

层状氮掺杂石墨炔半拉胀行为研究

吴盛飞, 潘洪哲*

临沂大学物理与电子工程学院, 山东 临沂

收稿日期: 2023年2月1日; 录用日期: 2023年2月28日; 发布日期: 2023年3月7日

摘要

层状氮掺杂石墨炔(NGDY)的成功合成(Nano Energy, 2018, 44, 144)引起了凝聚态物理和材料学领域科学家的广泛关注。在此, 我们首先基于密度泛函理论计算确定了NGDY原子层的最佳堆垛次序, 然后研究了其在双轴应变下的力学和电子性质。结果表明, NGDY能量最低的构型是ABC-堆垛结构。值得注意的是, 在沿 a 、 b 方向的双轴应变下, 该材料在 c 方向上表现出半拉胀行为。具体表现为: 在双轴压缩应变下表现为普通材料的性质, 即 c 方向晶格参数随双轴压缩应变增大而增大; 在双轴拉伸应变下表现出拉胀材料的性质, 即 c 方向晶格参数随双轴拉伸应变增大而增大。另外, 在 $-0.05 \leq \epsilon \leq 0.05$ 的应变范围内, 不管是拉伸应变还是压缩应变的增加均会导致体系带隙的增大。NGDY材料这种不同寻常的机械和电子性质表明其在新颖机械电子器件设计方面具有巨大潜力。

关键词

氮掺杂石墨炔, 半拉胀, 双轴应变, 密度泛函理论

Study on the Half-Auxetic Behavior of Layered Nitrogen-Doped Graphdiyne

Shengfei Wu, Hongzhe Pan*

School of Physics and Electronic Engineering, Linyi University, Linyi Shandong

Received: Feb. 1st, 2023; accepted: Feb. 28th, 2023; published: Mar. 7th, 2023

Abstract

The successful synthesis of layered nitrogen-doped graphdiyne (NGDY) (Nano Energy, 2018, 44, 144) has attracted wide attention from scientists in condensed matter physics and materials. Firstly, we calculated the optimal stacking order of the NGDY atomic layer based on density functional theory, and then investigated its mechanical and electronic properties under biaxial strains. The results show that ABC-stacking structure has the lowest energy. It is worth noting that under biaxial strains

*通讯作者。

along directions a and b , the material exhibits a half-auxetic behavior in direction c . Specifically, it shows the properties of ordinary materials under biaxial compression strains, that is, the lattice parameters in the c direction increase with the increase of biaxial compression strain. The lattice parameters in the c direction increase with the increase of the biaxial tensile strain. In addition, in the range of $-0.05 \leq \varepsilon \leq 0.05$, the increase of both tensile strain and compressive strain will lead to the increase of band gap. The unusual mechanical and electronic properties of NGDY material indicate that it has great potential in the design of electromechanical devices.

Keywords

Nitrogen-Doped Graphdiyne, Half-Auxeticity, Biaxial Strain, Density Functional Theory

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

自 2014 年成功从石墨中剥离石墨烯以来[1], 人们对二维(2D)材料的研究兴趣一直在增长。在过去的十余年中, 预测、设计和合成新的 2D 材料是研究人员最热门的话题之一[2] [3]。作为一类碳的同素异构体, 石墨炔(GDY)的研究受到研究人员的广泛关注[4] [5]。与仅包含 sp^2 杂化碳原子的石墨烯或碳纳米管有很大的不同, GDY 具有由 sp 和 sp^2 杂化碳原子形成的二维平面网格结构。这种独特的结构使其具有不同寻常的物理特性。得益于碳原子较高能量的 sp 杂化和 $sp-sp^2$ 混合杂化键, GDY 可以通过取代反应进一步被功能化, 而不会破坏其内在扩展的 π 电子共轭体系。2010 年, 在理论上提出 GDY [6]二十年后, 中国科学院化学研究所李玉良研究团队[7]利用交叉偶联反应在铜基板上首次合成了 GDY 材料。此后, 许多 GDY 的衍生物, 例如氢掺杂 GDY [8]、硼掺杂 GDY [9]等均已被成功合成并对其进行了一定的探索性研究。研究人员预测 GDY 及其衍生物将产生极具吸引力的性能, 适用于多种应用领域, 例如气体分离[10]、催化剂[11]及能源相关的领域[12]等。最近, 研究者们合成了一种新的 GDY 衍生物, 即氮掺杂 GDY (NGDY) [13] [14]。其特殊的结构衍生出的 π 电子共轭体系, 使得这种新型材料在能量存储和催化方面具有广阔的应用前景。遗憾的是, 迄今为止缺乏对其层状结构的堆垛次序及力学和电子性质的研究结论, 而这对其实际应用而言至关重要。另外, 考虑到应变是一种用于调节材料性质的常用方法, 为了扩大 NGDY 的应用范围, 有必要进一步研究其在应变下的力学和电子行为。

