

应变对硒化锡和硫化锡拉胀材料力学性质 和能带结构的调控*

方武章¹, 张礼川², 闫清波², 郑庆荣^{1†}, 苏 刚^{1†}

(1 中国科学院大学物理科学学院, 北京 100049; 2 中国科学院大学材料科学与光电技术学院, 北京 100049)

(2016 年 4 月 8 日收稿; 2016 年 5 月 5 日收修改稿)

Fang W Z, Zhang L C, Yan Q B, et al. Effects of strain on mechanical and electronic properties of SnSe and SnS auxetic materials[J]. Journal of University of Chinese Academy of Sciences, 2017, 34(1): 8-14.

摘 要 硒化锡(SnSe)和硫化锡(SnS)是具有广泛应用前景的热电材料和光电材料。通过应用第一性原理方法,系统地研究硒化锡和硫化锡的力学性质和能带结构,探讨应变对其性质的影响。发现这些性质是各向异性的。计算应变-应变曲线、杨氏模量、声子谱、声速和应变下的能带结构。发现硒化锡和硫化锡是具有负泊松率的拉胀材料,它们可用于传感器和生物医学等领域;在 Z 方向施加单轴-5%到5%的应变时,硒化锡的带隙从0.7 eV变到1.03 eV,硫化锡的带隙从0.85 eV变到1.41 eV,表明应变是调控硒化锡和硫化锡太阳能转换效率的一种有效方法。

关键词 硒化锡; 硫化锡; 第一性原理计算; 负泊松率; 应变调控

中图分类号:O47 文献标志码:A doi:10.7523/j.issn.2095-6134.2017.01.002

Effects of strain on mechanical and electronic properties of SnSe and SnS auxetic materials

FANG Wuzhang¹, ZHANG Lichuan², YAN Qingbo², ZHENG Qingrong¹, SU Gang¹

(1 School of Physical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

2 College of Materials Science and Opto-Electronic Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract SnSe and SnS are promising thermoelectric and optoelectronic materials. By means of the first-principle calculations, we systematically calculate the mechanical properties and electronic structures of SnSe and SnS and also investigate the effects of strain on these properties. We find that these properties are anisotropic. We calculate the strain-strain curve, Young's modulus, phonon dispersion, sound velocity, and the band structures under strain. We find that SnSe and SnS are auxetic materials with negative Poisson ratio which can be used in sensor and biomedicine. When strain is applied along the Z direction from -5% to 5%, the band gap of SnSe changes from 0.7 eV to 1.03 eV while the band gap of SnS changes from 0.85 eV to 1.41 eV, which indicates that strain is an effective method for improving the conversion efficiencies of SnSe and SnS as solar cell materials.

Keywords SnSe; SnS; first-principle calculations; negative Poisson ratio; strain engineering

