

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И УПРУГИЕ СВОЙСТВА
ПОЛИМОРФНЫХ ФАЗ ОКСОТАЛЛАТА ЛИТИЯ (LiTiO_2)Е.Б. Дугинова¹, Ю.М. Басалаев¹, Н.Г. Кравченко²¹Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева, Кемерово, Россия
E-mail: kit.katy@mail.ru²Кемеровский государственный университет, Кемерово, РоссияСтатья поступила
27.10.2025С доработки
12.12.2025Принята к публикации
16.12.2025

В рамках теории функционала плотности изучено электронное строение оксоталлата лития (LiTiO_2) в двух синтезированных (D_{2h}^{12} , D_{4h}^{19}) и двух гипотетических (D_{2d}^{12} , C_{2v}^{10}) фазах. Для всех модификаций вычислены зонные спектры, полная и парциальная плотности состояний, получены карты распределения деформационной электронной плотности. Установлено, что все фазы оксоталлата лития прочные и стабильные. В результате оптимизации геометрии кристаллов найдены координаты всех атомов и определены положения атомов Li. По значению ширины запрещенной зоны ($E_g < 1$ эВ) все оксоталлаты лития являются узкозонными полупроводниками.

DOI: 10.26902/JSC_id163082
EDN: ZDJUBQ**Ключевые слова:** химическая связь, зонная структура, халькопирит, LiTiO_2 , оксоталлаты, упругие свойства, микротвердость.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время существует потребность в твердотельных системах хранения энергии, к числу которых относятся коммерческие литий-ионные аккумуляторы, где в качестве рабочего материала для положительного электрода (анода) используют оксиды с химической формулой AMO_2 (здесь $A = \text{Li, Na}$; $M = \text{Co, Ni}$). Развитие современных технологий нуждается в поиске и разработке новых нелинейно-оптических (nonlinear optical – NLO) материалов, среди которых особое место занимают кристаллы с общей химической формулой LiMX_2 (где $M = \text{Al, In, Ga, Tl}$; $X = \text{O, S, Se, Te}$). Они играют важную роль в создании, например, новых источников света [1–4], излучающих в областях глубокого ультрафиолета (DUV, Deep ultraviolet) – 100–300 нм. Разрабатываются и широко применяются NLO-устройства для среднего (1.4–3 мкм) и дальнего (3–50 мкм) инфракрасного (ИК) излучения [5, 6], способные решать гражданские и оборонные задачи, среди которых мониторинг окружающей среды, лазерное наведение и лазерная медицина [7–10]. В семействе кристаллов LiMX_2 наименее изучены оксиды и кристаллы, содержащие атомы Tl. Экспериментальные сведения о кристаллах LiTiO_2 , именуемых оксоталлатами, весьма противоречивы и не отражают в полной мере даже структурные особенности (координаты атома Li в исследованных структурах четко не определены).

Как и другие оксоталлаты щелочных металлов MeTiO_2 ($\text{Me} = \text{Li, Na, K, Rb}$), LiTiO_2 кристаллизуется преимущественно в трех структурных модификациях (α , β , γ), которые могут быть получены при нагревании смеси Li_2O и Tl_2O в определенном температурном интервале и спо-

собны превращаться друг в друга [11–13]. Различают три фазы с образцами красно-коричневого, темно-коричневого и серо-голубого цвета соответственно: 1) низкотемпературную (при 500–530 °С) орторомбическую α -LiTiO₂ [11–13]; среднетемпературную (при 540–550 °С) тетрагональную β -LiTiO₂ типа α -LiFeO₂ [11–13]; высокотемпературную (при 640–660 °С) γ -LiTiO₂ со структурой типа NaCl [11–13]. Полиморфизм и взаимное превращение этих фаз исследованы в работе [13]. Обобщающий анализ Li-содержащих диоксидов LiMO₂ ($M = \text{B, Al, Ga, In, Tl}$) представлен в [14], где показано, что для указанных соединений существует общая тенденция: при нормальном давлении и комнатной температуре они все стремятся принять структуру, подобную NaCl.

Экспериментальное изучение орторомбического монокристалла α -LiTiO₂, выполненное в [15], позволило определить положения ионов Ti³⁺ и O²⁻, установить симметрию (D_{2h}^{12}), найти параметры кристаллической решетки ($a = 6.31 \text{ \AA}$, $b = 16.8 \text{ \AA}$, $c = 3.30 \text{ \AA}$) и число формульных единиц ($Z = 6$), однако положения атомов Li определены лишь как наиболее вероятные. Изучение высокотемпературной фазы LiTiO₂ продолжено в работе [16], где рассмотрены три модификации кристалла и получено подтверждение, что эта фаза имеет неупорядоченную структуру со случайным распределением катионов, а среднетемпературная является тетрагональной. В [17, 18] не только изучены три модификации LiTiO₂, полученные из смесей Li₂O и Ti₂O, но и установлено, что существуют более богатые литием фазы Li₂TiO₃ и даже Li₅TiO₄.

Анализ имеющихся публикаций показывает, что в настоящее время модификации LiTiO₂ исследованы (и экспериментально, и теоретически) недостаточно. Поэтому основная цель настоящей работы – установление параметров устойчивости и стабильности полиморфных фаз путем единообразного изучения из первых принципов кристаллической и электронной структуры уже синтезированных и гипотетических фаз кристаллов LiTiO₂, которые являются важным звеном в цепочке изоэлектронных аналогов LiMO₂ ($M = \text{B, Al, Ga, In, Tl}$), характеризующих закономерное изменение свойств кристаллов в соответствии с замещением атомов $\text{B} \rightarrow \text{Al} \rightarrow \text{Ga} \rightarrow \text{In} \rightarrow \text{Tl}$.

Ранее в [19] в рамках теории функционала плотности впервые изучен гипотетический кристалл LiTiO₂ со структурой халькопирита, для которого получены зонная структура и плотность состояния, установлены его особенности в ряду аналогичных гипотетических соединений LiMO₂ ($M = \text{B, Al, Ga, In, Tl}$), определены параметры кристаллической решетки и найдено значение ширины запрещенной зоны. Мы использовали результаты работы [19] в данном исследовании как дополнение к экспериментам по изучению полиморфизма LiTiO₂.

Рассмотрение структуры халькопирита для LiTiO₂ обусловлено наличием экспериментальных работ для его аналога – LiInSe₂ [20–22], в которых исследовались различные структурные модификации LiInSe₂: тетрагональная типа халькопирита (CuFeS₂), орторомбическая типа β -феррита натрия (β -NaFeO₂) и кубическая типа NaCl. На основании данных [20–22] сделан вывод о возможности полиморфного перехода в LiInSe₂ с образованием метастабильной ромбоэдрической структуры типа α -NaFeO₂. Ключевым моментом стало контролируемое преобразование исходной орторомбической фазы через метастабильную кубическую (типа NaCl) в ромбоэдрическую, реализованное авторами [20–22] путем отжига кубической фазы в узком температурном интервале 210–230 °С под давлением выше 1.5 ГПа [21]. Такая процедура способствует катионному упорядочиванию (атомы Li и Tl равномерно заполняют свои подрешетки), что наиболее характерно для равновесной структуры халькопирита.

МЕТОД И ПАРАМЕТРЫ РАСЧЕТА

Оптимизация геометрии и все вычисления проводились в рамках теории функционала плотности [23, 24] с использованием программного кода CRYSTAL [25, 26] и кода Quantum Espresso (QE) [27] в приближениях LDA (local density approximation) и GGA (generalized gradient approximation). Для обеспечения высокой точности расчетов и сходимости по полной энергии зона Бриллюэна разбивалась с помощью метода специальных точек по сетке 16×16×16 в модели Монкхорста – Пака [28].

Для разных фаз в работе применяются следующие обозначения: орторомбическая структура (или $Pnmm$, № 58), подобная β - $\text{NaFeO}_2 - D_{2h}^{12}$; тетрагональная структура (или $I4_1/amd$, № 141), подобная α - $\text{LiFeO}_2 - D_{4h}^{19}$; тетрагональная структура (или $I\bar{4}2d$, № 122), подобная CuFeS_2 , структура халькопирита - D_{2d}^{12} ; орторомбическая структура (или $Pnn2$, № 34), подобная β - $\text{NaFeO}_2 - C_{2v}^{10}$; структура типа NaCl с симметрией O_h^5 , со случайным распределением Li - и Tl -частиц - γ - LiTiO_2 .

В настоящей работе представлено исследование тетрагональных и орторомбических фаз, кристаллические ячейки которых имеют разную укладку атомов (рис. 1). Элементарная ячейка для структуры D_{2d}^{12} состоит из восьми атомов: Tl_2 , Li_2 и O_4 . Для LiTiO_2 такая структура не синтезировалась и является гипотетической [29]. Равновесные параметры кристаллической решетки тетрагонального LiTiO_2 со структурой халькопирита и результаты изучения его электронного строения получены в [19], также обсуждаются особенности формирования химической связи в катионных тетраэдрах LiO_4 и TiO_4 . В элементарной ячейке синтезированного тетрагонального кристалла LiTiO_2 с группой симметрии D_{4h}^{19} также содержится восемь атомов (Tl_2 , Li_2 и O_4), образующих октаэдры LiO_6 и TiO_6 (рис. 2), которые для LiO_6 имеют общие вершины с двумя октаэдрами TiO_6 , общие ребра с четырьмя октаэдрами LiO_6 и с восемью октаэдрами TiO_6 . При этом октаэдры TiO_6 имеют общие вершины и общие ребра с четырьмя эквивалентными октаэдрами TiO_6 , а также общие вершины с восемью эквивалентными октаэдрами LiO_6 .