在本工作中, 我们首先通过第一性原理研究了 NGDY 的最佳堆垛次序和电子性质, 然后进一步研究了其力学性质以及双轴应变对其性质的影响。我们发现 NGDY 最稳定的结构是 ABC-堆垛结构, 它是一种间接带隙为 1.62 eV 的半导体。这种材料可以承受的最大双轴拉伸应变为 0.13。我们进一步发现, NGDY 在双轴应变下表现出半拉伸行为。具体而言, c 轴晶格参数随双轴压缩应变增大而增大, 即在双轴压缩应变下表现为普通材料的性质; c 轴晶格参数随双轴拉伸应变增大也增大, 即在双轴拉伸应变下表现出拉伸材料的性质。而且, 在 $-0.05 \leq \varepsilon \leq 0.05$ 的双轴应变范围内, 不管是拉伸应变还是压缩应变增加, 该材料的带隙都随之增加, 这在凝聚态物理和材料科学中是一种不同寻常且有趣的现象。

2. 计算方法

基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理计算均使用 Vienna Ab-initio 模拟软件包(VASP) [15] [16]进行。对于单层 NGDY, 沿垂直于原子层方向施加 20 Å 的真空, 以避免相邻层之间的相互作用。对于层状 NGDY

体系, 分别使用 DFT-D2、DFT-D3 和 vdW-DF 方法对层间范德华(vdW)作用进行修正[17] [18] [19]。依据实验数据[13] [14], NGDY 体系的初始晶格参数均设定为 16.10 \AA 进行结构优化。所有计算采用的截止能均为 500 eV 。基于收敛性测试, 单层 NGDY 采用 $9 \times 9 \times 1$ 的 Monkhorst-Pack k 网格[20], 具有六方晶胞的 NGDY 结构和具有菱形原胞的 NGDY 结构分别采用 $7 \times 7 \times 9$ 和 $9 \times 9 \times 9$ 的 k 网格。在结构弛豫期间, 所有原子均不受任何约束, 直到作用在每个原子上的力小于 0.01 eV \AA^{-1} 为止。为了获得层状 NGDY 体系的精确带隙, 我们还利用 Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06) 泛函[21]进行了杂化泛函计算。层间结合能(E_b)计算公式为 $E_b = (E_t - E_m)/n$, 其中 E_t 代表 NGDY 体系的总能量, E_m 代表单层 GDY 的能量, n 是原子数。应当注意, 在 DFT 计算中, vdW 修正会影响所计算系统的能量。因此, 为了获得有效的层间结合能, 所有体系均应使用相同的 vdW 修正方法。

3. 结果与讨论

3.1. 单层 NGDY 的结构和电子性质

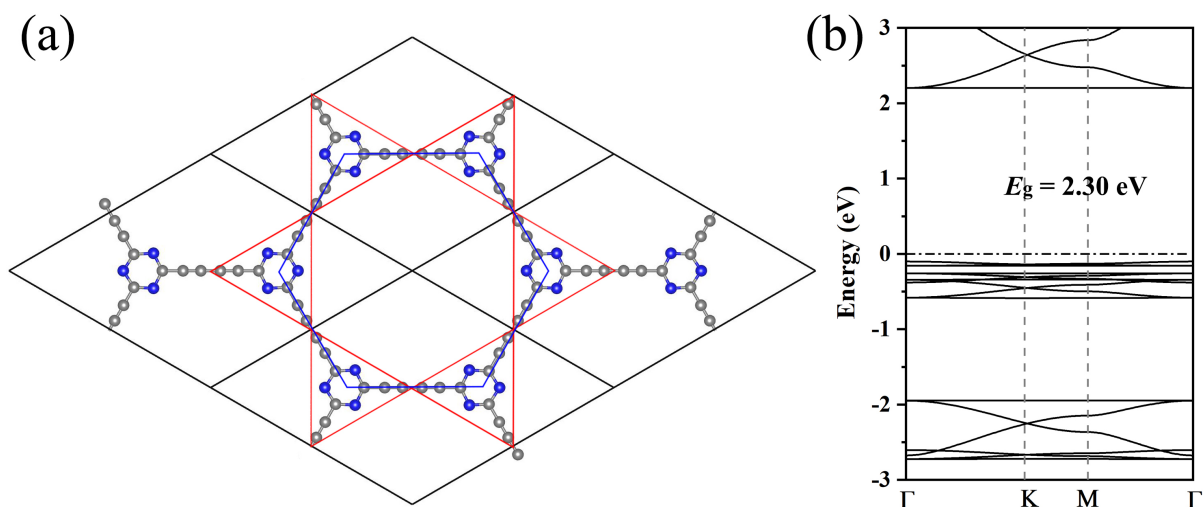


Figure 1. (a) Geometric structure of monolayer NGDY with a 2×2 supercell. Grey and blue balls denote carbon and nitrogen atoms, respectively. Red triangles and blue hexagons indicate kagome and hexagonal networks, respectively. (b) Band structure of monolayer NGDY calculated based on the PBE functional

