезируются в различных химических составах, то их запрещенную зону можно настроить на определенный спектральный диапазон путем замещения анионов X и металлов A и M .

Тройные соединения LiMX_2 являются изоэлектронными аналогами алмазоподобных соединений AgMX_2 и CuMX_2 , однако у них обнаруживаются более широкая запрещенная зона и, соответственно, более высокий порог лазерно-индуцированного повреждения по сравнению с рядами, содержащими Ag и Cu. Экспериментально установлено, что, как правило, соединения LiMX_2 , также как их аналоги AgMX_2 и CuMX_2 , кристаллизуются в кубические, тетрагональные, гексагональные, ромбические и ромбоэдрические структуры.

На сегодняшний день не все физические и химические свойства соединений семейства $LiMX_2$ ($M = B, Al, Ga, In$; $X = O, S, Se, Te$) с орторомбической структурой систематически изучены [2–5,17,18], в частности, это касается кристалла $LiAlS_2$, экспериментальные данные о характеристиках которого, включая ширину запрещенной зоны, в литературе отсутствуют [19–21]. Наличие в составе кристалла $LiAlS_2$ самых легких в своих группах металлов (элементы Li и Al) обеспечивает более короткую границу отсечки в видимой или ультрафиолетовой области спектра. Установленные для не орторомбических структур большая ширина запрещенной зоны, отсутствие двухфотонного поглощения и высокий порог лазерно-индуцированного повреждения, делают $LiAlS_2$ перспективным материалом для высокоэнергетических лазерных систем.

Еще одним важным применением кристалла $LiAlS_2$ и его аналогов является применение в качестве возобновляемых и экологически безопасных альтернативных источников энергии. Тройные халькогениды $LiMX_2$ рассматриваются как одни из перспективных рабочих материалов для солнечных элементов третьего поколения. Ромбоэдрическая структура халькогенидов $LiMX_2$ изучалась в ходе экспериментальных и теоретических исследований, выполненных в последнее десятилетие [20–26]. Результаты исследований показали, что тройные халькогениды в данной структуре проявляют интересные фотоэлектрические свойства. Первое упоминание о синтезе орторомбической фазы $LiAlS_2$ появилось еще в 1979 году [1]. В работе выявлены новые фазы $LiAlS_2$, а также представлены параметры решетки и дана плотность синтезированного соединения.

В работе 2005 года [27] указывалось, что синтез орторомбической структуры в лабораторных условиях выполнить пока не удастся из-за нестабильности структуры $LiAlS_2$, которую авторы объясняют несоответствием размеров ионов алюминия размеру тетраэдрических промежутков в кристаллической решетке.

В теоретическом исследовании [16] изучались тройные сульфиды с алмазоподобными структурами, пригодные для применения в нелинейной оптике в спектральной области среднего инфракрасного диапазона. Авторы пришли к выводу, что определяющим фактором нелинейно-оптических эффектов в алмазоподобных сульфидах металлов является не расположение, а именно тип тетраэдров $[MS_4]$, практически независимо от деталей структурной симметрии. Подчеркивается, что соединения, содержащие серебро, имеют меньшую ширину запрещенной зоны по сравнению с соединениями, содержащими литий, но при этом в работе [16] не представлены данные о параметрах кристаллической решетки орторомбического халькогенида $LiAlS_2$.

Моноклинная структура сульфида Li_5AlS_4 изучалась в работе [28], где она сравнивалась со структурами различных литийсодержащих сульфидов, в том числе и с группой кристаллов $LiMS_2$ ($M = Al, Ga, In$). Такое сравнение позволило авторам установить корреляцию

между ионным транспортом и распределением атомов лития в сульфидах с различной структурой.

В работе [29] представлено комплексное исследование термодинамики и кинетики на границе катод-электролит в твердотельных литий-серных батареях, выполненное с помощью расчетов на основе теории функционала плотности. Результаты, к которым пришли авторы показали, что среди основных типов твердых электролитов (оксиды, сульфиды, нитриды, галогениды) именно сульфидные твердые электролиты демонстрируют наибольшую стабильность. Авторы [29] сделали вывод, что кристалл $LiAlS_2$, как и другие тройные или двойные сульфиды, может служить отличным буферным слоем.

Синтез орторомбической фазы $LiAlS_2$ был выполнен в 2023 году [30] с использованием двухзонной печи Бриджмена-Стоксбаргера, где были получены кристаллы размером в несколько миллиметров. Кроме синтеза, авторы выполнили *ab initio* расчеты для экспериментально установленной кристаллической структуры с использованием пакета CASTEP. В расчете применялось приближение GGA и обменно-корреляционный функционал Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). В работе приведены параметры кристаллической решетки, ширина запрещенной зоны, а также представлены оптические свойства $LiAlS_2$. Авторами [30] также, как и авторами [16], отмечается, что $LiAlS_2$ имеет самую широкую запрещенную зону 5.13 eV среди выбранных ИК NLO материалов и исключительно высокий порог лазерного повреждения, примерно в 28 раз превышающий показатель $AgGaS_2$, а также что именно тетраэдры $[AlS_4]$ определяют ширину оптической запрещенной зоны.

Общий анализ публикаций показал, что ни в одной из работ не приведены координаты атомов, не указаны длины связей Li-S и Al-S, а также не выполнены исследования колебательных и упругих свойств орторомбического кристалла $LiAlS_2$. Целью нашей работы является теоретическое исследование зонной структуры, вычисление и анализ колебательных, а так же упругих характеристик для орторомбической фазы $LiAlS_2$ с использованием пакетов CRYSTAL [31] и Quantum Espresso [32].

2. Метод и параметры расчета

Расчеты электронной структуры и частотных характеристик для кристалла $LiAlS_2$ были выполнены с применением программных кодов CRYSTAL [31] и Quantum Espresso [32]. Оба программных кода опираются на методы теории функционала плотности DFT (density functional theory). В расчетах применялись разные функционалы и приближения, реализованные в кодах CRYSTAL и Quantum Espresso: LDA (local density approximation), GGA (generalized gradient approximation), PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof). В Quantum Espresso функционалы PBE и приближение LDA использовались с разными потенциалами: для LDA — Perdew-Zunger (pz); а для PBE — ультрамягкий потенциал

Таблица 1. Параметры кристаллической структуры LiAlS_2

LiMX_2	LDA (QE)	LDA (CR)	PBE (QE)		PBE (CR)	Эксперимент	
	pz		mt	kjraw		[24]	[30]
a , (Å)	6.5214	6.4775	6.6628	6.6766	6.5887	6.484	6.4841(3)
b , (Å)	8.1786	7.9142	8.2765	8.2438	8.0465	7.875	7.8635(3)
c , (Å)	4.9707	6.1706	5.8020	5.6868	6.2730	6.188	6.1797(3)
c/a	0.7622	0.9526	0.8708	0.8517	0.9521	0.9543*	0.9531*
b/a	1.2541	1.2218	1.2422	1.2347	1.2213	1.2145*	1.2127*
δ	0.0687	0.0476	0.0610	0.0561	0.0472	0.0427*	0.0414*

Кресса и Жуберта PAW (kjraw), а также нерелятивистские сохраняющие норму псевдопотенциалы Мартинса-Трулье (mt).

Разбиение зоны Бриллюэна выполнено на сетке из специальных точек $16 \times 16 \times 16$. В целом обеспечивалась сходимость по полной энергии не хуже 10^{-3} eV/atom, а

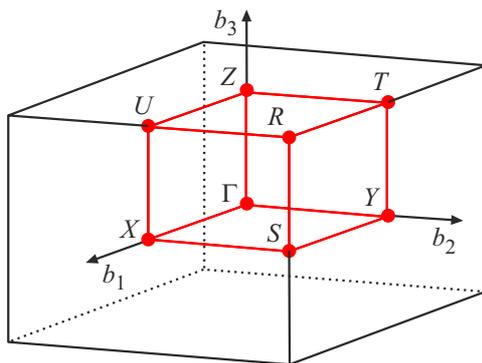


Рис. 1. Зона Бриллюэна β -феррита натрия ($\beta\text{-NaFeO}_2$) [33].

по фоновым частотам в пределах десятых долей cm^{-1} . Все расчеты в коде CRYSTAL проводились с использованием полноэлектронного валентно-расщепленного базиса гауссовых орбиталей TZVP (Triple-Zeta Valence with Polarization).

Электронная конфигурация атомов задана следующим образом: Li ($1s^2 2s^2 2p^1$), Al ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$), S ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$).

Зона Бриллюэна для структуры β -феррита натрия ($\beta\text{-NaFeO}_2$) с выделенной неприводимой частью и основными точками высокой симметрии: $\Gamma = (000)$; $Z = (0\ 0\ 1/2)$; $X = (1/2\ 0\ 0)$; $Y = (0\ 1/2\ 0)$; $S = (1/2\ 1/2\ 0)$; $T = (0\ 1/2\ 1/2)$; $U = (1/2\ 0\ 1/2)$; $R = (1/2\ 1/2\ 1/2)$, в единицах $(2\pi/a; 2\pi/b; 2\pi/c)$, представлена на рис. 1.

