

# DFT-РОЗРАХУНКИ ПРОСТОРОВОЇ ТА ЕЛЕКТРОННОЇ СТРУКТУРИ КРИСТАЛІВ $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ В ПАРА- ТА СЕГНЕТОФАЗАХ

О.І. Чобаль, І.М. Різак<sup>1</sup>, В.М. Різак

<sup>1</sup>Дніпропетровський національний університет, Дніпропетровськ, пров. Науковий, 5  
Ужгородський національний університет, Ужгород, вул. А. Волошина, 54  
e-mail: rizak@univ.uzhgorod.ua

Проведено *ab initio* розрахунки просторової та електронної будови двох відомих структурних модифікацій кристала  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ : сегнетофази та парафази методом функціонала густини (DFT). Аналіз отриманих результатів свідчить про те, що в умовах оптимізації геометрії розглядувані структури зберігають топологію кристала  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , а розраховані значення геометричних параметрів відтворюють відповідні експериментальні результати. Виконано порівняльний аналіз електронної структури модифікацій кристалу  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  на основі розрахованих густин розподілу електронних станів (повних та спроектованих на атомні стани). На основі аналізу атомних зарядів Гіршфельда та деформаційної електронної густини проведено порівняння типу хімічного зв'язку в різних структурних модифікаціях кристалу  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ .

## Вступ

Гексатіодифосфати двовалентних металів володіють цікавими фізичними властивостями та специфічною хімічною будовою, що робить їх предметом багаточисельних досліджень [1-4]. Важливе місце в цьому ряду займають складні халькогенідні напівпровідники сімейства  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  та тверді розчини на їх основі. З одного боку вони мають важливе практичне значення, зокрема відзначаються потенціальною можливістю застосування в первинних піро- і п'єзоперетворювачах [1] та нелінійній оптиці [4]; а з іншого боку розглядувані халькогеніди є цікавими модельними об'єктами, що характеризуються наявністю кількох поліморфних форм, переходу між якими можуть викликатися зміною температури чи складу і супроводжуються змінами в структурі, які можна зареєструвати за виглядом коливальних спектрів.

Отримані багаточисельні експериментальні результати та їх інтерпретація, безумовно, сприяли розумінню мікроскопічних причин нестійкості кристалічної ґратки і виникненню сегнетоелектричних ефектів в досліджуваних кристалах. В той же час механізм фазового переходу, а також природа впорядкованого полярного стану в сегнетоелектрику  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  і досі є незрозумілими. В ряді робіт [5-8] фазовий

перехід ідентифікується як сегнетоелектричний типу зміщення. Цьому сприяє характерне значення постійної Кюрі-Вейса –  $(0,65 - 0,70) \cdot 10^5 \text{ K}$ , отримане згідно температурної залежності діелектричної проникності в параелектричній фазі цих кристалів [5]. На користь фазового переходу типу зміщення вказує також присутність в спектрах комбінаційного розсіювання світла [6,7] та розсіювання нейтронів [8] м'якої оптичної моди. В той же час детальні теоретичні розрахунки, недавно проведені авторами [9], вказують на складну структуру м'якої моди.

З іншого боку в спектрах розсіювання Мандельштама – Бріллюена [10] та розсіювання нейтронів [8] спостерігався центральний пік, що пояснювалося авторами наявністю релаксаційної складової критичної динаміки. Про близькість сегнетоелектричного фазового переходу до типу порядок – безлад свідчать також результати калориметричних досліджень кристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  [11].

Поряд з цим проведені нами першопринципні розрахунки [12] форми локального адіабатичного потенціалу для сегнетоактивних атомів олова в рамках квазімолекулярного кластерного підходу [13] вказують на однаємність такого потенціалу, що свідчить на користь фазового переходу

типу зміщення у сегнетоелектриках  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ .

Очевидно, вивчення мікроскопічної природи структурних фазових переходів потребує детальної інформації про геометричну та енергетичну структуру досліджуваних кристалів в пара- та сегнетофазі, а також знання особливостей просторового розподілу електричного заряду і природи хімічного зв'язку та їх трансформації при фазовому переході. Раніше [14,12] нами були проведені *ab initio* розрахунки подібних властивостей сегнетоелектричних кристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  на кластерному рівні. Однак добре відомо, що фазовий перехід має колективну природу, тому метою даної роботи є проведення першопринципних теоретичних досліджень в рамках теорії функціоналу густини (DFT) геометричної структури та електронної будови кристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  в пара- та сегнетофазах.

