

# 类石墨烯单层结构 ZnO 和 GaN 的压电特性对比研究

向 晖<sup>1,2</sup>, 全 慧<sup>1</sup>, 胡艺媛<sup>1</sup>, 赵炜骞<sup>1</sup>, 徐 波<sup>2,3</sup>, 殷 江<sup>2</sup>

(1. 湖北理工学院 数理学院, 黄石 435003; 2. 南京大学 固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210009;  
3. 中国药科大学 理学院, 南京 211198)

**摘 要:** 本研究采用基于密度泛函理论的第一性原理计算了类石墨烯单层结构 ZnO(g-ZnO) 和 GaN(g-GaN)的力学、电学和压电性质, 重点研究了施加应变后原子坐标弛豫与否的 Clamped-ion 和 Relaxed-ion 两种模式的弹性刚度系数和压电张量。结果表明单层 g-ZnO 和 g-GaN 均具有半导体属性和较好的弹性。单层 g-ZnO 和 g-GaN 的压电系数分别约为 9.4 和 2.2 pm·V<sup>-1</sup>, 预测这类单层材料在极薄器件中可能具有压电效应, 且 g-ZnO 的压电性能更好。因此, 类石墨烯单层 ZnO 有望用于压力传感器、制动器、换能器及能量收集器等纳米尺度器件。

**关 键 词:** 压电; 弹性; 电子结构; ZnO; GaN; 类石墨烯单层

中图分类号: O482 文献标志码: A

## Piezoelectricity of Graphene-like Monolayer ZnO and GaN

XIANG Hui<sup>1,2</sup>, QUAN Hui<sup>1</sup>, HU Yiyuan<sup>1</sup>, ZHAO Weiqian<sup>1</sup>, XU Bo<sup>2,3</sup>, YIN Jiang<sup>2</sup>

(1. School of Mathematics and Physics, Hubei Polytechnic University, Huangshi 435003, China; 2. National Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China; 3. School of Sciences, China Pharmaceutical University, Nanjing 211198, China)

**Abstract:** By employing density functional theory calculations, the mechanical, electronic and piezoelectric properties of graphene-like monolayers ZnO (g-ZnO) and GaN (g-GaN) were investigated. Elastic stiffness constants and piezoelectric tensors of monolayers g-ZnO and g-GaN using their Clamped-ion and Relaxed-ion components were mainly studied. Results indicate that these two graphene-like structures are semiconductors with excellent elasticity. The piezoelectric coefficient of monolayers g-ZnO and g-GaN are about 9.4 and 2.2 pm·V<sup>-1</sup>, respectively, implying their piezoelectric effect in extremely thin film devices, especially the g-ZnO. The remarkable piezoelectricity of monolayer g-ZnO enables it a wide range of applications, such as mechanical stress sensors, actuators, transducer and energy harvesting devices.

**Key words:** piezoelectricity; elasticity; electronic structure; ZnO; GaN; graphene-like monolayer

压电效应是非中心对称电介质受到外力作用发生结构变形时其内部产生电荷极化的现象, 具有压电效应的无铅压电陶瓷和半导体在传感器、换能器、

制动器和发电机等机电系统中具有重要应用<sup>[1-3]</sup>。随着科技进步, 微纳机电系统对集成度和制备工艺提出更高要求, 低维压电材料在开发下一代微纳机电

收稿日期: 2020-06-22; 收到修改稿日期: 2020-09-30; 网络出版日期: 2020-10-23

基金项目: 南京大学固体微结构物理国家重点实验室开放课题(M32016); 湖北理工学院人才引进项目(18xjz17R); 湖北省大学生创新创业训练项目(S201910920041)

Open Project of the State Key Laboratory of Solid Microstructure Physics, Nanjing University (M32016); Hubei Polytechnic University Talent Project (18xjz17R); Hubei Province University Student Innovation and Entrepreneurship Training Project (S201910920041)

