

特约专栏

## 二维石墨烯/*h*-BN 异质结构负热膨胀性质的理论研究

武明义, 孙 强, 贾 瑜, 梁二军

(郑州大学物理工程学院, 河南 郑州 450001)

**摘 要:** 二维材料由于存在“膜效应”, 即在垂直于薄膜方向的热涨落, 使得沿着二维薄膜面内方向出现反常的负热膨胀现象。这种热效应对薄膜的稳定性及电子性质可产生重要影响。基于第一性原理计算和准谐近似, 系统地研究了二维单层石墨烯、*h*-BN 和石墨烯/*h*-BN 异质结构的电子、声子以及热膨胀性质, 计算了3种结构不同振动模式的格林奈森参数, 讨论了引起这3种结构负热膨胀的振动模式。计算表明, 由于垂直薄膜方向的热振动, 石墨烯和 *h*-BN 在薄膜面内均具有较大的负热膨胀系数; 它们形成的异质结构依靠弱的范德瓦尔斯相互作用结合在一起, 这种层间弱相互作用对薄膜垂直方向的热振动产生影响, 使得形成的异质结构的负膨胀系数介于石墨烯和 *h*-BN 之间。通过分析异质结构的振动模式, 发现引起面内热收缩的ZA 振动模式受到了层间范德瓦尔斯相互作用影响, 导致异质结构的负热膨胀系数大于石墨烯而小于 *h*-BN。研究表明, 可以在实验中通过范德瓦尔斯相互作用来改变层状结构材料的负热膨胀性质, 从而提高薄膜材料结构和电子性质的热稳定性。

**关键词:** 石墨烯; *h*-BN; 负热膨胀; 格林奈森参数; 范德瓦尔斯相互作用

**中图分类号:** O613.71; TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2015)07-0515-06

## Theoretical Study of Negative Thermal Expansion in 2D Graphene/*h*-BN Heterostructure

WU Mingyi, SUN Qiang, JIA YU, LIANG Erjun

(College of Physics and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** Two dimensional (2D) materials generally exhibit negative thermal expansion (NTE) along the in-plane directions due to the so called “membrane effect”, i. e. the thermal fluctuation in vertical direction. The thermal phenomenon may drastically impact the stability and electronic property of the low dimensional materials. Based on first-principles calculations and quasi harmonic approximation, electronic structures, phonon spectra and expansion property of the two dimensional materials: graphene, *h*-BN sheet and graphene/*h*-BN heterostructure are systematically studied. The mode grüneisen parameters are calculated and the vibrational modes which contribute to the NTE in the three systems are discussed. The calculated results show that both graphen and *h*-BN exhibit pronounced NTE in the in-plane directions due to the vertical thermal vibration. The graphen/*h*-BN heterostructure is formed through van der Waals (vdW) interaction between the monolayer graphene and the *h*-BN sheet, and this weak interaction may influence the vertical thermal vibration of the monolayer graphene and the *h*-BN sheet, and consequently the thermal contraction of the heterostructure is significantly smaller than that of the *h*-BN, but larger than the graphene. Our results indicate that NTE of the two dimensional materials can be altered through the vdW interactions in experiment and enhance the thermal stability of the structure and electronic property.

**Key words:** graphene; *h*-BN; negative thermal expansion; grüneisen parameter; van der Waals interaction

### 1 前 言

作为下一代电子材料, 二维材料石墨烯和 *h*-BN 的潜在应用价值引起了人们极大的研究兴趣<sup>[1-4]</sup>, 尤其是它们优异的电子性质<sup>[3,5-12]</sup>、热学性质<sup>[13-18]</sup>和力学性质<sup>[19-21]</sup>, 使得这些单层二维材料成为当今纳米科学研究的明星材料。这种二维材料具有理想的蜂窝状排列结

收稿日期: 2015-04-09

第一作者: 武明义, 男, 1985年生, 博士研究生

通讯作者: 孙 强, 男, 1966年生, 教授, Email: qsun@zzu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2015.07.04

构,在光电性质方面表现出优于其它材料的独特性质,能极大地满足技术上的各种需求<sup>[8-12,21-23]</sup>。虽然这种蜂窝结构的许多物理性质已经被大量的研究,然而作为材料最基本的物理特性,热膨胀性质还很少被系统地研究过。