图 1. (a)具有 2×2 超晶胞的单层 NGDY 的几何结构。灰色球和蓝色球分别表示碳原子和氮原子。红色三角形和蓝色六边形分别表示 Kagome 晶格和六方晶格。(b)基于 PBE 泛函计算的单层 NGDY 的能带结构

为了全面了解 NGDY 体系, 我们首先研究了单层 NGDY 的几何结构和电子性质。如图 1(a)所示, 单层 NGDY 为平面六方晶胞, 其晶格参数为 16.04 \AA 。如图 1(a)中的蓝色六边形所示, 每个晶胞中的两个碳氮基单元形成平面六方晶格, 其中相邻的碳氮基单元通过由碳原子的 sp^2 和 sp 杂化交替形成的共价键连接。同时, 如图 1(a)中的红色三角形所示, 碳氮环又可充当三元连接体, 形成 kagome 晶格。这表明在 NGDY 的结构中同时存在六方和 kagome 晶格。然后, 我们研究了单层 NGDY 的电子性质。如图 1(b)所示, 基于 PBE 泛函计算的能带结构表明单层 NGDY 是带隙为 2.30 eV 的半导体。可以注意到, 单层 NGDY 体系的能带结构中存在由平带和两个狄拉克带组成的典型 kagome 带结构[22] [23] [24]。该 kagome 带的存在与 NGDY 结构的 kagome 晶格有关。

