

УДК 544.228

В.Ю. Клевець, М.Д. Савченко, Т.М. Щурова, О.Г. Сливка

Ужгородський національний університет, вул. Волошина, 54, 88000, Ужгород

e-mail: shchrv@ukr.net

МОДЕЛЮВАННЯ ЕЛЕКТРОННОЇ СТРУКТУРИ СКЛАДНИХ ХАЛЬКОГЕНІДІВ ТИПУ $M_2P_2Se_6$ ($M = Sn, Mn$)

У межах підходу, поєднуючого метод лінійної комбінації атомних орбіталей та метод псевдопотенціалу, виконано розрахунок енергетичних зон сполук $Sn_2P_2Se_6$ та $Mn_2P_2Se_6$. Енергетичні положення верхньої межі валентної зони визначені з урахуванням спин-орбітальної взаємодії, внутрішньоатомного кулонівського відштовхування, полярності хімічного зв'язку та впливу pd зв'язку. Використано наближення, яке припускає, що електронні стани бінарних комплексів визначають енергетичне положення електронних станів у валентній зоні та в зоні провідності відповідних потрійних сполук. Визначені ширина забороненої зони, поріг фотоемісії, енергетичні положення максимумів густини станів у зоні провідності та у валентній зоні відносно її верхньої межі.

Ключові слова: електронна структура, теорія сильного зв'язку, ширина забороненої зони, поріг фотоемісії, $Sn_2P_2Se_6$, $Mn_2P_2Se_6$.

Вступ

Розрахунок електронної структури твердих тіл із перших принципів дозволяє передбачити широкий спектр їх фізичних властивостей за хімічним складом. На сьогоднішній день фізичні властивості напівпровідникових матеріалів системи $A^{IV}B^VC^{VI}$ вивчені лише частково як теоретично, так і експериментально. Сегнетоелектричні кристали $Sn_2P_2Se_6$ і кристали на основі перехідних металів, зокрема, $Mn_2P_2Se_6$ та їх тверді розчини проникнення цікаві для дослідження через їх, п'єзоелектричні, фоторефрактивні та електрооптичні властивості, які дозволяють використовувати їх в оптоелектроніці та акустооптиці, ефект теплової пам'яті в неспівмірній фазі, який можна використати для запису та зберігання інформації.

У літературі відсутня також інформація про такі важливі фізичні параметри цих сполук, як робота виходу, поріг фотоемісії, тому важливим є проведення теоретичних розрахунків фізичних властивостей досліджуваних матеріалів. Крім того, теоретичні розрахунки важливі для коректного трактування експериментальних даних, пошуку ефективного практичного їх застосування в різних галузях науки і техніки. Метою даної роботи є розрахунок

електронної структури $Sn_2P_2Se_6$ та $Mn_2P_2Se_6$ в рамках теорії сильного зв'язку. У даній роботі для розрахунків був використаний теоретичний підхід розвинутий у роботах У. Харрісона [1, 2], який раніше застосовувався нами при моделюванні електронної структури бінарних та потрійних халькогенідних сполук [3-8].

Методика розрахунку

Розрахунки електронної структури базуються на методі, який поєднує метод лінійної комбінації атомних орбіталей і метод псевдопотенціалу, розробленому У. А. Харрісоном. За основні зв'язки при розрахунках були вибрані Mn-Se, Sn-Se, P-Se. Для побудови діаграм енергетичних зон використані розрахункові значення атомних термів (ϵ_p , ϵ_s , ϵ_d) s -, p -, та d - орбіталей, одержані в наближенні Хартрі-Фока. Розрахунки проведені в точці Γ , яка є центром зони Бріллюена.

Ширина забороненої зони E_g для бінарних селенідів визначалась з обчислених значень енергії максимуму валентної зони E_v та мінімуму зони провідності E_c : $E_g = E_c - E_v$ з урахуванням полярності зв'язку, α_p , спин-орбітального розщеплення валентної зони, ΔE_{s-o} , а також впливу pd зв'язку на зміщення максимуму валентної зони $\Delta E_{vpd} = E_{pd}^2 / (\epsilon_p - \epsilon_d)$ [1, 9]. Енергетичні