作者简介: 向 晖(1986-), 女, 副教授. E-mail: hxia0717@163.com

XIANG Hui(1986-), female, associate professor. E-mail: hxia0717@163.com

系统中受到越来越多关注<sup>[4-5]</sup>。目前, 已有大量研究工作预测二维层状材料具有明显的压电特性, 如过渡金属硫族化合物  $\text{MX}_2$  ( $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}; \text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ )、BN、IIIA 族硫化物和磷化物  $\text{MX}$  ( $\text{M}=\text{Ga}, \text{Ge}, \text{Sn}$  等;  $\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{P}$  等)等<sup>[6-7]</sup>。王中林等<sup>[4]</sup>实验证实了二维  $\text{MoS}_2$  片层的压电系数与层数的关系, 证实奇数层  $\text{MoS}_2$  具有明显的压电特性。因此, 寻找更多压电系数大的二维层状材料对于制备新型微纳器件来说具有重要意义。

纤锌矿结构 ZnO、AlN、GaN 等是非中心对称的宽带隙半导体, 能够产生较大的压电效应<sup>[8]</sup>。与传统体相压电材料相比, 低维压电材料通常在更低的机械应力下即可发生结构变形, 表现出更高的断裂强度, 因此宽带隙低维压电材料在纳米发电机、纳米传感器以及纳米悬臂等机电系统中将具有广泛的应用前景<sup>[9-13]</sup>。其中, 低维 ZnO 因为具有相对优异的压电性能而受到更多关注, 近年来科研工作者开展了大量基于 ZnO 纳米线及纳米带压电性能的研究, 并取得了显著进展。

纤锌矿 ZnO 和 GaN 具有相似的晶体结构和电子结构, 它们的禁带宽度均为 3.4 eV 左右。研究表明极薄的 ZnO 将更加倾向于形成层状结构, 且理论预测的原子层类石墨结构的 ZnO(g-ZnO) 和 GaN(g-GaN) 可以稳定存在<sup>[14-17]</sup>。ZnO 和 GaN 均呈 AB 堆垛, 奇数层 ZnO 和 GaN 均不存在反转中心, 且 Zn-O 键和 Ga-N 键也都具有电负性, 在层内都表现出离子性。由于奇数层不具有中心对称性, 它们可能具有非零的奇数阶压电张量, 但 g-ZnO 和 g-GaN 是否具有较好的压电特性尚未见研究探讨。研究发现体相 ZnO 的压电系数明显高于 GaN<sup>[3, 10]</sup>, 但二者在低维尺度的压电特性是否也存在差异, 值得探索、比较。

本研究采用第一性原理计算单层 g-ZnO 和 g-GaN 的能带结构、力学性质和压电性质, 从理论上预测和比较单层 g-ZnO 和 g-GaN 的压电性能。

## 1 计算方法

本研究使用维也纳从头模拟程序软件包 (VASP 5.3), 通过基于密度泛函理论 (DFT) 框架内的投影缀加平面波函数 (PAW) 的方法计算它们的弹性刚度系数和压电系数<sup>[18-19]</sup>。平面波截断动能设定为 750 eV, 电子之间的交换关联势主要采用广义梯度近似 (GGA) 中的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函来处理<sup>[20]</sup>。原子内坐标采用共轭梯度方法进行弛豫, 直到作用在每个原子的 Hellmann-

Feynman 力小于  $0.01 \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-1}$ 。为避免层间相互作用, 真空层的厚度约为 2.0 nm。借助 VASP 和 PHONOPY 软件, 通过密度泛函微扰理论 (DFPT) 分析它们的结构稳定性。此外, 采用 Berry-phase 方法计算电子极化<sup>[21]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 晶体结构

图 1 是单层 g-ZnO 和 g-GaN 的结构示意图。一个 Zn (Ga) 原子与近邻的三个 O (N) 原子成键, 同时, 一个 O (N) 原子与近邻的三个 Zn (Ga) 原子成键, 形成只有一个原子层的六角蜂窝状结构。图 1(a) 的菱形原胞用于计算能带结构, 正交晶格用于计算力学和压电性质。正交晶格沿 Armchair ( $x$ ) 和 Zigzag ( $y$ ) 方向的晶格参数分别用  $b$  和  $a$  表示, 包含两个原胞。优化后单层 g-ZnO 和 g-GaN 的晶格常数分别为 0.3290 和 0.3207 nm, 与纤锌矿体相的实验参数相比, 晶格常数分别微增了 1.2% 和 0.5%。此外, 单层 g-ZnO 和 g-GaN 的声子谱无虚频, 如图 1(c, d) 所示, 理论上证实了它们能够稳定存在, 与文献 [16-17] 报道一致。