* 国家自然科学基金(11574309)和国家重点基础研究发展(973)计划项目(2012CB932901)资助

† 通信作者, E-mail: qrzheng@ucas.ac.cn, gsu@ucas.ac.cn

应变是调控材料力学性质及电子结构的一种非常重要的方法,在微电子器件和能源相关器件领域都有很多应用,例如调控硅纳米线中的带隙和有效质量^[1],改变纳米结构中热导率^[2],提高金属氧化物半导体场效应管(MOSFET)的迁移率^[3]等。尤其是,应变对具有广泛应用前景的热电材料和光电材料性质的调控更为重要。光电材料的性能与带隙直接相关,而应变以调控带隙。应变不仅可调控材料的电子特性,还可调控材料的力学特性、热电特性和输运特性等。近年来,由于有很多各向异性材料都能剥离成二维材料,各向异性的层状材料受到了研究人员的特别重视。硒化锡(SnSe)和硫化锡(SnS)是典型的层状铰链结构,是具有窄带隙的化合物半导体。在每一层中,1个锡原子与3个硒(硫)原子以共价键的形式相结合,1个硒(硫)原子与3个锡原子以共价键的形式结合,层与层之间由范德瓦尔斯力结合。2014年有实验报道^[4],硒化锡在930 K时沿某一方向的热电优值(ZT)高达2.6,是目前ZT值最高的材料。2015年有实验报道,通过空穴掺杂的硒化锡在300~773 K的温度范围内其ZT值为0.7~2.0^[5],这将硒化锡作为热电材料的温度区域降低到中等温度区域。ZT值是衡量材料热电性质的重要参数,一般商用的热电材料为1左右。硒化锡具有如此之高的ZT值是因为它具有极低的热导率和较高的电导率^[4-5]。除了作为一种有前景的热电材料,硒化锡也是一种有前景的太阳能电池材料。硒化锡具有0.9 eV的间接带隙和1.3 eV的直接带隙^[4],可以广泛地吸收太阳光谱。液相合成的硒化锡纳米线具有1.12 eV的间接带隙和1.55 eV的直接带隙^[6],与常规太阳能电池材料硅和碲化镉的带隙接近,说明硒化锡具有太阳能电池材料的应用前景。与硒化锡相比,硫化锡是更好的太阳能电池材料,它具有1.27 eV的间接带隙^[7],很接近Shockley-Queisser极限对应的带隙(1.34 eV)^[8],同时具有比碲化镉还高的光吸收系数,以硫化锡作为吸收层的太阳能电池也受到广泛的关注^[9-10]。实验上,硒化锡可以合成出高质量的单晶^[4-5],也可以合成纳米颗粒^[11]和纳米片^[12];硫化锡同样可以合成出单晶^[13],还可以合成薄膜^[14-15]。硒化锡和硫化锡含量丰富,而且稳定性很高,对环境友好,与碲化镉、钙钛矿等有毒的太阳能电池材料不同。综上所述,硒化锡和硫化锡是具有重要应用前景的太

能电池材料。

虽然对硒化锡和硫化锡的力学性质及能带结构已有研究^[16-17],但尚未见到探讨应变是如何影响硒化锡和硫化锡的力学性质及电子结构的研究报道。第一性原理计算可以很好地模拟应变对材料物理性质的影响,为实验提供新的思路 and 想法。鉴于硒化锡和硫化锡作为热电材料和太阳能电池材料的潜在应用前景,从理论上研究它们的物理性质很有必要。在本文中,我们通过第一性原理方法系统地研究硒化锡和硫化锡的力学性质和能带结构,特别探讨应变对其性质的影响。

1 计算方法

本文所有的第一性原理计算都是由VASP程序^[18]来实现的。根据对各种程序、基底及赝势对单元元素固体材料的计算对比研究发现,基于密度泛函理论(DFT)的VASP程序是现在最可靠的计算程序之一^[19]。我们采用具有广义梯度近似(GGA)的PBE^[20]作为交换关联泛函,同时采用投影缀加平面波(PAW)方法^[21-22]构造的赝势。为了确保力学特性和能带结构计算结果的可靠性,我们使用较大的平面波动能截断(650 eV),并且采用Monkhorst-Pack方法^[23]以 $12 \times 12 \times 4$ 的密度对第一布里渊区进行采样。由于我们研究的硒化锡和硫化锡都是层状材料,各层之间的范德瓦耳斯相互作用必须考虑。根据对层状材料的研究经验,我们采用考虑了范德瓦耳斯力相互作用的optB88交换关联泛函^[24-25]。总能量的收敛标准设定为 10^{-6} eV。对硒化锡和硫化锡的原胞都进行了充分的结构优化,原子受力的收敛标准设定为0.001 eV/Å。由于硒化锡和硫化锡都是半导体材料,而基于LDA和GGA的密度泛函理论并不能给出正确的带隙。采用剪刀差算符方法平移能带有一定的经验拟合性质,采用较准确的GW方法则需要非常大的计算量。尽管Becke-Johnson(mBJ)交换关联泛函不能用于结构优化,但是其带隙的计算可以达到与GW可比的精度,因此对能带结构的计算采用mBJ交换关联泛函^[26]。在力学性质和能带结构的计算中,我们没有考虑材料的磁学特性,也忽略了自旋-轨道耦合对能带的影响。声子谱和声子态密度的计算是结合VASP程序与PHONOPY程序^[27]实现的。我们利用VASP程序计算二阶力常数,然后利用该二阶力常数采用PHONOPY程序计算声子相关特性。由于二阶力常数的计算需要