3. Кристаллическая структура

Структура кристалла LiAlS_2 в фазе $\beta\text{-NaFeO}_2$ является орторомбической с пространственной группой C_{2v}^9 (или $Rna2_1$, № 33). Кристаллическая ячейка изображена на рис. 2. Элементарная ячейка кристаллов типа $\beta\text{-NaFeO}_2$

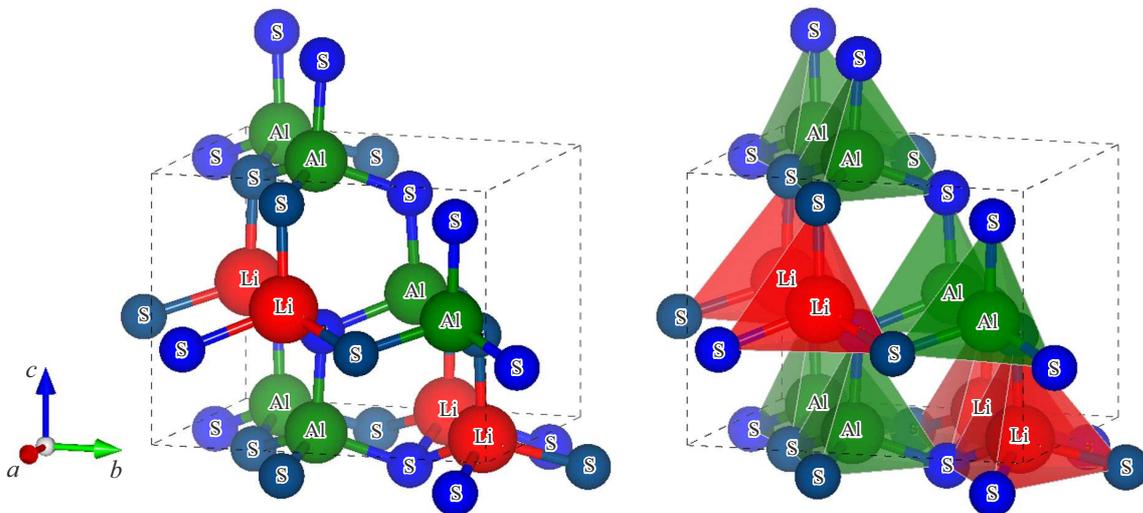


Рис. 2. Кристаллическая ячейка и катионные тетраэдры орторомбического кристалла LiAlS_2 (построены с помощью пакета VESTA [34]).

Таблица 2. Вычисленные координаты атомов и длины связей орторомбического кристалла

Атомы	x	y	z	Al-S, Å		Li-S, Å	
Li	0.0853	0.6204	0.6151	(1)	2.2822	(1)	2.4638
Al	0.0722	0.1259	0.6216	(1')	2.2976	(1')	2.4773
S1	0.0611	0.1140	0.9874	(2)	2.2923	(2)	2.4895
S2	0.0961	0.6402	0.0109	(2')	2.2962	(2')	2.5001

содержит 16 атомов (32 валентных электрона). Координационное число равно 4, а координационный многогранник — тетраэдр (рис. 2). Число формульных единиц равно 4.

Решетка тип β - NaFeO_2 имеет базовую структуру вюрцита, но с упорядочением катионов на тетраэдрических позициях и естественной деформацией вдоль оси b , определяемой межатомным взаимодействием во второй координационной сфере. Такая естественная деформация приводит к понижению симметрии до орторомбической, для ее характеристики вводится понятие „орторомбического расширения“ $\delta = \frac{\sqrt{3}}{2} - \frac{a}{b}$. Такое упорядочение катионов приводит к понижению симметрии до орторомбической. Элементарная ячейка содержит: два слоя плотноупакованных атомов анионов на высотах 0 и 1/2 (в единицах c); два слоя катионов на высотах 1/6 и 2/3 (в идеальном случае, без учета различий в размерах катионов). Катионы, находящиеся, например, на высоте 1/6, координируются с тремя атомами аниона на высоте 0 и одним атомом аниона на высоте 1/2, при этом каждый тетраэдр содержит по два неэквивалентных атома аниона, все тетраэдры AlS_4 направлены вверх, вдоль оси z , и соединены между собой через общие вершины.

Положения атомов орторомбической фазы LiAlS_2 , в единицах (a, b, c) , могут быть заданы следующим образом:

Li: $(x, y, z)(-x, -y, z+1/2)(x+1/2, -y+1/2, z)(-x+1/2, y+1/2, z+1/2)$,

Al: $(x, y, z)(-x, -y, z+1/2)(x+1/2, -y+1/2, z)(-x+1/2, y+1/2, z+1/2)$,

S1: $(x, y, z)(-x, -y, z+1/2)(x+1/2, -y+1/2, z)(-x+1/2, y+1/2, z+1/2)$,

S2: $(x, y, z)(-x, -y, z+1/2)(x+1/2, -y+1/2, z)(-x+1/2, y+1/2, z+1/2)$,

где (x, y, z) — координаты атомов в кристаллической ячейке.

Вычисленные нами с использованием стандартных процедур оптимизации кодов CRYSTAL (CR) и Quantum Espresso (QE) параметры решетки и экспериментальные данные из работ [24] и [30], приведены в таблице 1.

Как видно из табл. 1, все вычисленные нами значения a, b, c в целом сопоставимы с экспериментальными данными. При этом звездочкой отмечены рассчитанные нами по экспериментальным данным значения недостающих величин.

В табл. 2 приведены координаты атомов, образующих кристалл LiAlS_2 . Структура соединения LiAlS_2

представляет собой трёхмерный каркас из искажённых тетраэдров LiS_4 и AlS_4 , соединённых друг с другом через общие вершины (рис. 2). Расстояния Li-S в данном соединении находятся в диапазоне 2.4638–2.5001 Å, тогда как расстояния Al-S составляют от 2.2822 до 2.2976 Å для тетраэдров LiS_4 и AlS_4 соответственно (рис. 2). В связи с тем, что тетраэдры состоят из четырех анионов (по два неэквивалентных), то и длины связей также четыре, при этом эквивалентные атомы обозначены символом «'» (табл. 2). Структура LiAlS_2 характеризуется плотной гексагональной упаковкой анионов, что должно обеспечивать хорошую химическую стабильность соединения.

4. Зонная структура

Энергетическая зонная структура орторомбического кристалла LiAlS_2 и его подрешеток вычислялись в точках высокой симметрии неприводимой части зоны Бриллюэна (выделенная часть, рис. 1) и вдоль соединяющих их линий. Результаты расчета зонной структуры, совместно с полной и парциальной плотностями состояний $N(E)$ кристалла LiAlS_2 , рассчитанные с использованием программного кода Quantum Espresso, представлены на рис. 3. Начало отсчета шкалы энергии совмещено с последним заполненным состоянием. Плотность $N(E)$ нормирована на полное число включенных в расчет состояний.

Валентная зона орторомбического кристалла LiAlS_2 содержит 32 валентных электрона, которые распределены по соответствующим 16 энергетическим уровням (рис. 3), разделенным на три основные подзоны. Нижняя подзона из восьми уровней энергии, в интервале от -13 до -11 eV, происходит из $3s$ -состояний атомов S, которые определяют дно валентной зоны кристалла LiAlS_2 . Запрещенный интервал энергии между нижней подзоной и остальной частью валентной зоны составляет 5.7 eV. Подзона, расположенная в области от -3.5 до -6 eV, имеет характерный вид и содержит четыре энергетических уровня, которые происходят из $3s$ -состояний атомов Al. Эта подзона перекрывается с верхней валентной подзоной из двадцати уровней, в формировании которой принимают участие $3p$ -состояния атомов S и в меньшей степени Al. Верхние уровни валентной

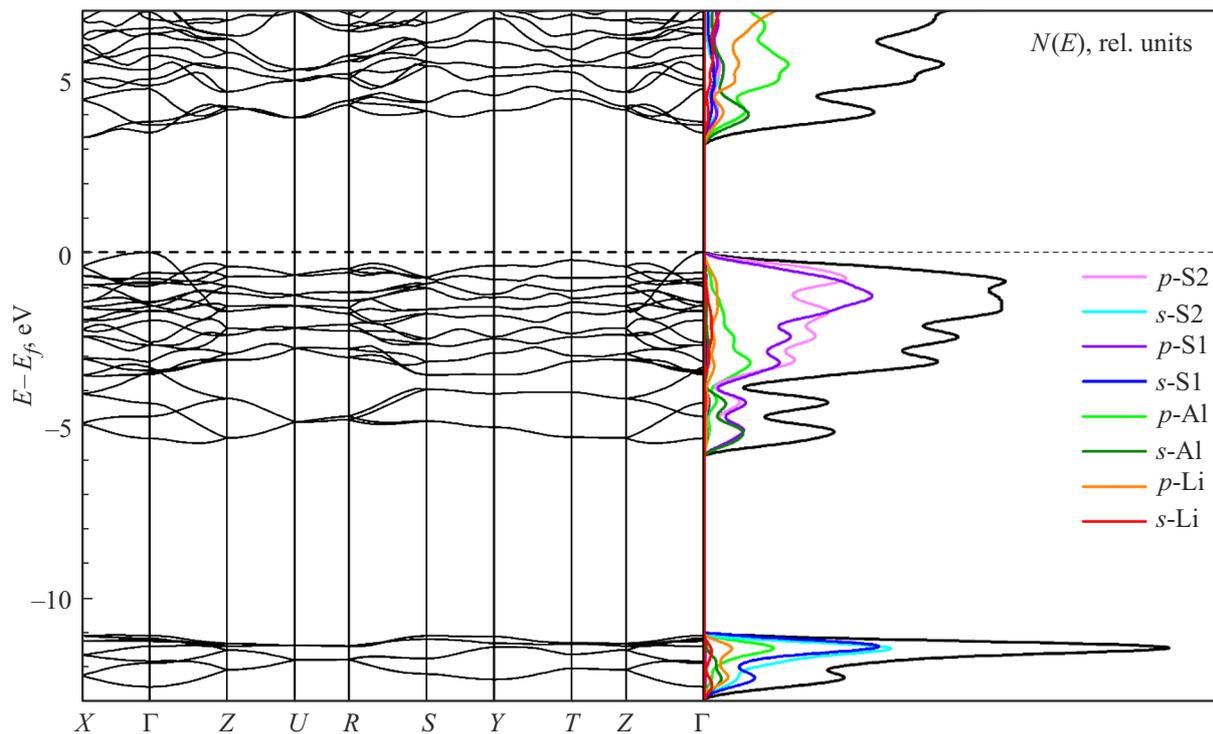


Рис. 3. Зонная структура и плотность состояний кристалла LiAlS₂, рассчитанные с использованием программного кода Quantum Espresso (псевдопотенциал — mt).