### 2.2 能带结构

具有压电性能的二维材料需要满足半导体或绝缘体条件, 有必要首先研究单层 g-ZnO 和 g-GaN 的能带结构。由于这两种结构中局域电子之间具有强关联作用, 采用 PBE 计算可能低估带隙, 而 Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE) 泛函对电子间短程作用采用 Hartree-Fock 理论处理, 对 PBE 泛函进行修正, 其带隙值将更加接近实验值<sup>[22]</sup>。图 2 给出了 PBE 和 HSE06 泛函计算的能带结构。两种泛函计算得到的能带

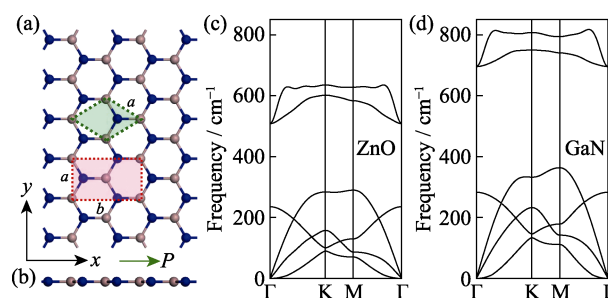


图 1 单层 g-ZnO 和 g-GaN 的晶体结构和声子谱

Fig. 1 Crystal structure and phonon spectra of monolayer g-ZnO and g-GaN

The top view (a) and side view (b) of monolayers g-ZnO and g-GaN, where oxygen and nitrogen atoms are blue, while zinc and gallium atoms are gray. The axes and direction of piezoelectric polarization are labeled as  $P$ . The phonon dispersion calculations for monolayers g-ZnO (c) and g-GaN (d) are also depicted, respectively

Colorful figures are available on website

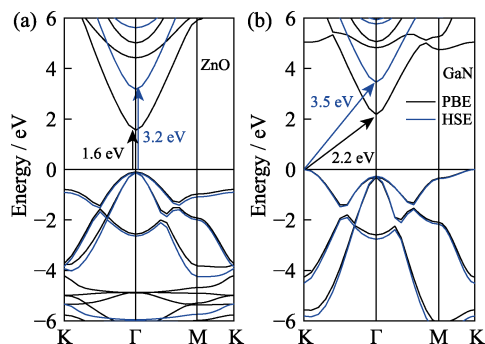


图2 单层 g-ZnO(a)和 g-GaN(b)的能带结构(Fermi 能级设定为零)

Fig. 2 Band structures of monolayers g-ZnO (a) and g-GaN (b) The Fermi level is set at zero  
Colorful figures are available on website

相似。g-ZnO 是直接带隙半导体, 通过 PBE 和 HSE06 泛函计算得到的带隙宽度分别为 1.6 和 3.2 eV, HSE06 的计算结果与实验值较为吻合<sup>[23]</sup>。而 g-GaN 是间接带隙半导体, 通过 PBE 和 HSE06 泛函计算出的带隙宽度分别为 2.2 和 3.5 eV, 与文献[14]报道一致。此外, HSE06 计算的二者带隙值与相应体相的实验值很接近<sup>[3,10]</sup>。

### 2.3 压电性质

由于单层 g-ZnO 和 g-GaN 的压电性与弹性密切相关, 首先通过 Hook 定律研究了弹性刚度系数<sup>[6]</sup>。单层 g-ZnO 和 g-GaN 沿垂直于  $x$ - $y$  平面具有三重旋转对称性, 沿  $x$  轴具有镜面对称性, 如图 1 所示, 其面内弹性刚度系数  $C_{ij}$  ( $i, j=1, 2$ ) 与应力  $\sigma_{ij}$ 、应变  $\varepsilon_{ij}$  的关系为:

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & 0 \\ C_{12} & C_{22} & 0 \\ 0 & 0 & (C_{11}-C_{12})/2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{12} \end{bmatrix} \quad (1)$$