使用较大的超级原胞,为确保力学特性的计算精度可靠和适中的计算量,经过反复测试,计算二阶力常数时采用的超级原胞大小为 $4 \times 4 \times 2$,每个超级原胞中包含 256 个原子。

2 应变对硒化锡和硫化锡力学性质的调控

我们首先研究应变对硒化锡和硫化锡力学性质的调控。硒化锡和硫化锡的结构如图 1 所示,它们属于正交晶系,空间群是 $Pnma$ 。一个原胞中有上下两层,具有反演对称性,每个原胞中有 8 个原子,4 个锡原子和 4 个硒(硫)原子。在沿 Y 方向(*armchair*)呈现出铰链状的结构,这与黑磷的结构很相似^[28-29]。将 X, Y, Z 这 3 个方向的晶格常数分别标记为 a, b, c 。

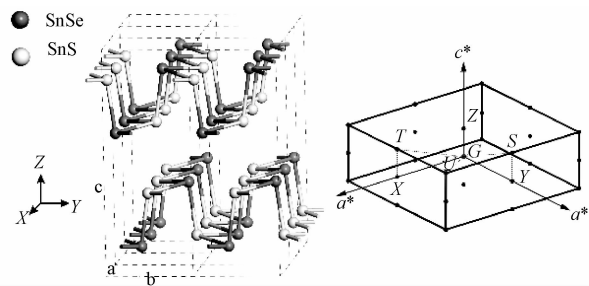


图 1 硒化锡和硫化锡的结构与布里渊区中的高对称点
Fig. 1 Structure and high-symmetry points in the first Brillouin zone

我们充分优化了结构,对于硒化锡,计算出的晶格常数分别为 $a = 4.21 \text{ \AA}$, $b = 4.52 \text{ \AA}$, $c = 11.77 \text{ \AA}$;对于硫化锡,计算出的晶格常数分别为 $a = 4.15 \text{ \AA}$, $b = 4.45 \text{ \AA}$, $c = 11.50 \text{ \AA}$,计算的晶格常数

与实验测量值^[4, 7, 30]的比较列在表 1 中。

表 1 晶格常数与带隙的计算值和实验值
Table 1 Calculated and experimental values of lattice constants and band gaps

	SnSe		SnS	
	计算	实验	计算	实验
$a/\text{\AA}$	4.21	4.15	4.04	3.99
$b/\text{\AA}$	4.52	4.45	4.39	4.33
$c/\text{\AA}$	11.77	11.50	11.42	11.20
带隙/eV	0.95	0.86	1.22	1.27

在图 2 中,我们计算了硒化锡和硫化锡的声子谱和态密度。声子谱是晶格振动频率与波矢的色散关系,用来描述晶格简谐振动的性质。通常材料在动力学上是否稳定的判断标准之一是声子谱中没有虚频。声子谱中没有虚频说明晶格是在平衡位置作简谐振动的,不会偏离平衡位置太远。我们计算获取的声子谱中没有发现虚频,说明上述优化的结构是动力学稳定的。一个原胞中有 8 个原子,共有 24 个振动支,其中有 3 个声学支,21 个光学支。从纵向声学支(LA)在 G 点附近的斜率,我们可以得到 $G-X, G-Y$ 和 $G-Z$ 这 3 个方向的声速,也就是声子的群速度。通过线性拟合,硒化锡在 3 个方向的声速分别为 3.06, 2.41 和 2.84 km/s,硫化锡在 3 个方向的声速分别为 3.50, 2.72 和 3.11 km/s。声速在 X 和 Y 方向的传播是各向异性的。对于两种材料,沿 Y 方向传播的声速比沿 X 方向传播的声速小。由于杨氏模量正比于声速的平方,这说明 Y 方向的杨氏模量比 X 方向的杨氏模量要小。

