

单层 haeckelites 结构 III 族金属硫族化合物 MX ($M = \text{Al, Ga, In}; X = \text{S, Se, Te}$)*

刘慧莹 王树申 林恒福†

(武汉科技大学国际钢铁研究院, 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 冶金工业过程系统科学湖北省重点实验室, 武汉 430081)

(2019 年 12 月 24 日收到; 2020 年 4 月 28 日收到修改稿)

通过详尽的第一性原理计算, 提出了一类新型的二维 III 族金属硫族化合物 MX ($M = \text{Al, Ga, In}; X = \text{S, Se, Te}$) 的同素异形体. 这类化合物的结构是由正方形和八边形环构成的. 计算得到的结合能和声子谱表明, 所有的结构都同时具有能量和动力学稳定性. 所有结构都是间接带隙半导体, 其带隙大小随 X 原子由 S 到 Se 到 Te 的变化而减小. 计算结果表明这类材料具有很广的带隙范围, 从 1.88 到 3.24 eV, 同时它们的能带结构可以通过双轴应变进一步调节. 这些结构具有丰富的电子结构性质和可调的带隙, 有可能被用于未来纳米电子学领域.

关键词: III 族金属硫族化合物, 电子结构, 第一性原理计算

PACS: 68.65.-k, 61.46.-w, 71.15.Mb

DOI: 10.7498/aps.69.20191955

1 引言

近年来, 单层 III 族金属硫族化合物 MX ($M = \text{Al, Ga, In}; X = \text{S, Se, Te}$) 引起了人们极大的研究兴趣^[1,2]. MX 材料的体结构是由多个单层 MX 单元通过层间的范德瓦耳斯力^[3]的弱相互作用结合而成. 每个 MX 单层包含两个 M 原子层和两个 X 原子层, 通过 $X-M-M-X$ 共价键垂直连接而成. 到目前为止, 许多 MX 结构都已经在实验中被成功地制备出来了^[4-6]. 由于它们宽范围的光感特性和优异的电子特性, 在许多领域中具有潜在应用, 例如高度灵敏光电探测器^[4,5], 场效应晶体管^[7]和电化学传感器^[8]. 此外, 人们对这些材料体系的光催化性^[9]、铁磁性^[10]和压电性^[11]也已经进行了很深入的理论研究.

另一方面, 二维材料也可能呈现出许多不同的

多态结构相, 并且可能会很大程度地改变其物理和化学性质, 例如, MoS_2 在 $2H$ 和 $1T$ 结构相分别为半导体和金属^[12,13]. 因此, 预测所报道的二维材料的稳定同素异形体是寻找具有物理意义的功能材料的关键技术和重要方法. 最近, 一种以正方形和八边形环为重复单元构成的四方晶格, 也称为 haeckelites 结构^[14], 在大量不同种类的二维材料中被广泛地研究. 四方石墨烯是一种有费米面的半金属^[15-17]. 单层过渡金属硫族化合物 MX_2 ($M = \text{Mo, W}; X = \text{S, Se, Te}$) 的四方同素异形体具有量子自旋霍尔效应和狄拉克费米子^[18-21]. 单层四方 V 族元素 (P, As, Sb, Bi) 是具有不同带隙的^[22]的半导体或者较大带隙^[23]的拓扑绝缘体. 因此, 二维四方材料为探索二维材料的独特物理性质提供了一个很好的机会. 据我们所知, 迄今为止, 由矩形环构成的二维 III 族金属硫族化合物 MX ($M = \text{Al, Ga, In}; X = \text{S, Se, Te}$) 还尚未研究. 因此, 全

* 国家自然科学基金 (批准号: 11804260, 11747154, 11704292) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: hengfulin@126.com

面分析这些化合物和多态结构相对于探索它们的新特性和拓展它们的实际应用是非常重要的。

本文设计了一类新型的单层 III 族金属单硫族化合物 MX ($M = \text{Al, Ga, In}$; $X = \text{S, Se, Te}$) 的二维四方同素异形体. 通过第一性原理计算, 我们系统地研究了这些化合物的结构和电学性能. 此外, 还探讨了应变对其电学性能的影响. 预测到这些结构具有丰富的电子结构性质和可调的带隙, 有可能被用于未来纳米电子学领域.

2 计算方法

本文的计算采用基于密度泛函理论 (DFT) 的 VASP 软件包 (Vienna *ab initio* simulation package) 进行 [24,25]. 交换关联相互作用和芯电子采用广义梯度近似 (GGA) 的 Perdew-Burke-Ernzerhof 泛函 (PBE) [26] 和投影缀加波势 [27,28] (PAW) 来描述. 平面波基矢展开的截断能设置为 450 eV. 为了避免相邻层之间的虚假的相互作用, 在垂直于超原胞平面加入了 15 Å 真空层. 所有结构都充分弛豫, 结构收敛的标准为每个原子上的剩余力小于 0.01 eV/Å. 布里渊区积分采用 $10 \times 10 \times 1$ 的 Monkhorst-Pack 法 K 点网格进行 [29]. 为了更精确地计算带隙值, 电子能带结构也采用 Heyd-Scuseria-Ernzerhof 杂化泛函 (HSE06) 计算 [30]. 声子谱采用超胞法通过 PHONOPY 程序包计算得到 [31], 同时实空间的力常数采用 VASP 软件包中的密度泛函微扰理论 (DFPT) 计算得到.