зоны полностью сформированы 3*p*-состояниями серы, вершина валентной зоны располагается в точке Γ.

Анализ полной плотности состояний *N(E)*, с учетом парциальных вкладов атомов, образующих орторомбический кристалл LiAlS₂, позволил дополнить данные о его зонной структуре и уточнить вклады отдельных атомов в валентную зону и зону проводимости. Основные выводы в целом подтвердились, при этом, установлено, что вклады 3*s*-состояний неэквивалентных атомов S1 и S2 сосредоточены в области нижней подзоны валентной зоны и фактически совпадают. Вклады 3*p*-состояний атомов S формируют в основном вершину валентной зоны и существенно различаются. Для 3*s*- и 3*p*-состояний атомов Al наблюдается распределение вкладов в верхней и средней подзоне. Дно зоны проводимости содержит преимущественно вклады *p*-состояний обоих катионов (Li и Al). Подрешетка атомов Li слабо влияет на формирование структуры энергетического спектра кристалла.

Зона проводимости имеет абсолютный минимум в точке X, который отделен от вершины валентной зоны в точке Γ на величину 3.23 eV (Γ-X), что чуть меньше прямого перехода в точке Γ — 3.54 eV (Γ-Γ), следовательно, орторомбический кристалл LiAlS₂ является непрямозонным широкозонным полупроводником.

Вычисленные с использованием разных функционалов и приближений кодов CRYSTAL (CR) и Quantum Espresso (QE) значения ширины запрещенной зоны (*E_g*) кристалла LiAlS₂ представлены в табл. 3. Худший вариант получился при расчете с помощью программ-

Таблица 3. Значения ширины запрещенной зоны *E_g* (eV) для LiAlS₂

LDA		PBE		
QE (pz)	CR (TZVP)	QE (mt)	QE (kjpaw)	CR (TZVP)
2.65 (Γ-Γ)	4.39	3.46 (Γ-Γ)	3.54 (Γ-Γ)	4.58
2.10 (Γ-X)	—	3.32 (Γ-X)	3.23 (Γ-X)	—
Эксперимент 5.13 eV [30]		Теория CASTEP (PBE) 4.13 eV [30]		

ного пакета Quantum Espresso в приближении LDA — Perdew-Zunger (pz), где получена величина *E_g* более чем в два раза меньше экспериментального значения [30]. Применение нерелятивистских сохраняющих норму псевдопотенциалов Мартинса-Трулье (mt) и ультрамягких потенциалов Кресса и Жуберта PAW (kjpaw) в сочетании с функционалом PBE приближают расчетные величины *E_g* к экспериментальному значению. Самые лучшие результаты вычислений *E_g* получены в коде CRYSTAL с использованием полноэлектронного валентно-расщепленного базиса гауссовых орбиталей TZVP (Triple-Zeta Valence with Polarization).

Орторомбическая структура типа β-NaFeO₂ кристалла LiAlS₂ отличается от тетрагональной структуры, подобной халькопириту, тем, что анионы S, эквивалентные в структуре халькопирита, становятся неэквивалентными

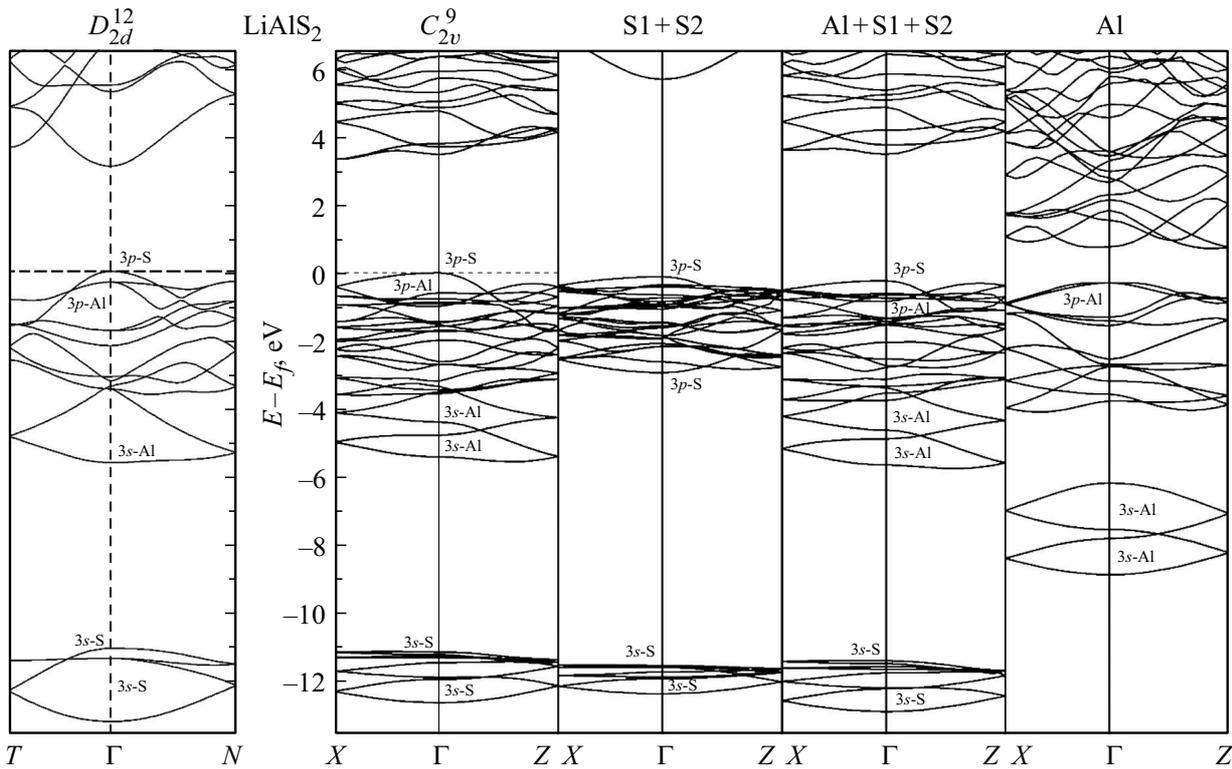


Рис. 4. Зонная структура тетрагонального (D_{2d}^{12}) [35] и орторомбического (C_{2v}^9) кристалла LiAlS_2 , атомных подрешеток (Al и S1+S2) и катионных тетраэдров AlS_4 (Al+S1+S2), рассчитанные с использованием программного кода Quantum Espresso (псевдопотенциал — mt).

в орторомбической структуре и разделяются на две неэквивалентные подрешетки S1 и S2. Такое структурное отличие проявляется в строении зон как „эффект удвоения“. Поскольку структуру типа $\beta\text{-NaFeO}_2$ можно считать производной от тетрагональной, представляет интерес рассмотрение зон кристалла LiAlS_2 в обеих фазах. Для тетрагональных структур наиболее важными являются направление вдоль главной оси кристалла (ось z) и перпендикулярное к ней, поэтому, применительно к структуре зон, наиболее информативными будут два взаимно перпендикулярных направления: вдоль линий $\Gamma \rightarrow Z$ и $\Gamma \rightarrow X$.

Результаты вычислений зонной структуры $E(\mathbf{k})$ тетрагонального (D_{2d}^{12}) [35] и орторомбического (C_{2v}^9) кристалла LiAlS_2 с основными подрешетками представлены на рис. 4. Метод подрешеток разработан в основном для анализа распределения заряда валентных электронов и позволяет учесть роль неэквивалентных подрешеток в формировании химических связей в кристаллах различного состава [36–40]. В данном случае мы использовали методику из работы [40], где зонная структура кристалла ABX_2 получается из зонной структуры подрешеток отдельных атомов (A, B, X) и подрешеточных систем типа катионных тетраэдров (AX_4 и BX_4). Такой подход позволяет проследить участие атомных подрешеток в формировании зонного спектра кристалла и, в частности, в формировании валентной зоны.

Как показали расчеты, валентная зона кристаллов LiAlS_2 в тетрагональной (D_{2d}^{12}) [35] и орторомбической (C_{2v}^9) фазах имеет одинаковый энергетический диапазон — порядка 13 eV, который определяется положением 3s- (нижняя граница) и 3p-состояний (верхняя граница) аниона S. Из сравнения валентных зон обеих фаз (рис. 4) следует вывод, подтверждающий подобие кристаллических структур, а также различие по числу валентных электронов (16 и 32), которое закономерно приводит к „эффекту удвоения“, наблюдаемому в орторомбической фазе (C_{2v}^9).

Характерная 3s-зона из соответствующих состояний атомов Al в тетраэдрах AlS_4 сохраняет свою структуру, сближается с 3p-состояниями атомов S и не меняет своей индивидуальности, как и своего энергетического расположения, после образования тетраэдров LiS_4 в кристалле. Влияние подрешетки атомов Li не существенно, и валентная зона, сформированная при образовании тетраэдров AlS_4 , совсем не меняется, катионы Li^+ заполняют пустоты между тетраэдрами AlS_4 и в целом обеспечивают электронейтральность кристалла LiAlS_2 .