许多研究者曾经研究了石墨烯的结构并且预测了这种材料的线膨胀系数。Mounet 等人报道了石墨烯在室温下负的线膨胀系数为  $-3.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ <sup>[24]</sup>,他们通过第一性原理和准谐近似<sup>[25]</sup>的方法预测了这种材料在 2 500 K 以下表现为负热膨胀。然而,Zakharchenko 等人通过蒙特卡洛模拟的方法计算了石墨烯在 0 ~ 300 K 的温度区间里平均的热膨胀系数为  $-4.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,并且预测材料的负热膨胀温度区间在 900 K 以下<sup>[26-27]</sup>。在实验中,Bao 等人测量了石墨烯的负热膨胀温度区间仅限于 350 K 以下,但是测得的负膨胀系数的大小却是理论计算值的两倍,达到了  $-7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ <sup>[28]</sup>。此外,Yoon 等人在实验上精确地测量了石墨烯在 200 ~ 400 K 的线膨胀系数为  $(-8.0 \pm 0.7) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,并排除了衬底的效应<sup>[29]</sup>。Pan 等人在实验上,得到石墨烯/h-BN 异质结构的线膨胀系数为  $-6.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ <sup>[30]</sup>。

与石墨烯不同,h-BN 的热膨胀性质很少被研究。在实验上,由于石墨烯和 h-BN 之间的晶格匹配很好,这两种材料常被用来生长异质结构,通过化学气相沉积的方法可以直接将石墨烯生长在 h-BN 的衬底上<sup>[31]</sup>。因此研究这种实验上常见的异质结构对于理解其基本的物理特性有重要的理论指导意义。

本文作者课题组将采用第一性原理和准谐近似的方法研究石墨烯/h-BN 异质结构的热膨胀性质。首先通过研究单层石墨烯和 h-BN 的热膨胀性质,与已有的实验和理论研究结果进行对比,来测试作者课题组的计算方法的合理性和可靠性。然后计算了由单层石墨烯和 h-BN 依靠范德瓦尔斯力结合在一起形成的稳定的异质结构的热膨胀性质,并通过计算不同振动模式的格林奈森参数探究其负膨胀变化的基本原因。计算结果发现,当石墨烯和 h-BN 两种材料生长在一起时,原先的单层薄膜中引起负膨胀的 ZA 模式,受到了它们之间范德瓦尔斯作用的调制,导致形成的异质结构的负膨胀系数介于二者之间。

## 2 计算方法

计算采用了基于密度泛函理论(DFT)的 VASP (Vienna Ab-Initio Simulation Package) 软件包<sup>[31-32]</sup>。用 PAW 方法处理电子和离子实之间的相互作用,用基于 GGA 的 PBE 势处理电子-电子之间的交换关联<sup>[33-34]</sup>。计算

使用平面波基组,能量阶段为 750 eV。由于计算采用  $1 \times 1$  的原胞,所以在优化结构时为了达到高精度的优化,在 K 空间撒点采用  $30 \times 30 \times 1$  的 Monkhorst-Park 网格<sup>[35,38]</sup>。相邻的表面之间用 1.5 nm 的真空层隔开,以避免由于原胞的周期性产生的层间相互作用。费米能级采用高斯展宽为 0.02 eV。原胞中所有的原子弛豫到每个原子上的力小于  $10^{-5} \text{ eV/nm}$ ,能量的收敛标准为  $10^{-8} \text{ eV/原子}$ 。对于石墨烯/h-BN 异质结构,计算时考虑范德瓦尔斯修正,使用 vdW-DF2 的方法。

计算声子采用 DFPT 的方法计算力常数。对 VASP 弛豫得到的稳定结构进行  $5 \times 5 \times 1$  的扩胞用于声子的计算,计算力常数在 K 空间撒点采用  $8 \times 8 \times 1$  的 Monkhorst-Park 网格。计算得到力常数后,用 Atsushi Togo 开发的 Phonopy1.6.2 软件处理得到体系的声子性质。计算声子态密度时在 q 点空间采用  $20 \times 20 \times 20$  的网格。计算力常数时力的收敛标准也是  $10^{-8} \text{ eV/原子}$ 。计算薄膜体系在面内的线热膨胀系数的时候,计算了平衡晶格常数附近的将近 20 个不同的结构来进行拟合,通过计算不同的晶格常数下体系的自由能来拟合材料的线热膨胀性质。在计算中薄膜材料的晶格常数变化的范围为  $-0.008 a_0 \sim 1.010 a_0$ 。在准谐近似下,体系的自由能为式(1):

$$F_{\text{phonon}}(V, T) = \frac{1}{2} \sum_{q\nu} \hbar \omega(q\nu) + k_B T \sum_{q\nu} \ln[1 - \exp(-\hbar \omega(q\nu)/k_B T)] \quad (1)$$