3.2. 层状 NGDY 的结构和电子性质

众所周知, 层状材料原子层的堆垛次序对其电子性质有很大的影响。例如, 堆垛次序可以显著改变

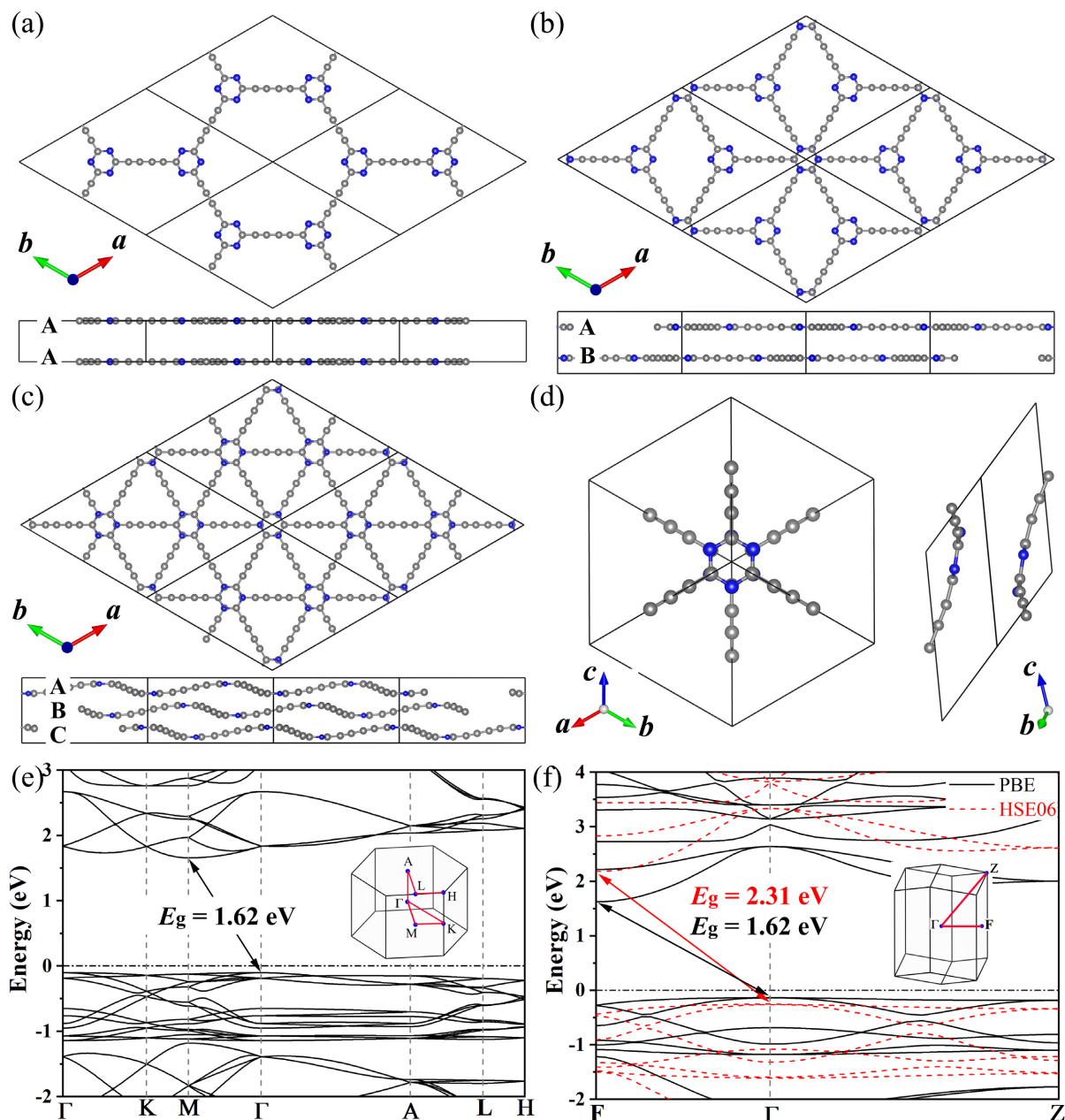


Figure 2. (a)–(c) Top views (upper panel) and side views (lower panel) of 2×2 supercells of NGDY with A-, AB- and ABC-stacking, respectively. Grey and blue balls denote carbon and nitrogen atoms, respectively. (d) Top views (left panel) and side views (right panel) of the structure of NGDY with a rhombohedral unit cell. (d) and (f) are the corresponding band structures of NGDY with hexagonal and rhombohedral unit cells, respectively. Insets in (e) and (f) are the schematic of the first Brillouin zone with high-symmetry points and lines of NGDY with hexagonal and rhombohedral unit cells, respectively.

图 2. (a)–(c) 分别为 A-, AB-和 ABC-堆垛的 NGDY 的 2×2 超晶胞的俯视图(上图)和侧视图(下图)。灰色球和蓝色球分别表示碳原子和氮原子。(d) ABC-堆垛的 NGDY 的菱形原胞的俯视图(左图)和侧视图(右图)。(e) 基于 PBE 泛函计算得到的六方 NGDY 晶胞的能带结构图。(f) 基于 PBE 泛函(黑色实线)和 HSE06 泛函(红色虚线)计算得到的菱形 NGDY 原胞的能带结构图。(e)和(f)中的插图分别是具有六方和菱形晶胞的 NGDY 结构的第一个布里渊区的示意图

多层 GDY [25]、 C_3N [26]、 $h2D-C_2N$ [27]等材料的带隙。对于层状 NGDY 原子层的堆垛次序, 我们考虑了三种具有高对称性的堆垛结构, 即 A-, AB-和 ABC-堆垛结构。图 2 给出了这些堆垛结构的示意图。如图 2(a)所示, 在 A-堆垛中, A 层直接堆垛在另一个 A 层上, 并且它们在 ab 平面中完全匹配。如图 2(b)

所示, 对于 AB-堆垛, 可以将 B 层视为 A 层顺时针或逆时针旋转 60° 的结果, 并且将 A 层和 B 层交替堆垛。在 ABC-堆垛结构中, C 层可以看作是将 A 层移动 $a/3-b/3$ 的矢量, 其中 a 和 b 分别是晶胞的单位矢量。如图 2(c) 所示, A 层、B 层和 C 层在 ABC-堆垛中交替堆垛。与 A-和 AB-堆垛结构的原子层非常平整不同, ABC-堆垛结构的每一层都表现出明显的褶皱。产生这种褶皱的原因是碳氮环受到不同的向上和向下的力。褶皱的存在显著降低了 ABC 堆垛结构的晶格参数和层间距离(见表 1), 增强了层与层之间的相互作用, 并使得体系的能量更加有利。

Table 1. Lattice constants (a), interlayer distances (d), maximal differences of the intralayer atomic z -coordinates (Δz), symmetry and interlayer binding energies (E_b) of NGDY with A-, AB- and ABC-stacking calculated based on DFT-D2, DFTD3 and vdW-DF vdW correction methods, respectively

表 1. A-, AB-和 ABC-堆垛 NGDY 的晶格参数(a)、层间距(d)、层内原子 z 坐标的最大差异(Δz), 对称性和层间结合能(E_b), 并分别基于 DFT-D2, DFT-D3 和 vdW-DF 范德华修正方法计算得到的 A-、AB-和 ABC-堆垛结构的能量