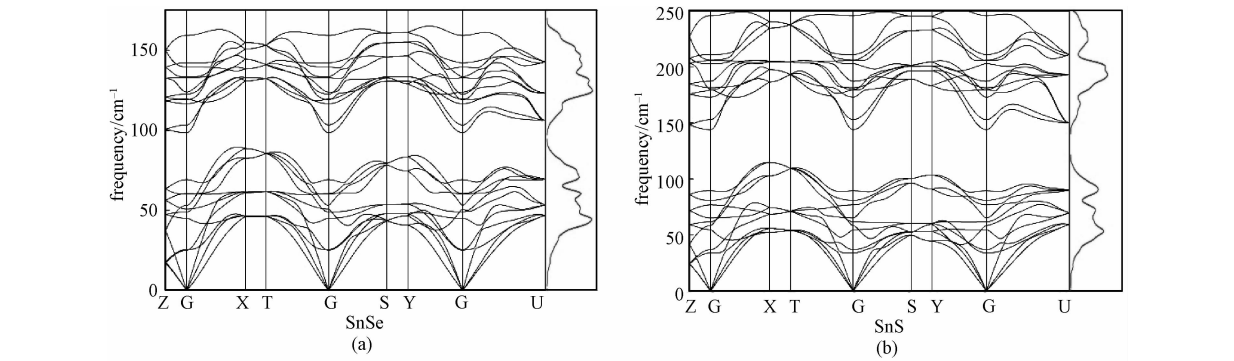


图 2 声子谱与态密度
Fig. 2 Phonon dispersions and DOS

在第一性原理计算中,我们改变某一个方向的晶格常数,比如增加 1%,然后固定这个方向的晶格常数,优化另两个方向的晶格常数和所有原

子的位置(可以通过修改 VASP 的源程序来实现),寻找总能量最低的结构。经过优化后的结构就是我们施加 1% 单轴应变后的结构,得到应

变下的结构后,就可以计算各种物理性质。我们通过这种方式来模拟应变对材料的影响,也可以模拟双轴应变甚至三轴应变。这种方式与材料计算中另一种常用的加压方式——静水压有很大的不同,静水压是每个方向都均匀施加应力,而改变晶格常数的方式,可以很精确地控制应变大小。对硒化锡和硫化锡,我们在 X, Y 和 Z 方向分别施加从 -5% 到 5% 的单轴应变,然后优化结构,可以得到另两个方向的晶格常数,进而计算产生的应变,图 3 是计算的应变-应变曲线。应变的定义为 $\varepsilon = (l - l_0)/l_0$, 其中 l 是施加应变后的晶格常数, l_0 是未施加应变的晶格常数。应变的正值代表拉伸,负值代表压缩。我们对 3 个方向的应变-应变曲线分别以 $y = -c_1x + c_2x^2 + c_3x^3$ 进行拟合,其中线性项 $-c_1$ 由定义可知代表的是泊松率。对于绝大多数材料,一个方向的拉伸(压缩)会导致另一个的方向压缩(拉伸), $-c_1$ 中的负号使得泊松率是正值。但从图中发现,当在 X 方向施加的应变增加时, Z 方向响应的应变也在增加,斜率为正,这样得到的泊松率是负值,对于硒化

锡是 -0.047 , 硫化锡是 -0.039 ; 当在 Z 方向施加的应变增加时, X 方向响应的应变也在增加,斜率为正,得到的泊松率也是负值,对于硒化锡是 -0.042 , 硫化锡是 -0.018 。具有负泊松率的材料也称为拉胀材料(auxetic materials)。负泊松率材料具有很多特殊的性质,比如增强的韧性和剪切阻力以及对声波和振动有良好的吸收,在固定器、复合材料、组织工程等很多领域都有应用^[31-33]。负泊松率材料也可以用来设计水下传感器,制造生物医学中的人造血管,以及航天器中的热保护层材料等^[34]。理论计算发现,在黑磷中也存在负的泊松率^[35-36],而黑磷与硒化锡和硫化锡具有类似的层状铰链结构,说明这类材料中的负泊松率可能与它们特殊的铰链结构有关。在某个方向施加单轴应变时,也能得到这个方向的应力,在图 3 中,分别画出了 3 个方向的应力-应变曲线。在原点附近,通过线性拟合,可以得到这个方向的杨氏模量。对于硒化锡, X, Y, Z 这 3 个方向的杨氏模量分别为 $41.9, 21.0$ 和 45.8 GPa; 对于硫化锡, X, Y, Z 这 3 个方向的杨氏模量分别为