### Методика розрахунків

Розрахунки просторової та електронної структури досліджуваних кристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  проведено в рамках теорії функціоналу густини [15] з використанням програмного пакету ABINIT [16,17]. Ця програма заснована на базисі плоских хвиль та псевдопотенціалів і використовує ефективний алгоритм швидкого перетворення Фур'є (для перетворення хвильових функцій між реальним та оберненим простором) [18], зонний метод спряженого градієнту [19] та алгоритм спряженого градієнту потенціала, що дозволяє визначити самоузгоджений потенціал [20], повну енергію та оптимізувати геометричну конфігурацію системи.

Для опису електронів атомного остову використано псевдопотенціали, розроблені Трулльє і Мартінсом [21]. Необхідний базисний набір плоских хвиль задавався параметром обмеження максимальної кінетичної енергії- 15 Ry. Самоузгодження по матриці густини проводилося до досягнення величини  $10^{-10}$  а.о.е. для різниці повних енергій елементарної комірки між двома послідовними ітераціями. Інтегрування по зоні Бріллюена проводилося по спеціальним точкам типу Монкхорста-Пака [22]. В обидвох структурних

модифікаціях для кристалу  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  використовувався набір спеціальних точок  $4 \times 4 \times 4$ , тобто нескінченний кристал замінювався циклічною системою із 64 примітивних комірок (такому набору відповідає 16 точок в неприведеній частині зони Бріллюена). Оптимізація атомних координат і параметрів елементарної комірки була проведена з використанням методу BFGS [23] і продовжувалася до тих пір, поки сили, що діють на атоми не стали меншими за  $2,5 \cdot 10^{-3}$  eV/Å, а механічні напруги в комірці меншими за  $1,5 \cdot 10^{-3}$  ГПа.

### Результати та їх обговорення

Як відомо [24], елементарна комірка кристалу  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  в парафазі містить дві формульні одиниці (рис.1). При пониженні температури кристал зазнає фазового переходу 2 роду із вихідної параелектричної фази ( $P2_1/n$ ) в сегнетоелектричну ( $Pn$ ). Виходячи з цього структурну оптимізацію геометрії проведено із дотриманням симетрії. Результати пошуку рівноважної геометрії у вигляді залежності енергії елементарної комірки від її об'єму зображено на рис.2. Як видно з рисунку в результаті проведених розрахунків отримано дві стабільні конфігурації: сегнетофазу, повна енергія елементарної комірки якої  $E = -182,5369 \text{ Ха}$  ( $-4967,082 \text{ eV}$ ) та парафазу-  $E = -182,5365 \text{ Ха}$  ( $-4967,073 \text{ eV}$ ). Як і передбачалося, менш симетрична низькотемпературна конфігурація кристалу  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  (сегнетофаза) є більш стійкою. Порівняння основних розрахованих кристалографічних параметрів ґратки з відповідними експериментальними [25,26] наведено в таблицях 1 і 2. Відхилення оптимізованих значень постійних ґратки для кожної із кристалічних модифікацій від експериментальних становить 3-6%. В таблиці 2 наведено координати тільки тих симетрично нееквівалентних атомів елементарної комірки, котрі займають позиції Уайкова з вільними параметрами. Координати інших атомів однозначно визначаються заданням просторової групи симетрії та координат атомів зайнятих позицій Уайкова. Співставлення розрахованих та експериментальних значень [24,25] дозволяє стверджувати, що відносні координати атомів в сегнето- та