5. Химическая связь

Для получения карт распределения электронной плотности и анализа химической связи в кристалле LiAlS_2 применялись два подхода, основанные на вычислении

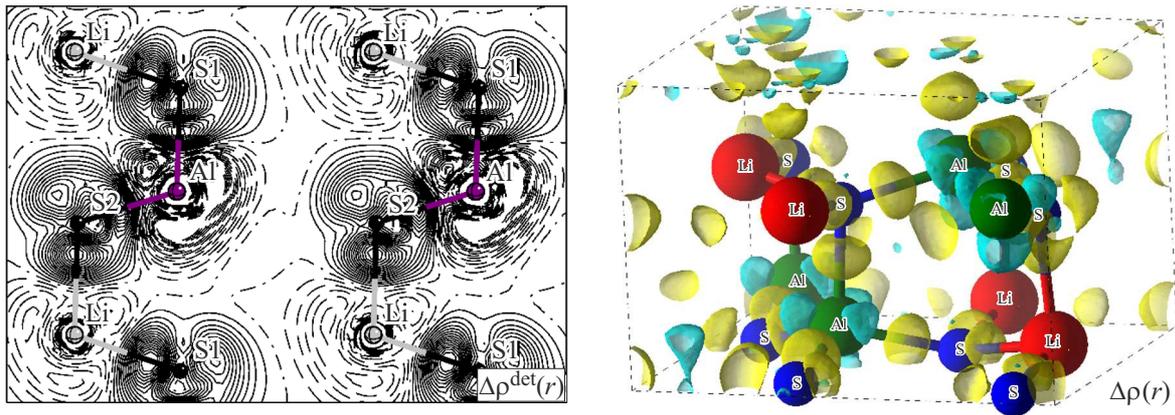


Рис. 5. Деформационная ($\Delta\rho^{\text{def}}(\mathbf{r})$) и разностная ($\Delta\rho(\mathbf{r})$) плотность распределения заряда валентных электронов в кристалле LiAlS_2 .

деформационной [31] и разностной [41] плотности распределения заряда валентных электронов $\Delta\rho^{\text{def}}(\mathbf{r})$ и $\Delta\rho(\mathbf{r})$. Различие этих плотностей состоит в том, что деформационная электронная плотность характеризует перераспределение электронной плотности в реальном кристалле по отношению к модели из свободных атомов [31]:

$$\Delta\rho^{\text{def}}(\mathbf{r}) = \rho^{\text{LiAlS}_2}(\mathbf{r}) - \rho_{\text{Li}}(\mathbf{r}) - \rho_{\text{Al}}(\mathbf{r}) - \rho_{\text{S}}(\mathbf{r}).$$

Разностная электронная плотность учитывает гибридизационные эффекты в подрешетках и вычисляется, как разность между электронной плотностью кристалла и его подрешеток:

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho^{\text{cryst}}(\mathbf{r}) - \sum \rho_n^{\text{sub}}(\mathbf{r}).$$

В целом деформационная и разностная электронные плотности дают качественно близкие картины перераспределения электронной плотности при образовании кристалла и демонстрируют распределение заряда валентных электронов с учетом эффектов химического связывания.

Вычисленные с помощью программного кода CRYSTAL (CR) [31] деформационная $\Delta\rho^{\text{def}}(\mathbf{r})(2\text{D})$ и с помощью кода Quantum Espresso (QE) [32] разностная $\Delta\rho(\mathbf{r})(3\text{D})$ электронные плотности для кристалла LiAlS_2 представлены на рис. 5. Изолинии деформационной электронной плотности проведены с шагом 0.01 а.е., штрих-пунктирная линия соответствует $\Delta\rho^{\text{def}}(\mathbf{r}) = 0$, штриховая — $\Delta\rho^{\text{def}}(\mathbf{r}) < 0$, а сплошная — $\Delta\rho^{\text{def}}(\mathbf{r}) > 0$.

Каждый атом в орторомбическом кристалле LiAlS_2 , также как в тетрагональном кристалле LiAlS_2 со структурой халькопирита [35], окружен четырьмя атомами другого сорта, то есть является алмазоподобным, что проявляется на картах $\Delta\rho^{\text{def}}(\mathbf{r})$ орторомбической фазы в виде типичных для всех алмазоподобных соединений зигзагообразных цепочек вдоль катион-анионных связей -Li-S-Al-S-Li-. Связи между ближайшими соседями в

тетраэдрах LiS_4 и AlS_4 из-за неэквивалентности подрешеток серы (S1 и S2) имеют разные длины Li-S и Al-S (табл. 2). На линиях связей Li-S и Al-S расположены локализованные максимумы ковалентной зарядовой плотности, смещенные относительно центра связи в сторону аниона (S). Величина смещений коррелирует со степенью ионности связей, оцениваемой по формулам Поллинга [42]

$$I_{\text{LiS}} = 1 - \exp(-\alpha(\chi_{\text{Li}} - \chi_{\text{S}})^2) = 0.48$$

$$\text{и } I_{\text{AlS}} = 1 - \exp(-\alpha(\chi_{\text{Al}} - \chi_{\text{S}})^2) = 0.21$$

через электроотрицательности атомов в кристалле ($\chi_{\text{Li}} = 0.60$, $\chi_{\text{Al}} = 1.35$, $\chi_{\text{S}} = 2.50$), где $\alpha = 0.18$ [42]. Поляризация связей составила

$$P_{\text{LiS}} = 1 - (\chi_{\text{Li}}/\chi_{\text{S}}) = 0.76 \text{ и } P_{\text{AlS}} = 1 - (\chi_{\text{Al}}/\chi_{\text{S}}) = 0.46.$$

Такие значения ионности и поляризации связей свидетельствует о том, что они обе являются ионно-ковалентными, при этом связь Li-S очевидно является более ионной. В 3D модели распределения разностной плотности заряда валентных электронов (рис. 5.) также прослеживаются локализованные на связях ковалентные сгустки $\Delta\rho(\mathbf{r})$, которые в большей мере смещены от катионов (Li, Al) в сторону анионов (S1 и S2), особенно на связях Li-S.

Видно, что все атомы находятся в окружении четырех атомов другого сорта: металлы Li и Al взаимодействуют с атомами S посредством образования четырех эквивалентных донорно-акцепторных связей, а в окружении атомов S расположены два атома Li и два атома Al.

Эффективные заряды Борна характеризуют поляризуемость связи между атомами при их смещении из положения равновесия, и являются динамической характеристикой системы, знание среднего значения диагональных элементов зарядов Борна позволяет оценить степень ионности связи. В табл. 4 представлены вычисленные для LiAlS_2 тензоры эффективных зарядов

Таблица 4. Эффективный заряд Борна (в e) кристалла LiAlS_2

Q(Li)	Q(Al)	Q(S1)	Q(S2)
$\begin{pmatrix} 0.98 & 0.12 & 0.02 \\ -0.05 & 1.15 & 0.06 \\ -0.05 & -0.05 & 1.11 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 2.59 & -0.37 & -0.11 \\ 0.25 & 2.51 & -0.34 \\ 0.11 & 0.24 & 2.68 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1.37 & -0.09 & 0.10 \\ -0.29 & -1.87 & 0.28 \\ 0.13 & 0.38 & -2.22 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -2.20 & 0.34 & -0.08 \\ 0.43 & -1.79 & -0.11 \\ -0.04 & -0.15 & -1.57 \end{pmatrix}$

$Q(\text{Li})$, $Q(\text{Al})$, $Q(\text{S1})$ и $Q(\text{S2})$, в первую очередь для них было проверено правило суммирования, которое является требованием нейтральности заряда:

$$\sum_{k=1}^N Q_{k,\alpha\beta} = 0$$

(N — число атомов в элементарной ячейке). В наших расчетах оно выполняется, его нарушение свидетельствовало бы о проблеме сходимости в вычислениях.

Средние значения диагональных элементов тензора эффективных зарядов Борна составляют $Q_{\text{Li}} = +1.08$; $Q_{\text{Al}} = +2.59$; $Q_{\text{S1}} = -1.82$; $Q_{\text{S2}} = -1.85$, для неэквивалентных атомов серы динамические заряды немного отличаются, что связано с небольшими различиями в длинах связей Al-S1, Al-S2 и Li-S1, Li-S2 (табл. 2). Известно, что для идеальной ионной связи динамические заряды катиона и аниона точно совпадают с их номинальными зарядами, а сильное отличие в их значениях указывает на сильную гибридизацию орбиталей и ковалентность связи. Полученные нами значения динамических зарядов согласуются с номинальными зарядами на атомах: +1, +3 и -2, соответственно, причем в случае лития значения среднего борновского и номинального зарядов очень близки. Эти результаты также свидетельствуют о сильной ионности связей Li-S, и Al-S, которая выше на связи Li-S.

Значения диагональных компонент тензора высокочастотной диэлектрической проницаемости $\epsilon_{\infty}(\epsilon_{xx}, \epsilon_{yy}, \epsilon_{zz})$ орторомбического кристалла LiAlS_2 равны $\epsilon_{xx} = 4.375$, $\epsilon_{yy} = 4.325$, $\epsilon_{zz} = 4.616$ и удовлетворяют соотношениям $\epsilon_{xx} < \epsilon_{zz}$ и $\epsilon_{yy} < \epsilon_{zz}$.