Среди орторомбических структур одна синтезирована, а вторая является гипотетической. В элементарной ячейке структуры D_{2h}^{12} содержится 24 атома, при этом атомы Tl и Li разделяются

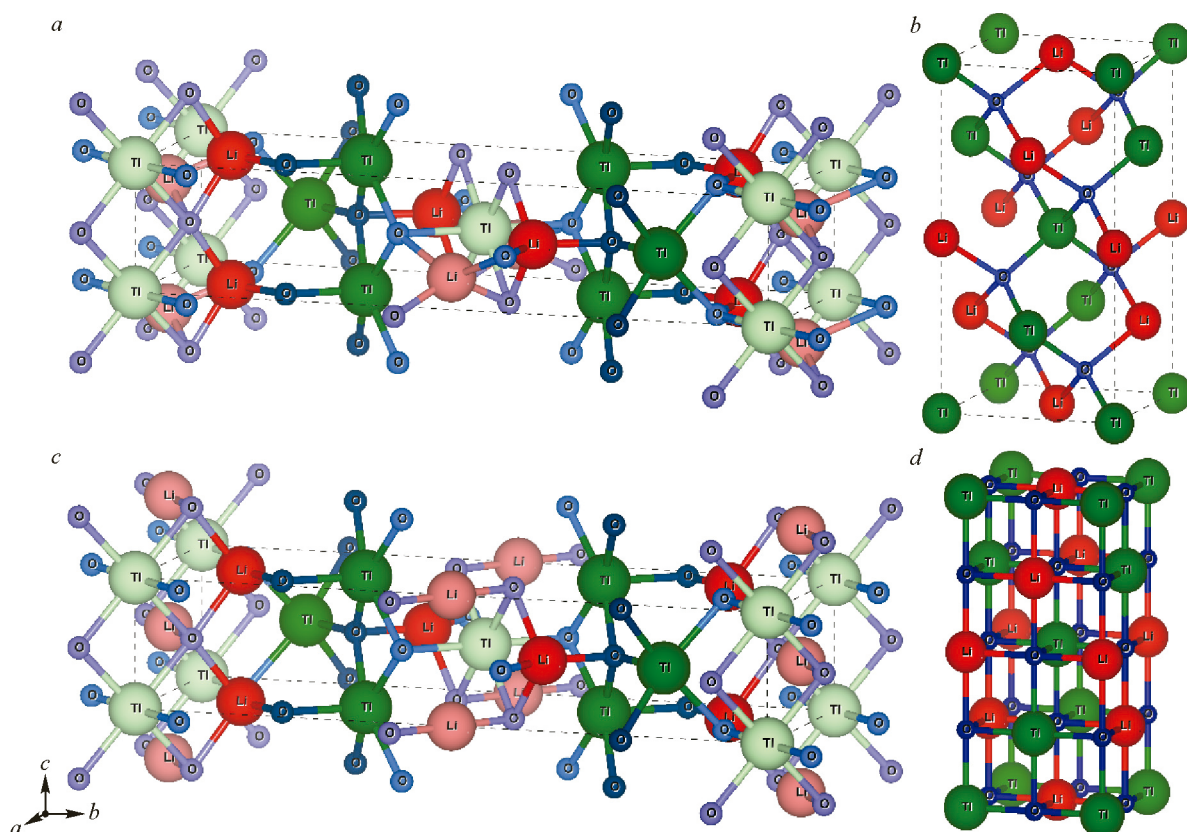


Рис. 1. Кристаллическая ячейка тетрагональных ($b - D_{2d}^{12}$; $d - D_{4h}^{19}$) и орторомбических ($a - C_{2v}^{10}$; $c - D_{2h}^{12}$) фаз кристалла LiTiO_2 , построенная с помощью пакета VESTA [30]

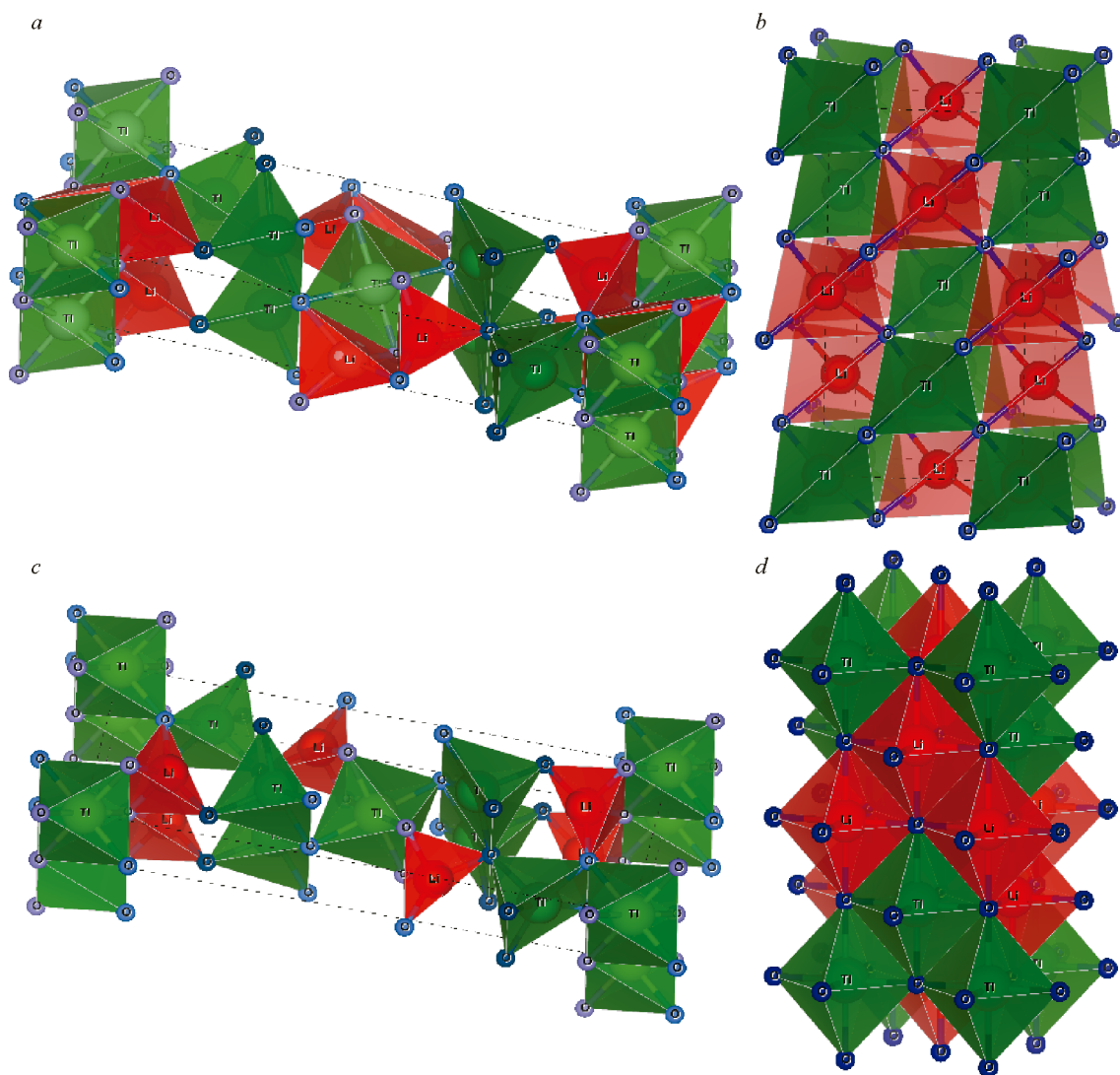


Рис. 2. Координационные многогранники для тетрагональных ($b - D_{2d}^{12}$; $d - D_{4h}^{19}$) и орторомбических ($a - C_{2v}^{10}$; $c - D_{2d}^{12}$) фаз кристалла LiTiO_2 , построенная с помощью пакета VESTA [30]

на два сорта в соотношении 2+4 и для Ti, и для Li, в подрешетке кислорода присутствуют три неэквивалентных атома O. Согласно литературным данным [15] структура D_{2h}^{12} не считается идеальной, поскольку только 1/3 ионов Ti^{3+} остается в позициях как в структуре $\alpha\text{-NaFeO}_2$, а остальные смещены преимущественно вдоль оси a . Расположение ионов O^{2-} в данной структуре (по сравнению с $\alpha\text{-NaFeO}_2$) значительно искажено. Элементарная ячейка для структуры C_{2v}^{10} также содержит 24 атома и состоит из тетраэдров LiO_4 и октаэдров TiO_6 (рис. 2). Тетраэдры LiO_4 для двух неэквивалентных атомов лития имеют общие ребра и вершины, а также общие вершины с октаэдрами TiO_6 . Для неэквивалентных атомов таллия октаэдры TiO_6 также имеют общие ребра. Обе орторомбические структуры в целом подобны, имеются различия лишь в позициях атомов Li.