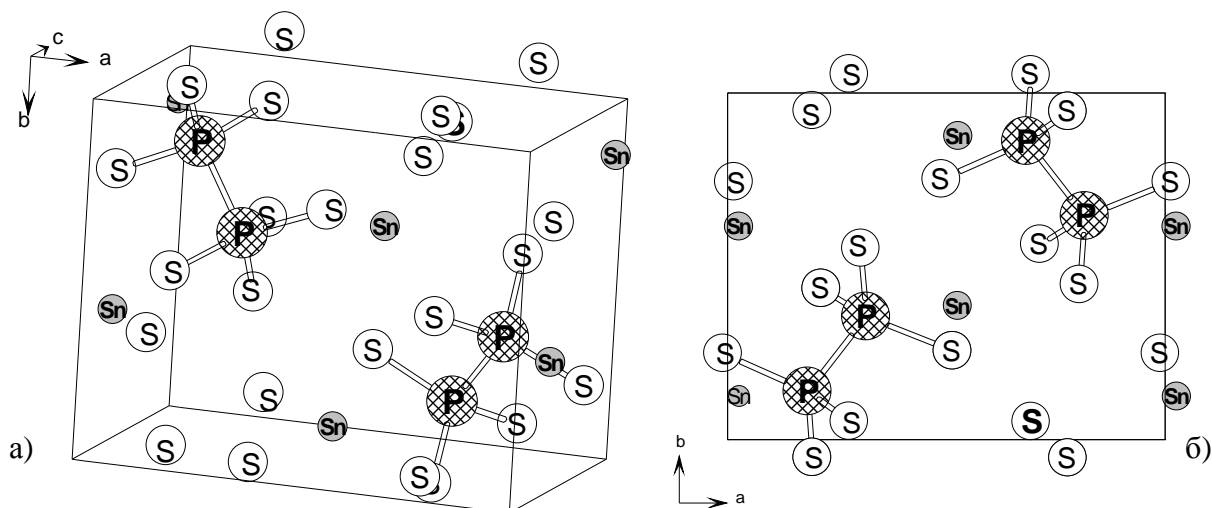


Рис. 1. Елементарна комірка кристалу  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  (а) та її проекція на площину (001) (б) [24]

парафазах кристалу  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  відтворюються з хорошою точністю (відхилення становить 2-5%). Подальший аналіз електронної будови проведено на рівноважних конфігураціях.

Використовуючи модифікований метод тетраєдрів для інтегрування по оберненому просторі [27] ми отримали повну густину електронних станів елементарної комірки кристалу в пара- та сегнетофазі. На рис. 3 і 4 наведено розподіл густини електронних станів (повних та спроектованих на атомні стани) кристалу  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ . Зі співставлення отриманих результатів видно, що електронні структури сегнето- та парафази в цілому мають подібний характер. Домінуючий вклад в формування зони провідності та вершини валентної зони вносять р-стани атомів, в той час як більш глибокі

рівні валентної зони переважно формуються s-станами. Найнижчі стани провідності сформовані за рахунок р-станів атомів. Цікаво відмітити, що при переході з сегнето- в парафазу густина електронних рівнів, які формують вершину валентної зони, зменшується (в основному за рахунок 3р-станів сірки); а в зоні провідності виникає розщеплення s- і р-станів атомів.

Проведений аналіз електронної структури дозволив оцінити ширину забороненої зони (як різницю між верхнім заповненим рівнем валентної зони та найнижчим рівнем зони провідності). Отримані значення  $E_g=2,31\text{eV}$  та  $E_g=2,19\text{eV}$  для сегнетофазы та парафази кристалу відповідно, добре корелюють з відомими експериментальними результатами [2].

Таблиця 1. Порівняння розрахованих та експериментально отриманих [25,26] постійних елементарної комірки кристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  в пара- та сегнетофазі.

	парафаза ( $P2_1/n$ )				сегнетофаза ( $Pn$ )			
	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\beta^\circ$	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$B^\circ$
розрахунок	8,777	7,200	6,254	91,405	8,808	7,248	6,246	91,345
експеримент	9,318	7,463	6,517	91,088	9,378	7,488	6,513	91,155
відхилення	-5,8%	-3,5%	-4,0	0,3%	-6,0%	-3,2%	-4,0%	0,2%

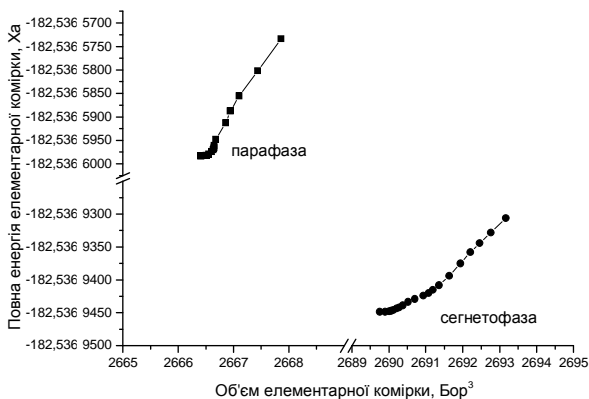


Рис. 2. Залежність енергії елементарної комірки від її об'єму на завершальному етапі процесу оптимізації геометрії