为了计算  $C_{ij}$ , 沿 Armchair 和 Zigzag 方向施加应变, 将应变范围设为  $[-0.6\%, 0.6\%]$ , 间距为 0.2%, 获得应变能曲面, 其中应变能计算公式为:  $E_s = E(\varepsilon) - E_0$ ,  $E(\varepsilon)$  和  $E_0$  分别表示应变后的总能和无应变的总能。由于沿 Armchair 和 Zigzag 方向的弹性刚度系数相同,  $E_s$  与  $\varepsilon_{11}$ 、 $\varepsilon_{22}$  的关系为:

$$E_s = a_1(\varepsilon_{11}^2 + \varepsilon_{22}^2) + a_2\varepsilon_{11}\varepsilon_{22} \quad (2)$$

通过对应变能曲面进行抛物面拟合得到  $a_1$  和  $a_2$ 。 $C_{11}$  和  $C_{12}$  可通过公式(3)得到:

$$C_{11} = 2a_1/A_0, C_{12} = a_1/A_0 \quad (3)$$

式中,  $A_0=ab$ , 表示无应变情况下  $x$ - $y$  平面内正交晶格的面积。

为了获得更加接近于实验环境的弹性刚度系数, 这里考虑了原子坐标弛豫与否的两种模式。第一种是应变后原子的分数坐标保持不变, 直接计算体系

的总能, 称为 Clamped-ion 模式; 第二种是原子的分数坐标重新优化, 使其体系能量最低, 称为 Relaxed-ion 模式。通过计算两种模式的应变能, 拟合得到  $C_{11}$  和  $C_{12}$ , 具体数值见表 1, 与文献[24-25]报道基本一致。通过对比单层 g-ZnO 和 g-GaN 的  $C_{11}$  与  $C_{12}$  的差值可以发现, 单层 g-ZnO 在 Relaxed-ion 模式具有最小的差值, 约为  $29 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ 。与单层 BN 和石墨烯相比, 单层 g-ZnO 和 g-GaN 的弹性刚度系数更低, 将具有更优异的弹性<sup>[6,26]</sup>。因此, 较小的应力就可以使单层 g-ZnO 和 g-GaN 发生弹性变形, 导致正负电荷中心分离, 产生电荷极化。

随后通过 Maxwell 方程研究了单层 g-ZnO 和 g-GaN 压电张量  $d_{ijk}$  和  $e_{ijk}$  ( $i, j, k=1, 2$ ) 与极化强度  $P_i$ 、 $\sigma_{ij}$  和  $\varepsilon_{ij}$  之间的关系<sup>[6]</sup>, 其表达式如下:

$$e_{ijk} = \frac{\partial P_i}{\partial \varepsilon_{jk}}, d_{ijk} = \frac{\partial P_i}{\partial \sigma_{jk}} \quad (4)$$

由于单层 g-ZnO 和 g-GaN 特殊的晶体结构, 只有  $d_{111}$ 、 $d_{122}$  和  $d_{212}$ , 以及  $e_{111}$ 、 $e_{122}$  和  $e_{212}$  为非零压电张量, 且满足关系式(5)和(6):

$$d_{111} = d_{11} \quad (5)$$

$$d_{122} = d_{12} = -d_{11}$$

$$d_{212} = d_{221} = -d_{11}$$

$$e_{111} = e_{11}$$

$$e_{122} = e_{12} = -e_{11} \quad (6)$$

$$e_{212} = e_{221} = -e_{11}$$

由此表明只有在 Armchair 方向具有非零的极化强度  $P_1$ 。 $P_1$ 、 $e_{11}$  和  $d_{11}$  的关系为:

$$P_1 = P_1(\varepsilon_{11}, \varepsilon_{22}=0) - P_1(\varepsilon_{11}=0, \varepsilon_{22}=0) = \varepsilon_{11}e_{11} \quad (7)$$

且  $e_{11}$  和  $d_{11}$  满足公式(8)

$$d_{11} = \frac{e_{11}}{C_{11} - C_{12}} \quad (8)$$

于是将沿 Armchair 方向对单层 g-ZnO 和 g-GaN 施加单轴应变, 应变  $\varepsilon_{11}$  范围为  $[-1\%, 1\%]$ , 间距为 0.5%, 计算在 Clamped-ion 和 Relaxed-ion 模式下的  $P_1$ 。

