宽禁带半导体材料与器件专题

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2022061201

二维金刚石的结构与性质若干进展

高 楠，刘亚宁，李红东*

（吉林大学 物理学院 超硬材料国家重点实验室，长春 130012）

摘 要： 二维金刚石是具有独特物理特性的原子级厚度超薄金刚石纳米膜，同时具备体金刚石的多种优异性质。目前，关于二维金刚石的研究尚处于初始阶段，主要集中于结构和电学性能的理论工作，近年来开始有实验制备相关报道。文章介绍了二维金刚石的最新进展，重点讨论了结构、表面功能调制和电学特性的理论和实验结果，及其发展趋势、面临的挑战和应用前景。

关键词： 二维金刚石；表面重构；表面功能化；电学性质

中图分类号： TB34；TQ163 **文章编号：** 1001－5868(2022)03－0472－07

Recent Progresses on Structure and Properties of Two-dimensional Diamond

GAO Nan, LIU Yaning, LI Hongdong

(State Key Lab of Superhard Materials, College of Physics, Jilin University, Changchun 130012, CHN)

Abstract: Two-dimensional diamond (2D-D) is an atomically thick diamond film having unique characteristics with retaining intrinsic properties of bulk diamonds. Currently, researches on 2D-D mainly focus on theoretical investigations of structure, functionalization, and electrical properties, while a few of experimental works are reported on preparation. In this paper, the theoretical and experimental progresses of structure, surface functional modulation and electrical properties of 2D-D are briefly reviewed dependent on atomic thickness (layer number), and the development trends, challenges, and potential applications are discussed.

Key words: two-dimensional diamond; surface reconstruction; surface functionalization; electrical properties

0 引言

金刚石是重要的宽禁带半导体材料，具有最高的硬度、最高的室温热导率、高热稳定性、负电子亲和性和化学惰性等优越性能[1]。在高频、高功率、高温电子器件、深紫外光学器件、室温量子器件等领域具有重要的应用价值。随着晶体尺寸减小到纳米级或原子级尺度，维度变化所引起的尺寸效应、量子效应和表面效应，产生了许多传统体材料所不具有的独特性质[2-3]。碳-碳的 sp^2 和 sp^3 杂化键合方式很容易发生互相转变[4]，纳米金刚石的尺寸效应、表面重构及悬键，对其功能化、能带调控、氧化还原、催化、量子探针检测等都有重要影响[5-7]。相对于零维金刚石纳米颗粒和一维金刚石纳米线，二维金刚石(Two-dimensional Diamond，2D-D)的理论与实验研究成为金刚石领域的一个新的发展方向，具有重要的基础研究与实际应用价值。本文将介绍近年来二维金刚石理论和实验的主要研究进展，分析原子级层厚度相关的结构、表面功能调制及对能级结构、电学特性的影响，并讨论其发展趋势、挑战问题和应用前景。

1 二维金刚石结构与性质预测

2D-D 可定义为厚度在几个原子层或十几个原子层厚度(厚度小于 1～3 nm)的金刚石薄膜。通常石墨的层间是范德华力结合，很容易剥离出单层或

收稿日期：2022－06－12.

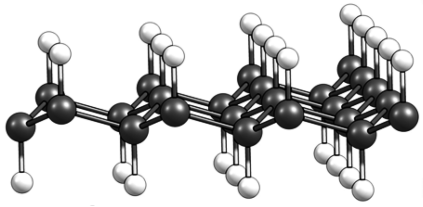
基金项目：国家自然科学基金项目(51672102，51972135).

* 通信作者：李红东 E-mail：hdli@jlu.edu.cn

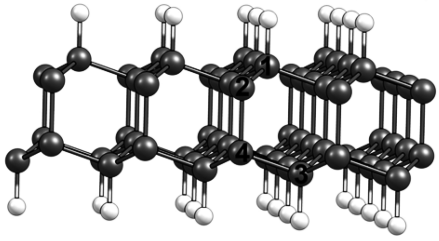
少层石墨烯[8]。由碳 sp^3 强共价键面心立方结构的金刚石能否形成稳定的二维 sp^3 金刚石结构是一个需要从理论和实验上证明的问题。近年来，理论预测[9-17]和实验验证[18-20]均证明在一定的条件下二维金刚石是稳定存在的，并表现出不同于体金刚石的新性质，与金刚石表面取向、层数、功能化(终端)密切相关[13-15,21-23]。