Полученные нами в результате оптимизации геометрии кристаллов параметры кристаллической решетки представлены в табл. 1 и 2. В целом оба кода CR и QE хорошо воспроизводят кристаллическую структуру и хорошо согласуются с экспериментальными значениями [12, 15]. Известно, что лучшее описание структурных и механических свойств обеспечивает приближе-

Т а б л и ц а 1

Равновесные параметры орторомбических фаз для разных приближений

Приближение	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	b/a	c/a	δ
По [15]	5.312	16.87	3.307	3.1758	0.6226	0.5511
D_{2h}^{12}						
PBE (CR)	5.402	16.979	3.385	3.1431	0.6266	0.5479
LDA (CR)	5.275	16.449	3.312	3.1183	0.6279	0.5453
C_{2v}^{10}						
PBE (QE)	5.520	16.513	2.942	2.9912	0.5329	0.5317

Т а б л и ц а 2

Равновесные параметры тетрагональных фаз, полученные в CRYSTAL (CR) и Quantum Espresso (QE) для разных приближений

Приближение	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\gamma = c/a$	u	Li—O, Å	Tl—O, Å
D_{4h}^{19}						
PBE (CR)	4.6498	9.2576	1.9909	0.1201	Li—O=Tl—O = 2.3254	2.2689
PBE (QE)	3.8195	7.6089	1.9921	0.1044	Li—O=Tl—O = 1.90995	1.87354
LDA (CR)	4.5417	8.9935	1.9802	0.1238	Li—O=Tl—O = 2.2709	2.2376
LDA (QE)	4.0481	7.9476	1.9633	0.1423	Li—O=Tl—O = 2.02876	1.84909
Эксперимент [12]	4.547	9.255	2.04	0.25	Li—O=Tl—O = 2.27	2.31
D_{2d}^{12}						
PBE (CR)	4.7688	10.0625	2.1101	0.2826	2.0195	2.1954
LDA (CR)	4.6125	9.8999	2.1464	0.2885	1.9525	2.1523

ние PBE, поскольку функционал включает обменное и корреляционное взаимодействия электронов. Данное преимущество подтвердил и наш расчет.

Обе орторомбические структуры – производные от структуры вюртцита с позиционным упорядочением атомов в катионной подрешетке и естественной деформацией вдоль оси b , определяемой межатомным взаимодействием во второй координационной сфере. Характеристикой степени естественной деформации решетки кристаллов типа $\beta\text{-NaFeO}_2$ является «орторомбическое расширение» $\delta = \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{a}{b}$.

По данным работы [15], для орторомбических фаз LiTiO_2 положения атомов Li в структуре кристалла не были точно определены, лишь сделано предположение, где их следует искать. Для синтезированного кристалла LiTiO_2 (D_{2h}^{12}) установлено, что шесть атомов Li могут находиться в позициях либо 2c, либо 4g. При этом два атома лития в позиции 2c располагаются так, что расстояния Li—O имеют два разных значения – 1.75 или 2.41 Å. В подтверждение авторы [15] приводят результаты измерений неэквивалентных длин связей Tl—O, которые определены точно: Tl1—O 2.32 Å (6 связей); Tl2—O 2.13 Å (1 связь), 2.26 Å (2 связи), 2.27 Å (2 связи), 2.59 Å (1 связь). При оптимизации геометрии орторомбического кристалла мы брали исходные данные из работы [15].

Авторами [15] рассмотрена еще одна орторомбическая фаза. Они установили, что при изменении строения структурных единиц $[\text{TiO}_6]$ происходит переход от пространственной группы D_{2h}^{12} к асимметричной пространственной группе C_{2v}^{10} . В этом случае для ионов Li^+ определены позиции 2b ($z_{\text{Li}} = 0.25$) и 4c ($x_{\text{Li}} = 0.642$, $y_{\text{Li}} = 0.114$, $z_{\text{Li}} = 0$). В табл. 3 приведены вычисленные

Координаты атомов орторомбических фаз кристалла LiTiO_2

Уайкофф		Расчет	Эксперимент [15]	Расчет	Эксперимент [15]	Расчет	Эксперимент [15]
D_{2h}^{12}		x			y		z
T11	2a	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
T12	4g	0.6339	0.5841	0.3253	0.3209	0.0000	0.0000
O1	4g	0.1079	0.1820	0.7795	0.7810	0.0000	0.0000
O2	4g	0.3099	0.2670	0.0959	0.1090	0.0000	0.0000
O3	4g	0.2997	0.2750	0.4298	0.4380	0.0000	0.0000
Li1	2c	0.0000	–	0.5000	–	0.0000	–
Li2	4g	0.6551	–	0.1315	–	0.0000	–
C_{2v}^{10}		x			y		z
T11	2a	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.5123	0.0000
T12	4g	0.6496	0.5841	0.3168	0.3209	–0.0013	0.0000
O1	4g	0.0399	0.1820	0.7496	0.7810	0.0019	0.0000
O2	4g	0.2104	0.2670	0.0786	0.1090	0.0005	0.0000
O3	4g	0.2232	0.2750	0.4064	0.4380	–0.0387	0.0000
Li1	2b		0.0000		0.0000	–	0.2500
		0.0000		0.5000		0.1081	
Li2	4c		0.6420		0.1140	–	0.0000
		0.7184		0.0997		0.0394	

нами и полученные из эксперимента [15] координаты атомов обеих орторомбических фаз кристалла LiTiO_2 .

Позиции основных неэквивалентных атомов для структуры D_{2d}^{12} в единицах параметров решетки (a, c) задавались следующим образом: Li (0, 0, 0)(1/2, 0, 3/4), Ti (0, 0, 1/2)(1/2, 0, 1/4), O ($u, 1/4, 1/8$)($u, 3/4, 1/8$)(1/4, $-u, -1/8$)(3/4, $u, -1/8$). Положения неэквивалентных атомов в структуре D_{4h}^{19} определены для Li (0, 1/4, 3/8)(0, 3/4, 5/8), для Ti (0, 3/4, 1/8)(1/2, 3/4, 3/8) и для O (0, 1/4, u)(0, 3/4, $u+1/4$)(1/2, 1/4, $-u+1/2$)(1/2, 3/4, $-u+1/4$) также в единицах параметров решетки (a, c). Координаты атомов кислорода, значения по нашим расчетам и экспериментальные данные [15] приведены в табл. 2.

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ

Энергетическая зонная структура для орторомбических фаз вычислялась в точках высокой симметрии $\Gamma = (0\ 0\ 0)$; $Z = (0\ 0\ 1/2)$; $X = (1/2\ 0\ 0)$; $Y = (0\ 1/2\ 0)$; $S = (1/2\ 1/2\ 0)$; $T = (0\ 1/2\ 1/2)$; $U = (1/2\ 0\ 1/2)$; $R = (1/2\ 1/2\ 1/2)$; для тетрагональных фаз: $Z = (0\ 0\ 1)$, $\Gamma = (0\ 0\ 0)$, $X = (1/2\ 1/2\ 0)$, $P = (1/2\ 1/2\ 1/2)$, $Y_1 = (1/4\ 1/4\ 1)$, $\Sigma_1 = (0\ 1/4\ 1)$, $N = (1/2\ 0\ 1/2)$, $\Sigma = (0\ 1/2\ 1/2)$ в единицах ($2\pi/a\ 2\pi/a\ 2\pi/c$) для тетрагональных и для орторомбических ($2\pi/a\ 2\pi/b\ 2\pi/c$), и вдоль соединяющих их линий по зоне Бриллюэна (рис. 3).