表 1 单层 g-ZnO 和 g-GaN 在 Clamped-ion 和 Relaxed-ion 模式的  $C_{11}$  和  $C_{12}$  ( $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ ) ( $\Delta = C_{11} - C_{12}$ ) 及其与 h-BN 和 Graphene 的相应值比较

Table 1 Elastic stiffness constants  $C_{11}$  and  $C_{12}$  ( $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ ) of Clamped-ion and Relaxed-ion components for monolayers g-ZnO and g-GaN) against that of h-BN and graphene ( $\Delta = C_{11} - C_{12}$ )

Material	Clamped-ion			Relaxed-ion		
	$C_{11}$	$C_{12}$	$\Delta$	$C_{11}$	$C_{12}$	$\Delta$
g-ZnO	109	35	75	86	57	29
g-GaN	157	37	120	135	58	77
h-BN <sup>[6]</sup>	300	53	247	291	62	229
Graphene <sup>[26]</sup>	—	—	—	358	60	298

单层 g-ZnO 和 g-GaN 在 Clamped-ion 和 Relaxed-ion 两种模式的极化强度与应变强度的关系(图 3)显示, 极化强度与应变强度呈线性关系, 其斜率即为  $e_{11}$ 。表 2 给出了单层 g-ZnO 和 g-GaN 在两种模式的  $e_{11}$  和  $d_{11}$  以及相应纤锌矿体相的压电系数。对比分析单层 g-ZnO 和 g-GaN 的压电系数可知, 单层 g-ZnO 在 Relaxed-ion 模式的  $e_{11}$  和  $d_{11}$  均大于 Clamped-ion 模式的值; 单层 g-GaN 在 Relaxed-ion 模式的  $e_{11}$  比 Clamped-ion 小, 但是  $d_{11}$  在 Relaxed-ion 模式则较大。在 Relaxed-ion 模式下, g-ZnO 的  $e_{11}$  和  $d_{11}$  明显大于 g-GaN。值得关注的是, 单层 g-ZnO 在 Relaxed-ion 模式的  $d_{11}$  约为  $9.4 \text{ pm}\cdot\text{V}^{-1}$ , 与纤锌矿体相的  $d_{33}$  ( $9.9 \text{ pm}\cdot\text{V}^{-1}$ ) 基本一致, 但是明显高于 Clamped-ion 模式的数值<sup>[2]</sup>。单层 g-GaN 在 Relaxed-ion 模式的  $d_{11}$  约为  $2.2 \text{ pm}\cdot\text{V}^{-1}$ , 比纤锌矿体相 GaN 的  $d_{33}$  ( $3.1 \text{ pm}\cdot\text{V}^{-1}$ ) 约小 30%<sup>[27]</sup>。此外, 类石墨烯单层 BN ( $h$ -BN) 具有与 g-ZnO 和 g-GaN 相似的晶体结构, 且均为宽带隙半导体。Duerloo 等<sup>[6]</sup>计算表明  $h$ -BN 具有压电特性, 其压电系数见表 2。对比可知单层 g-ZnO 和 g-GaN 的压电系数在 Relaxed-ion 模式下明显高于  $h$ -BN, 其  $d_{11}$  分别约为  $h$ -BN 的 16 倍和 4 倍。