Розрахована в роботі електронна густина дозволяє побудувати карту просторового розподілу електричного заряду в комірці і порівняти характер розподілу в різних кристалічних структурних модифікаціях. В свою чергу електронна густина в міжатомному просторі визначає силу і тип хімічного міжатомного зв'язку. На рис. 5 наведено зрізи електронної густини в площині, що проходить через атоми фосфору та сірки в молекулі  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  для пара- та сегнетофази кристалу. Розподіл електронної густини для обидвох структурних модифікацій кристалу мають якісно подібний вид. Абсолютні значення електронної густини вказано на рисунку. Для парафази (рис. 5 а) мінімальна величина зображеної електронної густини  $\rho_{\min} = 2,83 \cdot 10^{-5}$  ел./Бор<sup>3</sup>, а максимальна  $\rho_{\max} = 0,181$  ел./Бор<sup>3</sup>. Аналогічно для сегнетофази (рис. 5 б) -  $\rho_{\min} = 7,80 \cdot 10^{-5}$  ел./Бор<sup>3</sup> і  $\rho_{\max} = 0,183$  ел./Бор<sup>3</sup>. Наведений розподіл електронної густини в площині, що проходить через молекулу  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , дає можливість аналізувати хімічний зв'язок цієї молекули. Зокрема в пара- та сегнетофазі кристалу, симетричний розподіл густини між двома атомами фосфору вказує на існування ковалентного зв'язку між ними, а відтягнутість електронної хмаринки до атомів сірки говорить про наявність іонного типу хімічного зв'язку. Таким чином, кристали  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  можна віднести до іонно-ковалентних сполук. Порівняння розподілу електронної густини в

Табл.2 Розраховані та експериментальні [24,25] (наведено в дужках) значення відносних координат симетрично нееквівалентних атомів

Фаза	Атом	Координата		
		x	Y	Z
парафаза (P <sub>2</sub> /n)	Sn1	0,4844 (0,4926)	0,3761 (0,3809)	0,7128 (0,7090)
	P1	0,6796 (0,6826)	0,8592 (0,8587)	0,8183 (0,8105)
	S1	0,4765 (0,4870)	0,7377 (0,7521)	0,8744 (0,8513)
	S2	0,7905 (0,7825)	0,9394 (0,9413)	0,9186 (0,9729)
	S3	0,6851 (0,6931)	0,6280 (0,6523)	0,5969 (0,5940)
	S6	0,6851 (0,6931)	0,6280 (0,6523)	0,5969 (0,5940)
сегнетофаза (Pn)	Sn1	0,0287 (0,0270)	0,6196 (0,6144)	0,2205 (0,2224)
	Sn2	0,0232 (0,0279)	0,1280 (0,1245)	0,7873 (0,7870)
	P1	0,1830 (0,1836)	0,1377 (0,1392)	0,3229 (0,3108)
	P2	0,3210 (0,3174)	0,3543 (0,3553)	0,1786 (0,1908)
	S1	0,4820 (0,4898)	0,7344 (0,7511)	0,8741 (0,8491)
	S2	0,2880 (0,2788)	0,0553 (0,0538)	0,5966 (0,5750)
	S3	0,1867 (0,1942)	0,9391 (0,9483)	0,0941 (0,0921)
	S4	0,0258 (0,0149)	0,7610 (0,7437)	0,6278 (0,6497)
	S5	0,2028 (0,2147)	0,4347 (0,4367)	0,9117 (0,9288)
	S6	0,3119 (0,3050)	0,5621 (0,5520)	0,3945 (0,4025)

досліджуваній площині для пара- та сегнетофази вказує на незначне зміщення (0,1 Бор) максимуму густини та невелике зростання (0,002 ел./Бор<sup>3</sup>) його абсолютного значення при фазовому переході із парафази в сегнетофазу.

Кількісну картину розподілу електричного заряду ми отримали за допомогою розрахунку деформаційної електронної густини, тобто зміни електронної густини кристалу при внесенні в нього атома та атомних зарядів Гіршфельда [28,29]. Як відомо [30], деформаційна електронна густина характеризує сумарний ефект перерозподілу електронів між різними атомами та перехід електронів з позицій атомів у міжвузля. Атомні заряди в свою чергу вказують на перенос заряду при „включенні” взаємодії між нейтральними атомами. Заряд атома А визначається як:

$$q_A = - \int \delta \rho_A(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1).$$