3 结果和讨论

3.1 原子结构与稳定性

图 1(a) 和图 1(b) 给出了优化后的二维四方 III 族金属硫族化合物 MX 单层的原子结构. 二维四方 MX 的晶格是在 x 和 y 方向的四边环和八边环重复单元构成, 每个单元由 8 个 M 和 8 个 X 原子构成. 二维四方 MX 由 4 个原子层按 X - M - M - X 的顺序堆叠而成, 如图 1(b) 所示. 计算获得的晶格常数 (a 和 b) 汇总列于表 1 中. 从表 1 中数据可以看出, 由于随着 VI 族元素在周期表中纵向列位置从上往下的改变, 其原子半径随着而增加, 导致给定阳离子 (M^{III}) 的化合物 MX 的晶格常数 (a 和 b) 随着阴离子 (X^{VI}) 的原子序数的增加而增加.

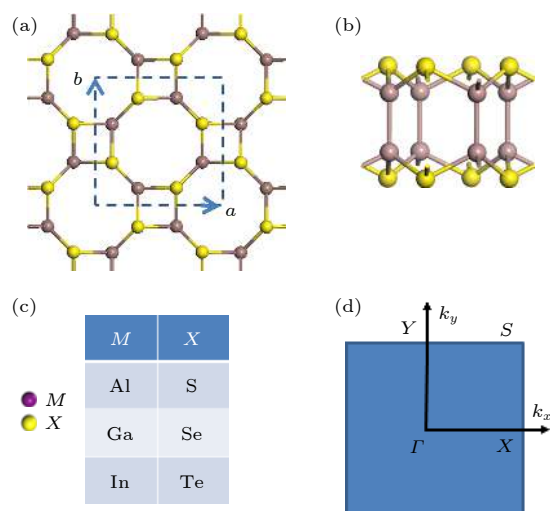


图 1 四方 III 族金属硫族化合物 MX 的几何结构 (a), (b) 分别对应原子结构的俯视图和侧视图; (c) 体系计算中选择的各组成成分; (d) 体系的第一布里渊区, 其中字母标出了能带计算时的特殊点和路径

Fig. 1. The geometric structures of tetragonal group III monochalcogenide MX : (a) and (b) Top-view and side-view of the structure; (c) considered systems with various choice of compositions; (d) the first Brillouin zone of structure with letters designating special points and the lines for band-structure calculation.

预测结构是否可以存在, 可以通过计算体系的结合能 E_C 来评估. 体系结合能 E_C 的计算公式如下, $E_C = [(N_M E_M + N_X E_X) - E_{MX}] / (N_M + N_X)$, 其中 E_{MX} 是系统的总能量, 而 E_M 和 E_X 是组成元素 M 和 X 的单原子能, 其中 M 和 X 分别代表第 III 和第 VI 主族原子. N_M (N_X) 是原胞中 M (X) 的原子个数. 计算结果汇总列于表 1 中. 结合能均为正值, 同时其大小相对于实验上已经被合成的六方 III-VI 族 MX 单层要小一些 (大约为 0.07—0.10 eV) [32], 意味着所有的 III-VI 族四方 MX 单层是可以存在的.

为了揭示二维 III-VI 族四方化合物 MX 的键合特性, 计算了电荷密度的等值面. 计算的总电荷密度等值面如图 2 所示. 在所有化合物中, 电荷密度等值面显示出电子很大程度地局域在 X 和 M 原子所处的位置上, 这表明 M - X 键是离子性的. 此外, 当改变化合物的组分时, 把 M 原子从 Al 改变为 Ga, 再改变成 In 或把 X 原子从 S 改变为 Se, 再改变成 Te, M 和 M 原子之间的电子局域化程度有很大的改变, 并呈现出特定的规律. 例如, 对于给定的阴离子 X , 当把 M 原子从 Al 改变为 Ga, 再改变成 In 时, 电子局域在 M 与 M 原子之间的程

表 1 计算得到的二维四方 III 族金属硫族化合物 MX ($M = \text{Al, Ga, In}; X = \text{S, Se, Te}$) 的结构和电学性质: 晶格参数 a 和 b , 结合能 (E_C) 和分别用 PBE 和 HSE06 泛函计算得到的带隙 (E_g^{PBE} 和 E_g^{HSE}), 表中同时给出了六方结构的结合能 ($E_{C(2H)}$) 和带隙 ($E_{g(2H)}^{\text{PBE}}$)

Table 1. The calculated structural and electronic properties of 2D tetragonal group III monochalcogenides MX ($M = \text{Al, Ga, and In, } X = \text{S, Se, and Te}$): Lattice parameters a and b , cohesive energy (E_C), band gap calculated using PBE and HSE06 functional (E_g^{PBE} and E_g^{HSE} , respectively). For comparison, the cohesive energy ($E_{C(2H)}$) and band gap ($E_{g(2H)}^{\text{PBE}}$) of the hexagonal MX are also given.