1.1　二维金刚石的早期理论预测

2007 年，Sofo 等首先在理论上预测了两侧氢化的石墨烯结构石墨烷(Graphane)[24]是一种表面氢化的(111)金刚石单层膜，如图 1(a)所示。2009 年，Elias 等在实验上使用石墨烯和氢原子发生反应合成了石墨烷[25]。2009 年，Chernozatonskii 等通过双层石墨烯加氢，形成了氢化二维(111)金刚石膜结构，如图 1(b)，可称为“金刚石烷(diamane)”[26]。该结构是由氢原子吸附在双层石墨烯的外侧形成 C—H 键，两层之间的碳原子保持了 sp^3 共价键。少层石墨烯能够发生相变形成二维金刚石，但是表面氢化是稳定金刚石相的必要条件。2014 年，Kvashnin 等提出了“化学诱导相变”或“化学预压”的概念，预测了少层石墨烯和二维金刚石转变的相图，发现形成表面碳-氢键能够降低相变压力，使石墨烯转变为二维金刚石薄膜(图 2)，为实验上制备二维金刚石膜提供了新的思路[9]。



(a)　石墨烷



(b)　金刚石烷

图 1　石墨烷和金刚石烷的结构示意图[26]

理论预测在高温高压条件下，吸附 H，H_2，F，F_2，H_2O 和 NH_3 等原子或分子，可使石墨烯自发转化成二维金刚石膜[12]。通过引入金属(Co，Ni 和 Cu)基底(同时上表面氢化或氟化)，也可将多层石墨烯转变为二维金刚石，sp^3 悬键轨道和金属表面 dz^2 轨道之间的杂化可以稳定二维金刚石结构[10]。

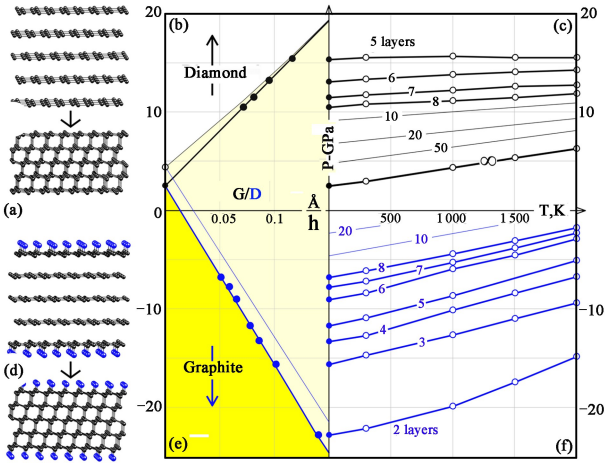
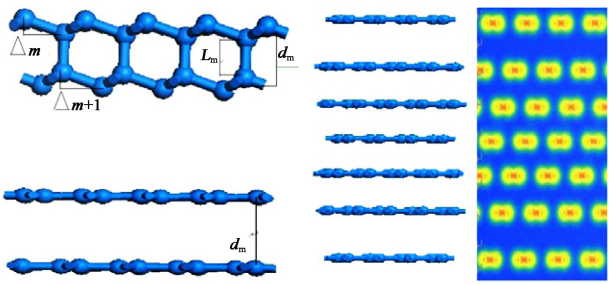


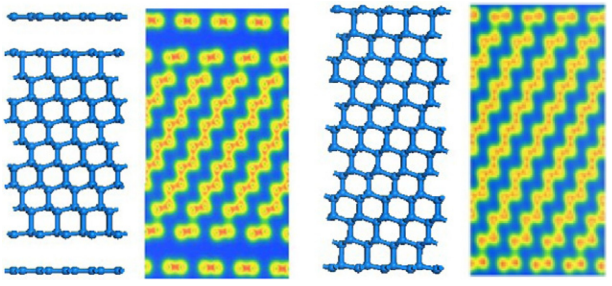
图 2　石墨烯与二维金刚石互相转变的相图。(a) 5 层石墨烯结构和相应二维金刚石；(b) 相变压力与二维纳米膜厚度的函数关系；(c) 层数为 n 的石墨烯和二维金刚石相图 $P(T)$；(d) 5 层石墨烯和二维金刚石结构；(e) 相变压力 P 对膜厚度的依赖性；(f)对于不同的层数从多层石墨烯过渡到金刚石膜的相图 $P(T)$[9]