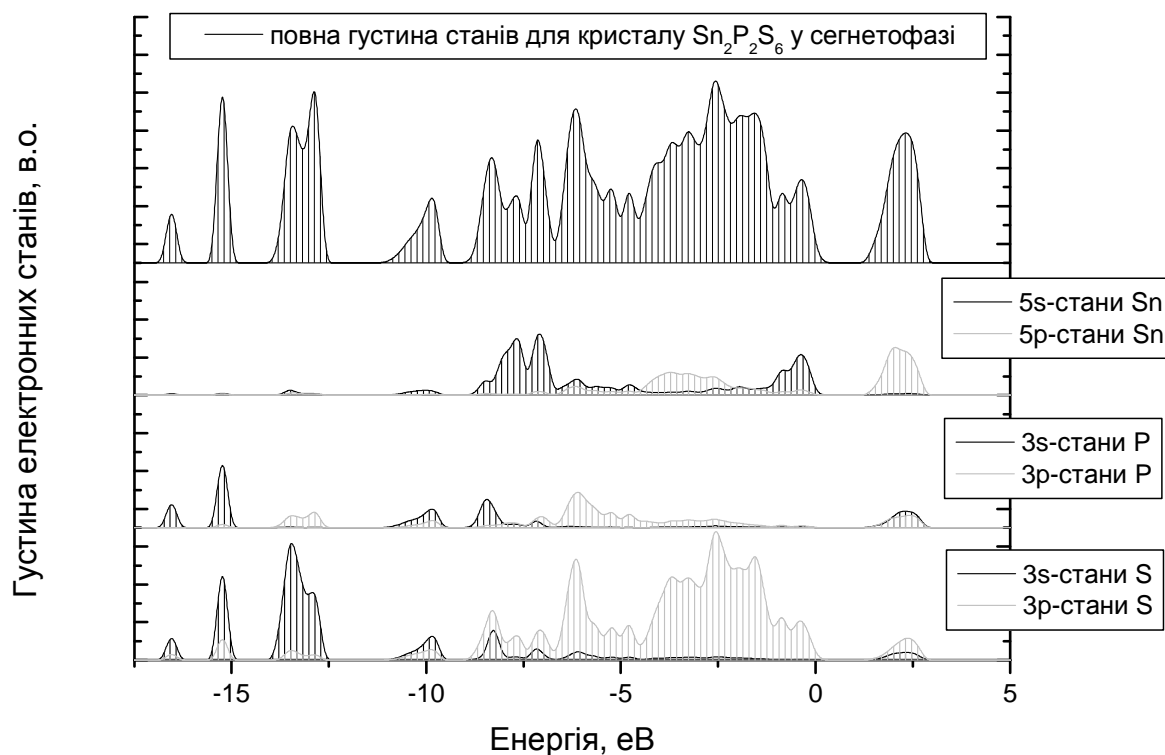


Рис. 3. Повна густина електронних станів кристалу  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  у сегнетофазі (симетрія  $Pn$ ) та її проєкція на атомні стани (s- і p-стани)