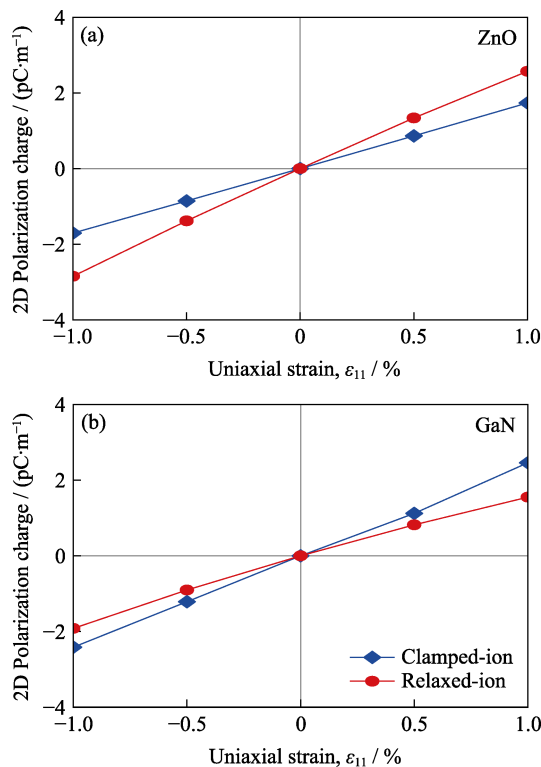


图 3 沿 Armchair 方向施加单轴应变时单层 g-ZnO(a)和 g-GaN(b)极化强度与应变强度的关系  
Fig. 3 Monolayers g-ZnO (a) and g-GaN (b) polarization as a function of strain strength when applied uniaxial strain along the armchair direction

表 2 单层 g-ZnO 和 g-GaN 在 Clamped-ion 和 Relaxed-ion 模式的  $e_{11}$  ( $\times 10^{-10}, \text{C}\cdot\text{m}^{-1}$ )和  $d_{11}$  ( $\text{pm}\cdot\text{V}^{-1}$ )值及其与纤锌矿体相 ZnO 和 GaN、类石墨烯单层 BN ( $h$ -BN)对比

Material	Clamped-ion		Relaxed-ion	
	$e_{11}$	$d_{11}$	$e_{11}$	$d_{11}$
g-ZnO	1.7	2.3	2.7	9.4
g-GaN	2.4	2.0	1.7	2.2
Bulk ZnO <sup>[2]</sup>	—	—	—	9.9 ( $d_{33}$ )
Bulk GaN <sup>[27]</sup>	—	—	—	3.1 ( $d_{33}$ )
$h$ -BN <sup>[6]</sup>	3.7	1.5	1.4	0.6

为深入了解两种计算模式带来的压电系数的差异, 以沿 Armchair 方向施加 1%拉伸应变为例, 分析了它们的晶体结构和电子结构。与 Clamped-ion 模式相比, Relaxed-ion 模式下沿 Armchair 方向的 Zn-O 键长缩短约 0.5%, Ga-N 键长缩短约 0.3%, 键长缩短将在一定程度上降低极化强度, 可能使得 Relaxed-ion 模式的  $e_{11}$  更低。同时, 键长缩短往往会导致电子结构发生改变。图 4 给出了 g-ZnO 和 g-GaN 在 Clamped-ion 和 Relaxed-ion 模式的态密度及分波

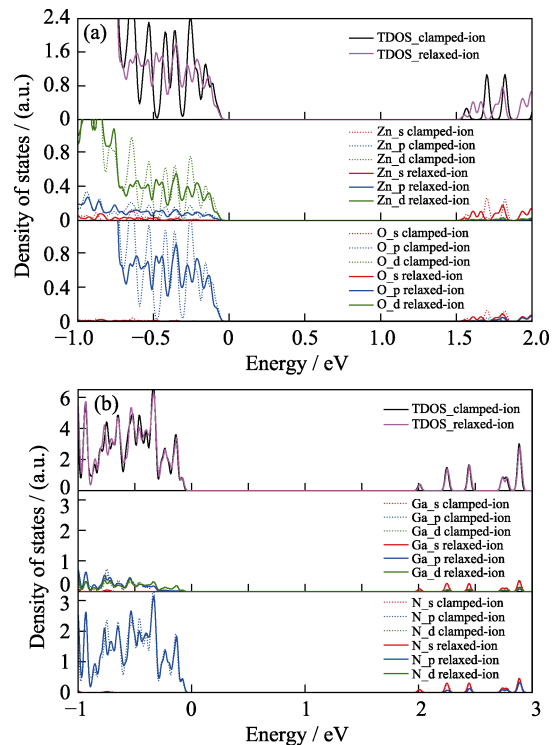


图 4 沿 Armchair 方向施加 1%拉伸应变时单层 g-ZnO(a)和 g-GaN(b)的总态密度(TDOS)和分波态密度(PDOS)  
Fig. 4 Total densities of states (TDOS) and partial DOS (PDOS) of monolayers g-ZnO (a) and g-GaN (b) under the conditions of 1% tensile strain along the armchair direction  
Colorful figures are available on website