положення мінімуму зони провідності E_c та максимуму валентної зони E_v визначалися як

$$E_c = \frac{\varepsilon_p^+ + \varepsilon_p^-}{2} + \sqrt{(V_2)^2 + (V_3)^2} - V_1^{\sigma^*}, \quad (1)$$

$$E_v = \frac{\varepsilon_p^+ + \varepsilon_p^-}{2} - \sqrt{(V_2)^2 + (V_3)^2} + \Delta E_{V_{pd}} - \Delta E_{s-o} + V_1^\sigma. \quad (2)$$

У формулах (1) і (2) V_1 , V_2 та V_3 – енергія металічного, ковалентного та полярного зв'язку. Енергія металічного зв'язку визначається з виразу: $V_1 = (V_1^+ + V_1^-)/2$, де $V_1^{+(-)} = (\varepsilon_p - \varepsilon_s)/4$. Енергія ковалентного зв'язку для SnSe визначається за формулою

$$V_2 = -\frac{1}{4}(V_{ss\sigma} + 2\sqrt{3}V_{sp\sigma} - 3V_{pp\sigma}) \frac{\hbar^2}{md^2} = 3,22 \frac{\hbar^2}{md^2}, \quad (3)$$

де $V_{ss\sigma} = -1,32 \hbar^2/md^2$ – енергія зв'язуючого ss стану, $V_{pp\sigma} = 2,22 \hbar^2/md^2$ – енергія зв'язуючого pp стану, $V_{sp\sigma} = 1,42 \hbar^2/md^2$ – енергія зв'язуючого sp стану, d – міжатомна відстань, \hbar – стала Планка. Енергія ковалентного зв'язку P-Se розраховувалась як $V_2 = 2,89 \hbar^2/md^2$. Для сполуки MnSe: $V_2 = 4V_{sp\sigma}/3^{1/2} = 3,28 \hbar^2/md^2$. Енергія полярного зв'язку: $V_3 = (\varepsilon_p^+ - \varepsilon_p^-)/2$. Енергія металічного зв'язку, яка враховує полярність зв'язку для антизв'язуючого та зв'язуючого стану визначалася, відповідно, з співвідношень:

$$V_1^{\sigma^*} = \frac{1}{2}[(1 - \alpha_p)V_1^+ + (1 + \alpha_p)V_1^-], \quad (4)$$

$$V_1^\sigma = \frac{1}{2}[(1 + \alpha_p)V_1^+ + (1 - \alpha_p)V_1^-], \quad (5)$$

де α_p – полярність зв'язку, що визначається як $\alpha_p = V_3/(V_2^2 + V_3^2)^{1/2}$.

Поріг фотоемісії, Φ , визначався за формулою: $\Phi = |E_v + U/2|$, де U – внутрішньоатомне кулонівське відштовхування, яке визначається як $U = (U^+ + U^-)/2$.

Енергія pd взаємодії визначається як

$$E_{pd} = \frac{10\sqrt{15}}{3\pi} \frac{\hbar^2}{md^4} \sqrt{r_p r_d^3}, \quad (6)$$

де r_p і r_d – радіуси p - та d - орбіталей, відповідно.

Міжатомні відстані вибирались на основі аналізу теоретичних і експеримен-

тальних даних, отриманих різними методами для імовірних структурних комплексів у досліджуваній системі аналогічно описаному в роботах [5–7]. У таблиці наведені вихідні параметри необхідні для розрахунку електронної структури досліджуваних матеріалів [1].

Таблиця

Значення атомних термів, радіуси p - та d - орбіталей, внутрішньоатомне кулонівське відштовхування та спін-орбітальне розщеплення для атомів Sn, P, Se і Mn

	Sn	P	Se	Mn
ε_s , eB	-13,04	-19,22	-22,86	-6,84
ε_p , eB	-6,76	-9,54	-10,68	-
ε_d , eB	-37,36	-	-	-15,27
r_p , нм	1,80	1,14	1,21	-
r_d , нм	0,0469	-	-	0,0799
U , eB	6,73	8,57	9,07	5,6
ΔE_{s-o} , eB	0,267	0,022	0,160	-

Моделювання енергетичної зони $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ та $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ виконано шляхом безпосереднього сумування внесків від обох типів пар атомів Sn-Se і P-Se та Mn-Se і P-Se, відповідно.