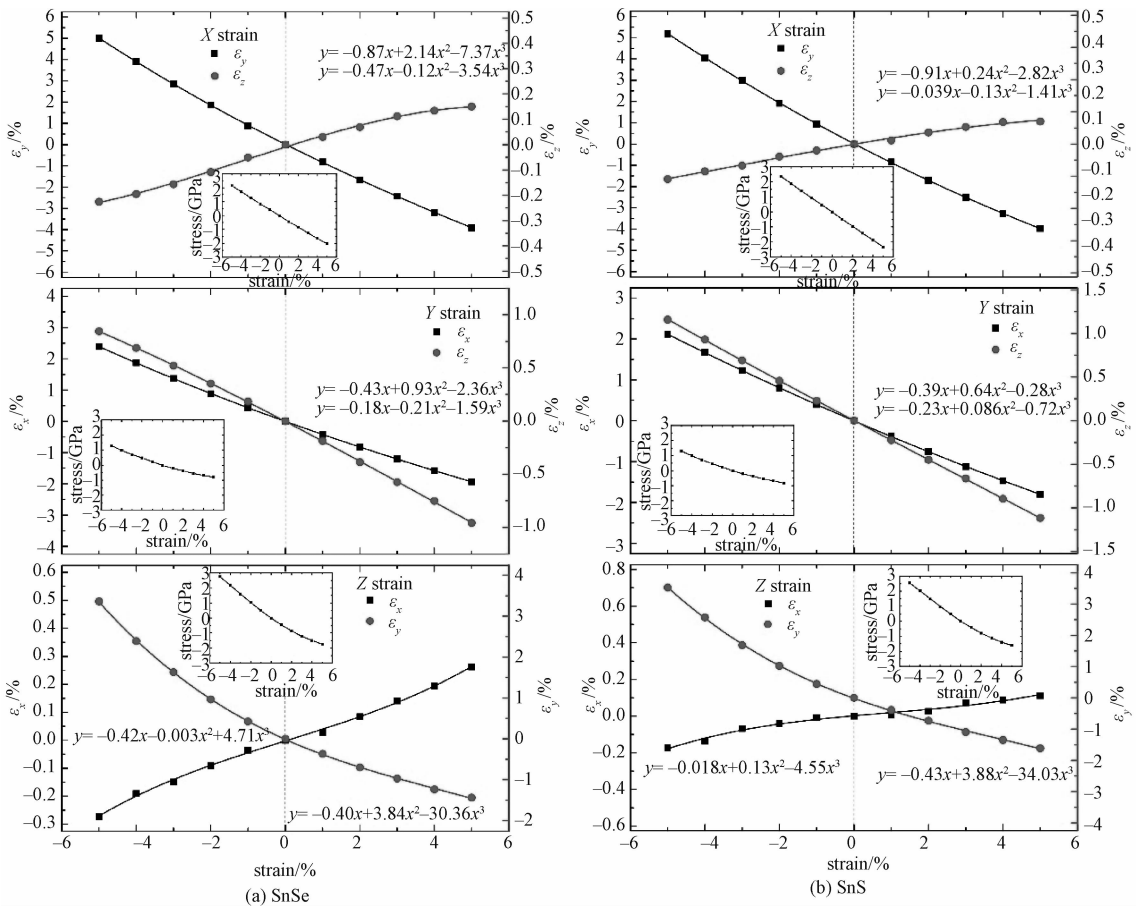


图 3 单轴应变下的应变-应变曲线

Fig. 3 The strain-strain curves under uniaxial strains

46.9, 21.1 和 42.5 GPa。杨氏模量在 3 个方向上是各向异性的。可以看到,沿 Y 方向的杨氏模量大约是其两个方向的一半,说明两种材料在 Y 方向较软,这与声速的计算是一致的。

3 应变对硒化锡和硫化锡能带结构的调控

在优化结构的基础上,我们计算了硒化锡和

硫化锡的能带结构和态密度 (DOS)。我们把费米能级的位置选为零点,如图 4 所示。从能带和总态密度中,可以看出,两种材料都是半导体,导带底在 $G-X$ 之间,价带顶在 $G-Y$ 之间。由于 GGA 泛函会严重低估带隙,这里采用 mBJ 交换关联泛函对带隙进行重新计算,计算的硒化锡带隙为 0.95 eV,硫化锡的带隙为 1.22 eV,计算结果与实验测量值的对比列在表 1 中。计算的能带结构与前人的结果相吻合^[4, 37]。