1.2　二维(111)金刚石结构演变和电学性质

(111)金刚石各层之间的堆垛行为与石墨层相近，有关二维(111)金刚石纳米膜结构演化的研究是最早开展的[13,17]。2011 年，Zhao 等选取八面体纳米颗粒 C_{35}，C_{84}，C_{29} 以及 C_{142} 为构造基元，截取(111)和(100)表面进行堆垛，构建了不同层数的二维(111)金刚石[17]。当层数较小时(3 层)，金刚石纳米膜的结构不稳定并重构形成多层石墨烯结构；当层数增加至 6 层时，纳米膜的上下表面的部分碳-碳键断开，且是非对称结构。本课题组 2012 年开始从(111)取向体金刚石出发，沿垂直[111]方向剥离(cleave)不同层数的金刚石膜，研究了二维(111)金刚石结构演变与初始层数的关系[13]。经过结构优化及形成能计算，当层数 $n<6$ 时，纳米膜结构会转变为多层石墨烯结构；当 $6\leqslant n\leqslant 11$ 时，优化后形成了具有晶面间距梯度变化的结构，其内部保持了体相金刚石结构，而表面是类石墨烯结构。当层数 $n\geqslant 12$ 时，结构可以稳定保持金刚石结构。因此稳定的二维金刚石至少要具有 12 层(111)面(图 3)。随着层数 n 的增加，结构从半金属过渡到宽带隙半导体，费米能附近的能级主要由表面碳原子贡献。在其他课题组的实验中也观察到了类似的石墨烯和二维金刚石膜梯度结构材料[27]。



(a) $n=2$ (b) $n=7$



(c) $n=11$ (d) $n=12$

图 3 二维金刚石结构和电子密度分布随着层数的变化[13]

当二维(111)金刚石纳米膜两侧表面氢化(氢终端)时,氢原子和表面碳原子形成共价键,起到保持和稳定金刚石相的作用[11,16,21]。图 4 中,随着 2D-D 的层数(厚度)增加,带隙(E_g)降低,达到一个饱和值,满足与厚度(层数)相关的量子限域关系,即 $E_g(n)=A+B/n$,其中 n 为层数,A,B 为拟合参数[11,14,21]。单侧表面氢化还能够同时调节磁学和电学性能[21],单侧氢化的 2D(111)金刚石结构在非氢化侧未成对电子产生磁矩,最小的 1×1 超胞可产生 1 μB 磁矩。

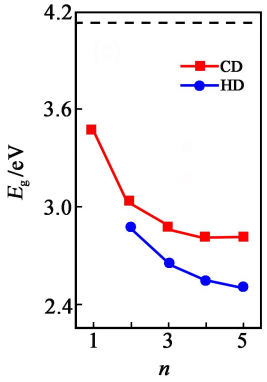
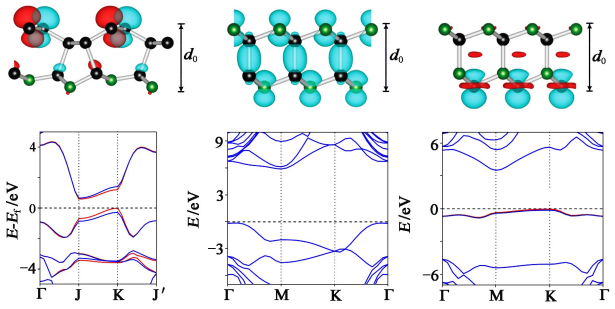


图 4 两侧氢化二维(111)金刚石的带隙随着层数变化的关系[11]