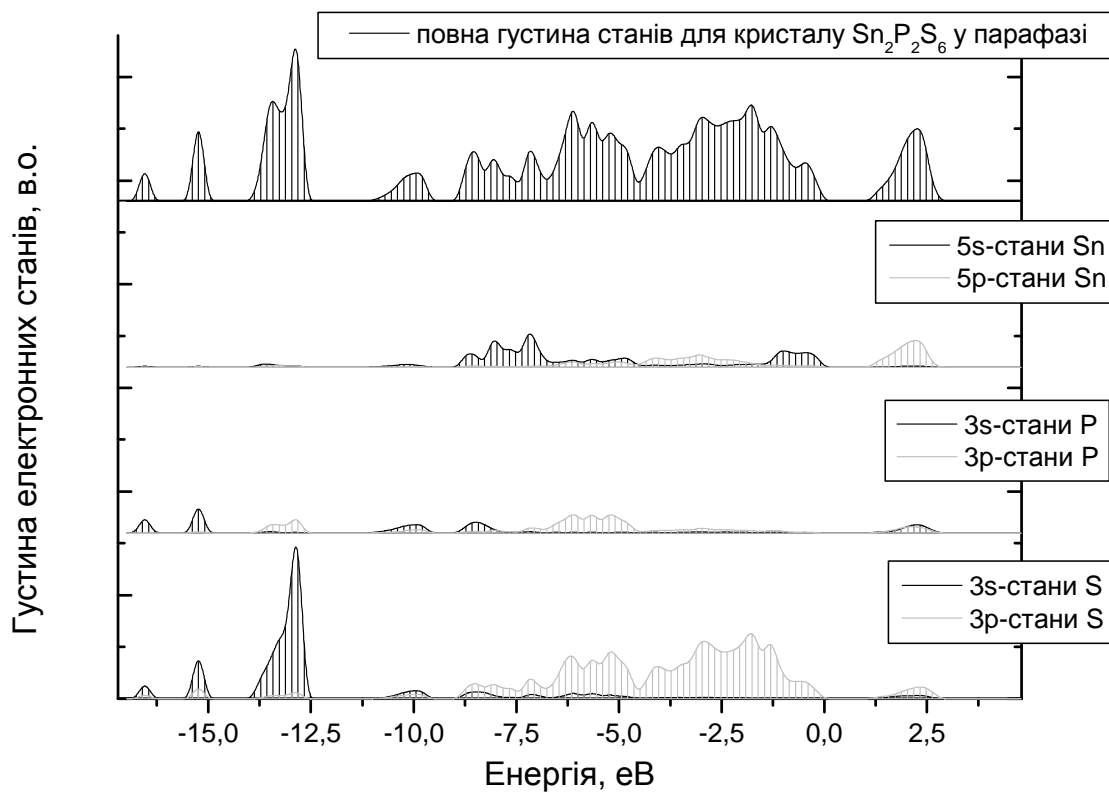


Рис. 4. Повна густина електронних станів кристалу  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  у парафазі (симетрія  $P2_1/n$ ) та її проєкція на атомні стани (s- і p-стани)

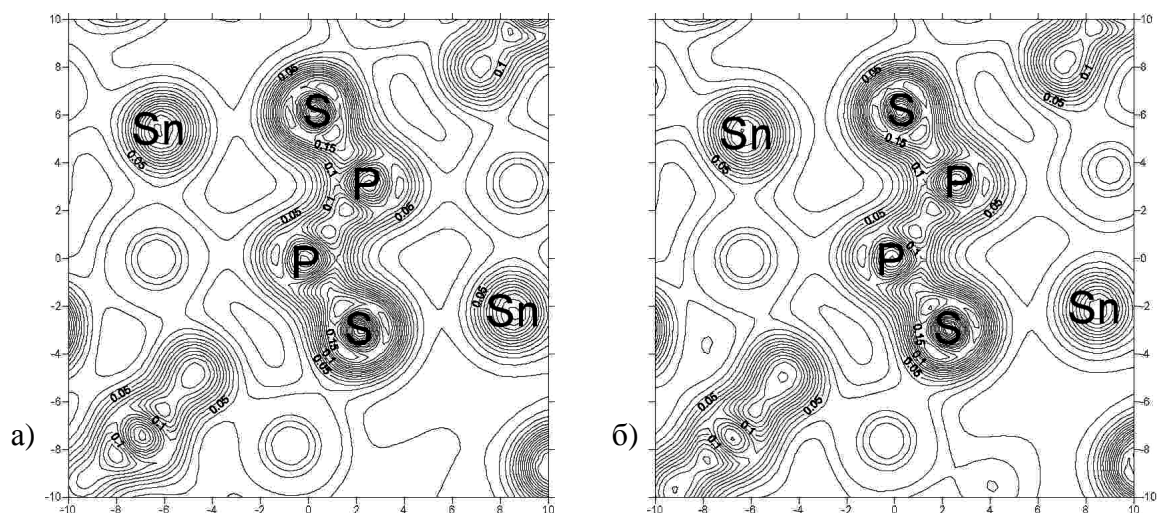


Рис. 5. Зрізи електронної густини в парафазі кристалу  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  (а) та сегнетофазі (б). Площина, в якій приведено просторовий розподіл електричного заряду проходить через атоми фосфору та олова в молекулі  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

Тут 
$$\delta\rho_A(\vec{r}) = \omega_A(\vec{r})\Delta\rho(\vec{r}) \quad (2),$$

де  $\omega_A(\vec{r})$  - характеризує відносний вклад атома А в електронну густину кристалу, а  $\Delta\rho(\vec{r})$  - деформаційна електронна густина. Розраховані атомні заряди Гіршфельда для пара- та сегнетофаз кристалу  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  наведено в таблиці 3. Розрахунки зміни атомних зарядів вказують, що при формуванні кристалу відбувається перерозподіл електричного заряду, а саме його накопичення на атомах сірки. Порівняння наведених в таблиці атомних зарядів для сегнето- та парафаз кристалу дозволяє стверджувати що при фазовому переході (парафаза→сегнетофаза) відбувається незначний переніс заряду від атомів сірки та фосфору до атомів олова, що приводить до збільшення ступеня іонності хімічного зв'язку в кристалі.