其中,(1)式中的第一项为零点振动能,第二项是声子振动的能量。

薄膜体系的线膨胀系数通过公式(2)拟合得到:

$$a(T) = \frac{1}{a(T)} \frac{da(T)}{dT} \quad (2)$$

其中, $a(T)$  是每个温度下对应的 Helmholtz 自由能最小的薄膜体系的晶格常数。

对于体系的格林奈森参数,通过计算不同温度下体系的声子谱,由公式(3)计算得到:

$$\gamma_i = - \frac{d \ln \omega_i}{d \ln V} \quad (3)$$

式中  $\omega_i$  为不同声子模的频率, $V$  为原胞体积,计算中垂直薄膜方向的原胞尺度不变,只改变面内方向的晶格常数。

## 3 结果与讨论

### 3.1 结构的优化

首先优化了石墨烯和 h-BN 的晶格常数,计算结果见表 1,计算的结果和以往文献中报道的一致。对于石墨烯/h-BN 异质结构,考虑了 3 种不同的堆栈方式,如

表1 计算的石墨烯、*h*-BN 以及石墨烯/*h*-BN 异质结构的晶格常数和不同堆栈方式的层间距和层间结合能

Table 1 Calculated lattice constants of graphene, *h*-BN and heterostructure graphene/*h*-BN with different stacks. The distance of layers with different stacks and the binding energy per cell between layers are also given

Systems	Lattice constants /nm	Distance of layers /nm	Binding energy /eV · cell <sup>-1</sup>
Graphene	0.246 9		
<i>h</i> -BN	0.251 2		
C/BN: (AA)	0.248 5	0.338 0	-0.217
C/BN: (ABB)	0.248 7	0.314 3	-0.248
C/BN: (ABN)	0.248 3	0.331 4	-0.222

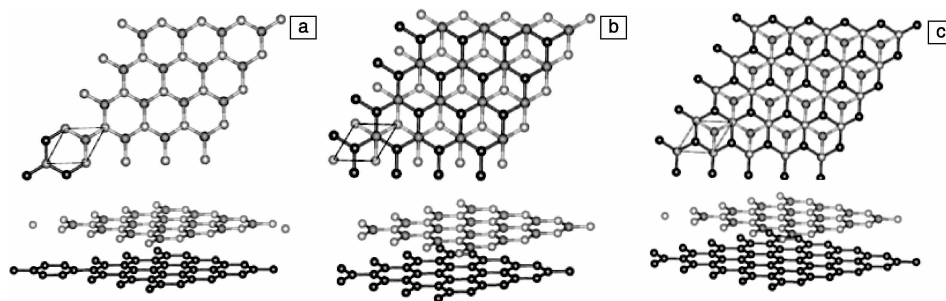


图1 石墨烯/*h*-BN 异质结构3种不同的堆栈方式示意图：(a) AA；(b) ABB；(c) ABN，上图为俯视图，下图为侧视图

Fig. 1 The three possible stacking arrangements for the graphene/*h*-BN heterostructure: (a) AA, (b) ABB, and (c) ABN, upper and lower panels are top view and side view, respectively

### 3.2 能带结构和声子谱

确定了石墨烯/*h*-BN 异质结构的稳定结构之后，首先计算了石墨烯、*h*-BN 及石墨烯/*h*-BN 异质结构的电子性质。图2中所示的分别是石墨烯、*h*-BN 及石墨烯/*h*-BN 异质结构的能带结构。从图2中可以看到石墨烯和异质结构具有典型的狄拉克锥特征的电结构，和文献报道的相吻合。而*h*-BN 有4.68 eV的带隙，低于实验上的5.2 eV，这是由于DFT 计算常常低估材料带隙的原因。此外，作者课题还发现两种单层材料形成异质结的能带只是简单的叠加，*h*-BN 的能带稍微下移，说明他们之间没有电荷转移，只是靠弱的范德瓦尔斯作用结合在一起。