Вычисленные спектры энергетической зонной структуры $E(k)$ оксоталлатов в орторомбических (a, b) и тетрагональных (c, d) фазах для трех основных точек высокой симметрии, представленные на рис. 4, выполнены с помощью программного кода QGRAPHVIEWER [32]. Абсолютные минимумы зоны проводимости всех фаз реализуются в центре зоны Бриллюэна (точка Γ) и не имеют какой-либо конкуренции в виде локальных минимумов в пределах не менее 1 эВ. Структура валентных зон тетрагональных фаз (рис. 4с, d) обладает определенным сходством, что обусловлено одинаковым химическим составом, равным числом атомов в элементарной ячейке и определяющей ролью атомов кислорода, s -состояния которых формируют нижнюю

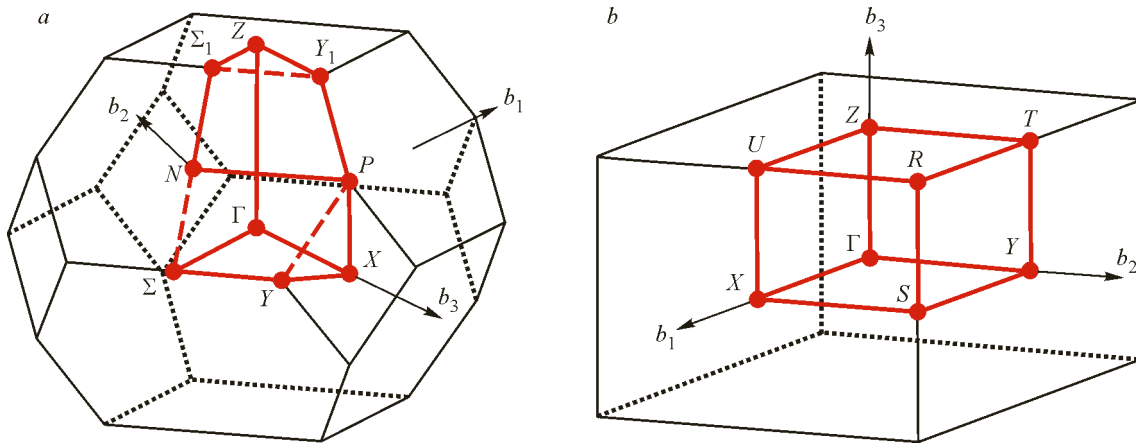


Рис. 3. Зона Бриллюэна для тетрагональных (а) и орторомбических (b) фаз [31]

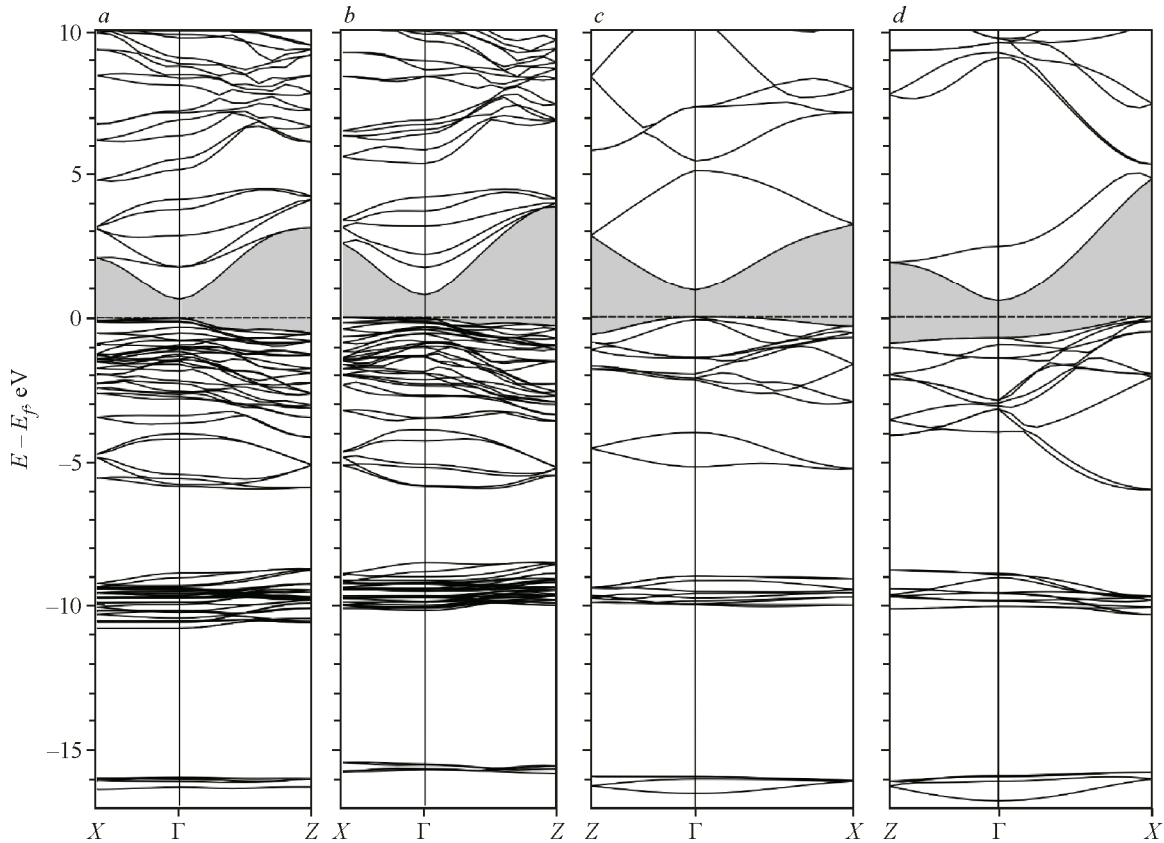


Рис. 4. Зонная структура $E(k)$ кристаллов LiTiO_2 PBE (CR): а – C_{2v}^{10} ; б – D_{2h}^{12} ; в – D_{2d}^{12} ; д – D_{4h}^{19}

часть валентной зоны (вблизи -16 эВ), а p -состояния – ее вершину (в интервале от 0 до -3 эВ). В валентных зонах обеих фаз хорошо видны d -зоны атомов Тl (вблизи -10 эВ) и s -зона атомов Тl (вблизи -5 эВ) в структуре халькопирита (рис. 4с). В тетрагональной фазе D_{4h}^{19} положение s -зоны атомов Тl идентифицировать сложнее, поскольку она перекрывается с p -состояниями атомов кислорода в интервале энергий от -6 до 0 эВ. Взаимное расположение абсолютного минимума зоны проводимости и абсолютного максимума валентной зоны в структуре халькопирита (рис. 4с) характеризует кристалл как прямозонный. Абсолютный максимум валентной зоны

фазы D_{4h}^{19} находится в боковой точке X с ближайшим локальным максимумом в точке Γ , что характеризует кристалл как непрямозонный.

Структура валентной зоны орторомбических фаз (рис. 4а, б) более сложная из-за втрое большего числа атомов в элементарной ячейке, но в целом можно проследить аналогию вкладов s -, p - и d -состояний атомов, образующих кристалл LiTiO_2 . Абсолютный максимум валентной зоны орторомбических фаз находится в точке Γ с большим числом локальных максимумов в направлении $\Gamma-Z$, что свидетельствует о наличии большого числа потенциально возможных переходов из валентной зоны в зону проводимости.

Из сопоставления зонных спектров соединения LiTiO_2 в тетрагональных и орторомбических структурах видно, что энергетическая структура орторомбических фаз гораздо сложнее, в первую очередь из-за разного количества атомов в элементарных ячейках (24 атома против 8). Таким образом, можно говорить об «утроении» энергетических зон орторомбических фаз по сравнению с тетрагональными фазами.

При этом структура валентной зоны тетрагональных фаз качественно подобна другим литиевым кристаллам со структурой халькопирита [33–35] и диоксидам типа $A\text{InO}_2$ ($A = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) [36, 37]. Для структуры орторомбических фаз тоже имеется качественное подобие с другими кристаллами семейства Li -содержащих соединений, например, с симметрией C_{2v}^9 (или $Pnn2$, № 33) [38, 39].

Чтобы определить происхождение электронных состояний, формирующих зону проводимости и валентную зону, а также характер взаимодействия между атомами при смене фазы, были построены графики плотности состояний $N(E)$ оксоталлатов в тетрагональных и орторомбических фазах (рис. 5, 6), на которых хорошо прослеживается подобие фаз, обусловленное одинаковым химическим составом: валентная зона кристаллов имеет одинаковую энергетическую