态密度。 $\text{g-ZnO}$  的价带顶主要由  $\text{O}_{2\text{p}}$  与  $\text{Zn}_{3\text{d}}$  贡献, 导带底主要由  $\text{O}_{2\text{s}}$  和  $\text{Zn}_{4\text{s}}$  贡献, 结构优化后, 由于  $\text{Zn-O}$  键长缩短,  $\text{g-ZnO}$  中电子间相互作用增强, 表现出较强的排斥作用, 价带顶和导带底附近  $\text{O}_{2\text{p}}$ 、 $\text{Zn}_{3\text{d}}$  和  $\text{Zn}_{4\text{s}}$  可以看到明显的分裂, 这可能导致电荷极化强度增加, 从而使得 Relaxed-ion 模式的  $e_{11}$  增大。 $\text{g-GaN}$  的价带顶主要由  $\text{N}_{2\text{p}}$  贡献, 而导带底附近主要由  $\text{N}_{2\text{s}}$  和  $\text{Ga}_{4\text{s}}$  贡献。结构优化后, 价带顶和导带底附近无明显变化, 表明电荷分布几乎未受影响。因此,  $\text{g-ZnO}$  在 Relaxed-ion 模式的  $e_{11}$  增大, 而  $\text{g-GaN}$  的  $e_{11}$  则减小。此外, 压电系数  $d_{11}$  与力学性质密切相关, 由于  $\text{g-ZnO}$  的弹性较好, 特别是 Relaxed-ion 模式的  $C_{11}$  与  $C_{12}$  的差值远小于  $\text{g-GaN}$ , 这可能是  $\text{g-ZnO}$  的  $d_{11}$  远大于  $\text{g-GaN}$  的原因之一。

在低维纳米机电系统中, 大压电系数对无需电池的自供电传感器具有重要作用。王中林等<sup>[28]</sup>研究发现垂直或平行排列  $\text{ZnO}$  纳米线是理想的高输出小尺寸纳米发电机。但是低维纳米发电机对集成工艺的要求较高, 增加了制造难度和复杂性, 其机电转换效率也受到限制。目前  $\text{g-ZnO}$  的制备过程对实验环境要求较高, 当高于 3~4 个原子层时将形成网状结构<sup>[15]</sup>, 若采用制备单层  $\text{MoS}_2$  的方法, 如机械剥离法、 $\text{Li}^+$  插层法等, 将很难获得高质量的单层  $\text{g-ZnO}$ 。Hong 等<sup>[23]</sup>通过原子层沉积已经在石墨烯上成功制备出单层  $\text{g-ZnO}$ 。如果在实验上制备出大尺寸的单层  $\text{g-ZnO}$ , 与高度集成的  $\text{ZnO}$  纳米线相比, 将降低制造成本, 且有望进一步提高其机电转换效率。

### 3 结论

本研究基于 DFT 探讨了类石墨烯单层结构  $\text{ZnO}$  和  $\text{GaN}$  在 Clamped-ion 和 Relaxed-ion 模式下的弹性刚度系数和压电张量, 从理论上预测了单层  $\text{g-ZnO}$  和  $\text{g-GaN}$  具有较好的压电效应。单层  $\text{g-ZnO}$  的压电系数高达  $9.4 \text{ pm} \cdot \text{V}^{-1}$ , 与纤锌矿体相结构基本一致。这种具有大压电系数的单层材料在压力传感器、制动器、换能器及能量收集器等纳米机电系统中将具有广泛的应用前景。