MX	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	E_C/eV	$E_{C(2H)}/\text{eV}$	$E_g^{\text{PBE}}/\text{eV}$	$E_g^{\text{HSE}}/\text{eV}$	$E_{g(2H)}^{\text{PBE}}/\text{eV}$
AlS	7.07	7.06	4.44	4.54	2.28	3.08	2.10
AlSe	7.43	7.45	3.98	4.07	2.34	3.03	1.99
AlTe	8.07	8.08	3.48	3.55	2.07	2.70	1.84
GaS	7.16	7.15	3.78	3.89	2.21	3.24	2.35
GaSe	7.51	7.53	3.42	3.52	1.70	2.61	1.77
GaTe	8.12	8.15	3.03	3.11	1.50	2.23	1.43
InS	7.76	7.75	3.49	3.59	1.55	2.42	1.64
InSe	8.08	8.09	3.18	3.27	1.29	2.07	1.37
InTe	8.64	8.67	2.83	2.91	1.23	1.88	1.29

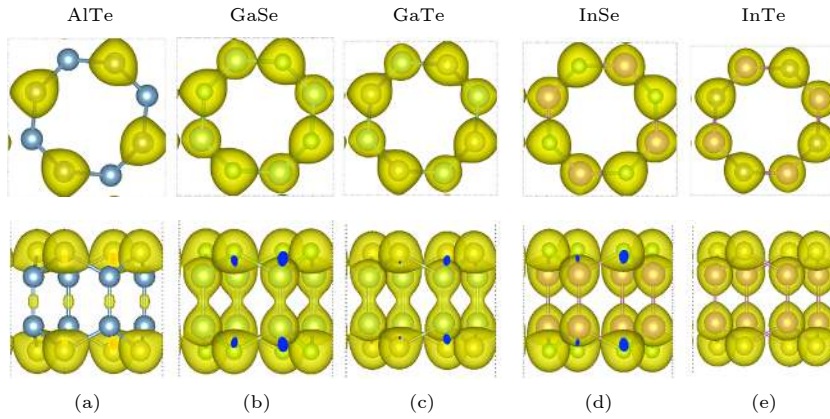


图 2 四方 MX 的总电荷密度等值面的俯视图和侧视图 (a) AlTe; (b) GaSe; (c) GaTe; (d) InSe; (e) InTe. 选择的总电荷密度等值面的值为 $0.05 \text{ electrons}/\text{\AA}^3$

Fig. 2. Top view and side view of the total charge density isosurfaces of tetragonal MX : (a) AlTe; (b) GaSe; (c) GaTe; (d) InSe; (e) InTe. Isosurface value is $0.05 \text{ electrons}/\text{\AA}^3$.

度先增大后减小 (如 $\text{AlTe} < \text{InTe} < \text{GaTe}$), 从而导致 M 与 M 原子之间共价键强度的增加顺序为: $\text{Al} < \text{In} < \text{Ga}$. 化合物 AlTe, GaSe, GaTe, InSe 和 InTe 中两种元素的电负性差分别为 0.49, 0.74, 0.29, 0.77 和 0.32. 由于不同化合物的电负性不同, 这些化合物的总电荷密度分布也不同. 对于给定阴离子 X , 局域在 MX 化合物阳离子 M 和 M 之间的电荷密度随着 X 和 M 原子电负性差的增大而增大. 例如: AlTe, InTe 和 GaTe 三个化合物, 电负性分别为 0.49, 0.29 和 0.32, 相应的局域在 M 和 M 间的电荷密度大小为: $\text{AlTe} < \text{InTe} < \text{GaTe}$.

为了进一步验证这些单层化合物的稳定性, 还计算了体系的振动声子谱. 图 3 给出了所有二维四

方 MX 的声子谱. 可以发现, 声子谱在整个布里渊区中基本上都没有虚频, 这意味着这些化合物是动力学稳定的, 是可以稳定独立存在的二维晶体. 化合物 AlS, AlSe, GaS 和 InS 的声子谱在 Γ 点附近的“U”形特征是体系的弯曲声学模特性, 而不是不稳定特性. 这主要来源于计算的数值收敛难实现, 这是二维材料第一性原理计算中的一个常见问题 [32–34].