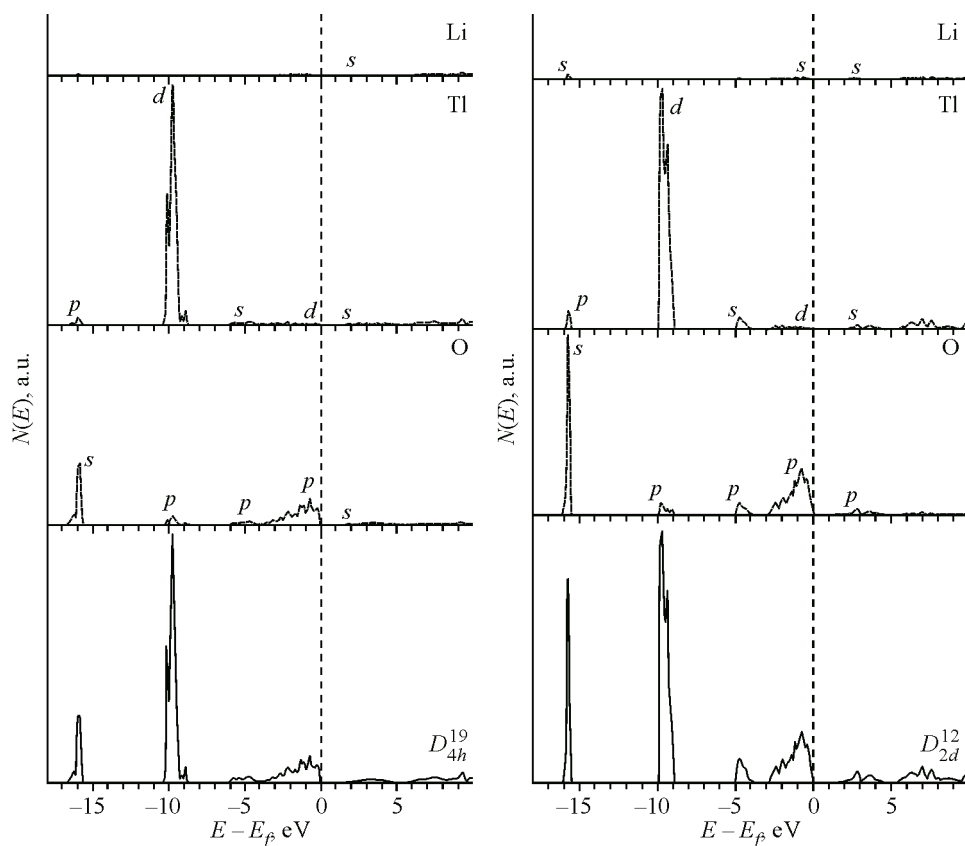


Рис. 5. Плотность состояний $N(E)$ тетрагональных фаз

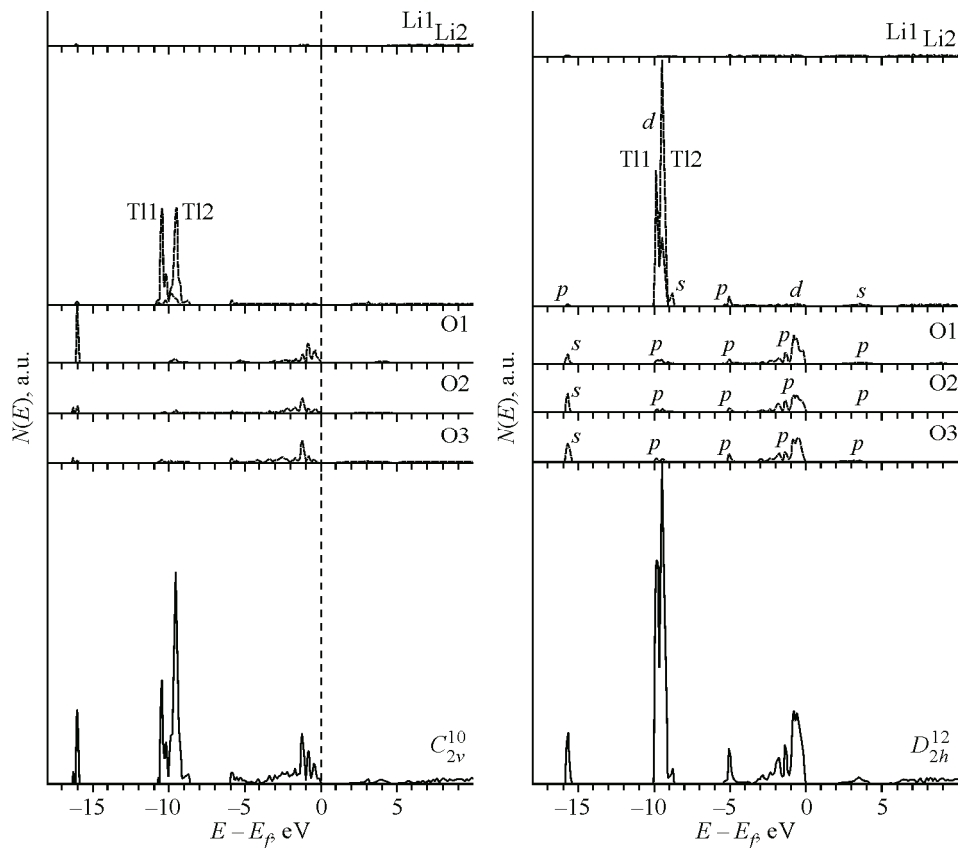


Рис. 6. Плотность состояний $N(E)$ орторомбических фаз

протяженность (около -17 эВ) и содержит три разрешенные полосы энергии – в основном O- s (нижняя связка), Tl- d (средняя связка) и O- p (верхняя связка). Общие различия заметны по парциальным вкладам неэквивалентных атомов не только кислорода, но также Li и Tl в орторомбических структурах.

Анализ полной и парциальных плотностей состояний для тетрагональных фаз (рис. 5) показал, что в целом структура графиков $N(E)$ подобна: нижняя связка валентной зоны состоит преимущественно из O- s с небольшим вкладом Tl- p ; средняя связка – Tl- d . Вершина валентной зоны и дно зоны проводимости имеют различия. Основное для D_{4h}^{19} касается d -состояний атомов Tl, которые дают свой вклад, наряду с вкладом p -состояний кислорода, в вершину валентной зоны. Для тетрагональных кристаллов с симметрией D_{2d}^{12} вершина валентной зоны состоит преимущественно из p -состояний O. Дно зоны проводимости в фазе D_{4h}^{19} не содержит p -состояний O, что также отличает ее от фазы D_{2d}^{12} .

В орторомбических фазах (рис. 6) наблюдается различие парциальных вкладов для неэквивалентных атомов кислорода (O1, O2, O3) и таллия (Tl1, Tl2). Нижняя связка валентной зоны фазы D_{2h}^{12} состоит преимущественно из s -состояний неэквивалентных атомов кислорода; средняя формируется d -состояниями неэквивалентных атомов таллия; верхняя содержит два пика, которые преимущественно состоят из p -состояний неэквивалентных атомов кислорода, однако второй пик включает в себя d -состояния неэквивалентных атомов таллия. Вершина валентной зоны формируется из p -состояний неэквивалентных атомов кислорода. Дно зоны проводимости содержит вклады преимущественно s -состояний неэквивалентных атомов таллия.

Все фазы оксоталлата лития относятся к узкозонным полупроводникам, поскольку ширина запрещенной зоны в них меньше 1 эВ: для орторомбических фаз в приближении PBE – 0.64 эВ (C_{2v}^{10}) и 0.67 эВ D_{2h}^{12} , в приближении LDA – 0.77 эВ D_{2h}^{12} . Для кристалла в структуре халькопирит-

та (D_{2d}^{12}) значения ширины запрещенной зоны получены нами ранее в [19] в приближении РВЕ (0.64 эВ) и LDA (0.83 эВ). Вычисленное значение не прямой ширины запрещенной зоны кристалла LiTiO_2 для фазы D_{4h}^{19} составляет 0.56 эВ.

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

На основе анализа полной электронной $\rho(\mathbf{r})$ и деформационной электронной $\Delta\rho(\mathbf{r})$ плотности для всех четырех фаз оксогаллата лития построены карты распределения заряда валентных электронов для плоскостей, включающих атомы различных типов, которые наглядно показывают специфику формирования химических связей в кристаллических фазах. Различия в свойствах тетрагональных и орторомбических фаз оксогаллата лития (при одинаковом химическом составе, но разной симметрии) главным образом связаны с особенностями взаимного расположения катионов (атомы Li, Ti) и анионов (атомы O). Это приводит к изменению распределения электронной плотности между взаимодействующими атомами. Данные изменения прослеживаются на картах деформационной плотности $\Delta\rho(\mathbf{r})$ (рис. 7а, б), которые предоставляют более детальную информацию по сравнению с картами полной электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$. Значения $\Delta\rho(\mathbf{r})$ представлены в атомных единицах (электрон/ a_0^3), изолинии плотности построены с шагом 0.01 а. е.

Сравнение карт $\Delta\rho(\mathbf{r})$ (рис. 7а) для тетрагональных фаз выявляет локализованные максимумы электронной плотности вдоль связей Li—O и Ti—O, смещенные к атому кислорода. Такие