图3列出了计算的3种不同结构的声子谱和声子态密度。计算的石墨烯和*h*-BN 的声子谱和文献报道有较好的吻合。石墨烯的声子谱包括6个振动模式，其中ZA模式是两个C原子集体沿垂直于平面的Z方向振动的声学模式，该模式引起XY平面的弯曲，LA和TA分别是原子在XY平面内横向和纵向的声学振动模式，ZO指的是沿Z方向上的光学模式，LO和TO分别指的是沿XY平面内的纵向和横向的光学模式。*h*-BN 的振动模式类

图1所示，即AA堆栈(石墨烯的C原子和*h*-BN 的B、N原子分别一一对应)；ABB堆栈(石墨烯的C原子和*h*-BN 的B原子对应)；ABN堆栈(石墨烯的C原子和*h*-BN 的N原子对应)。层间结合能由式(4)求出：

$$E_b(\text{Layer}) = E_t(\text{Graphene}/h\text{-BN}) - E_t(\text{Graphene}) - E_t(h\text{-BN}) \quad (4)$$

式(4)中右端第一项为异质结的总能，第二项和第三项分别为单层石墨烯和*h*-BN 总能。表1列出了3种结构的晶格常数以及不同堆栈层间结合能和层间距。通过对比可以发现，ABB堆栈方式是3种堆栈方式中最稳定的结构，相比另外两种结构，具最大的结合能数值和最小的层间距。所以在后面的计算中，异质结构都采用这种堆栈方式。

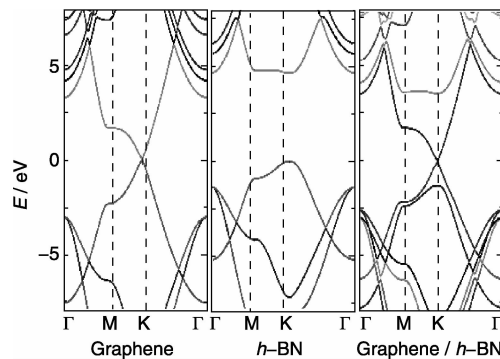


图2 石墨烯、*h*-BN 及石墨烯/*h*-BN 异质结构的能带结构

Fig. 2 Band structures of graphene, *h*-BN and graphene/*h*-BN heterostructure

似于石墨烯，区别在于声学支由两个C原子的集体振动变为B原子和N原子的集体振动，光学支由两个C原子的相对振动变为B、N两种原子的相对振动。从声子谱上看，*h*-BN 各模式的振动频率比石墨烯小，特别是垂直于平面的ZA模式，这意味着*h*-BN 薄膜的弯曲振动模式更容易激发。石墨烯和*h*-BN 形成异质结构之后引入新的振动模式ZO<sup>\*</sup>，这是双层材料具有的振动模式。这种振动模式

在石墨中也存在。该模式是两个 C 原子集体沿  $Z$  方向振动, B 和 N 原子集体沿着  $Z$  方向做相反方向的振动, 这种振动模式会影响异质结构的热膨胀性质。

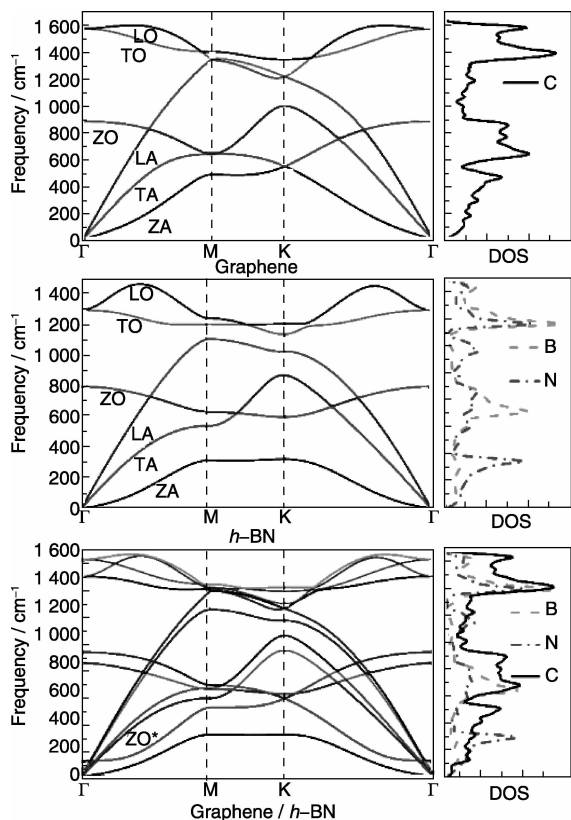


图 3 石墨烯、 $h$ -BN 及石墨烯/ $h$ -BN 异质结构的声子谱及声子态密度

Fig. 3 Phonon spectra and density of states of graphene,  $h$ -BN and graphene/ $h$ -BN heterostructure