堆垛次序	a (Å)	d (Å)	Δz (Å)	对称性	E_b (meV)	修正方法
A-堆垛	16.04	4.48	0	P6/MMM (No. 191)	-5.63	DFT-D2
	16.04	4.50	0		-6.78	DFT-D3
	16.11	4.50	0		-7.81	vdW-DF
AB-堆垛	16.04	3.47	0	P63/MMC (No. 194)	-11.15	DFT-D2
	16.04	3.52	0		-12.28	DFT-D3
	16.12	3.52	0		-15.37	vdW-DF
ABC-堆垛	15.88	3.12	1.02	R-3M (No. 166)	-28.32	DFT-D2
	15.87	3.23	1.05		-29.88	DFT-D3
	15.90	3.28	1.08		-30.90	vdW-DF

为了描述层与层之间相互作用的强度并确定体系最有利的堆垛结构, 我们分别基于 DFT-D2、DFT-D3 和 vdW-DF 范德华修正方法计算了 NGDY 在 A-, AB-和 ABC-堆垛结构下的层间结合能。根据本文对层间结合能的定义, 层间结合能为负值表明层状 NGDY 体系比单层 NGDY 在能量上更有利。结合能越低, 说明结构越稳定。显然, 基于 DFT-D2 修正, ABC-堆垛的 NGDY 不仅具有最小的晶格参数和层间距离, 而且具有最低的层间结合能, 分别比 A-和 AB-堆垛结构低 22.69 和 17.17 eV/每原子。如表 1 所示, 考虑 DFT-D3 和 vdW-DF 修正的情况下也得到相同的结论。这些结果表明, ABC-堆垛结构是 NGDY 能量最有利的配置。因此, 接下来我们仅讨论具有 ABC-堆垛结构的 NGDY 体系的性质。

图 2(e) 显示了包含 72 个原子的 NGDY 六方晶胞。它的能带结构是基于 PBE 函数计算的, 并在图 2(e) 中与包括高对称点和路径的第一个布里渊区一起绘制。显然, 由于层间相互作用和 kagome 晶格的畸变, 单层 NGDY 的 kagome 带在 NGDY 的能带中消失了。此外, ABC-堆垛的 NGDY 具有 1.62 eV 的间接带隙, 小于单层 NGDY 的 2.30 eV 的带隙。带隙的减小主要归因于层间耦合引起的导带和价带的分裂。另外, 考虑到杂化泛函计算量过大, 基于我们的计算能力, 我们仅对 NGDY 的菱形原胞进行了杂化泛函计算。如图 2(d) 所示, 该原胞仅包含 24 个原子。如图 2(e) 和图 2(f) 所示, 基于 PBE 泛函计算的能带结构表明 NGDY 的带隙为 1.62 eV, 与对 NGDY 的六方晶胞计算的带隙相同。相比之下, 基于 HSE06 泛函计算的能带结构表明, 导带的底部向上移动, 价带的顶部向下移动, 从而使带隙增加到 2.31 eV。

3.3. 层状 NGDY 在双轴应变下的力学和电子行为

接下来, 我们研究了层状 NGDY 的力学性质对双轴应变的响应情况。双轴应变定义为 $\varepsilon = (a - a_0)/a_0$,

其中 a 是发生应变后体系的晶格参数, 而 a_0 是体系原始结构的晶格参数。在下面的计算中, 我们在 NGDY 结构的 a 和 b 方向上同时施加了一系列双轴应变, 并且通过能量最小化技术完全弛豫 c 方向的晶格参数。为了探究 NGDY 在双轴应变下的弹性极限, 我们在 $-0.05 < \varepsilon < 0.20$ 的应变范围内计算了其应力 - 应变关系, 并将其绘制在图 3(a) 中。结果表明, NGDY 在较小的双轴应变 ($-0.02 < \varepsilon < 0.04$) 下表现出线性弹性响应, 如图 3(a) 中蓝色椭圆阴影区域所示。随着应变进一步增加, 应力 - 应变行为变为非线性 ($\varepsilon > 0.04$)。可以看出, 这种材料可以承受的最大双轴拉伸应变为 0.13。对于 $\varepsilon > 0.13$ 的情况, 系统将进入塑性区域, 也就是说, 即使释放了应变, 系统也无法恢复至初始结构。因此, 在下面的讨论中, 我们仅考虑在弹性区域内且实验上容易达到的 -0.05 至 0.05 的双轴应变对 NGDY 的力学行为和电子性质的影响。