3.2 电子结构

图 4 为优化好的四方 MX 单层采用 PBE 和 HSE06 泛函计算获得的能带结构. 所有化合物采用 PBE 和 HSE 泛函获得的带隙总结在表 1 中.

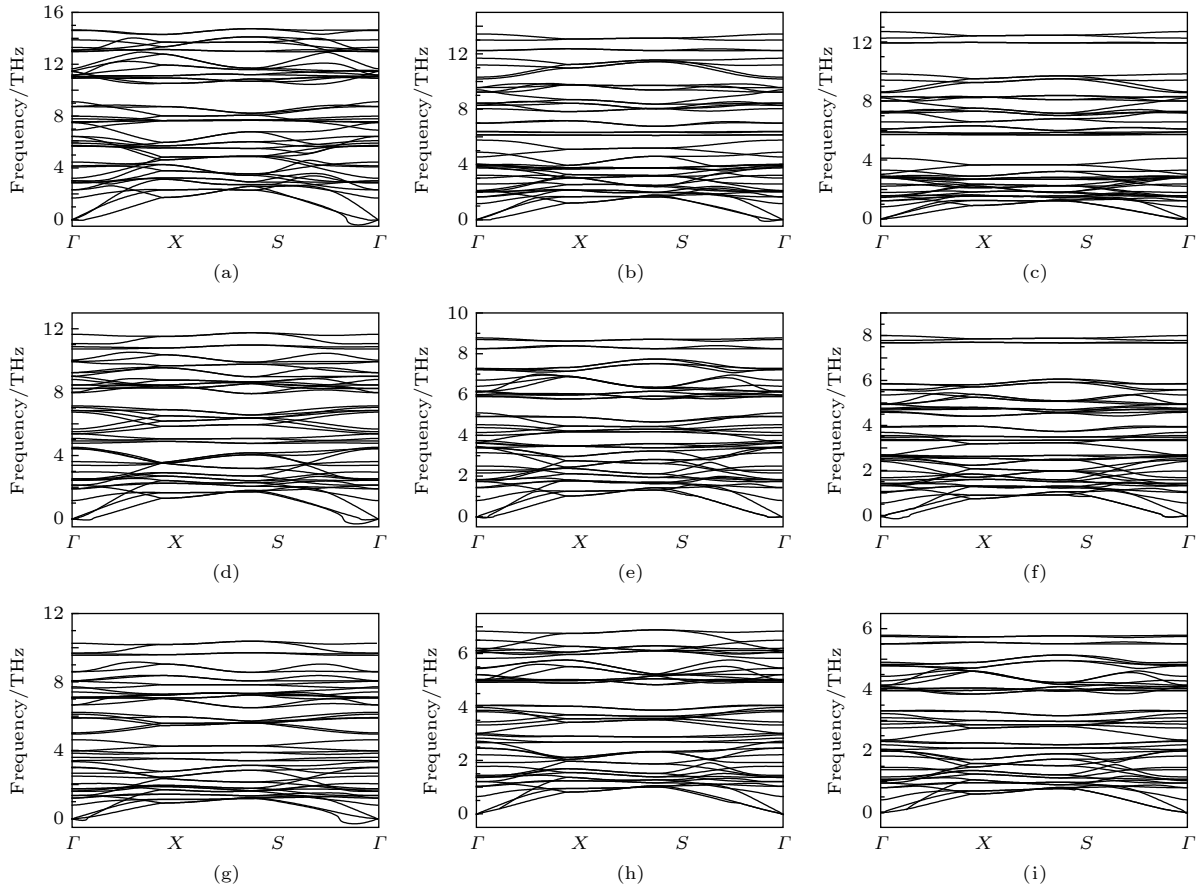


图 3 单层 haeckelites 结构 III 族金属硫族化合物沿着二维布里渊区高对称方向的振动声子谱 (a) AlS; (b) AlSe; (c) AlTe; (d) GaS; (e) GaSe; (f) GaTe; (g) InS; (h) InSe; (i) InTe

Fig. 3. Vibrational phonon spectra of group III monochalcogenide haeckelites monolayers along the high symmetry directions in the 2D Brillouin zone: (a) AlS; (b) AlSe; (c) AlTe; (d) GaS; (e) GaSe; (f) GaTe; (g) InS; (h) InSe; (i) InTe.