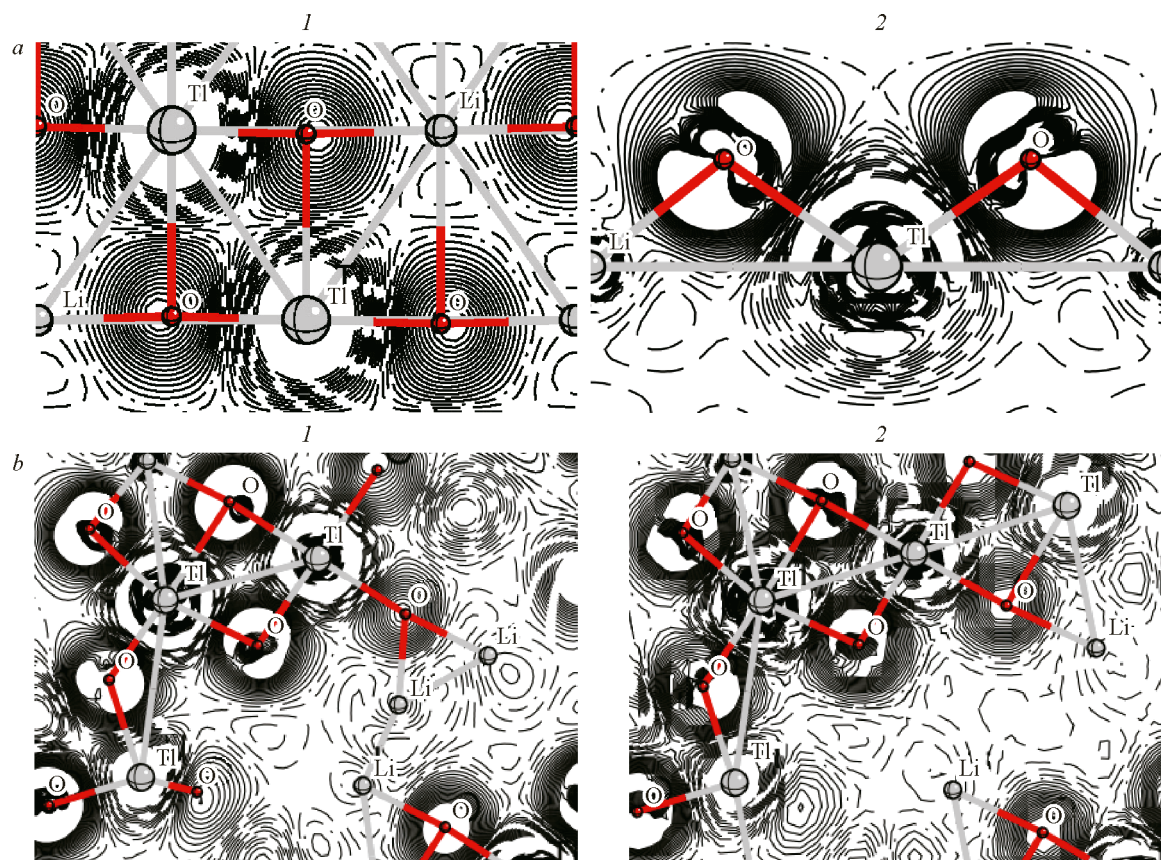


Рис. 7. Деформационная плотность $\Delta\rho(\mathbf{r})$ тетрагональных фаз LiTiO_2 : 1 – D_{4h}^{19} и 2 – D_{2d}^{12} (а); $\Delta\rho(\mathbf{r})$ орторомбических фаз LiTiO_2 : 1 – C_{4v}^{10} и 2 – D_{2h}^{12} (б). Штриховыми линиями обозначены отрицательные области $\Delta\rho(\mathbf{r})$; сплошными – положительные области; штрих-пунктирными – нулевые значения

максимумы – признак ковалентного взаимодействия, в данном случае имеющего донорно-акцепторный характер, который заключается в передаче электронной плотности кислороду в катионных полиэдрах (LiO_4 , TiO_4 , LiO_6 , TiO_6) от неподеленных электронных пар катионов Li и Ti. Визуальным подтверждением межатомного взаимодействия служат общие контуры деформационной плотности, охватывающие катион-анионные пары. Равенство длин связей $\text{Li—O} = \text{Ti—O}$ на карте разностной плотности для структуры D_{4h}^{19} хорошо согласуется с экспериментальными данными [12].

Для орторомбических фаз LiTiO_2 (рис. 7b) с симметрией C_{2v}^{10} и D_{2h}^{12} наблюдается подобие в виде катион-анионных цепочек O—Ti—O с ответвлениями, при этом атомы лития располагаются обособленно, что наиболее существенно отличается от карт деформационной плотности для тетрагональных фаз кристалла LiTiO_2 . Связи Ti—O также содержат локализованные максимумы, которые характеризуют ковалентную составляющую связей в октаэдрах TiO_6 , как в тетраэдрах TiO_4 тетрагональных фаз. Отличительная особенность орторомбических фаз – расположение в пустотах между октаэдрами TiO_6 атомов лития, имеющих слабую связь с кислородом, что свидетельствует о преимущественно ионном характере связей Li—O . Атомы Li и O в орторомбических фазах находятся на большем удалении, чем в тетрагональных, что ослабляет их взаимодействие и делает атомы лития более подвижными.

МЕХАНИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И УПРУГИЕ СВОЙСТВА

В подтверждение возможности существования гипотетических фаз для структуры халькопирита были вычислены упругие постоянные и модули упругости (E , G , B) кристалла LiTiO_2 . Минимизация энергии основного состояния кристалла LiTiO_2 в зависимости от объема, выполненная с помощью уравнения состояния Берча – Мурнагана, представлена на рис. 8 в виде оптимизационной кривой, где минимум энергии соответствует равновесному состоянию кристалла. По оси ординат откладывается разность между минимальной энергией и энергией, полученной при увеличении или уменьшении объема. Кроме того, на рис. 8 показаны оптимизационные кривые для тетрагональной (D_{4h}^{19}) и орторомбической (D_{2h}^{12}) фаз кристалла LiTiO_2 . Из-за большого числа атомов в элементарной ячейке и сложности кристаллической структуры не удалось построить с помощью уравнения состояния Берча – Мурнагана оптимизационную кривую для орторомбической фазы C_{2v}^{10} .

В табл. 4–6 приведены вычисленные значения констант упругой жесткости и модулей упругости для тетрагональных и орторомбических фаз кристалла, полученные с применением программного кода CRYSTAL и приближения PBE.

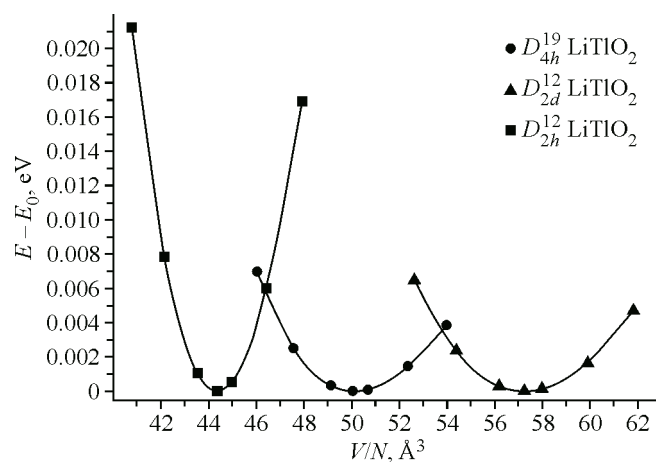


Рис. 8. Оптимизационные кривые полиморфных фаз кристалла LiTiO_2

Т а б л и ц а 4

Константы упругой жесткости C_{ij} (ГПа) тетрагональных фаз кристалла LiTiO_2

Тетрагональная фаза	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
D_{2d}^{12}	71.6	61.4	59.7	97.4	35.3	34.6
D_{2h}^{19}	131.98	68.4	59.4	82.1	47.0	50.95

Т а б л и ц а 5

Константы упругой жесткости C_{ij} (ГПа) орторомбических фаз кристалла LiTiO_2

Орторомбическая фаза	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{22}	C_{23}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}
C_{4v}^{10}	166.6	51.5	69.0	123.6	57.2	197.8	15.7	26.3	21.5
D_{2h}^{12}	153.6	49.7	60.2	124.1	54.3	163.4	20.5	29.0	30.3

Т а б л и ц а 6

Параметры, характеризующие механические свойства кристаллов LiTiO_2

Фаза	B	G	E	H_m	H_V	ν	γ_G	B/G	G/B	p_a	p_b
D_{2d}^{12}	66.2	19.7	53.6	1.77	1.90	0.365	2.26	3.37	0.30	24.39	26.76
D_{4h}^{19}	77.1	37.0	95.7	5.11	5.15	0.293	1.73	2.08	0.48	12.41	17.49
D_{2h}^{12}	84.7	32.8	87.1	3.76	3.73	0.328	1.96	2.58	0.39	39.70	28.20
C_{4v}^{10}	91.3	28.3	76.9	2.64	2.59	0.360	2.22	3.23	0.31	53.3	35.77

Необходимым условием механической стабильности кристаллов LiTiO_2 в рассматриваемых фазах является положительное значение всех диагональных элементов матрицы констант упругой жесткости ($C_{ii} > 0$), что подтверждается результатами наших расчетов. Общие условия механической стабильности тетрагональных кристаллов выполняются как в линейной интерпретации:

$$C_{ii} > 0, (C_{11} - C_{12}) > 0, (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0, (2C_{11} + 2C_{12} + C_{33} + 4C_{13}) > 0,$$

так и в уточненном виде [40, 41], содержащем квадратичные полиномы от C_{ij} :

$$C_{11} > |C_{12}|, C_{11}C_{33} > C_{13}^2 \text{ и } (C_{11} + C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2.$$

Аналогичные условия механической стабильности орторомбических фаз кристаллов LiTiO_2 выполняются в полном объеме и в уточненной форме [40, 41] и имеют вид:

$$C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{55} > 0, C_{66} > 0, C_{11}C_{22} > C_{12}^2, \\ C_{11}C_{12}C_{33} + 2C_{12}C_{13}C_{23} - C_{11}C_{23}^2 - C_{22}C_{13}^2 - C_{33}C_{12}^2 > 0.$$

Таким образом, для всех четырех фаз кристаллов LiTiO_2 , включая две гипотетические, при малых деформациях соблюдаются общие условия механической устойчивости и стабильности в виде критериев Борна [42, 43], в дополнение к которым необходимо проверить выполнение условия для давления Коши [44]:

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

Если давление Коши положительное, то кристалл демонстрирует свойства пластичности, а если отрицательное – склонен к хрупкому разрушению. Расчет показал, что все фазы кристалла LiTiO_2 имеют положительные значения давления Коши и являются пластичными.