Результати та обговорення

На рис. 1 показана послідовність переходу від атомних термів Sn та Se до енергетичних зон через зв'язуючі σ та антизв'язуючі σ^* стани атомів для сполуки SnSe. Видно, що верхня межа валентної зони сформована зв'язуючими станами σ (Sn $5p$ /Se $4p$). Дно зони провідності сформоване за рахунок розщеплення антизв'язуючих станів σ^* (Sn $5p$ /Se $4p$). Визначено, що при міжатомній відстані $d = 0,334$ нм, спін-орбітальному розщепленні $\Delta E_{s-o} = 0,21$ eB, $\Delta E_{pd} = 0,05$ eB ширина забороненої зони становить $E_g = 1,31$ eB, що добре корелює з експериментальним значенням $E_g = 1,27$ eB [10].

Енергетичні положення піків у валентній зоні $E^A = -1,29$ eB, $E^B = -(1,86 \div 1,91)$ eB, $E^C = -8,0$ eB, $E^D = -13,0$ eB сформовані елект-

ронними станами: А - станами усамітнених пар (LP станами) $Se\ 4p$; В - σ ($Sn\ 5p/Se\ 4p$) і/або $Sn\ 5p/Se\ 4p$; С - $Sn\ 5s/Se\ 4s$ та D - $Se\ 4s$, відповідно. Суцільною кривою справа на рис. 1 показаний експериментальний спектр фотоемісії $SnSe$ [11], отриманий при енергії фотонів 1486,6 eV у якому чітко виражені чотири максимуми (-0,8; -2,1; -7,2 та -13,0 eV), які кількісно узгоджуються з розрахованими енергетичними положеннями піків В, С і D. Спостережуваний перегин при енергії $\sim -3,4$ eV може бути пов'язаний з LP станами $Sn\ 5s$ (-3,09 eV). Енергетичне положення піку густини станів ($\sigma^*(Sn\ 5p/Se\ 4p)$) у зоні провідності складає 4,11 eV. Визначено поріг фотоемісії, який складає 6,03 eV.

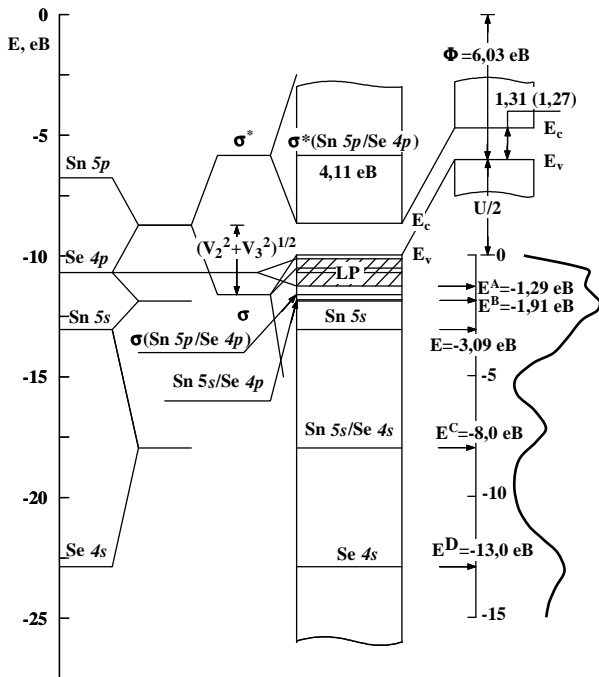


Рис. 1. Послідовність формування діаграми енергетичних зон сполуки $SnSe$ шляхом переходу від атомних термів Sn і Se через зв'язуючі та антизв'язуючі стани; $U/2 = 3,95$ eV. Суцільною кривою справа показаний експериментальний спектр фотоемісії $SnSe$ [11].

Діаграма енергетичних зон, зображена на рис. 2 ілюструє зонну структуру сполук системи $P-Se$. При визначенні величини E_g і порогу фотоемісії враховувався вплив ступеня полярності зв'язку (див. ф-лу (4)), який приводить до зміщення E_g від 2,71 eV до 2,42 eV (положення E_c без урахування α_p показано пунктирною лінією). Як видно, E_g визначається положенням LP станів

незв'язаних атомів $Se\ 4p$. Вплив спін-орбітального розщеплення ($\Delta E_{s-o} = 0,09$ eV) на положення E_v , у даному випадку, не вносить суттєвого вкладу в величину E_g . У правій частині стрілками показані можливі енергетичні положення піків у валентній зоні, які пов'язані з LP станами $Se\ 4p$, [$\sigma(P\ 3p/Se\ 4p)$ і/або ($Se\ 4p/P\ 3s$)], $P\ 3p/Se\ 4s$ і $Se\ 4s$ та в зоні провідності, пов'язані з $\sigma^*(P\ 3p/Se\ 4p)$.