PBE 泛函给出的带隙范围是 1.23—2.28 eV, 而 HSE 泛函给出的带隙范围是 1.88—3.08 eV. 对于四方 MX 来说, 用 PBE 泛函计算得到的带隙要比 HSE 泛函的小 0.65—1.00 eV. 除 InTe 外, 大部分四方 MX 为宽带隙半导体, 它们的带隙值均大于 2.0 eV. 这些材料适用于与紫外光相关的应用, 例如光电探测器和紫外光检测^[35]. 我们还发现 AlS, AlSe 和 GaS 的带隙分别为 3.08, 3.03 和 3.24 eV, 它们都大于 2.8 eV, 适用于光学透明器件^[36]. 此外, 对于给定阳离子 M (或阴离子 X) 时, 当 X (或 M) 位置的离子从 S 变为 Se 再变为 Te (或 Al 变为 Ga 再变为 In) 时, 四方 MX 的带隙基本都会随着减小, 例如 InS, InSe 和 InTe 的带隙分别为 2.42, 2.07, 1.88 eV. 同时发现选择不同的交换关联泛函, 不会影响计算得到的能带结构的形状. PBE 和 HSE 泛函计算的能带结果显示, 四方 III 族金属硫族化合物 MX 单层都是间接带隙半导体, 其中导

带底 (CBM) 位于 Γ 点, 价带顶 (VBM) 位于 Γ - X (或 Γ - Y) 之间.

此外, 为了比较四方和六方两种结构在电学性能上的差异, 把六方结构的带隙 ($E_{g(2H)}^{PBE}$) 和四方结构 MX 带隙 (E_g^{PBE}) 的值都列于表 1 中. 由计算知道, 选择 HSE06 泛函不会改变得到能带的形状, 仅仅扩大带隙, 所以这里我们只对 PBE 泛函给出的结果进行对比, 就可以体现出两种结构电学性能的差异. 从表 1 可以看出以下特点: 1) 随着构成成分 M 和 X 原子的改变, 对于 AlX ($X = S, Se, Te$) 两种结构对应的带隙值相差较大, 大约在 0.18—0.35 eV, 对于 GaX 和 InX ($X = S, Se, Te$) 两者相差不大, 大约为 0.06—0.14 eV; 2) 我们发现两种结构带隙的大小没有统一的规律, 例如, 对 AlS, $E_g^{PBE} = 2.28$ eV 大于 $E_{g(2H)}^{PBE} = 2.10$ eV, 而对于 InS, $E_g^{PBE} = 1.55$ eV 大于 $E_{g(2H)}^{PBE} = 1.64$ eV.

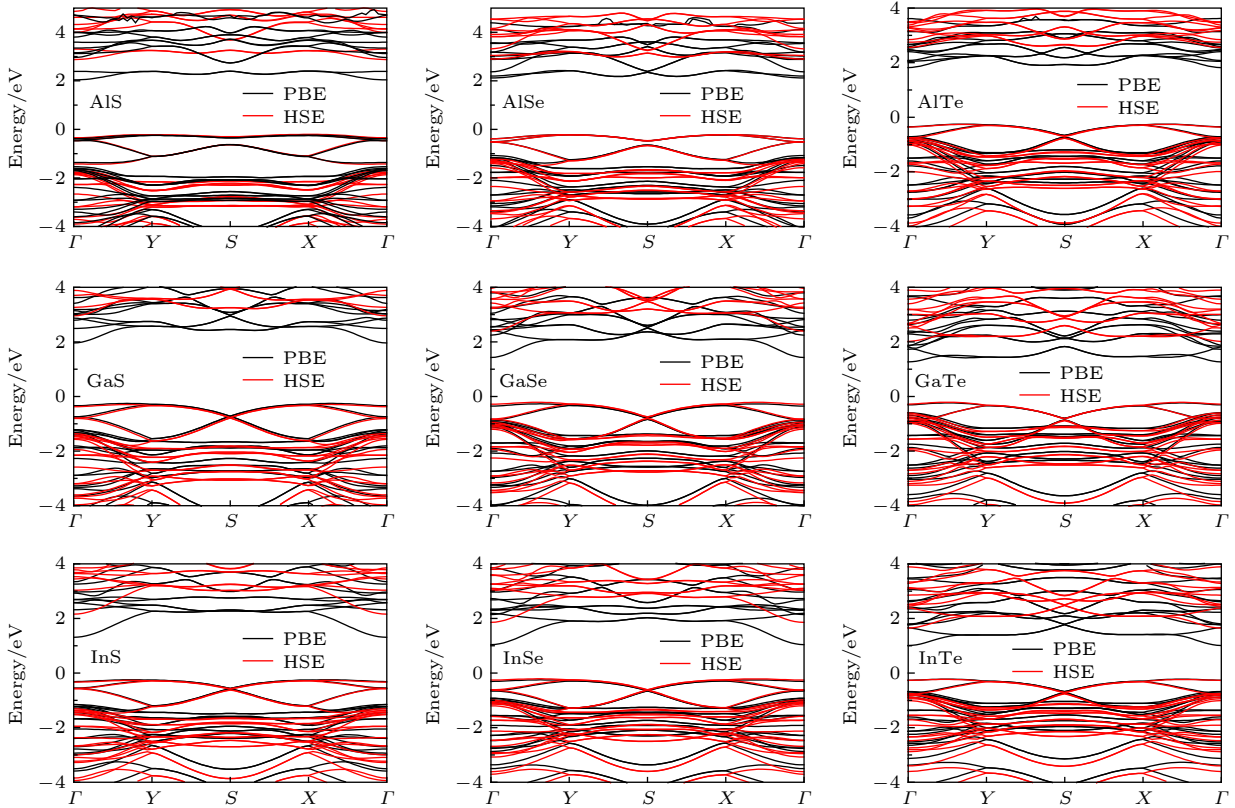


图 4 PBE 和 HSE 泛函给出的四方 MX 单层的能带结构, 所有化合物都是间接带隙半导体

Fig. 4. The PBE and HSE band structures for tetragonal MX monolayers. All the compounds are indirect band gap semiconductors.