Коэффициент Пуассона ν определяется отношением поперечной деформации к продольной и для большинства материалов меняется в пределах от 0 до 0.5. Чем больше коэффициент Пуас-

сона ($\nu > 0.26$), тем более пластичным является материал, для всех фаз LiTiO_2 значение $\nu > 0.26$. Один из эмпирических подходов к оценке склонности кристалла к разрушению – критерий Пью (B/\bar{G}) [45], который вместе с рассмотренными условиями и критериями также определяет хрупкие и пластичные свойства материалов. Для всех тетрагональных и орторомбических кристаллов LiTiO_2 выполняются условия соотношений между модулями всестороннего сжатия и сдвига $B/\bar{G} \geq 1.75$ и $G/B \leq 0.57$ [46], из чего можно сделать вывод, что исследуемые кристаллы LiTiO_2 , в том числе гипотетические, прочные и обладают выраженными пластичными свойствами.

Прочность и устойчивость материала напрямую связаны с его сопротивляемостью внешним механическим нагрузкам, характеризующейся микротвердостью, которая обычно определяется из эксперимента, как правило, путем вдавливания в реальный образец алмазных пирамид или стальных шариков. В нашем случае микротвердость фаз LiTiO_2 вычислялась через модуль Юнга и коэффициенты Пуассона по формуле [47]:

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

Микротвердость по Виккерсу H_v , характеризующая способность материала сопротивляться внешним деформациям под действием сжимающих напряжений, вычислялась с помощью эмпирической формулы из работы [48]:

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

Различие между значениями H_v и H_m практически отсутствует, несмотря на то что они получены с использованием разных параметров. Судя по значениям микротвердости, кристаллы относятся к прочным и устойчивым материалам, что коррелирует с выводом из соотношений модулей сдвига и всестороннего сжатия ($B/\bar{G} \geq 1.75$ и $G/B \leq 0.57$). Из четырех рассмотренных фаз кристаллов LiTiO_2 более прочной является синтезированная тетрагональная фаза D_{4h}^{19} , микротвердость которой превышает 5 ГПа, а менее прочной оказалась гипотетическая тетрагональная фаза с симметрией D_{2d}^{12} .

Параметры Грюнайзена как мера ангармонизма межатомных взаимодействий исследуемых кристаллов LiTiO_2 находятся в общепринятых пределах от 0.85 до 3.53, вычислены по формуле из работы [49]:

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

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методы теории функционала плотности позволили изучить кристаллическую структуру и электронное строение синтезированных (D_{2h}^{12} , D_{4h}^{19}) и гипотетических (D_{2d}^{12} , C_{2v}^{10}) фаз оксоаллата лития (LiTiO_2). Рассмотрены особенности зонных спектров, полной и частичной плотности состояний, а также карт распределения деформационной электронной плотности валентных электронов двух тетрагональных и двух орторомбических фаз. Вычислены упругие постоянные и модули упругости всех четырех фаз, установлено, что все фазы оксоаллата лития прочные и стабильные. В результате оптимизации геометрии кристаллов найдены координаты всех атомов и определены положения атомов Li для всех четырех представленных структур. По ширине запрещенной зоны ($E_g < 1$ эВ) все оксоаллаты лития являются узкозонными полупроводниками. Из-за большого числа атомов в элементарной ячейке и сложности кристаллической структуры в расчетах, требующих больших временных затрат, для орторомбической фазы C_{2v}^{10} не удалось получить уравнение состояния Берча – Мурнагана и построить оптимизационную кривую. Однако все остальные характеристики указывают на возможность существования фазы C_{2v}^{10} и в случае ее успешного синтеза на стабильность и прочность кристаллов. Выполненные нами расчеты для различных фаз оксоаллата лития (LiTiO_2) показали подобие и различие структурных и механических свойств кристаллов в зависимости от положения тетраэдров TiO_4 . Карты деформационной плотности продемонстрировали слабую связь атомов Li в кристаллах, что может представлять интерес, например, для разработки устройств с ионной проводимостью. Полученные данные по оксоаллату лития важны для установления полной картины за-

кономерного изменения структуры и свойств изоэлектронных кристаллов при изменении химического состава в ряду $\text{LiBO}_2 \rightarrow \text{LiAlO}_2 \rightarrow \text{LiGaO}_2 \rightarrow \text{LiInO}_2 \rightarrow \text{LiTiO}_2$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. L. Isaenko, A. Yelissev, S. Lobanov, V. Petrov, F. Rotermund, J.-J. Zondy, G.H.M. Knippels. LiInS_2 : A new nonlinear crystal for the mid-IR. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **2001**, 4(6), 665–668. [https://doi.org/10.1016/S1369-8001\(02\)00039-2](https://doi.org/10.1016/S1369-8001(02)00039-2)
2. L. Isaenko, A. Yelissev, S. Lobanov, V. Petrov, F. Rotermund, G. Sleky, J.-J. Zondy. LiInSe_2 : A biaxial ternary chalcogenide crystal for nonlinear optical applications in the midinfrared. *J. Appl. Phys.*, **2002**, 91(12), 9475–9480. <https://doi.org/10.1063/1.1478139>
3. L. Isaenko, A. Yelissev, S. Lobanov, A. Titov, V. Petrov, J.-J. Zondy, P. Krinitsin, A. Merkulov, V. Vednyapin, J. Smirnova. Growth and properties of LiGaX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) single crystals for nonlinear optical applications in the mid-IR. *Cryst. Res. Technol.*, **2003**, 38(3–5), 379–387. <https://doi.org/10.1002/crat.200310047>
4. A. Yelissev, F. Liang, L. Isaenko, S. Lobanov, A. Goloshumova, Z.S. Lin. Optical properties of LiGaSe_2 noncentrosymmetric crystal. *Opt. Mater.*, **2017**, 72, 795–804. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.07.020>
5. L. Kang, M. Zhou, J. Yao, Z. Lin, Y. Wu, C. Chen. Metal thiophosphates with good mid-infrared nonlinear optical performances: A first-principles prediction and analysis. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137(40), 13049–13059. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b07920>
6. A. Abudurusuli, J. Huang, P. Wang, Z. Yang, S. Pan, J. Li. $\text{Li}_4\text{MgGe}_2\text{S}_7$: The first alkali and alkaline-earth diamond-like infrared nonlinear optical material with exceptional large band gap. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2021**, 60(45), 24131–24136. <https://doi.org/10.1002/anie.202107613>
7. H. Zhang, M. Zhang, S. Pan, X. Dong, Z. Yang, X. Hou, Z. Wang, K.B. Chang, K.R. Poeppelmeier. $\text{Pb}_{17}\text{O}_8\text{Cl}_{18}$: A promising IR nonlinear optical material with large laser damage threshold synthesized in an open system. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137(26), 8360–8363. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b03986>
8. K. Wu, Y. Yang, L. Gao. A review on phase transition and structure-performance relationship of second-order nonlinear optical polymorphs. *Coord. Chem. Rev.*, **2020**, 418, 213380. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213380>
9. G. Li, Z. Yang, J. Li, S. Pan. A review of the $\text{A}_2\text{B}^{\text{I}}\text{C}^{\text{IV}}\text{D}^{\text{VI}}_4$ family as infrared nonlinear optical materials: The effect of each site on the structure and optical properties. *Chem. Commun.*, **2020**, 56(78), 11565–11576. <https://doi.org/10.1039/d0cc05132b>
10. W. Xing, N. Wang, C. Tang, C. Li, Z. Lin, J. Yao, W. Yin, B. Kang. From AgGaS_2 to AgHgPS_4 : Vacancy defects and highly distorted HgS_4 tetrahedra double-induced remarkable second-harmonic generation response. *J. Mater. Chem. C*, **2021**, 9(3), 1062–1068. <https://doi.org/10.1039/d0tc05093h>
11. R. Hoppe, G. Werding. Über Oxothallate(III) der Alkalimetalle. *Naturwissenschaften*, **1960**, 47(9), 203–203. <https://doi.org/10.1007/bf00628653>
12. R. Hoppe, G. Werding. Oxothallate der Alkalimetalle. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1961**, 307(3–4), 174–186. <https://doi.org/10.1002/zaac.19613070309>
13. R. Hoppe, C. Hebecker. Zur Polymorphie des LiTiO_2 . *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1965**, 335(1–2), 80–84. <https://doi.org/10.1002/zaac.19653350108>
14. M. Marezio, J.P. Remeika. Polymorphism of LiMO_2 compounds and high-pressure single-crystal synthesis of LiBO_2 . *J. Chem. Phys.*, **1966**, 44(9), 3348–3353. <https://doi.org/10.1063/1.1727236>
15. R. Hoppe, P. Panek. Zur Kenntnis von $\alpha\text{-LiTiO}_2$. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1971**, 384(2), 97–103. <https://doi.org/10.1002/zaac.19713840202>
16. C.W.F.T. Pistorius. Phase relations and structures of solids at high pressures. *Prog. Solid State Chem.*, **1976**, 11, 1–151. [https://doi.org/10.1016/0079-6786\(76\)90012-1](https://doi.org/10.1016/0079-6786(76)90012-1)
17. R. Hoppe, P. Panek. Über Oxothallate der Alkalimetalle. Zur Kenntnis von Li_5TiO_4 . *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1971**, 381(2), 129–139. <https://doi.org/10.1002/zaac.19713810202>
18. M. Nagano. Structural and electrical properties of Li_5TiO_4 . *Solid State Ionics*, **1987**, 24(2), 169–174. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(87\)90025-7](https://doi.org/10.1016/0167-2738(87)90025-7)
19. E.B. Duginova, Y.M. Basalaev, S.A. Marinova, O.G. Basalaev. Elektronnoe stroenie kristallov LiMO_2 ($M = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$) (Electronic structure of crystals LiMO_2 ($M = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$)). *Fundam. Probl. Sovrem. Materialoved.*, **2025**, 22(3), 290–299. <https://ojs.altstu.ru/index.php/fpsm/article/view/1215> [In Russian]
20. J.-J. Zondy, V. Petrov, A. Yelissev, L. Isaenko, S. Lobanov. Orthorhombic crystals of lithium thioindate and selenoindate for nonlinear optics. In: Mid-Infrared Coherent Sources and Applications / Eds. M. Ebrahim-Zadeh, I.T. Sorokina. Dordrecht, Netherlands: Springer, **2008**, 67–104. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-6463-0_2