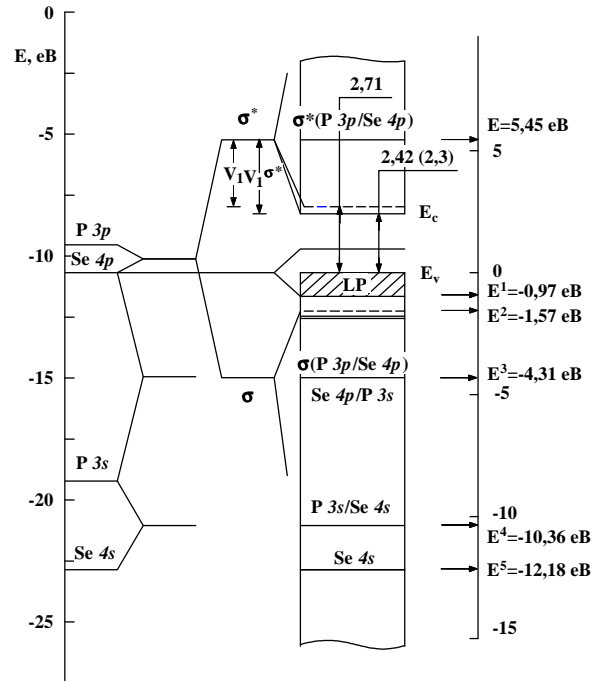


Рис. 2. Діаграма енергетичних зон $P-Se$, сформована шляхом переходу від атомних термів P і Se через зв'язуючі та антизв'язуючі стани; $d = 0,222$ nm; $U/2 = 4,41$ eV; $\Phi = 6,27$ eV. У дужках наведено експериментальне значення E_g для стекел $PSe_{1,5}$ та $PSe_{2,5}$, визначених на основі вимірювань енергії активації електропровідності [12].

На рис. 3 показана послідовність переходу від атомних термів до енергетичних зон через зв'язуючі σ та антизв'язуючі σ^* стани атомів для $Mn-Se$. Верхня межа валентної зони сформована LP станами $Se\ 4p$ та станами $\sigma(Mn\ 4s/Se\ 4p)$. Дно зони провідності сформовано за рахунок розщеплення антизв'язуючих станів $Mn\ 4s/Se\ 4p$. При $\Delta E_{s-o} = 0,08$ eV та $\Delta E_{pd} = 0,26$ eV ширина забороненої зони складає 2,24 eV. Можливі положення енергетичних піків у валентній зоні, пов'язані зі станами LP $Se\ 4p$, $\sigma(Mn\ 4s/Se\ 4p)$, $Mn\ 4s/Se\ 4s$, $Se\ 4p/Se\ 4s$, $Se\ 4s$, а в зоні провідності – зі станами $\sigma^*(Mn\ 4s/Se\ 4p)$.

На рис. 4 проілюстровано спосіб визначення ширини забороненої зони E_g та максимумів густини електронних станів у валентній зоні та в зоні провідності $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Верхня межа валентної зони сформована LP станами $\text{Se } 4p$ та зв'язуючими станами σ ($\text{Sn } 5p/\text{Se } 4p$). Визначено, що ширина забороненої зони складає 1,83 еВ, що кількісно узгоджується з даними, отриманими методом напівемпіричного локального псевдопотенціалу ($E_g = 1,85$ еВ) [13] на відміну від значення ~ 1 еВ, отриманого в рамках теорії функціонала густини [14].