3.3 机械应变的影响

众所周知, 机械应变是调节材料物理性能的重要手段. 此外, 由于合成环境和应用环境的影响, 应变效应是不可避免的. 在这里, 我们考虑双轴应变对预测体系的影响, 双轴应变定义为 $\varepsilon = (a - a_0)/a_0$, 其中 a_0 和 a 分别为应变前和应变后的晶格常数. ε 的正负值对应于拉伸应变和压缩应变. 施加的双轴应变范围为 -0.10 至 $+0.10$. 图 5 给出了带隙与应变 ε 的依赖关系. 对于 GaSe, InS, InSe 和 InTe, 它们的带隙随 ε 的增大而减小, 并且几乎呈线性变化. 对于 AlS, AlSe, 带隙有两种线性变化趋势. 例如, 当 $\varepsilon > 0.025$ 时, AlSe 的带隙随 ε 的增大而减小; 当 $\varepsilon < 0.025$ 时, AlSe 的带隙随 ε 的减小而减小. 当 $\varepsilon > 0.025$ 时, 随着 ε 的增大 Al 和 Se 原子的距离也增大, 使得 Al 和 Se 原子的电子波函数交叠或杂化变小, 进而导致带隙变小; 当 $\varepsilon < 0.025$ 时, 随着 ε 的减小, 同一个平面亚层内的 Al 和 Al 原子的距离变得很近, 使得 Al 和 Al 原子的内层电子波函数交叠或杂化变大, 进而导致带隙变小. 对于 AlTe, GaS 和 GaTe, 它们的带隙随 ε 的增大而减小, 并呈现出两种线性变化趋势. 也就是

说, 在 $\varepsilon < 0.025$ 时的带隙变化趋势比在 $\varepsilon > 0.025$ 时的带隙变化趋势更为平缓.

接下来, 探讨一下应变对四方 MX 的带隙类型 (由直接 (间接) 到间接 (直接)) 改变的影响. 不同应变强度下 GeSe 的能带结构如图 6 所示. 可以发现, 层内应变虽然能显著改变带隙 E_g 大小, 但不能将四方 GaSe 从间接带隙半导体转变为直接带隙半导体.

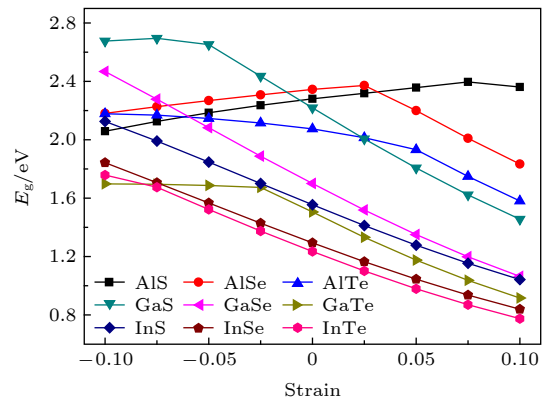


图 5 四方 MX 在不同的层内应变强度 (-0.10 — 0.10) 下的电子带隙

Fig. 5. The electronic band gaps for tetragonal MX as a function of the in-layer strain from -0.10 to 0.10 .