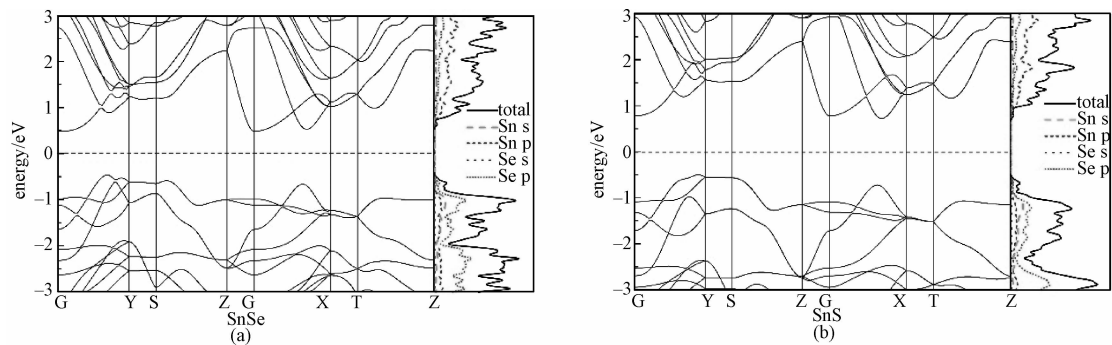


图 4 能带与态密度
Fig.4 Band structures and DOS

除总态密度外,我们还计算了投影态密度 (PDOS),可显示出每个原子的每个轨道对能带的贡献。从投影态密度可看出,在导带中,锡原子的 p 轨道贡献最大;在价带中,硒(硫)原子的 p 轨道贡献最大。我们计算了单轴应变下的能带结构,发现在施加的应变范围 ($-5\% \sim 5\%$) 内,没有看到直接-间接带隙半导体的转变。图 5 给出单轴应变下带隙的计算结果。两种材料具有类似的带隙-应变曲线,在不同方向施加应变会导致不同的带隙的变化,是各向异性的。在 X 方向压缩(应变小于零)时,带隙缓慢增加,在 X 方向拉伸(应变大于零)时,带隙又急剧减小;在 Y 方向

压缩时,带隙缓慢增加,在 Y 方向拉伸时时,带隙又开始减少;而在 Z 方向施加应变时,无论是压缩还是拉伸,带隙一直增加,硒化锡从 0.7 eV 调控到 1.03 eV,硫化锡从 0.85 eV 调控到 1.41 eV。硫化锡是一种有应用前景的光电材料,可用作太阳能电池的吸收层,通过应变调控其带隙,可使其带隙更加接近 Shockley-Queisser 极限对应的带隙 (1.34 eV)^[8],从而达到更高的太阳能转换效率。将应变作为提高太阳能电池效率的一种手段已经受到了关注^[38-39]。我们的计算表明,应变可以显著地调控硒化锡和硫化锡的带隙,为提高其太阳能转换效率提供了新思路。