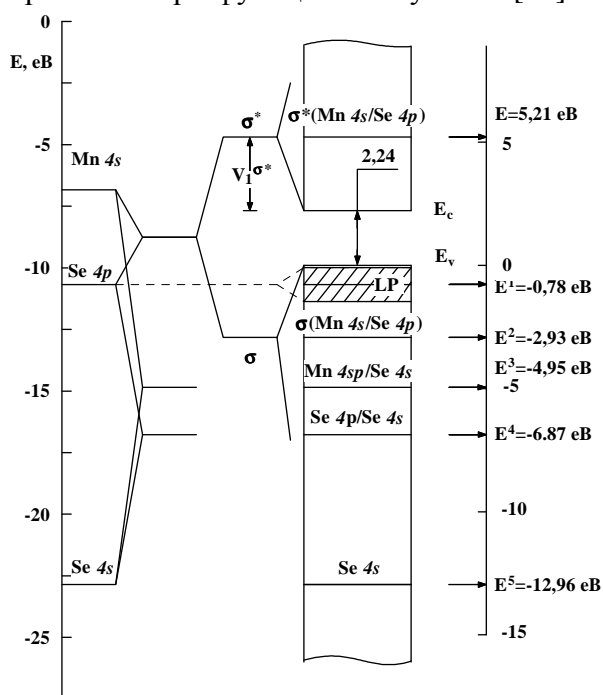


Рис. 3. Діаграма енергетичних зон Mn-Se, сформована шляхом переходу від атомних термів Mn і Se через зв'язуючі та антизв'язуючі стани; $d = 0,264$ нм; $U/2 = 3,67$ еВ; $\Phi = 6,45$ еВ.

Прогнозуються наступні максимуми густини станів у валентній зоні $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, пов'язані з 1) $\text{Sn } 5s/\text{Se } 4p$ або $\sigma(\text{Sn } 5s/\text{Se } 4p)$, 2) $\sigma(\text{P } 3p/\text{Se } 4p)$ або $\text{Se } 4p/\text{P } 3s$, 3) $\text{Sn } 5s/\text{Se } 4p$, 4) $\text{P } 3s/\text{Se } 4s$ і 5) $\text{Se } 4s$ станами та в зоні провідності: 1) $\sigma^*(\text{Sn } 5s/\text{Se } 4p)$, і 2) $\sigma^*(\text{P } 3p/\text{Se } 4p)$. У літературі відсутні подібні дані, приводиться лише часткова інформація про особливості розрахунку електронної структури $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ на основі аналізу P_2Se_6 аніонних кластерів з допомогою програми ABINIT [15].

Аналогічний підхід використаний у розрахунках для $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, для якого $E_g = 2,33$ еВ (див. рис. 5). Верхня межа ва-

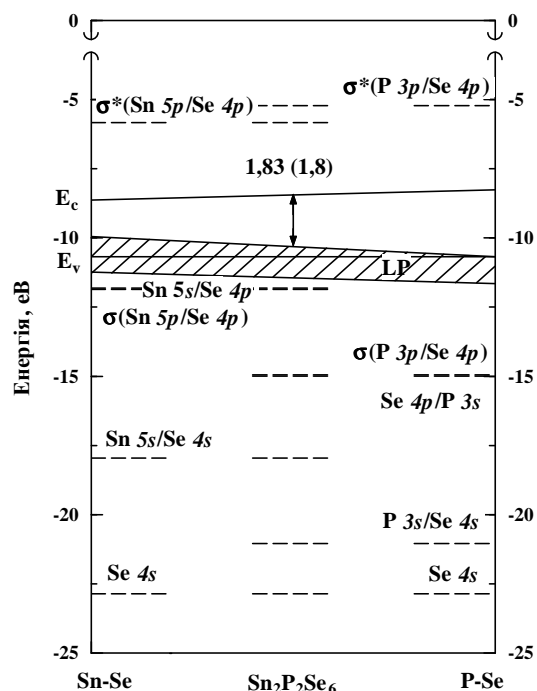


Рис. 4. Формування станів у валентній зоні для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$; $U/2 = 4,25$ еВ; $\Phi = 6,03$ еВ. У дужках наведено експериментальне значення E_g в електронвольтах [16].

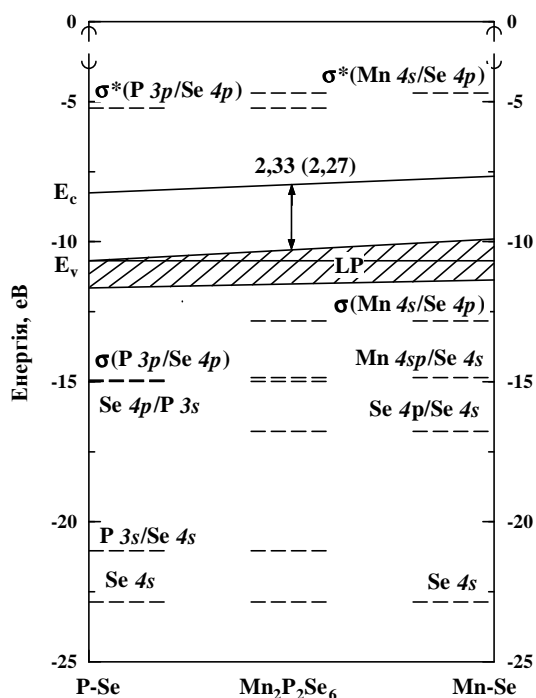


Рис. 5. Формування станів у валентній зоні для $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$; $U/2 = 4,14$ еВ; $\Phi = 6,15$ еВ. У дужках наведено експериментальне значення оптичної E_g , отримане з вимірювань поглинання [17].