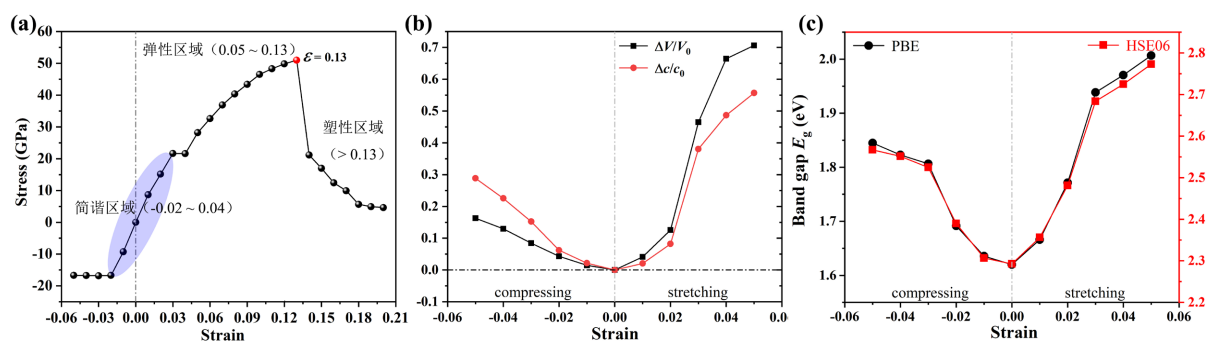


Figure 3. (a) Stress-strain relationship of NGDY under biaxial strains. (b) The volumetric strain and c-axis strain caused by the applied biaxial strain. (c) Band gaps of the strained NGDY as a function of applied strain

图 3. (a) 双轴应变下 NGDY 的应力 - 应变关系。(b) 由双轴应变引起的 NGDY 的体积应变和 c 轴应变的变化规律。(c) NGDY 的带隙随双轴应变的变化规律

为了阐明 NGDY 的力学行为, 我们绘制了不同双轴应变下体系的体积应变 ($\Delta V/V_0$) 和 c 轴晶格参数应变 ($\Delta c/c_0$)。 $\Delta V = V - V_0$ 和 $\Delta c = c - c_0$ 分别反映了体系体积和 c 轴晶格参数的变化, 其中 V_0 和 c_0 分别是无应变下体系的体积和 c 轴晶格参数; V 和 c 分别是体系在双轴应变下的体积和 c 轴晶格参数。如图 3(b) 所示, 体系的体积和 c 轴晶格参数不但随压缩应变的增加而增大, 而且随拉伸应变的增加也增大。这表明, 在拉伸应变下, NGDY 表现出拉胀材料的行为[28] [29]。但是, 与传统的拉胀材料会在挤压下收缩的情况不同, 当沿 a 和 b 方向施加双轴压缩应变时, NGDY 的 c 轴晶格参数将增加而不是减小。换句话说, NGDY 体系在双轴拉伸应变下表现出拉胀材料的行为, 而在双轴压缩应变下表现普通材料的性能。该材料的这种行为即为半拉胀行为, 是凝聚态物理和材料科学中较为罕见的现象。

另外, NGDY 的电子性质也随着双轴应变的改变呈现出有趣的变化规律。如图 3(c) 所示, 在 $-0.05 \leq \varepsilon \leq 0.05$ 的范围内, 不管是拉伸应变还是压缩应变增加, NGDY 的带隙均随之增加。这也是一个不同寻常的表现。众所周知, 带隙的增加通常归因于两个方面: 键长的改变和相邻原子的轨道耦合[30]。具体而言, 键长的缩短将使体系价带和导带变宽, 会减小带隙。反之, 键长的增加将增加带隙。相邻原子较强的轨道耦合将降低键合态的能量, 并增加反键态的能量, 从而导致带隙增加。反之, 较弱的轨道耦合将减小带隙。应该注意的是, 层间耦合也会影响层状材料中同一层内原子之间的轨道耦合。通常, 层间耦合越强, 同一层中相邻原子的轨道耦合越弱; 层间耦合越弱, 相邻原子的轨道耦合越强。NGDY 的带隙之所以会出现这种异常的表现, 正是上述两种作用竞争的结果。同一层中碳原子之间的键长随拉伸应变的增加而单调增加 ($0 \leq \varepsilon \leq 0.05$), 有利于带隙的增加。而且, 随着系统层间距的增加, 每一层都变得非常平坦, 从而导致层间耦合减弱, 而相邻原子电子的轨道耦合增强。因此, 系统的带隙将随着拉伸应变的增加而逐渐增加。在压缩应变的情况下, 层中碳原子之间的键长变化非常小, 对系统的带隙影响有限。但是, 层间距随压缩应变而显著增加, 这有利于带隙的增加。