### 3.3 晶格参数和热膨胀系数随温度的变化

通过拟合不同晶格常数的热力学性质得到石墨烯、 $h$ -BN 及石墨烯/ $h$ -BN 异质结构 3 种不同结构的晶格常数随温度的变化, 如图 4 所示, 石墨烯和异质结构的晶格常数在  $0 \sim 2000$  K 的温度区间一直在下降, 而  $h$ -BN 在  $0 \sim 1500$  K 时晶格常数在降低, 随后几乎不变。石墨烯和  $h$ -BN 的计算结果和前人的计算相符。利用公式(2)计算了 3 种不同结构的线膨胀系数。图 5 中列出了这 3 种结构的线膨胀系数随温度的变化, 本文计算的石墨烯、 $h$ -BN 的线膨胀系数随温度变化的结果和前人的结果较好的吻合, 石墨烯在 200 K 时负膨胀系数最大达到了  $-3.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $h$ -BN 在 230 K 时负膨胀系数最大达到了  $-6.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , 异质结构的负膨胀系数在 280 K 时, 最大达到了  $-4.26 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , 实验发现异质结构的负膨胀系数为  $-6.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。计算结果说明两种层状材料在范德瓦尔斯相互作用的调制下, 平面上的线膨胀系数受到了层

间相互作用的影响, 使得异质结构整体的负膨胀行为在温度处于 490 K 以下时介于两种材料的大小之间。

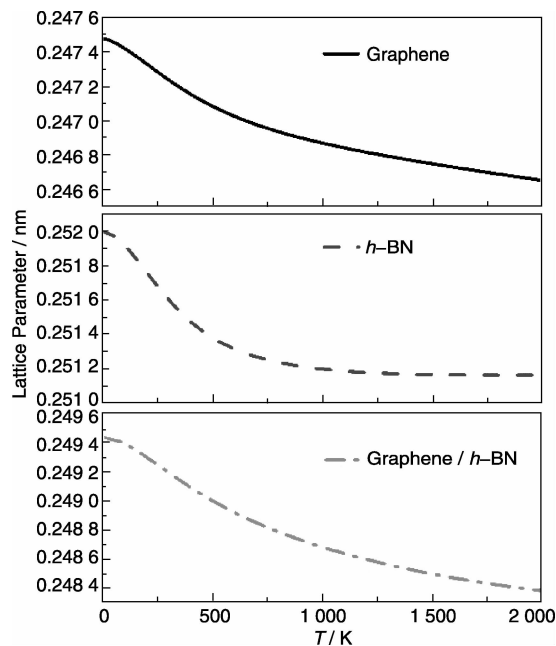


图 4 石墨烯、 $h$ -BN 及石墨烯/ $h$ -BN 异质结构的晶格常数随温度变化的曲线

Fig. 4 In-plane lattice parameters as a function of temperature for graphene,  $h$ -BN and graphene/ $h$ -BN heterostructure

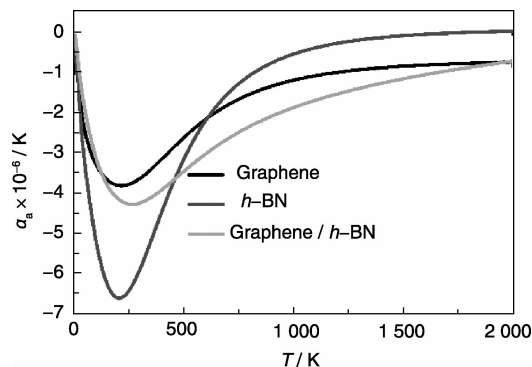


图 5 石墨烯、 $h$ -BN 及石墨烯/ $h$ -BN 异质结构的线膨胀系数随温度的变化

Fig. 5 In-plane coefficients of linear thermal expansion as a function of temperature for graphene,  $h$ -BN and graphene/ $h$ -BN heterostructure