Тензоры эффективных зарядов $Q(\text{Li})$, $Q(\text{Al})$, $Q(\text{S1})$ и $Q(\text{S2})$, представленные в таблице 4, были вычислены в рамках теории функционала плотности с использованием функционала PBE и программного кода Quantum Espresso [31].

6. Динамика решетки

Энергетический спектр фононов $\omega(\mathbf{k})$ и его спектральная плотность $D(\omega)$ во многом определяют структурные, тепловые, электронные и оптические свойства реальных веществ. Самым информативным методом экспериментального изучения коллективных колебаний считается метод рассеяния нейтронов на фононах. Рассеяние нейтронов позволяет получить информацию о

форме функции распределения частот колебаний и законе дисперсии, но и у данного метода имеются свои теоретические и экспериментальные недостатки, которые связаны с особенностями взаимодействия нейтронов с фононами, а также с проблемами, возникающими в ходе экспериментальных исследований. Кроме того, результаты эксперимента во многом зависят от качества образцов и, в частности, от энергетического разрешения спектрометра. Также, одной из проблем эксперимента является сложность разделения вкладов когерентной и некогерентной составляющих рассеяния. Альтернативным подходом к вопросу изучения фононных спектров кристаллов является применение разработанных теоретических методов, основанных, например, на теории функционала плотности (DFT) и методе молекулярной динамики (MD). Эти методы реализованы в различных программных кодах, в том числе в используемых нами в данной работе кодах CRYSTAL и Quantum Espresso. Такой подход позволяет исследовать динамику решетки кристаллов из первых принципов, для чего требуются минимальные вводные данные, включающие лишь сведения о самих атомах образующих кристалл. В итоге, с минимальными затратами удастся получить и проанализировать фононные спектры, выявить их особенности, обусловленные химическим составом и структурой системы.

Фононный спектр $\omega(\mathbf{k})$ в точках высокой симметрии зоны Бриллюэна вдоль направления X-Г-Z-U-R-S-Y-T-Z-Г и плотность состояний фононов $D(\omega)$ для кристалла LiAlS_2 представлены на рис. 6. Значения получены при использовании программного кода Quantum Espresso, в приближении pz.

Расчет показал, что спектр колебаний кристалла LiAlS_2 не содержит отрицательных частот. Следовательно, данная структура является устойчивой, кристалл имеет минимальную полную энергию и может быть получен экспериментально, что было подтверждено успешным синтезом в работе [30]. Значения частот оптических фононов в центре зоны Бриллюэна (точка Г) и вкладов колебаний атомных подрешеток, вычисленные с использованием кодов CRYSTAL (CR) и Quantum Espresso (QE) представлены в табл. 5.

Вычисленные значения колебательных мод в кодах Quantum Espresso и CRYSTAL отражают качественные особенности коллективных колебаний в орторомбическом кристалле LiAlS_2 и близки по величинам. При этом качественное подобие распределения мод в кристалле сохраняется. Примитивная элементарная ячейка орто-

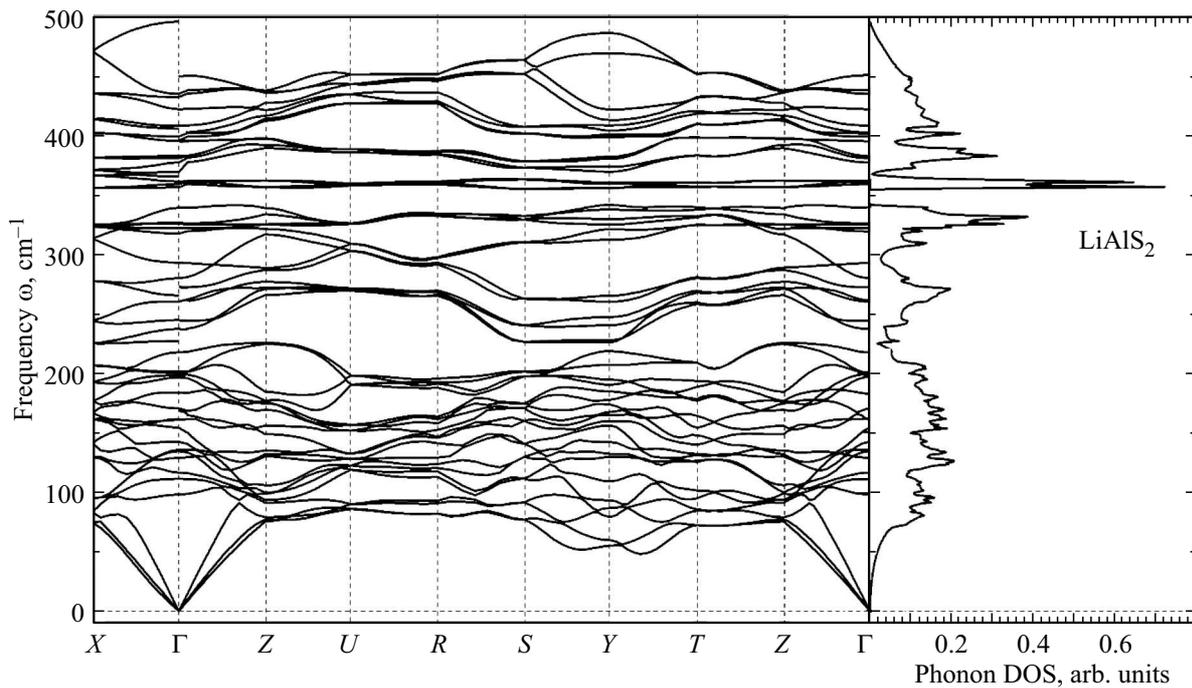


Рис. 6. Фононный спектр $\omega(\mathbf{k})$ (слева) и плотность состояний фононов $D(\omega)$ (справа) для кристалла LiAlS_2 .

ромбических кристаллов содержит шестнадцать атомов с 48 нормальными модами в центре зоны Бриллюэна (точка Γ), которые могут быть описаны следующим образом:

$$\Gamma_{\text{total}} = 12A_1 + 12A_2 + 12B_1 + 12B_2,$$

где акустические моды представлены A_1 , B_1 и B_2 . Оставшиеся 45 оптических мод содержат 33 колебательные моды активные в ИК спектре и 12 активных мод в спектре комбинационного рассеяния (КР, рамановский спектр):

$$\Gamma_{\text{opt}} = 11A_1 + 12A_2 + 11B_1 + 11B_2.$$

Дальнодействие в кристаллах, обусловленное кулоновским взаимодействием, порождает макроскопическое электрическое поле существенное для продольных (LO) и поперечных (TO) оптических фононов. Связь колебательных мод с электрическим полем приводит к расщеплению продольных и поперечных мод (LO-TO) в центре зоны Бриллюэна (точка Γ). Теоретико-групповой анализ и оценка процентного вклада отдельных атомов в колебания определенной симметрии, дают полную картину колебаний в равновесном кристалле.

Анализ вкладов колебаний атомных подрешеток в колебания кристаллической решетки показал, что оптические колебания с симметрией A_1 и A_2 содержат частоты с почти 100% вкладом колебаний атомов: Li — 263 (329/340-CR) cm^{-1} (97%) и 278 (330-CR) cm^{-1} (94%); Al — 420 (427-CR) cm^{-1} (94%); S — 226 (23/263-CR) cm^{-1} (98%). К частотам с

преобладающим вкладом можно отнести колебания атомов Li — 316 (347/354-CR) cm^{-1} (86%), Al — 394 (413/419-CR) cm^{-1} (85%), а также S — 127 (113/113-CR) cm^{-1} (83%), 133 (123-CR) cm^{-1} (81%) и 159 (155-CR) cm^{-1} (82%). Мода A_1 содержит серию колебаний на связи Al-S: 404 (422/490-CR) cm^{-1} , 364 (406/410-CR) cm^{-1} , 195 (190/191-CR) cm^{-1} , 160 (148/148-CR) cm^{-1} и 115 (94/94-CR) cm^{-1} . Связи Li-S соответствуют колебания с частотой 354 (361/361-CR) cm^{-1} . Для моды A_2 колебаниям на связи Li-S соответствуют колебания с частотами 357 (372-CR) cm^{-1} и 324 (354-CR) cm^{-1} . Также наблюдается серия колебаний на связи Al-S: 375 (417-CR) cm^{-1} , 236 (278-CR) cm^{-1} , 216 (214-CR) cm^{-1} , 153 (144-CR) cm^{-1} и 109 (86-CR) cm^{-1} .