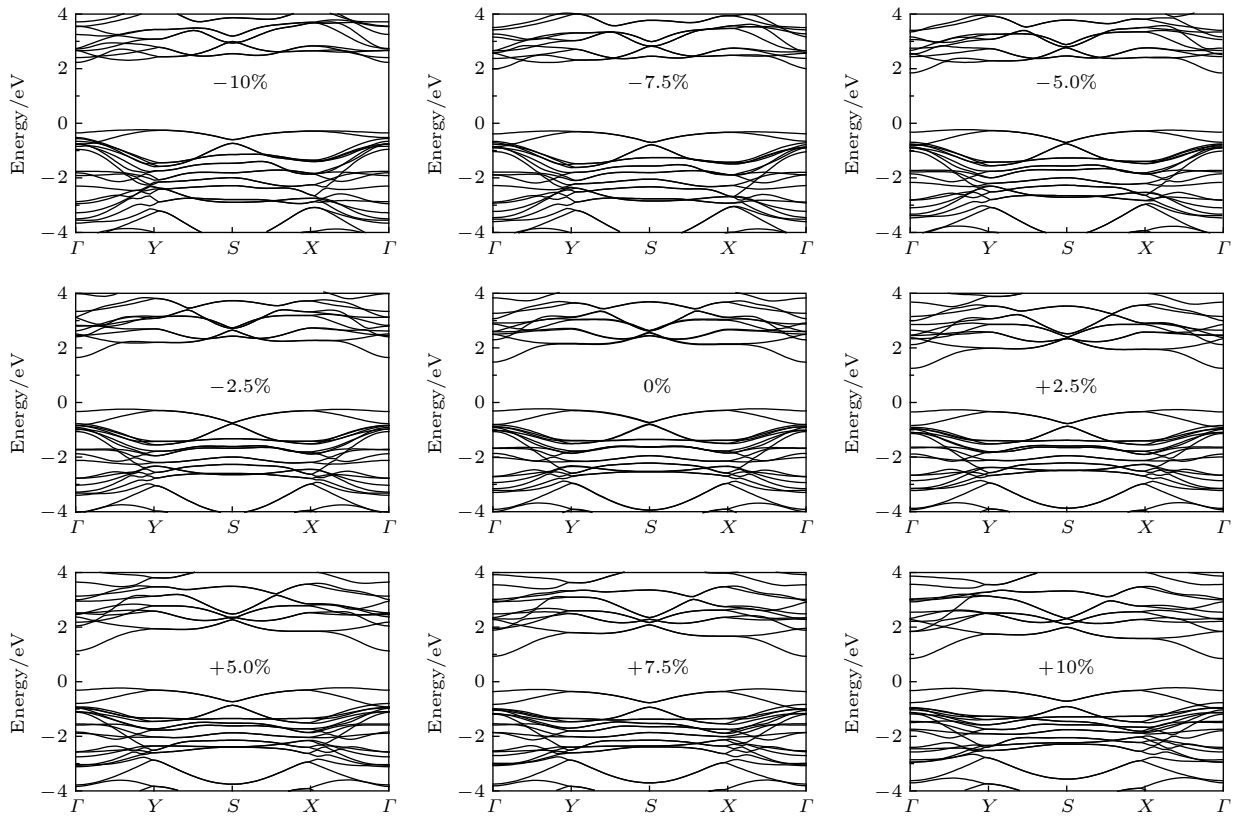


图 6 二维四方 GaSe 在不同应变下的电子能带结构, 其中费米能级设为零

Fig. 6. Electronic band structure of 2D tetragonal GaSe under different strains. The Fermi level is set to zero.

4 结 论

本文利用第一性原理系统研究了由四边形和八边形环为结构单元组成的单层四方 III 族金属硫族化合物 MX ($M = \text{Al, Ga, In}; X = \text{S, Se, Te}$) 的结构和电学特性. 从计算得到的声子色散谱和结合能发现二维四方 MX 是稳定的. 采用 HSE06 泛函计算得到的能带结构表明, 四方 MX 是间接带隙半导体, 其带隙范围十分宽, 为 1.88—3.24 eV. 此外, 通过双轴应变可以有效地调制其带隙. 本文研究结果有助于开发已预测出来的且具有丰富电子特性的材料, 从而为其在未来纳米电子学中的应用提供一定的参考.

感谢国家超级计算机天津中心天河一号 (Tianhe-1A) 为本文提供的计算资源.

参考文献

[1] Late D J, Liu B, Luo J, Yan A M, Matte H S S R, Grayson M, Rao C N R, Dravid V P 2012 *Adv. Mater.* **24** 3549

[2] Hu P, Wang L, Yoon M, Zhang J, Feng W, Wang X, Wen Z, Idrobo J C, Miyamoto Y, Geohegan D B, Xiao K 2013 *Nano Lett.* **13** 1649

[3] Kuhn A, Chevy A, Chevalier R 1975 *Phys. Status Solidi A* **31** 469

[4] Hu P, Wen Z, Wang L, Tan P, Xiao K 2012 *ACS Nano* **6** 5988

[5] Lei S, Ge L, Liu Z, Najmaei S, Shi G, You G, Lou J, Vajtai R, Ajayan P M 2013 *Nano Lett.* **13** 2777

[6] Zhou Y, Nie Y, Liu Y, Yan K, Hong J, Jin C, Zhou Y, Yin J, Liu Z, Peng H 2014 *ACS Nano* **8** 1485

[7] Mudd G W, Svatek S A, Hague L, et al. 2015 *Adv. Mater.* **27** 3760

[8] Yang S, Li Y, Wang X, Huo N, Xia J B, Li S S, Li J 2014 *Nanoscale* **6** 2582

[9] Zhuang H L, Hennig R G 2013 *Chem. Mater.* **25** 3232

[10] Cao T, Li Z, Louie S G 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 236602

[11] Li W, Li J 2015 *Nano Res.* **8** 3796

[12] Wypych F, Schöllhorn R 1992 *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **138** 6