4. 结论

我们通过第一性原理计算系统地研究了 NGDY 的堆垛次序、力学和电子行为。我们发现, NGDY 最有利的堆垛次序是 ABC-堆垛, 它是一种间接带隙为 1.62 eV 的半导体。NGDY 最大可以承受 0.13 的双轴应变。有趣的是, NGDY 的 c 轴晶格参数在双轴应变下表现出半拉胀行为, 是一种半拉胀材料。此外, 我们还发现, 在 $-0.05 \leq \varepsilon \leq 0.05$ 的应变范围内, NGDY 的带隙随着拉伸应变或压缩应变的增加均增大。NGDY 在双轴应变下的这些异常力学和电子行为使其成为一种在新颖机械电子器件设计方面很有前途的材料。我们的研究结果扩展了半拉胀材料的范围, 为半拉胀材料的研究注入新的活力。

致 谢

感谢山东省百灵云计算有限责任公司高性能计算中心的计算资源支持。

基金项目

山东省高等学校省级大学生创新创业训练计划项目(项目号: S202110452063), 临沂大学博士科研启动项目(项目号: LYDX2020BS005), 山东省自然科学基金面上项目(项目号: ZR2019MA042)。

参考文献

- [1] Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S., Jiang, V.D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V. and Firsov, A.A. (2004) Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, **306**, 666-669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>
- [2] Mortazavi, B., Shahrokhi, M., Shapeev, A.V., Rabczuk, T. and Zhuang, X. (2019) Prediction of C7N6 and C9N4: Stable and Strong Porous Carbon-Nitride Nanosheets with Attractive Electronic and Optical Properties. *Journal of Materials Chemistry C*, **7**, 10908-10917. <https://doi.org/10.1039/C9TC03513C>
- [3] Tan, C., Cao, X., Wu, X.-J., He, Q., Yang, J., Zhang, X., Chen, J., Zhao, W., Han, S., Nam, G.-H., Sindoro, M. and Zhang, H. (2017) Recent Advances in Ultrathin Two-Dimensional Nanomaterials. *Chemical Reviews*, **117**, 6225-6331. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00558>
- [4] Gao, X., Liu, H., Wang, D. and Zhang, J. (2019) Graphdiyne: Synthesis, Properties, and Applications. *Chemical Society Reviews*, **48**, 908-936. <https://doi.org/10.1039/C8CS00773J>
- [5] Yu, H., Xue, Y. and Li, Y. (2019) Graphdiyne and Its Assembly Architectures: Synthesis, Functionalization, and Applications. *Advanced Materials*, **31**, Article ID: 1803101. <https://doi.org/10.1002/adma.201803101>
- [6] Baughman, R.H., Eckhardt, H. and Kertesz, M. (1987) Structure-Property Predictions for New Planar Forms of Carbon: Layered Phases Containing sp^2 and sp Atoms. *The Journal of Chemical Physics*, **87**, 6687-6699. <https://doi.org/10.1063/1.453405>
- [7] Li, G., Li, Y., Liu, H., Guo, Y., Li, Y. and Zhu, D. (2010) Architecture of Graphdiyne Nanoscale Films. *Chemical Communications*, **46**, 3256-3258. <https://doi.org/10.1039/b922733d>
- [8] He, J., Wang, N., Cui, Z., Du, H., Fu, L., Huang, C., Yang, Z., Shen, X., Yi, Y., Tu, Z. and Li, Y. (2017) Hydrogen Substituted Graphdiyne as Carbon-Rich Flexible Electrode for Lithium and Sodium Ion Batteries. *Nature Communications*, **8**, 1172. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-01202-2>
- [9] Wang, N., Li, X., Tu, Z., Zhao, F., He, J., Guan, Z., Huang, C., Yi, Y. and Li, Y. (2018) Synthesis and Electronic Structure of Boron-Graphdiyne with an sp -Hybridized Carbon Skeleton and Its Application in Sodium Storage. *Angewandte Chemie International Edition*, **57**, 3968-3973. <https://doi.org/10.1002/anie.201800453>
- [10] Jiao, Y., Du, A., Hankel, M., Zhu, Z., Rudolph, V. and Smith, S.C. (2011) Graphdiyne: A Versatile Nanomaterial for Electronics and Hydrogen Purification. *Chemical Communications*, **47**, 11843-11845. <https://doi.org/10.1039/c1cc15129k>
- [11] Tang, H., Hessel, C.M., Wang, J., Yang, N., Yu, R., Zhao, H. and Wang, D. (2014) Two-Dimensional Carbon Leading to New Photoconversion Processes. *Chemical Society Reviews*, **43**, 4281-4299. <https://doi.org/10.1039/C3CS60437C>
- [12] Huang, C., Li, Y., Wang, N., Xue, Y., Zuo, Z., Liu, H. and Li, Y. (2018) Progress in Research into 2D Graphdiyne-Based Materials. *Chemical Reviews*, **118**, 7744-7803. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00288>
- [13] Yang, Z., Shen, X., Wang, N., He, J., Li, X., Wang, X., Hou, Z., Wang, K., Gao, J. and Jiu, T. (2018) Graphdiyne