Из анализа вкладов атомных колебаний в моду B_1 кристалла LiAlS_2 следует, что из 11 частот только одна может считаться чисто анионной S — 291 (346/346-CR) cm^{-1} (92%), еще одна — содержит преобладающий вклад колебаний атомов Li — 243 (337/339-CR) cm^{-1} (81%). Из оставшихся пять частот характеризуют колебания на связи Al-S: 436 (429/509-CR) cm^{-1} , 400 (408/410-CR) cm^{-1} , 381 (405/405-CR) cm^{-1} , 199 (207/207-CR) cm^{-1} и 181 (196/196-CR) cm^{-1} . Остальные соответствуют колебаниям на связях Li-S: 360 (366/369-CR) cm^{-1} и 323 (356/365-CR) cm^{-1} . Кроме того, мода B_1 содержит частоту 96 (132/132-CR) cm^{-1} , характеризующую колебания катион-анионных цепочек Li-S-Al, с преобладающим вкладом атомов S (74%). Сюда же можно отнести частоту 141 (165/165-CR) cm^{-1} , содержащую

Таблица 5. Значения частот и вклады колебаний подрешеток для LiAlS_2 , рассчитанные с использованием кодов CRYSTAL (CR) и Quantum Espresso (QE)

Симметрия	LiAlS_2					Симметрия	LiAlS_2				
	QE ω, cm^{-1}	CR ω, cm^{-1}	QE ω, cm^{-1}				C_{2v}^9	QE ω, cm^{-1}	CR ω, cm^{-1}	QE ω, cm^{-1}	
Li			Al	S	Li	Al				S	
C_{2v}^9 A_1 TO/LO	—	—	—	—	—	C_{2v}^9 A_2 TO	433	450	13	84	3
	404	422/490	0	31	69		420	427	4	94	2
	394	413/419	1	85	14		375	417	0	31	69
	364	406/410	0	68	32		357	372	48	6	46
	354	361/361	68	1	31		324	354	76	0	24
	316	347/354	86	1	13		278	330	94	0	6
	263	329/340	97	2	1		236	278	9	19	72
	226	263/263	1	1	98		216	214	12	46	42
	195	190/191	6	32	62		159	155	14	4	82
	160	148/148	15	52	33		153	144	8	27	65
	127	113/113	11	6	83		133	123	6	13	81
115	94/94	12	21	67	109	86	9	22	69		
B_1 TO/LO	436	429/509	0	52	48	B_2 TO/LO	406	458/496	3	37	60
	400	408/410	2	68	30		397	424/454	2	58	40
	381	405/405	3	75	22		379	411/423	4	94	2
	360	366/369	61	1	38		360	358/371	69	1	30
	323	356/365	77	1	22		337	356/358	75	2	23
	291	346/346	6	2	92		320	344/345	84	3	13
	243	337/339	81	4	15		259	302/303	18	11	71
	199	207/207	5	22	73		200	205/205	13	22	65
	181	196/196	7	14	79		197	171/173	6	33	61
	141	165/165	43	49	8		169	135/135	17	36	47
	96	132/132	14	12	74		134	91/91	8	14	78

почти одинаковый вклад колебаний металлов Li (43%), Al (49%) и небольшой вклад атомов S (8%).

Мода B_2 кристалла LiAlS_2 характеризует в основном колебания на связях Li-S и Al-S, содержит одну частоту с высоким вкладом колебаний Al — 379 (411/423–CR) cm^{-1} (94%) и одну частоту с высоким вкладом колебаний Li — 320 (344/345–CR) cm^{-1} (84%). Мода B_2 также содержит частоту, характеризующую колебания катион-анионных цепочек Li-Al-S 169 (135/135–CR) cm^{-1} .

В спектрах комбинационного рассеяния (КР) кристалла LiAlS_2 активны все моды, кроме A_2 . Инфракрасные (ИК) спектры поглощения кристалла содержат полярные моды B_1 , B_2 и A_1 , расщепленные на продольные (LO) и поперечные (TO) составляющие. Основными

причинами расщепления являются взаимодействие катионов с анионами и различие масс атомов (а.е.м.): 7 (Li), 27 (Al) и 32 (S), что проявляется в амплитудах колебаний отдельных атомов в соответствующих подрешетках, а также в колебаниях катион-анионных пар (Li-S и Al-S), определяющих связи в катионных тетраэдрах LiS_4 и AlS_4 .

В работе [30] сообщается, что был измерен ИК-спектр орторомбического кристалла LiAlS_2 , однако никаких экспериментальных данных авторы не приводят. Больше внимание уделено измерению порога разрушения LIDT (laser-induced damage threshold) в кристалле LiAlS_2 под воздействием импульсного лазерного излучения (2.09 μm , 50 пс, 3 Hz), выполненного методом одиночных импульсов. В результате эксперимента было установле-

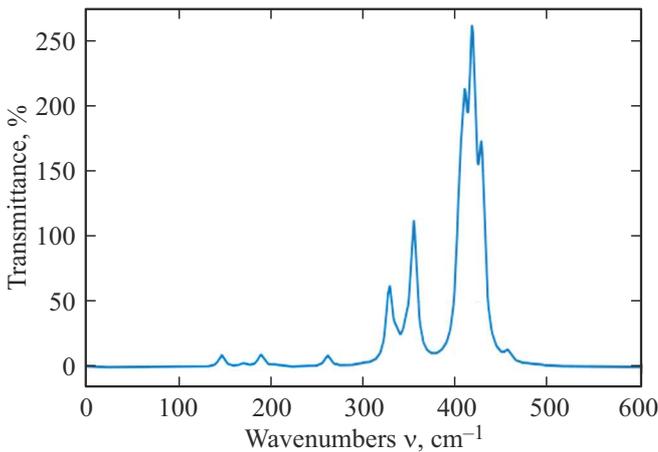


Рис. 7. ИК спектр кристалла LiAlS₂.

Таблица 6. Распределение фазовых скоростей (в m/s) по волновым векторам

	[001]	[010]	[100]	[110]	[101]	[011]	[111]
v_P	6081	5616	5983	6157	5716	5978	5971
v_{S1}	3304	3395	3395	3074	3418	3122	3424
v_{S2}	2824	3304	2824	2699	3350	3072	2769

но, что по сравнению с эталонным кристаллом AgGaS₂ при тех же условиях образец LiAlS₂ демонстрирует сверхвысокий порог разрушения LIDT (примерно в 28 раз превышающий показатель AgGaS₂).

С помощью симулятора ИК-спектра [43], по данным, полученным в расчетах с использованием кода CRYSTAL, нами получен ИК-спектр кристалла LiAlS₂ в интервале частот от 0 до 600 см⁻¹, график которого представлен на рис. 7.

Как видно из рисунка, в ИК спектре кристалла LiAlS₂ присутствуют три основные группы: первая — в диапазоне 130–260 см⁻¹, которая в основном содержит колебания подрешеток отдельных атомов S, Al и Li и катион-анионных цепочек типа -Li-Al-S-; вторая — в диапазоне 330–380 см⁻¹ содержит преобладающие колебания катион-анионных пар Al-S и Li-S; третья — в диапазоне 400–480 см⁻¹ соответствует в основном колебаниям легких металлов Li и Al, а также связей Al-S. В целом, полученные результаты согласуются с данными рамановских спектров для аналогичных орторомбических кристаллов семейства LiMS₂ (M = Al, Ga, In) [44], в частности, по числу частотных диапазонов и участию в них колебательных мод. Первая группа — вблизи 100 см⁻¹; вторая группа — в диапазоне 250–350 см⁻¹ для сульфидов; третья группа — в диапазоне 350–450 см⁻¹ (сульфиды) [44].

Вычисленные для основных направлений значения фазовых скоростей с использованием кода CRYSTAL

представлены в таблице 6. Скорости звуковых волн связаны, например, с таким физическим свойством, как теплопроводность, которое определяет область практического применения кристалла LiAlS₂. Упругие волны, распространяющиеся в кристаллах, разделяются на три фазовые скорости, из которых две — квазипоперечные (v_{S1} , v_{S2}) и одна — квазипродольная (v_P).

7. Механические свойства.

Механические свойства тетрагональных Li-содержащих кристаллов со структурой халькопирита LiGaSe₂ [45] и LiMS₂ (M = B, Al, Ga, In, Tl) [35], которые являются аналогами орторомбического кристалла LiAlS₂, были изучены на основе вычислений из первых принципов и позволили оценить устойчивость и прочность тетрагональных кристаллов. В данной работе с помощью кода CRYSTAL и той же методики нами вычислены упругие постоянные (C_{ij}), основные модули упругости (E , G , K), коэффициент Пуассона (ν) орторомбического кристалла LiAlS₂, а также дополнительно рассчитаны давления Коши (p_a , p_b , p_c) (в GPa), микротвердость (H) и параметр Грюнайзена (γ_G) (в GPa), коэффициенты сдвиговой анизотропии (A_1 , A_2 , A_3) и универсальный показатель анизотропии (A^U). Полученные значения представлены в табл. 7. Там же впервые приведены фундаментальные физические характеристики исследуемого орторомбического кристалла LiAlS₂: модуль Юнга E , модуль сдвига G , модуль всестороннего сжатия K и коэффициент Пуассона ν .

На основании полученных данных можно сделать вывод, что кристалл LiAlS₂ в орторомбической фазе является устойчивым, это подтверждается вычисленными значениями упругих постоянных, которые удовлетворяют условиям Борна [46–48] для орторомбических кристаллов. Все диагональные компоненты упругих постоянных являются положительными [46]

$$C_{ii} > 0 \quad (i = 1, 4, 5, 6),$$

а также выполняются соотношения

$$C_{11}C_{22} > C_{12}^2, \quad C_{22}C_{33} > C_{23}^2, \quad C_{11}C_{33} > C_{13}^2,$$

$$C_{11}C_{22}C_{33} + 2C_{12}C_{13}C_{23} - C_{11}C_{23}^2 - C_{22}C_{13}^2 - C_{33}C_{12}^2 > 0.$$

Поскольку выполнение критериев Борна гарантирует базовую механическую устойчивость лишь формально, применительно к бесконечно малым деформациям, то, наряду с выполнением критериев Борна, необходимо вычислить давления Коши, которые для орторомбических фаз находятся по формулам [49]:

$$p_a = C_{23} - C_{44}, \quad p_b = C_{12} - C_{66}, \quad p_c = C_{13} - C_{55}.$$

В зависимости от знака вычисленных давлений возможны два случая проявления таких механических свойств,

Таблица 7. Параметры, характеризующие механические свойства кристалла LiAlS₂ (в GPa)

C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{22}	C_{23}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	ν		
70.02	37.21	25.38	61.70	29.71	72.33	21.36	15.60	22.55	0.309		
E	G	K	K/G	G/K	H_m	H_v	γ_G	A_1	A_2	A_3	A_U
49.47	18.89	43.20	2.29	0.44	2.41	2.88	1.83	0.93	0.84	1.57	0.24

как хрупкость и пластичность: если $p > 0$, то тело проявляет пластические свойства; если же $p < 0$, то материал склонен к хрупкому разрушению. Поскольку исследуемое соединение имеет положительные значения давлений Коши ($p_a = 8.35$, $p_b = 14.67$, $p_c = 9.78$), то, следовательно, орторомбический кристалл LiAlS₂ обладает свойствами пластичности.