### 3.4 格林奈森参数

为了进一步研究 3 种二维结构的负热膨胀的机制, 分别计算了这 3 种结构的格林奈森参数, 如图 6 所示。格林奈森参数表示振动模式对体积变化的贡献, 当格林奈森参数为正时, 振动模式对体系的正膨胀有贡献; 当格林奈森参数为负时, 振动模式对体积的负膨胀起有贡献。由于我们现在关注材料的负膨胀行为, 所以重点讨论了 3 种不同结构的负的格林奈森参数。

从图6中可以看出,这3种结构中,ZA模式都具有最大的负的格林奈森参数。在异质结构中除了ZA模式之外,ZO\*也对负膨胀有较大贡献。这些声子模式的频率会随着面内晶格常数的增大而增加,而面内的振动随着晶格常数增大而减小。

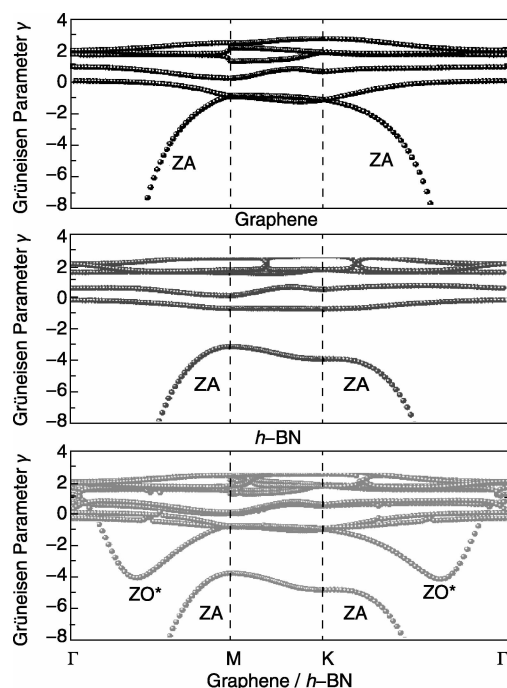


图6 石墨烯、h-BN及石墨烯/h-BN异质结构的格林奈森常数  
Fig. 6 Mode Grüneisen parameters for graphene, h-BN and graphene/h-BN heterostructure.

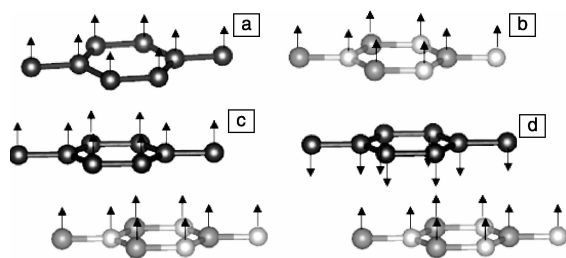


图7 石墨烯(a), h-BN(b)及石墨烯/h-BN异质结构(c)的ZA模式和石墨烯/h-BN异质结构的ZO\*模式在 $q = 2\pi/a(0, 0.1, 0)$ 的振动示意图

Fig. 7 ZA vibrational mode of graphene (a), h-BN (b), and graphene/h-BN heterostructure (c) and ZO\* vibrational mode of graphene/h-BN heterostructure (d) at  $q = 2\pi/a(0, 0.1, 0)$

计算了3种不同结构的ZA模式和石墨烯/h-BN异质结构的ZO\*模式在 $q = 2\pi/a(0, 0.1, 0)$ 的本征矢,振动示意图如图7所示。在异质结构中ZA模式的格林奈森参数数值比石墨烯大,比h-BN小,这是

由于层间堆栈,ZA模式受到了层间的范德瓦尔斯相互作用的限制,直接影响了向面外的振动模式的幅度,所以其格林奈森参数数值介于石墨烯和h-BN之间,最终导致了异质结构的热收缩相比于单层石墨烯有明显增大,但却小于h-BN。

这种ZA模式的振动引起的面内收缩现象,叫做“膜效应”,是由Lifshitz在1952年首次提出的,当时他把这种ZA模式又叫做弯曲模式。这种模式普遍存在于层状材料和薄膜材料中,最近石墨、BN和GaS等层状晶体热膨胀性质的研究表明,这种振动模式引起这些层状材料反常的热膨胀性质。