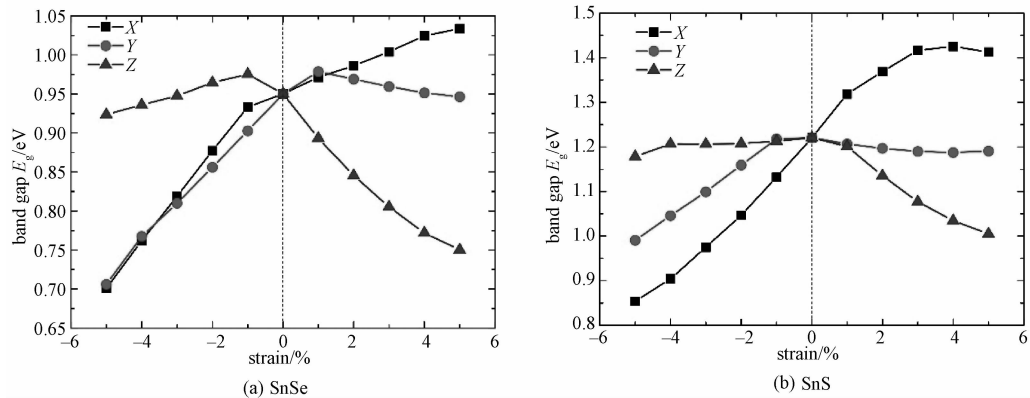


图 5 带隙随单轴应变的变化
Fig.5 Band gaps as functions of uniaxial strain

4 总结

通过第一性原理方法,我们系统地研究了硒化锡和硫化锡的力学性质和能带结构,并探讨了应变对其特性的影响,发现这些性质是各向异性的。通过施加单轴应变并拟合应变-应变曲线,我们计算了硒化锡和硫化锡的泊松率,发现硒化锡和硫化锡是具有负泊松率的材料,可用于传感器和生物医学等领域。通过拟合应力-应变曲线,我们计算了硒化锡和硫化锡的杨氏模量,发现对于硒化锡, X, Y, Z 这 3 个方向的杨氏模量分别为 41.9, 21.0 和 45.8 GPa;对于硫化锡, X, Y, Z 这 3 个方向的杨氏模量分别为 46.9, 21.1 和 42.5 GPa。通过线性拟合声子谱中的声学支,我们得到了硒化锡在 X, Y, Z 这 3 个方向的声速分别为 3.06, 2.41 和 2.84 km/s,硫化锡在 X, Y, Z 这 3 个方向的声速分别为 3.50, 2.72 和 3.11 km/s。硒化锡和硫化锡都是具有间接带隙的半导体,采用 mBJ 交换关联泛函修正的带隙分别为 0.95 eV 和 1.22 eV。我们发现应变会对两种材料的带隙有显著调控,尤其在 Z 方向施加单轴-5% 到 5% 的应变时,硒化锡的带隙从 0.7 eV 变化到 1.03 eV,硫化锡的带隙从 0.85 eV 变化到 1.41 eV,为调控硒化锡和硫化锡太阳能转换效率提供了一种可能的方法。

参考文献

- [1] Shiri D, Kong Y, Buin A, et al. Strain induced change of bandgap and effective mass in silicon nanowires [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(7): 073 114.
- [2] Li X, Maute K, Dunn M L, et al. Strain effects on the thermal conductivity of nanostructures [J]. *Physical Review B*, 2010, 81(24): 245 318.
- [3] Chu M, Sun Y, Aghoram U, et al. Strain: a solution for higher carrier mobility in nanoscale MOSFETs [J]. *Annual Review of Materials Research*, 2009, 39: 203-229.
- [4] Zhao L D, Lo S H, Zhang Y, et al. Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals [J]. *Nature*, 2014, 508(7 496): 373-377.
- [5] Zhao L D, Tan G, Hao S, et al. Ultrahigh power factor and thermoelectric performance in hole-doped single-crystal SnSe [J]. *Science*, 2016, 351(6 269): 141-144.
- [6] Liu S, Guo X, Li M, et al. Solution-phase synthesis and characterization of single-crystalline SnSe nanowires [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(50): 12 050-12 053.
- [7] Lopez S, Ortiz A. Spray pyrolysis deposition of Sn_xS_y thin films [J]. *Semiconductor Science Technology*, 1994, 9(11): 2 130-2 133.
- [8] Shockley W, Queisser H J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells [J]. *Journal of Applied Physics*, 1961, 32(3): 510-519.
- [9] Sinsermsuksakul P, Sun L, Lee S W, et al. Overcoming efficiency limitations of SnS-Based solar cells [J]. *Advanced Energy Materials*, 2014, 4(15): 1 400 496.
- [10] Reddy K T R, Reddy N K, Milesb R W. Photovoltaic properties of SnS based solar cells [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2006, 90(18): 3 041-3 046.
- [11] Baumgardner W J, Choi J J, Lim Y F, et al. SnSe nanocrystals: synthesis, structure, optical properties, and surface chemistry [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(28): 9 519-9 521.
- [12] Li L, Chen Z, Hu Y, et al. Single-layer single-crystalline SnSe nanosheets [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(4): 1 213-1 216.
- [13] Elkorashy A M. Photoconductivity in tin sulphide single crystals [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 1991, 168(4): 257-267.
- [14] Calixto-Rodriguez M, Martinez H, Sanchez-Juarez A, et al. Structural, optical, and electrical properties of tin sulfide thin films grown by spray pyrolysis [J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517(7): 2 497-2 499.
- [15] Leach M, Reddy K T R, Reddy M V, et al. Tin sulphide thin films synthesised using a two step process [J]. *Energy Procedia*, 2012, 15: 371-378.
- [16] Kutorasinski K, Wiendlocha B, Kaprzyk S, et al. Electronic structure and thermoelectric properties of n-and p-type SnSe from first-principles calculations [J]. *Physical Review B*, 2015, 91(20): 205 201.
- [17] Vidal J, Lany S, d'Avezac M, et al. Band-structure, optical properties, and defect physics of the photovoltaic semiconductor SnS [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 100(3): 032 104.
- [18] Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total energy calculations using a plane-wave basis set [J]. *Physical Review B*, 1996, 54(16): 11 169.
- [19] Lejaeghere K, Bihlmayer G, Bjorkman T, et al. Reproducibility in density functional theory calculations of solids [J]. *Science*, 2016, 351(6280): 1 415.
- [20] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77(18): 3 865.
- [21] Blochl P E. Projector augmented-wave method [J]. *Physical Review B*, 1994, 50(24): 17 953.
- [22] Kresse G, Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method [J]. *Physical Review B*, 1999, 59(3): 1 758-1 775.
- [23] Monkhorst H J, Pack J D. Special points for Brillouin-zone integrations [J]. *Physical Review B*, 1976, 13(12): 5 188-