Коэффициент Пуассона ν и критерий Пью [50], в дополнение к рассмотренным условиям, дополняют информацию о хрупкости и пластичности кристалла LiAlS₂, для которого выполняются соотношения $K/G \geq 1.75$ и соответственно $G/K \leq 0.57$ [51], что также означает, что кристалл LiAlS₂ является прочным и пластичным материалом.

Коэффициенты сдвиговой анизотропии позволяют измерить степень анизотропии в связях между атомами в различных плоскостях [52]. Коэффициент сдвиговой анизотропии для плоскостей сдвига (100) между направлениями (011) и (010) равен:

$$A_1 = 4C_{44}/(C_{11} + C_{33} - 2C_{13}),$$

для плоскостей сдвига (010) между направлениями (101) и (001) он равен:

$$A_2 = 4C_{55}/(C_{22} + C_{33} - 2C_{23}),$$

а для плоскостей сдвига (001) между направлениями (110) и (010) он равен:

$$A_3 = 4C_{66}/(C_{11} + C_{22} - 2C_{12}).$$

Коэффициенты сдвиговой анизотропии, полученные в нашем исследовании также приведены в таблице 7. Для изотропного кристалла коэффициенты A_1 , A_2 и A_3 должны быть равны единице, в то время как любое значение меньше или больше единицы является мерой степени упругой анизотропии, которой обладает кристалл. Если в направлениях (100) и (010) исследуемый кристалл можно назвать почти изотропным, то вот в направлении (001) он обладает большой сдвиговой анизотропией.

С другой стороны, универсальный индекс анизотропии Зенера [53]:

$$A^U = 5G_V/G_R + K_V/K_R - 6,$$

где G_V , G_R , K_V , K_R — модуль сдвига и модуль всестороннего сжатия по Фойгту и по Реуссу, также свидетельствует о незначительной анизотропии. Так как

A^U тождественно равен нулю для локально изотропных монокристаллов, а отклонение его от нуля определяет степень анизотропии монокристалла и учитывает, как вклад сдвиговой, так и объемной деформации, в отличие от всех существующих мер анизотропии.

Наглядное представление об анизотропии упругих свойств моделируемого кристалла было получено с помощью открытого программного кода ELATE: Elastic tensor analysis [54]. Для этого были построены замкнутые трехмерные (3D) изоповерхности модуля Юнга (E) и сжимаемости ($\beta = 1/K$) (рис. 8), в пространстве координат x , y и z , показывающие отклонение этих поверхностей от сферических форм, характерных для изотропных материалов.

Прочность и устойчивость материала напрямую связаны с его сопротивляемостью внешним механическим нагрузкам, характеризуемой микротвердостью, которая обычно определяется из эксперимента, как правило, путем вдавливания в реальный образец алмазных пирамид или стальных шариков. Микротвердость вычислялась по формуле [55]:

$$H_m = E(1 - 2\nu)/6(1 + \nu).$$

Микротвердость по Виккерсу H_v характеризует способность материала сопротивляться деформации под действием сжимающих напряжений и может быть рассчитана с помощью эмпирической формулы [56]:

$$H_v = 0.92(G/K)^{1.137} G^{0.708}.$$

Различие между теоретическими значениями H_v и H_m обусловлено выбором метода расчета и параметрами, участвующими в вычислительных формулах. Судя по величинам микротвердости кристалл относится к достаточно прочным и устойчивым материалам. Этот вывод также подтверждается выводами на основе соотношений модулей сдвига и всестороннего сжатия ($K/G \geq 1.75$ и $G/K \leq 0.57$).

Мерой термодинамической устойчивости кристалла может служить изменение энтальпии кристаллической решетки, поскольку это изменение определяет долю энергии, которая необходима для разрыва химических связей между атомами и, следовательно, определяет энергию образования кристаллической решетки. Чем больше значение энтальпии, тем прочнее химическая связь и устойчивее состояние кристалла.

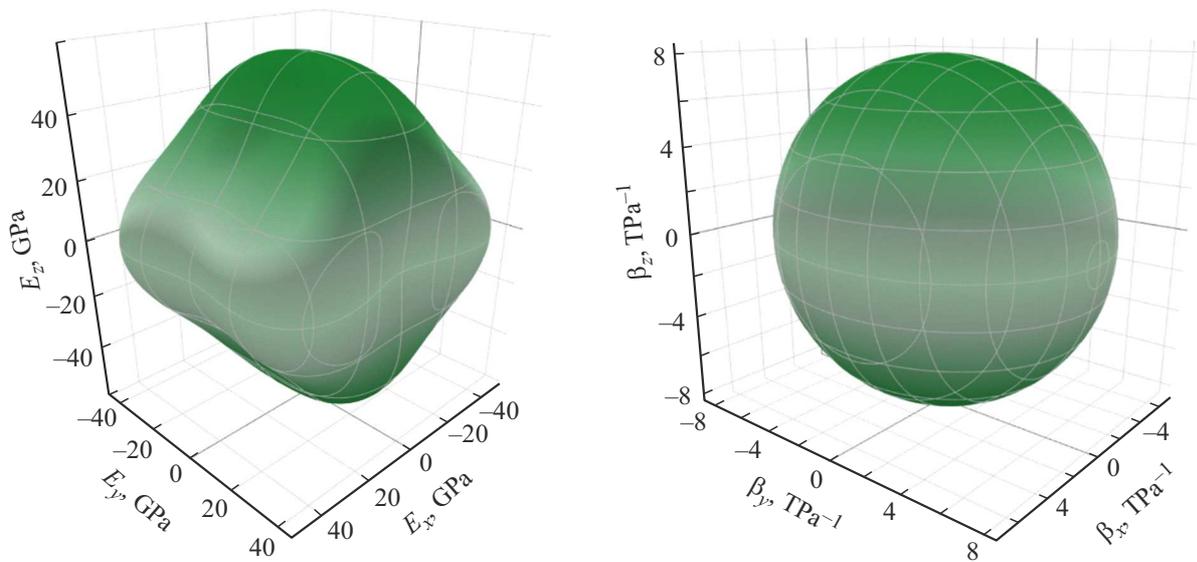


Рис. 8. 3D-поверхности модуля Юнга E — слева и сжимаемости β — справа кристалла LiAlS₂.

В рамках теории DFT путем самосогласованного расчета в программном коде QE с применением функционала PBE был выполнен расчет энергий связи для исследуемых соединений со структурой халькопирита [57] ΔH :

$$\Delta H = (E_{\text{full}} - \sum n_i \cdot E_i) / m,$$

где E_{full} — энергия системы со структурой халькопирита; n_i и E_i — количество и энергия i -го компонента в системе; m — общее число атомов в системе. Все энергии рассчитаны для их устойчивой твердой фазы. Отрицательная (положительная) энтальпия образования указывает на то, что система стабильна (нестабильна). Вычисление энергии связи по методике из работы [57] дало следующее значение LiAlS₂ (-3.42 eV/f.u.). При оценке [58] изменения энтальпии установили, что она является отрицательной 337 kJ/mol при 300 K.

Вычисленный по формуле из работы [59]

$$\gamma_G = 3(1 + \nu) / 2(2 - 3\nu)$$

параметр Грюнайзена исследуемого кристалла находится в общепринятых пределах от 0.85 до 3.53 меры ангармонизма межатомных взаимодействий.

8. Заключение

Моделирование, с использованием двух принципиально разных подходов, заложенных в кодах CRYSTAL и Quantum Espresso, основанных на теории функционала плотности, позволило получить возможное разнообразие расчетных данных о разбросе значений параметров кристаллической решетки a , b , c орторомбического кристалла LiAlS₂, которые в обоих случаях в целом сопоставимы с экспериментальными данными. Впервые приведены координаты неэквивалентных атомов и указаны

длины связей Li-S и Al-S. На основе этих равновесных параметров кристаллической структуры были выполнены все дальнейшие расчеты. Вычисление энергетической зонной структуры орторомбического кристалла LiAlS₂ и его подрешеток, с использованием разных функционалов и приближений для кодов CRYSTAL и Quantum Espresso показало общее подобие в строении валентной зоны, ее вершины и дна зоны проводимости. Получено наглядное подтверждение, что за формирование зонной структуры кристалла отвечают подрешеточные состояния. Более точный и близкий к эксперименту результат дает расчет ширины запрещенной зоны E_g (4.58 eV) в коде CRYSTAL в сочетании функционала PBE с полноэлектронным валентно-расщепленным базисом гауссовых орбиталей TZVP. Выполненные исследования колебательных и упругих свойств кристалла LiAlS₂ показали отсутствие отрицательных колебательных мод, а для упругих постоянных полное соответствие условиям Борна. Устойчивость и стабильность орторомбического кристалла LiAlS₂ подтверждена выполнением всех необходимых условий теории упругости, положительными значениями оптических колебаний в спектрах частот и отрицательным значением энтальпии образования кристалла. Результаты показали необходимость и надежность расчетов из первых принципов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] E.E. Hellstrom, R.A. Huggins. Mat. Res. Bull. **14**, 881 (1979).
- [2] L. Isaenko, A. Yelisseyev, S. Lobanov, V. Petrov, F. Rotermond, J.-J. Zondy, G.H.M. Knippels. Mater. Sci. Semicond. Processing **665**, 4 (2001).