- Containing Atomically Precise N Atoms for Efficient Anchoring of Lithium Ion. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **11**, 2608-2617. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b01823>
- [14] Mortazavi, B., Makaremi, M., Shahrokhi, M., Fan, Z. and Rabczuk, T. (2018) N-Graphdiyne Two-Dimensional Nanomaterials: Semiconductors with Low Thermal Conductivity and High Stretchability. *Carbon*, **137**, 57-67. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.04.090>
- [15] Kresse, G. and Furthmüller, J. (1996) Efficient Iterative Schemes for *ab Initio* Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set. *Physical Review B*, **54**, 11169-11186. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>
- [16] Kresse G. and Joubert, D. (1999) From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. *Physical Review B*, **59**, 1758. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>
- [17] Grimme, S. (2006) Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction. *Journal of Computational Chemistry*, **27**, 1787-1799. <https://doi.org/10.1002/jcc.20495>
- [18] Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S. and Krieg, H. (2010) A Consistent and Accurate *ab Initio* Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu. *The Journal of Chemical Physics*, **132**, Article ID: 154104. <https://doi.org/10.1063/1.3382344>
- [19] Vydrov, O.A. and Voorhis, T.V. (2009) Nonlocal van der Waals Density Functional Made Simple. *Physical Review Letters*, **103**, Article ID: 063004. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.063004>
- [20] Monkhorst, H.J. and Pack, J.D. (1976) Special Points for Brillouin-Zone Integrations. *Physical Review B*, **13**, 5188-5192. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>
- [21] Heyd, J., Scuseria, G.E. and Ernzerhof, M. (2003) Hybrid Functionals Based on a Screened Coulomb Potential. *The Journal of Chemical Physics*, **118**, 8207-8215. <https://doi.org/10.1063/1.1564060>
- [22] Zhou, M., Liu, Z., Ming, W., Wang, Z. and Liu, F. (2014) sd₂ Graphene: Kagome Band in a Hexagonal Lattice. *Physical Review Letters*, **113**, Article ID: 236802. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.236802>
- [23] Endo, S., Oka, T. and Aoki, H. (2010) Tight-Binding Photonic Bands in Metallophotonic Waveguide Networks and Flat Bands in Kagome Lattices. *Physical Review B*, **81**, Article ID: 113104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.113104>
- [24] Pan, H., Han, Y., Li, J., Zhang, H., Du, Y. and Tang, N. (2018) Half-Metallicity in a Honeycomb-Kagome-Lattice Mg₃C₂ Monolayer with Carrier Doping. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **20**, 14166-14173. <https://doi.org/10.1039/C8CP01727A>
- [25] Zheng, Q., Luo, G., Liu, Q., Quhe, R., Zheng, J., Tang, K., Gao, Z., Nagase, S. and Lu, J. (2012) Structural and Electronic Properties of Bilayer and Trilayer Graphdiyne. *Nanoscale*, **4**, 3990-3996. <https://doi.org/10.1039/c2nr12026g>
- [26] Shi, L.-B., Zhang, Y.-Y., Xiu, X.-M. and Dong, H.-K. (2018) Structural Characteristics and Strain Behavior of Two-Dimensional C₃N: First Principles Calculations. *Carbon*, **134**, 103-111. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.03.076>
- [27] Guan, S., Cheng, Y., Liu, C., Han, J., Lu, Y., Yang, S.A. and Yao, Y. (2015) Effects of Strain on Electronic and Optic Properties of Holey Two-Dimensional C₂N Crystals. *Applied Physics Letters*, **107**, Article ID: 231904. <https://doi.org/10.1063/1.4937269>
- [28] Evans, K.E. and Alderson A. (2000) Auxetic Materials: Functional Materials and Structures from Lateral Thinking. *Advanced Materials*, **12**, 617-628. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(200005\)12:9<617::AID-ADMA617>3.0.CO;2-3](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(200005)12:9<617::AID-ADMA617>3.0.CO;2-3)
- [29] Dagdelen, J., Montoya, J., de Jong, M. and Persson, K. (2017) Computational Prediction of New Auxetic Materials. *Nature Communications*, **8**, 323. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00399-6>
- [30] Wang, X., Wang, Y., Miao, M., Zhong, X., Lv, J., Cui, T., Li, J., Chen, L., Pickard, C.J. and Ma, Y. (2012) Cagelike Diamondoid Nitrogen at High Pressures. *Physical Review Letters*, **109**, Article ID: 175502. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.175502>