лентної зони E_V сформована LP станами Se та зв'язуючими станами $\sigma(\text{Mn } 4s/\text{Se } 4p)$.

Прогнозується існування максимумів густини станів у валентній зоні, які відповідають електронним станам 1) $[\sigma(\text{Mn } 4s/\text{Se } 4p)$, 2) суперпозиції станів $\sigma(\text{P } 3p/\text{Se } 4p)$, $\text{Se } 4p/\text{P } 3s$ і $\text{Mn } 4s/\text{Se } 4s$, 3) $\text{Se } 4p/\text{Se } 4s$, 4) $\text{P } 3s/\text{Se } 4s$, 5) $\text{Se } 4s$. На рис. 4 і 5 електронна структура наведена без урахування величини U .

Висновки

Проведений теоретичний розрахунок зонної структури сполук $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ та $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ з урахуванням спіно-орбітальної взаємодії, внутрішньоатомного кулонівського відштовхування, полярності хімічного зв'язку та впливу pd зв'язку на зміщення положення верхньої межі валентної зони. Встановлено, що верхня межа валентної

зони досліджуваних сполук формується LP станами $\text{Se } 4p$ та зв'язуючими станами $\sigma(\text{Sn } 5p/\text{Se } 4p)$ і $\sigma(\text{Mn } 4s/\text{Se } 4p)$, а дно зони провідності формується антизв'язуючими станами $\sigma^*(\text{Sn } 5p/\text{Se } 4p)$ та $\sigma^*(\text{Mn } 4s/\text{Se } 4p)$, відповідно.

Розраховані значення ширини забороненої зони для сполук $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ та $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ складають 1,83 та 2,33 еВ, порогу фотоемісії – 6,03 та 6,15 еВ. Розрахунок електронної структури валентної зони бінарних селенідів дозволяє визначити енергетичні параметри максимумів густини станів валентної зони потрійних сполук, а також, дає можливість проаналізувати вплив на електронну структуру часткового заміщення атомів Sn на атоми Mn у сполуці $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, що дозволяє також прогнозувати властивості сполук $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6<\text{Mn}>$.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- Harrison W.A., Elementary Electronic Structure. New Jersey, London, Singapore: World Scientific Publishing Co. (2004). – 838 p.
- Harrison W.A. Theoretical Alchemy. Modelling Matter. – New Jersey, London, Singapore: World Scientific Publishing Co., 2010. – 196 p.
- Savchenko N.D., Kondrat A.B., Shchurova T.N., Dovgoshey N.I. Bands splitting in heterojunctions chalcogenide film – crystalline semiconductor // Proc. Ukr. Vac. Soc 8th Int. Symp. Thin Films in Electronics / eds. V.G. Cherepin, V.M. Shulayev. – Kharkiv, 1997. – P. 262–265.
- Shchurova T., Savchenko N., Spesivkykh A., Baran N. Spectral Distribution of Photoemission Quantum Efficiency for $\text{Ge}_x(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}$ Glasses // Jap. J. Appl. Phys. – 2000. – Vol. 39(Suppl. 39-1). – P. 334–335.
- Savchenko N.D., Shchurova T.N., Popovych K.O. Rubish I.D., Leising G. Simulation of electronic states in the band gap of ZnS: Cu, Cl crystallophosphors // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2004 – Vol. 7 (2). – P. 133–137.
- Shchurova T. Savchenko N., Rubish V.M., Rubish V.V., Spesivkykh A., Opachko I. Electrical and optical properties of $\text{Sb}_x\text{S}_{1-x}$ alloys // J. Optoelectron. and Adv. Mater. – 2005. – Vol. 7(4). – P. 2021–2027.
- Savchenko N.D., Shchurova T.N. Kondrat A.B., Opachko I.I. Auger analysis and simulation of electronic states for $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$ - p-Si heterojunction // Surface and Interface Analysis. – 2006. – Vol. 38. – P. 448–451.
- Shchurova T., Savchenko N., Kondrat A. et al. Simulation of the surface bending of energy band for binary chalcogenide semiconductors // Photoelectronics. – 2008. – Vol. 17. – P. 104–107.
- Zhang S.B., Wei S.H., Zunger A. d -band excitations in II-VI semiconductors: a broken symmetry approach to the core hole // Phys. Rev. B. – 1995. – Vol. 52. – P. 13975–13982.
- Lefebvre I., Szymanski M.A., Olivier-Fourcade J., Jumas J.C. Electronic structure of tin monochalcogenides from SnO to SnTe // Phys. Rev. B. – 1998. – Vol. 58 (4). – P. 1896–1906.
- Kemeny P.C., Azoulay J., Cardona M., Ley L. Photoelectron spectra of GeS, GeSe,