## 4 结论

利用第一性原理计算和准谐近似的方法系统地计算了石墨烯、h-BN和石墨烯/h-BN异质结构的电子性质以及声子性质、热膨胀性质和格林奈森参数以及主要引起这3种结构负热膨胀的振动模式,主要结论如下:

(1)通过计算几种不同的堆栈方式,确定了ABB堆栈方式是石墨烯/h-BN形成的最稳定的异质结构。计算了3个二维体系的电子性质,发现石墨烯和h-BN在形成异质结构时没有电子的转移,形成的异质结构的能带是两个单层能带结构的简单叠加,异质结构形成只是靠弱的范德瓦尔斯相互作用来结合。

(2)通过计算和对比不同结构的声子谱,发现在异质结构中引入了ZO\*振动模式,这种模式是结构中C原子和B,N原子沿Z方向的相对运动。计算3种二维结构的线膨胀系数发现,由于两种材料之间存在的范德瓦尔斯相互作用,形成的异质结构的负膨胀行为介于单层石墨烯和h-BN的大小之间。

(3)计算了3个二维结构的格林奈森参数,并讨论了它们引起负膨胀的ZA和ZO\*模式的振动形式,发现形成的异质结构类似于石墨,ZA模式受到了层间的范德瓦尔斯相互作用,直接影响了向面外的振动模式,所以其格林奈森参数数值介于两种单层材料之间,最终导致异质结构的热收缩相比于h-BN有明显减少,但大于石墨烯。研究表明,在实验中可以通过范德瓦尔斯相互作用来改变层状结构材料的负膨胀性质。

## 参考文献 References

- [1] Geim K. Science, Graphene: Status and Prospects [J]. *Science*, 2009, 324: 1 530.
- [2] Avouris P. Graphene: Electronic and Photonic Properties and Devices [J]. *Nano Lett*, 2010, 10: 4 285.
- [3] Shi Y, Hamsen C, Jia X, *et al.* Synthesis of Few-Layer Hexagonal Boron Nitride Thin Film by Chemical Vapor Deposition [J]. *Nano*