- 5 192.
- [24] Klimes J, Bowler D R, Michaelides A. Chemical accuracy for the van der Waals density functional [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2010, 22(2): 022 201.
- [25] Klimes J, Bowler D R, Michaelides A. Van der Waals density functionals applied to solids [J]. *Physical Review B*, 2011, 83(19): 195 131.
- [26] Becke A D, Johnson E R. A simple effective potential for exchange [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2006, 124 (22): 221 101.
- [27] Togo A, Tanaka I. First principles phonon calculations in materials science [J]. *Scripta Materialia*, 2015, 108: 1-5.
- [28] Brown A, Rundqvist S. Refinement of the crystal structure of black phosphorus [J]. *Acta Crystallographica*, 1965, 19 (4): 684-685.
- [29] Qiao J, Kong X, Hu Z X, et al. High-mobility transport anisotropy and linear dichroism in few-layer black phosphorus [J]. *Nature Communication*, 2014, 5: 4 475.
- [30] Wiedemeier H, Schnering H G. Refinement of the structures of GeS, GeSe, SnS and SnSe [J]. *Zeitschrift fur Kristallographie*, 1978, 148(3): 295-303.
- [31] Choi J B, Lakes R S. Design of a fastener based on negative Poisson ratio foam [J]. *Cell Polymers*, 1991, 10(3): 205-212.
- [32] Sun Y, Pugno N. Hierarchical fibers with a negative Poisson's ratio for tougher composites [J]. *Materials*, 2013, 6(2): 699-712.
- [33] Park Y J, Kim J K. The effect of negative Poisson's ratio polyurethane scaffolds for articular cartilage tissue engineering applications [J]. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2013, 2013: 853 289.
- [34] Liu Q. Literature review: materials with negative Poisson's ratios and potential applications to aerospace and defense [J]. *Defense Science and Technology Organization*, 2006, 1: 1 102 356.
- [35] Jiang J W, Park H S. Negative Poisson ratio in single-layer black phosphorus [J]. *Nature Communication*, 2014, 5: 4 727.
- [36] Qin G, Yan Q B, Qin Z, et al. Hinge-like structure induced unusual properties of black phosphorus and new strategies to improve the thermoelectric performance [J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 6 946.
- [37] 吴琼, 刘俊, 董前民, 等. 硫化锡电子结构和光学性质的量子尺寸效应[J]. *物理学报*, 2014, 63(6): 067 101.
- [38] Feng J, Qian X, Huang C W, et al. Strain-engineered artificial atom as a broad-spectrum solar energy funnel [J]. *Nature Photonics*, 2012, 6(12): 866-872.
- [39] Yang Y, Guo W, Zhang Y, et al. Piezotronic effect on the output voltage of P3HT/ZnO micro/nanowire heterojunction solar cells [J]. *Nano Letters*, 2011, 11(11): 4 812-4 817.