- SnS and SnSe and their relation to structural trends and phase transitions within the average-valence $\langle 5 \rangle$ compounds // *Nuovo Cimento. B.* – 1977. – Vol. 39 (2). – P. 709–714.
12. Борисова З.У. Халькогенидные полупроводниковые стекла. – Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1983. – 344 с.
13. Берча Д.М., Грабар А.А., Хархалис Л.Ю., Митин О.Б., Берча А.И. Зонный спектр и модель праструктуры кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ // *ФТТ.* – 1997. – Т. 39 (7). – P. 1219–1222.
14. Caracas R.; Gonze X. First-principles study of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ ferroelectrics // *Phys. Rev. B.* – 2002. – Vol. 66(10). – P. 104106.
15. Glukhov K., Fedyo K., Vysochanskii Yu. Electronic structure and phase transition in ferroelectric $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystal // *Cond. Matt. Matrl. Sci.* – 2012. – Vol. 1108(2). – P. 2390–2404.
16. Сливка А.Г., Герзанич Е.И., Шуста В.С. Гуранич П.П. Влияние изоморфного замещения и внешнего давления на фундаментальное поглощение света кристаллами $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ // *Изв. вузов СССР. Серия: Физика.* – 1999. – №9. – С. 23–28.
17. Grasso V., Silipigni L. Optical absorption and reflectivity study of the layered MnPSe_3 seleniophosphate // *JOSA B.* – 1999. – Vol. 16 (1). – P. 132–136.

Стаття надійшла до редакції 14.02.2012

V.Yu. Klevets, N.D. Savchenko, T.N. Shchurova, A.G. Slivka
Uzhhorod National University, 54, Voloshyn Str., 88000, Uzhhorod

ELECTRONIC STRUCTURE FOR $\text{M}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ (M = Sn, Mn) TYPE CHALCOGENIDES

The energy band diagram for $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ and $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ compounds was calculated within the approach, combining the method of linear combination of atomic orbitals and pseudopotential method. The energy position of the valence band maximum was calculated with account for the spin-orbit splitting, the chemical bond polarity, the intra-atomic Coulomb repulsion energy and the effect of pd coupling. In the used approach the energy positions of the electronic states for binary compounds are assumed to be crucial in the determination of the energy position of electronic states in the valence band for ternary compounds. The energy band gap, photoemission threshold, and energy positions of the density of states maxima in the conduction band and in the valence band with respect to its top were determined.

Key words: electronic structure, tight binding theory, energy band gap, photoemission threshold, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$.

В.Ю. Клевец, Н.Д. Савченко, Т.Н. Щурова, А.Г. Сливка
Ужгородский национальный университет, ул. Волошина, 54, 88000, Ужгород

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА СЛОЖНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ТИПА $\text{M}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ (M = Sn, Mn)

В рамках подхода, объединяющего метод линейной комбинации атомных орбиталей и метод псевдопотенциала проведен расчет энергетических зон соединений $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ та $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Энергетическое положение максимума валентной зоны рассчитывалось с учетом спин-орбитального взаимодействия, полярности химической связи, внутриатомного кулоновского отталкивания и влияния pd связи. Использовано приближение, предполагающее, что электронные состояния бинарных соединений определяют энергетическое положение электронных состояний в валентной зоне соответствующих тройных соединений. Определены ширина запрещенной зоны, порог фотоэмиссии, энергетические положения максимумов плотности состояний в зоне проводимости и в валентной зоне относительно ее верхней границы.

Ключевые слова: электронная структура, теория сильной связи, ширина запрещенной зоны, порог фотоэмиссии, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$.