21. H.J. Beister, S. Ves, W. Hönle, K. Syassen, G. Kühn. Structural phase transitions and optical absorption of LiInSe_2 under pressure. *Phys. Rev. B*, **1991**, 43(12), 9635–9642. <https://doi.org/10.1103/physrevb.43.9635>
22. B. Greuling. Pressure-induced phase transformation in LiInSe_2 . *Cryst. Res. Technol.*, **1987**, 22(2), K27. <https://doi.org/10.1002/crat.2170220228>
23. I.N. Nurgaliev, M.B. Marasulov, N.R. Ashurov. Density functional theory and molecular dynamics study of the cation substitution effect on the structure of halide perovskites. *J. Struct. Chem.*, **2024**, 65(3), 451–463. <https://doi.org/10.1134/s002247662403003x>
24. G.Y. Zhigulin. Electronic structures of alaninehydroximate 15-metallacrowns-5 with lanthanum(III), cerium(III), and praseodymium(III) ions. *J. Struct. Chem.*, **2024**, 65(9), 1757–1773. <https://doi.org/10.1134/s0022476624090075>
25. R. Dovesi, R. Orlando, A. Erba, C.M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, S. Casassa, L. Maschio, M. Ferrabone, M. De La Pierre, P. D'Arco, Y. Noël, M. Causà, M. Rérat, B. Kirtman. CRYSTAL14: A program for the *ab initio* investigation of crystalline solids. *Int. J. Quantum Chem.*, **2014**, 114(19), 1287–1317. <https://doi.org/10.1002/qua.24658>
26. Y.N. Zhuravlev. *Ab initio* studies of the structures, electronic and vibrational properties of double phosphates MCdPO_4 (M: Li, Na, Rb, Cs). *J. Struct. Chem.*, **2024**, 65(4), 817–830. <https://doi.org/10.1134/s0022476624040176>
27. S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Rev. Mod. Phys.*, **2001**, 73(2), 515–562. <https://doi.org/10.1103/revmodphys.73.515>
28. H.J. Monkhorst, J.D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, **1976**, 13(12), 5188–5192. <https://doi.org/10.1103/physrevb.13.5188>
29. V.S. Timofeev, A.B. Gordienko. *Ab initio* study of the structure and chemical bonding of a group of hypothetical compounds Mg_2NA (A = F, Cl, Br, I) with antichalcopyrite structure. *J. Struct. Chem.*, **2024**, 65(6), 1149–1158. <https://doi.org/10.1134/s0022476624060076>
30. K. Momma, F. Izumi. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Crystallogr.*, **2011**, 44(6), 1272–1276. <https://doi.org/10.1107/s0021889811038970>
31. W. Setyawan, S. Curtarolo. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. *Comput. Mater. Sci.*, **2010**, 49(2), 299–312. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2010.05.010>
32. A.A. Kravchenko, N.G. Kravchenko. QGraphViewer. Certificate of State Registration of Computer Software Program No. 2021615377, RF. Kemerovo, Russia: Kemerovo State University, 2021.
33. Y.M. Basalaev, E.B. Duginova, E.V. Duginov, O.G. Basalaeva. Band structure and properties of a new crystal of the chalcopyrite family: LiGaSe_2 . *Solid State Commun.*, **2025**, 403, 116005. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2025.116005>
34. A. Khan, M. Sajjad, G. Murtaza, A. Laref. Anion-cation replacement effect on the structural and optoelectronic properties of the LiMX_2 (M = Al, Ga, In; X = S, Se, Te) compounds: A first principles study. *Z. Naturforsch. A*, **2018**, 73(7), 645–655. <https://doi.org/10.1515/zna-2018-0070>
35. M. Bendjemai. Contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques des chalcopyrites LiAX_2 (X = S, Se, Te): Doctoral (Phys.) Dissertation, **2021**.
36. J. Sato, H. Kobayashi, N. Saito, H. Nishiyama, Y. Inoue. Photocatalytic activities for water decomposition of RuO_2 -loaded AlNO_2 (A = Li, Na) with d^{10} configuration. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2003**, 158(2–3), 139–144. [https://doi.org/10.1016/s1010-6030\(03\)00028-5](https://doi.org/10.1016/s1010-6030(03)00028-5)
37. M. Jawad, A.U. Rahman, S.H. Mirza, S. Azam, N. ul Amin, A.M. Al-Enizi, A. Parveen. First principles quantum analysis of essential physical properties of indium based stable delafossites XInO_2 (X = Li, Rb) as an energy harvesting material. *Chem. Phys.*, **2025**, 591, 112588. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2024.112588>
38. L.-H. Li, J.-Q. Li, L.-M. Wu. Electronic structures and optical properties of wurtzite type LiBSe_2 (B = Al, Ga, In): A first-principles study. *J. Solid State Chem.*, **2008**, 181(9), 2462–2468. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.05.047>
39. T. Ma, C. Yang, Y. Xie, L. Sun, W. Lv, R. Wang, C. Zhu, M. Wang. Electronic and optical properties of orthorhombic LiInS_2 and LiInSe_2 : A density functional theory investigation. *Comput. Mater. Sci.*, **2009**, 47(1), 99–105. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2009.06.021>
40. A.I. Gusev, S.I. Sadovnikov. Conditions of elastic mechanical stability and elastic properties of crystal structures with different symmetry. *Phys. Solid State*, **2022**, 64(6), 659. <https://doi.org/10.21883/pss.2022.06.53829.292>
41. F. Mouhat, F.-X. Coudert. Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems. *Phys. Rev. B*, **2014**, 90(22), 224104. <https://doi.org/10.1103/physrevb.90.224104>

42. M. Born, K. Huang, M. Lax. Dynamical theory of crystal lattices. *Am. J. Phys.*, **1955**, 23(7), 474–474. <https://doi.org/10.1119/1.1934059>
43. H. Neumann. Lattice dynamics and related properties of $A^I B^{III} C^{VI}_2$ and $A^{II} B^{IV} C^V_2$ compounds, I. Elastic constants. *Cryst. Res. Technol.*, **2004**, 39(11), 939–958. <https://doi.org/10.1002/crat.200410280>
44. Y. Wu, Y. Duan, X. Wang, M. Peng, L. Shen, H. Qi. Elastic anisotropy and thermal properties of Zr-Al-N ternary nitrides using first-principles explorations. *Mater. Today Commun.*, **2022**, 33, 104651. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104651>
45. S.F. Pugh. XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, **1954**, 45(367), 823–843. <https://doi.org/10.1080/14786440808520496>
46. I.Y. Grubova, R.A. Surmenev, E.C. Neyts, A. V. Koptyug, A.P. Volkova, M.A. Surmeneva. Combined first-principles and experimental study on the microstructure and mechanical characteristics of the multicomponent additive-manufactured Ti–35Nb–7Zr–5Ta Alloy. *ACS Omega*, **2023**, 8(30), 27519–27533. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c03157>
47. E.S. Yousef, A. El-Adawy, N. El-KheshKhany. Effect of rare earth (Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 and Er_2O_3) on the acoustic properties of glass belonging to bismuth–borate system. *Solid State Commun.*, **2006**, 139(3), 108–113. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2006.05.022>
48. Y. Tian, B. Xu, Z. Zhao. Microscopic theory of hardness and design of novel superhard crystals. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **2012**, 33, 93–106. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2012.02.021>
49. V.N. Belomestnykh, E.P. Tesleva. Interrelation between anharmonicity and lateral strain in quasi-isotropic polycrystalline solids. *Tech. Phys.*, **2004**, 49(8), 1098–1100. <https://doi.org/10.1134/1.1787679>