### 参考文献:

- [1] SAITO Y, TAKAO H, TANI T, *et al.* Lead-free piezoceramics. *Nature*, 2004, **432**(7013): 84–87.
- [2] ZHAO M H, WANG Z L, MAO S X. Piezoelectric characterization of individual zinc oxide nanobelt probed by piezoresponse force microscope. *Nano Letters*, 2004, **4**(4): 587–590.
- [3] WANG Z L. Nanostructures of zinc oxide. *Materials Today*, 2004, **7**(6): 26–33.
- [4] WU W, WANG L, LI Y, *et al.* Piezoelectricity of single-atomic-layer  $\text{MoS}_2$  for energy conversion and piezotronics. *Nature*, 2014, **514**: 470.
- [5] DAI M, WANG Z, WANG F, *et al.* Two-dimensional van der Waals materials with aligned in-plane polarization and large piezoelectric effect for self-powered piezoelectric sensors. *Nano Letters*, 2019, **19**(8): 5410–5416.
- [6] DUERLOO K A N, ONG M T, REED E J. Intrinsic piezoelectricity in two-dimensional materials. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2012, **3**(19): 2871–2876.
- [7] LI W, LI J. Piezoelectricity in two-dimensional group-III monochalcogenides. *Nano Research*, 2015, **8**(12): 3796–3802.
- [8] PRODHOMME P Y, BEYA-WAKATA A, BESTER G. Nonlinear piezoelectricity in wurtzite semiconductors. *Physical Review B*, 2013, **88**(12): 121304.
- [9] JANOTTI A, VAN DE WALLE C G. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Reports on Progress in Physics*, 2009, **72**(12): 126501.
- [10] STRITE S, MORKOÇ H.  $\text{GaN}$ ,  $\text{AlN}$ , and  $\text{InN}$ : a review. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 1992, **10**(4): 1237–1266.
- [11] ZHANG J, WANG C, BOWEN C. Piezoelectric effects and electromechanical theories at the nanoscale. *Nanoscale*, 2014, **6**(22): 13314–13327.
- [12] ZHOU J, GU Y, FEI P, *et al.* Flexible piezotronic strain sensor. *Nano Letters*, 2008, **8**(9): 3035–3040.
- [13] AGRAWAL R, ESPINOSA H D. Giant piezoelectric size effects in zinc oxide and gallium nitride nanowires: a first principles investigation. *Nano Letters*, 2011, **11**(2): 786–790.
- [14] MOGULKOC A, MOGULKOC Y, MODARRESI M, *et al.* Electronic structure and optical properties of novel monolayer gallium nitride and boron phosphide heterobilayers. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, **20**: 28124–28134.
- [15] TUSCHE C, MEYERHEIM H L, KIRSCHNER J. Observation of depolarized  $\text{ZnO}(0001)$  monolayers: formation of unreconstructed planar sheets. *Physical Review Letters*, 2007, **99**(2): 026102.
- [16] TOPSAKAL M, CAHANGIROV S, BEKAROGLU E, *et al.* First-principles study of zinc oxide honeycomb structures. *Physical Review B*, 2009, **80**(23): 235119.
- [17] SHU H, NIU X, DING X, *et al.* Effects of strain and surface modification on stability, electronic and optical properties of  $\text{GaN}$  monolayer. *Applied Surface Science*, 2019, **479**: 475–481.
- [18] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficiency of *ab-initio* total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science*, 1996, **6**(1): 15–50.
- [19] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, 1996, **54**(16): 11169.
- [20] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 1996, **77**(18): 3865.
- [21] VANDERBILT D. Berry-phase theory of proper piezoelectric response. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2000, **61**(2): 147–151.
- [22] HEYD J, SCUSERIA G E, ERNZERHOF M. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *The Journal of Chemical Physics*, 2003, **118**(18): 8207–8215.
- [23] HONG H K, JO J, HWANG D, *et al.* Atomic scale study on growth and heteroepitaxy of  $\text{ZnO}$  monolayer on graphene. *Nano Letters*, 2017, **17**: 120–127.
- [24] PENG Q, LIANG C, JI W, *et al.* A first principles investigation of the mechanical properties of  $\text{g-ZnO}$ : the graphene-like hexagonal zinc oxide monolayer. *Computational Materials Science*, 2013, **68**: 320–324.
- [25] PENG Q, LIANG C, JI W, *et al.* Mechanical properties of  $\text{g-GaN}$ : a first principles study. *Applied Physics A*, 2013, **113**(2): 483–490.
- [26] WEI X, FRAGNEAUD B, MARIANETTI C A, *et al.* Nonlinear elastic behavior of graphene: *ab initio* calculations to continuum description. *Physical Review B*, 2009, **80**(20): 205407.
- [27] LUENG C M, CHAN H L W, SURYA C, *et al.* Piezoelectric coefficient of aluminum nitride and gallium nitride. *Journal of Applied Physics*, 2000, **88**(9): 5360–5363.
- [28] XU S, QIN Y, XU C, *et al.* Self-powered nanowire devices. *Nature Nanotechnology*, 2010, **5**(5): 366–373.