Табл. 3. Атомні заряди Гіршфельда

атом	парафаза	сегнетофаза
Sn1	-3,9407	-3,9447
Sn2		-3,9497
P1	-4,8726	-4,8702
P2		-4,8714
S1	-6,0675	-6,0652
S2		-6,0674
S3	-6,0544	-6,0548
S4		-6,0536
S5	-6,0645	-6,0638
S6		-6,0587

### Висновки

Таким чином, в роботі проведені першопринципні розрахунки методом функціоналу густини просторової структури та електронної будови двох кристалічних модифікацій сегнетоелектричного кристалу  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ . Розраховані в процесі оптимізації геометрії значення постійних ґратки та відносних координат атомів в пара- та сегнетофазі кристалу практично відтворюють експериментальні результати. При цьому відносна енергетична стабільність структурних модифікацій кристалу добре узгоджується з експериментальними даними по дослідженню фазового переходу в кристалі  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ : менш симетрична низькотемпературна конфігурація (сегнетофаза) є більш стабільною.

Проведені в роботі DFT-розрахунки електронної структури досліджуваних конфігурацій кристалу вказують на якісну подібність електронних картин. Зокрема, просторовий розподіл електронної густини в елементарній комірни практично не змінюється при фазовому переході, а виявлені особливості (перенос заряду та розщеплення атомних вкладів при формуванні зони провідності), очевидно, не змінюють типу хімічного зв'язку в кристалі (іонноковалентний). Розраховане значення ширини забороненої зони для сегнетофазі є вищим порівняно з парафазою, що узгоджується із отриманим на основі аналізу атомних зарядів більшим ступенем іонно-

сті хімічного зв'язку для сегнетофази та наявними результатами експериментальних досліджень.

Представлені в роботі результати можуть бути використані при інтерпретації

результатів експериментальних досліджень та розробці нових теоретичних моделей, що сприятиме розумінню природи структурного фазового переходу в сегнетоелектрику  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ .

### Література

1. Семак Д.Г., Різак В.М., Різак І.М. Фото– термоструктурні перетворення халькогенідів.–Ужгород: Закарпаття, 1999. – 392 с.
2. Різак В.М., Різак І.М.Семак Д.Г. Функціональні халькогенідні напівпровідники.–Ужгород: Закарпаття, 2001. – 152 с.
3. Б.М. Воронин, Г.П. Приходько, С.А. Кириллов. Слоистые соединения в системах металл-фосфор-халькоген.– Киев: Наукова думка, 1992. – 208 с.
4. Vysochanskii Yu.M., Janssen T., Currat R., Folk R., Banys J., Grigas J., Samulionis V. Phase transitions in phosphorous chalcogenide ferroelectrics. Vilnius University Publishing House, – 2006.
5. Майор М.М., Бовтун В.П., Поплачко Ю.М. и др. Диэлектрические свойства кристаллов  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // ФТТ.– 1984.– Т.26.– №3.– С. 659-664.
6. Высочанский Ю.М., Сливка В.Ю., Бутурлакин А.П., Гурзан М.И., Чепур Д.В. Мягкая мода в  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ //ФТТ.- 1978.– Т.20. – №1.– С. 90-93.
7. Бокотей А.А., Різак В.М. та ін. Температурна залежність м'яких фононних спектрів в  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  // УФЖ.– 1997.– Т.42.– №1.–С.55 – 62.
8. Eijt S.W.H., Currat R., Lorenzo J.E., Saint-Gregoire P., Hennion B., Vysochanskii Yu.M. Soft modes and phonon interactions in  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  studied by neutron scattering// Eur. Phys. J. B. – 1998.–V.5.– No.2. – P.169-179.
9. Rushchanskii K.Z., Vysochanskii Yu.M., Strauch D. Ferroelectricity, Nonlinear Dynamics, and Relaxation Effects in Monoclinic  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // Phys. Rev. Letters , 99, 207601 (2007).
10. Ритус А.И., Рослик Н.С., Высочанский Ю.М., Грабар А.А., Сливка В.Ю. Мандельштам-бриллюэновское рассеяния света в кристалле  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  // ФТТ.– 1985.– Т.25.– №7.– С.2225-2228.
11. Moriya K., Kuniyoshi H., Tashita K., Ozaki Y., Yano S., Matsuo T. Ferroelectric Phase Transitions in  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  and  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  Crystals// J. Phys. Soc. Jap.– 1998.– V.67. – No. 10 – P.3505-3511.
12. Rizak I., Chobal O. and Rizak V.. Investigation of local lattice instability in ferroelectrics  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  (first-principal calculations) // 12th International Conference on Phonon Scattering in Condensed Matter. PHONONS 2007. – Paris. – 2007. – P.85.
13. Квятковский О.Е.. О природе сегнетоэлектричества в твердых растворах  $\text{Sr}_{1-x}\text{A}_x\text{TiO}_3$  и  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  // ФТТ. – 2002.– Т.44.– №6.– С.1087–1095.
14. Різак І.М., Чобаль О.І., Різак В.М. *Ab initio* розрахунки електронних і коливальних спектрів сегнетоелектричних кристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  // Науковий Вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. – 2006. – Випуск 19. – С. 26–31.
15. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas // Phys. Rev. – 1964.– V.136.– P.864–871.
16. Gonze X.; Beuken J.-M.; Caracas R.; De-traux F.; Fuchs M.; Rignanese G.-M.; Sindic L.; Verstraete M.; Zerah G.; Jollet F.; Torrent M.; Roy A.; Mikami M.; Ghosez Ph.; Raty J.-Y.; Allan D.C. First-principle computation of material properties: the ABINIT software project// Comput. Materials Science. –2002. – V.25. – No.3. –P. 478–492.
17. URL <http://www.abinit.org>.
18. Goedecker S. Fast radix 2, 3, 4 and 5 kernels for Fast Fourier Transformations on computers with overlapping multiply-add instructions // SIAM Journal on Scientific Computing. – 1997. – V.18. – P.1605-1610