[13] Tang Q, Jiang D E 2015 *Chem. Mater.* **27** 3743

[14] Terrones H, Terrones M, Hernández E, Grobert N, Charlier J C, Ajayan P M 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 1716

[15] Enyashin A N, Ivanovskii A L 2011 *Phys. Status Solidi B* **248** 1879

[16] Liu Y, Wang G, Huang Q, Guo L, Chen X 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 225505

[17] Sun H, Mukherjee S, Daly M, Krishnan A, Karigerasi M H, Singh C V 2016 *Carbon* **110** 443

[18] Li W, Guo M, Zhang G, Zhang Y W 2014 *Phys. Rev. B* **89** 205402

- [19] Ma Y, Kou L, Li X, Dai Y, Smith S C, Heine T 2015 *Phys. Rev. B* **92** 085427
- [20] Nie S M, Song Z, Weng H, Fang Z 2015 *Phys. Rev. B* **91** 235434
- [21] Sun Y, Felser C, Yan B 2015 *Phys. Rev. B* **92** 165421
- [22] Ersan F, Aktürk E, Ciraci S 2016 *Phys. Rev. B* **94** 245417
- [23] Kou L, Tan X, Ma Y, Tahini H, Zhou L, Sun Z, Aijun D, Chen C, Smith S C 2015 *2D Mater.* **2** 045010
- [24] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [25] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comp. Mater. Sci.* **6** 15
- [26] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [27] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [28] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [29] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [30] Paier J, Marsman M, Hummer K, Kresse G, Gerber I C, Ángyán J G 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 154709
- [31] Togo A, Oba F, Tanaka I 2008 *Phys. Rev. B* **78** 134106
- [32] Demirci S, Avazlı N, Durgun E, Cahangirov S 2017 *Phys. Rev. B* **95** 115409
- [33] Zólyomi V, Drummond N D, Fal'ko V I 2014 *Phys. Rev. B* **89** 205416
- [34] Zheng H, Li X B, Chen N K, Xie S Y, Tian W Q, Chen Y, Xia H, Zhang S B, Sun H B 2015 *Phys. Rev. B* **92** 115307
- [35] Monroy E, Omnes F, Calle F 2003 *Semicond. Sci. Technol.* **18** R33
- [36] Caraveo Frescas J A, Nayak P K, Al Jawhari H A, Granato D B, Schwingenschlögl U, Alshareef H N 2013 *ACS Nano* **7** 5160

Group III monochalcogenide of single-layered haeckelites structure MX ($M = \text{Al, Ga, In}$; $X = \text{S, Se, Te}$)*

Liu Hui-Ying Wang Shu-Shen Lin Heng-Fu[†]

(Hubei Province Key Laboratory of Systems Science in Metallurgical Process, State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, International Research Institute for Steel Technology, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)
(Received 24 December 2019; revised manuscript received 28 April 2020)

Abstract

Single-layered III-VI compounds have potential applications in many fields, such as highly sensitive photodetectors, field effect transistors, and electrochemical sensors, due to their wide range photosensitivities and excellent electronic properties. This paper presents a new two-dimensional tetragonal allotrope (called haeckelites structure) of single layered group III monochalcogenides MX ($M = \text{Al, Ga, In}$; $X = \text{S, Se, Te}$), which are constructed from the square and octagon rings. The first-principles calculations are performed using the Vienna *ab initio* simulation package (VASP) based on density functional theory (DFT). The cohesive energy of the haeckelite structure MX is positive and a little smaller than that (0.07–0.10 eV) of the hexagonal MX . The phonon spectra for the haeckelites structure MX have basically no imaginary frequencies in the whole Brillouin zone. The calculated binding energy and phonon spectrum show that these structures are energetically and dynamically stable. For all the compounds, the charge density isosurfaces show that most electrons are localized at the positions of X and M atoms, indicating that the M – X bond is ionic and M – M bond is covalent. All of haeckelite structure MX are indirect bandgap semiconductors, and their band gap sizes decrease with the X atom changing from S to Se to Te. For example, the band gaps of InS, InSe, and InTe are 2.42, 2.07, and 1.88 eV, respectively. The calculation results show that these materials have a wide band gap range from 1.88 to 3.24 eV. We find that the band gaps of AlS, AlSe, and GaS are relatively large with the values of 3.08, 3.03, and 3.24 eV, respectively. This may make them suitable for optically transparent devices. The band structures of GaSe, InS, InSe, and InTe can be further modulated by the biaxial strains. Their band gaps decrease linearly with the strain increasing. The band gap of AlS and AlSe both first increase and then decrease with the strain increasing.

Keywords: group III metal chalcogenides, electronic structure, first-principles calculation

PACS: 68.65.–k, 61.46.–w, 71.15.Mb

DOI: 10.7498/aps.69.20191955

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11804260, 11747154, 11704292).

† Corresponding author. E-mail: hengfulin@126.com