- [3] L. Isaenko, A. Yelisseyev, S. Lobanov, V. Petrov, F. Roter-mund, G. Sleky, J.-J. Zondy. *J. Appl. Phys.* **91**, 9475 (2002).
- [4] L. Isaenko, A. Yelisseyev, S. Lobanov, A. Titov, V. Petrov, J.-J. Zondy, P. Krinitsin, A. Merkulov, V. Vedenyapin, J. Smirnova. *Cryst. Res. Technol.* **38**, 3–5, 379 (2003).
- [5] A. Yelisseyev, F. Liang, L. Isaenko, S. Lobanov, A. Goloshu-mova, Z.S. Lin. *Optical Materials* **72**, 795e804 (2017).
- [6] L. Kang, M. Zhou, J. Yao, Z. Lin, Yi. Wu, C. Chen. *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 13049 (2015).
- [7] A. Abudurusuli, J. Huang, P. Wang, Z. Yang, S. Pan, J. Li *Angew. Chem. Intl. Edit.*, **60**, 24131 (2021).
- [8] H. Zhang, M. Zhang, S. Pan, X. Dong, Z. Yang, X. Hou, Z. Wang, K.B. Chang, K.R. Poeppelmeier. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 8360 (2015).
- [9] K. Wu, Y. Yang, L. Gao. *Coord. Chem. Rev.* **418**, 213380 (2020).
- [10] G. Li, Z. Yang, J. Li, J. Li, S. Pan. *Chem. Commun.* **56**, 11565 (2020).
- [11] W. Xing, N. Wang, C. Tang, C. Li, Z. Lin, J. Yao, W. Yin, B. Kang. *J. Mater. Chem. C* **9**, 1062 (2021).
- [12] F. Chiker, B. Abbar, A. Tadjer, H. Aourag, B. Khelifa. *Mater. Sci. Eng. B* **98**, 81 (2003).
- [13] L. Bai, Z.S. Lin, Z.Z. Wang, C.T. Chen. *J. Appl. Phys.* **103**, 083111 (2008).
- [14] S. Wang, H. Ruan, G. Liu, G. Zhang, Q. Shi, X. Zhang, Z. Gao, C. Dong, X. Tao. *J. Cryst. Growth* **362**, 271 (2013).
- [15] G.M. Dongho-Nguimdo, E. Igumbor, S. Zambou, D.P. Joubert. *Comput. Condens. Matter* **21**, e00391 (2019).
- [16] A. Khan, M. Sajjad, G. Murtaza, A. Laref, Z. Naturforsch. A **73**, 645 (2018).
- [17] Е.Б. Дугинова, Ю.М. Басалаев. Электронное строение орторомбических кристаллов LiMTe_2 ($M = \text{Al, Ga, In}$; $X = \text{O, S, Se}$). Ред. журн. „Изв. вузов. Физика“, Томск, (2009). 41 с. Деп. в ВИНТИ, 20.04.2009, № 230-B2009.
- [18] Е.Б. Дугинова. Энергетическая структура и химическая связь в кристаллах LiMX_2 ($M = \text{Al, Ga, In}$; $X = \text{S, Se, Te}$) и LiGaO_2 : Дисс... канд. физ.-мат. наук. Кемерово, (2009). 124 с.
- [19] F. Liang, L. Kang, Z. Lin, Y. Wu, C. Chen. *Coord. Chem. Rev.* **333**, 57 (2017).
- [20] Z. Wang, Y. Pan, T. Li, K. Wu, T. Rao, L. Hu, Y. Feng, C. Yang. *Physica B.* **626**, 413531 (2022).
- [21] S. Liu, W. Chen, C. Liu, B. Wang, H. Yin. *Results Phys.* **26**, 104398 (2021).
- [22] Y. Fan, X. Song, S. Qi, X. Ma, M. Zhao. *J. Mater. Chem. A.* **7**, 26123 (2019).
- [23] W. Xu, R. Wang, B. Zheng, X. Wu, H. Xu. *J. Phys. Chem. Lett.* **10**, 6061 (2019).
- [24] Q. Lv, J. Qiu, Q. Wen, D. Li, Y. Zhou, G. Lu. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **154**, 107222 (2023).
- [25] K.Q. Abbasi, R.W.A. Havenith, Z. Rashid. *ACS Appl. Energy Mater.* **7**, 7432 (2024).
- [26] R. Maphanga, M.S. Santosh, E. Rugut, S. Dima, P. Mondal, P. Maleka, D. Tshwane, E. Maluta, S. Rtimi. *Comput. Mater. Sci.* **248**, 113576 (2025).
- [27] L. Isaenko, I. Vasilyeva, A. Merkulov, A. Yelisseyev, S. Lobanov. *J. Cryst. Growth* **275**, 217 (2005).
- [28] H. Lim, S.-C. Kim, J. Kim, Y.-I. Kim, S.-J. Kim. *J. Sol. S. Chem.* **257**, 19 (2018).
- [29] M.L.H. Chandrappa, J. Qi, C. Chen, S. Banerjee, S.P. Ong. *J. Am. Chem. Soc.* **144**, 18009 (2022).
- [30] G. Li, Z. Yang, S. Pan. *Sci. China Mater.*, **66**, 3, 1189 (2023).
- [31] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi. *Rev. Mod. Phys.* **73**, 515 (2001).
- [32] R. Dovesi, R. Orlando, B. Civalleri, C. Roetti, V.R. Saunders, C.M. Zicovich-Wilson, **220**, 571 (2005).
- [33] W. Setyawan, S. Curtarolo. *Computational Materials Science.* **49**, 299 (2010).
- [34] K. Momma, F. Izumi. *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272 (2011).
- [35] Y.M. Basalaev, E.B. Duginova, S.A. Marinova. *Solid State Commun.* **409**, 116264 (2026).
- [36] Ю.Н. Журавлев, А.С. Поплавной. *ЖСХ* **42**, 5, 860 (2001).
- [37] Ю.М. Басалаев, Ю.Н. Журавлев, А.В. Кособуцкий, А.С. Поплавной. *ФТТ* **46**, 5, 826 (2004).
- [38] А.С. Поплавной, А.В. Силинин. *Кристаллография* **50**, 5, 782 (2005).
- [39] Ю.Н. Журавлев Исследование электронной структуры и химической связи рядов преимущественно ионных и ионно-молекулярных кристаллов по методу подрешеток: Дисс... докт. физ.-мат. наук. Кемерово, (2003). 357 с.
- [40] Ю.М. Басалаев, А.С. Поплавной. *ЖСХ* **50**, 6, 1232 (2009).
- [41] Ю.Н. Журавлев, А.С. Поплавной. *ФТТ* **43**, 11, 1984 (2001).
- [42] С.С. Баданов. Структурная химия (факты и зависимости). М. Диалог-МГУ (2000). 291 с.
- [43] <https://crysplot.crystalsolutions.eu>, 2025.
- [44] L.I. Isaenko, A.P. Yelisseyev. *Semicond. Sci. Technol.* **31**, 123001 (2016).
- [45] Y.M. Basalaev, E.B. Duginova, E.V. Duginov, O.G. Basalaeva. *Solid State Commun.* **403**, 116005 (2025).
- [46] H. Neumann. *Cryst. Res. Technol.* **39**, 11, 939 (2004).
- [47] А.И. Гусев, С.И. Садовников. *ФТТ* **6**, 671 (2022).
- [48] F. Mouhat, F.-X. Coudert. *Phys. Rev. B* **90**, 224104 (2014).
- [49] Y. Wu, Y. Duan, X. Wang, M. Peng, Li Shen, H. Qi. *Mater. Today Commun.* **33**, 104651 (2022).
- [50] S.F. Pugh. *Lond. Edinb. Dubl. Phil. Mag. & J. Sci.* **45**, 367, 823 (1954).
- [51] I.Yu. Grubova, R.A. Surmenev, E.C. Neyts, A.V. Koptug, A.P. Volkova, M.A. Surmeneva. *ACS Omega* **8**, 27519 (2023).
- [52] P. Ravindran, Lars Fast, P.A. Korzhavyi, B. Johansson, J. Wills, O. Eriksson. *J. Appl. Phys.* **84**, 9, 4891 (1998).
- [53] S.I. Ranganathan, M. Ostoja-Starzewski. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 055504 (2008).
- [54] R. Gaillac, P. Pullumbi, F.-X. Coudert. *J. Phys. Condens. Matter*, **28**, 275201 (2016).
- [55] El-S. Yousef, A. El-Adawy, N. El-K. Khany. *Solid State Commun.* **139**, 108 (2006).
- [56] Y. Tian, B. Xu, Z. Zhao. *J. Refract. Met. Hard Mater.* **33**, 93 (2012).
- [57] N. Kim, P.P. Martin, A.A. Rockett, E. Ertekin. *Phys. Rev. B.* **93**, 165202 (2016).
- [58] A.S. Verma. *Philos. Mag.* **89**, 183 (2009).
- [59] V.N. Belomestnykh, E.P. Tesleva. *J. Tech. Phys.* **49**, 1098 (2004).

Редактор Ю.Э. Кумаев