19. Payne M.C., Teter M.P., Allan D.C., Arias T.A., Joannopoulos J.D. Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients // *Rev. Mod. Phys.* – 1992. – V.64. – Issue 4. – P.1045-1097.
20. Gonze X. First-principle responses of solids to atomic displacements and homogeneous electric fields: implementation of a conjugate-gradient algorithm.// *Phys. Rev. B.* – 1997. – V.55. – Issue 16. – P.10337–10354.
21. Troullier N., Martins J.L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. II. Operators for fast iterative diagonalization.// *Phys. Rev. B.* – 1991. – V.43. – Issue 11. – P.8861-8869.
22. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouin-zone integrations // *Phys. Rev. B.* – 1976. – V.13. – Issue 12. – P.5188-5192.
23. Schlegel H.B. Optimization of equilibrium geometries and transition structures // *J. Comp. Chem.* – 1982. – V.3. – Issue 2. – P.214-218.
24. Ворошилов Ю.В., Сливка В.Ю. Аноксидные материалы для электронной техники. Львов. – 1989. – 200 с.
25. Dittmar G., Shafer H. Die Struktur des Di-Zinn-Hexathiodiphosphates  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  // *Z. Naturforsch.* – 1974. – V.29b. – № 5-6. – S. 312-317.
26. Ворошилов Ю.В., Поторий М.В., Сейковская Л.А. и др. Кристаллическая структура  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // *Кристаллография.* – 1988. – Т.33. – Вып.5. – С. 1282-1283.
27. Blöchl P.E., Jepsen O., Andersen O.K. Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations // *Phys. Rev. B.* – 1994. – V.49. – Issue 23. – P.16223-16233.
28. Hirshfeld F.L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities // *Theor. Chim. Acta.* – 1977. – V.44. – No. 2. – P.129-138.
29. De Proft F., Van Alsenoy C., Peeters A., Langenaeker W. and Geerlings P. Atomic charges, dipole moments, and Fukui functions using the Hirshfeld partitioning of the electron density // *J. Comp. Chem.* – 2002. – V.23. – Issue 12. – P.1198-1209.
30. Журавлев Ю.Н., Поплавной А.С. Вычисление электронной плотности  $\text{MgCO}_3$  по методу подрешеток // *ФТТ.* – 2001. – Т.43. – №11. – С.1984 – 1987.

## DFT CALCULATION OF SPATIAL AND ELECTRONIC STRUCTURE OF $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ FERROELECTRIC CRYSTALS IN PARAELECTRIC AND FERROELECTRIC PHASES

O.I. Chobal, I.M. Rizak<sup>1</sup>, V.M. Rizak

<sup>1</sup>Dnipropetrovsk National University, Dnipropetrovsk, Ukraine  
Uzhhorod National University, Uzhhorod, Ukraine,  
e-mail: rizak@univ.uzhgorod.ua

The spatial and electronic structures of two well-known modifications of crystalline  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  with different symmetries are calculated in the framework of the density-functional theory (DFT). The results obtained testify that in conditions of geometry optimization the investigated models keep the topology of the modeled crystal  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , while calculated geometric parameters values are close to relevant experimental ones for the crystal. A comparative analysis of the electronic properties of the modifications under consideration is performed on the basis of the calculated densities of states (the total densities of states and the densities of states projected onto the atomic states). The types of chemical bonding in different modifications of crystalline  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  are compared by analyzing the Hirshfeld atomic charges and deformation electronic density.