- Lett*, 2010, 10: 4 134.
- [4] Golberg D, Bando Y, Yang H, *et al.* Boron Nitride Nanotubes and Nanosheets [J]. *ACS Nano*, 2010, 4: 2 979.
- [5] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, *et al.* Two-Dimensional Gas of Massless Dirac Fermions in Graphene [J]. *Nature*, 2005, 438: 197.
- [6] Zhang Y, Tan Y, Horst L, *et al.* Experimental Observation of the Quantum Hall Effect and Berry's Phase in Graphene [J]. *Nature*, 2005, 438: 201.
- [7] Neek-Amal M, Beheshtian J, Sadeghi A, *et al.* Boron Nitride Monolayer: A Strain-Tunable Nanosensor [J]. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 13 261.
- [8] Larentis S, Fallahazad B, Tutuc E. Field-Effect Transistors and Intrinsic Mobility in Ultra-Thin MoSe<sub>2</sub> Layers [J]. *Appl Phys Lett*, 2012, 101: 223 104.
- [9] Ross J S, Wu S, Yu H, *et al.* Electrical Control of Neutral and Charged Excitons in a Monolayer Semiconductor [J]. *Nat Commun*, 2013, 4: 1 474.
- [10] Radisavljevic, Radenovic A, Brivio J, *et al.* Single-Layer MoS<sub>2</sub> Transistors [J]. *Nat Nano*, 2011, 6: 147.
- [11] Tongay S, Zhou J, Ataca C, *et al.* Broad-Range Modulation of Light Emission in Two-Dimensional Semiconductors by Molecular Physisorption Gating [J]. *Nano Lett*, 2013, 13: 2 831.
- [12] Yin Z, Li H, Jiang L, *et al.* Single-Layer MoS<sub>2</sub> Phototransistors [J]. *ACS Nano*, 2012, 6: 74.
- [13] Serrano J, Bosak A, Arenal R, *et al.* Vibrational Properties of Hexagonal Boron Nitride: Inelastic X-Ray Scattering and Ab Initio Calculations [J]. *Phys Rev Lett*, 2007, 98: 095 503.
- [14] Seol J H, Jo I, Moore A L, *et al.* Two-Dimensional Phonon Transport in Supported Graphene [J]. *Science*, 2010, 328: 213.
- [15] Balandin A A, Ghosh S, Bao W, *et al.* Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene [J]. *Nano Lett*, 2008, 8: 902.
- [16] Balandin A. Thermal Properties of Graphene and Nanostructured Carbon Materials [J]. *Nat Mater*, 2011, 10: 569.
- [17] Singh S K, Neek-Amal M, Costamagna S, *et al.* Thermomechanical Properties of a Single Hexagonal Boron Nitride Sheet [J]. *Phys Rev B*, 2013, 87: 184 106.
- [18] Nika D L, Balandin A A. Two-Dimensional Phonon Transport in Graphene [J]. *J Phys: Condens Matter*, 2012, 24: 233 203.
- [19] Scarpa F, Adhikari S, Phani A S. Effective Elastic Mechanical Properties of Single Layer Graphene Sheets [J]. *Nanotechnology*, 2009, 20: 065 09.
- [20] Li C, Bando Y, Zhi C, *et al.* Thickness-Dependent Bending Modulus of Hexagonal Boron Nitride Nanosheets [J]. *Nanotechnology*, 2009, 20: 385 707.
- [21] Ataca C, Sahin H, Aktürk E, *et al.* Mechanical and Electronic Properties of MoS<sub>2</sub> Nanoribbons and Their Defects [J]. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 3 934.
- [22] Coleman J N, Lotya M, O'Neill A, *et al.* Two-Dimensional Nano-Sheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials [J]. *Science*, 2011, 331: 568.
- [23] Lopez-Sanchez O, Lembke D, Kayci M, *et al.* Ultrasensitive Photodetectors Based on Monolayer MoS<sub>2</sub> [J]. *Nat Nano*, 2013, 8: 497.
- [24] Mounet N, Marzari N. First-Principles Determination of the Structural, Vibrational and Thermodynamic Properties of Diamond, Graphite, and Derivatives [J]. *Phys Rev B*, 2005, 71: 205 214.
- [25] Pavone P, Karch K, Schütt O, *et al.* Ab Initio Lattice Dynamics of Diamond [J]. *Phys Rev B*, 1993, 48: 3 156.
- [26] Zakharchenko K V, Katsnelson M I, Fasolino A. Finite Temperature Lattice Properties of Graphene beyond the Quasi Harmonic Approximation [J]. *Phys Rev Lett*, 2009, 102: 046 808.
- [27] Zakharchenko K V, Los J H, Katsnelson M I, *et al.* Atomistic Simulations of Structural and Thermodynamic Properties of Bilayer Graphene [J]. *Phys Rev B*, 2010, 81: 235 439.
- [28] Bao W, Miao F, Chen Z, *et al.* Controlled Ripple Texturing of Suspended Graphene and Ultrathin Graphite Membranes [J]. *Nat Nano*, 2009, 4: 562.
- [29] Yoon D, Son Y, Cheong H. Negative Thermal Expansion Coefficient of Graphene Measured by Raman Spectroscopy [J]. *Nano Lett*, 2011, 11: 3 227.
- [30] Wei P, Jianliang X, Junwei Z, *et al.* Biaxial Compressive Strain Engineering in Graphene/Boron Nitride Heterostructures [J]. *Sci Rep*, 2012, 2: 893.
- [31] Usachov D, Adamchuk V K, Haberer D, *et al.* Quasifreestanding Single-Layer Hexagonal Boron Nitride as a Substrate for Graphene Synthesis [J]. *Phys Rev B*, 2010, 82: 075 415.
- [32] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple [J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 77: 3 865.
- [33] Kresse G, Furthmüller J. Efficiency of Ab-Initio Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors Using a Plane-Wave Basis Set [J]. *Comput Mater Sci*, 1996, 6: 15.
- [34] Kresse G, Hafner J. Ab Initio Molecular Dynamics for Liquid Metals [J]. *Phys Rev B*, 1993, 47: 558.
- [35] Kresse G, Furthmüller J. Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set [J]. *Phys Rev B*, 1993, 54: 11 169.
- [36] Grimme S. Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction [J]. *J Comp Chem*, 2006, 27: 1 787.
- [37] Blöchl P E. Projector Augmented-Wave Method [J]. *Phys Rev B*, 1990, 50: 17 953.
- [38] Kresse G, Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method [J]. *Phys Rev B*, 1993, 59: 1 758.
- [39] Monkhorst H J, Pack J D. Special Points for Brillouin-Zone Integrations [J]. *Phys Rev B*, 1996, 13: 5 188.