表面氟化、氯化能够增加二维金刚石的稳定性[28],氟化和氯化结构类似于氢化二维(111)金刚石纳米膜,内部保持体金刚石相结构。能带计算结果表明,氢化、氟化、氯化金刚石烯是宽能隙半导体材料,并且存在拉应力可调节能隙值。氢化、氟化二维金刚石的带隙较大,在紫外区,而氯化二维金刚石的带隙在可见光区[28],通过层数(厚度)、表面终端功能化,可以对 2D 金刚石的带隙从可见到紫外宽波段进行调制,将在光电子半导体器件领域获得应用。硼或氮原子通过替代形成稳定的硼或氮表面 2D-D 膜[23,29-30],硼和氮原子的核外电子排布,与金刚石(111)表面上碳原子的悬键成共价键。图 5 表示 3 种氮终端 2D-D 构型,图 5(a)为上表面发生(2×1)重构,下表面氮终端饱和悬键,能带结构显示结构具有磁性;图 5(b)是两侧都为氮终端 2D-D 结构,结构两侧悬键都由氮原子饱和,不显示磁性,并显示半导体特性;图 5(c)是一侧氮终端,另一侧的氮原子位于次表面,能带结构显示上旋能带和下旋能带少量劈裂。



(a) 下表面氮终端 (b) 两侧氮终端 (c) 一侧氮终端

图 5 3 种氮终端二维金刚石(层数 $n=2$)构型与能带结构[29]

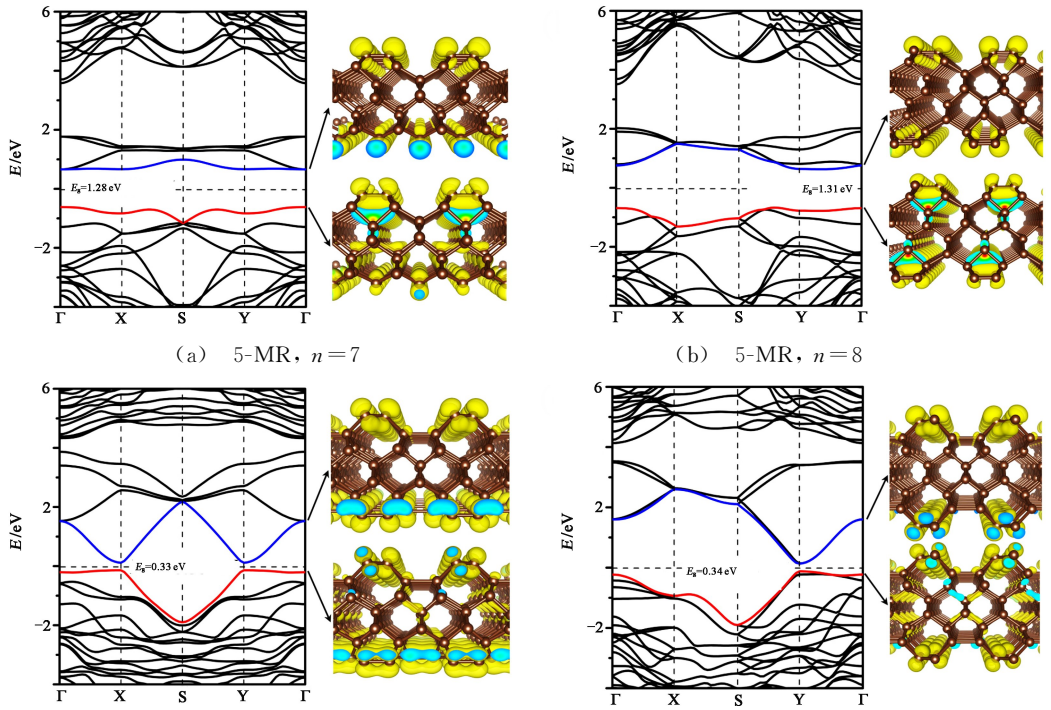
硼终端可以调制二维(111)金刚石的电学性能[23],层数 $n\geqslant 2$ 时结构具有动力学和热力学稳定性。PBE 和 HSE 泛函的计算结果表明其为直接带隙半导体,能量在可见光范围 2.05~2.65 eV($n=3\sim6$)。通过计算得到,当层数 $n=3\sim6$ 时,硼功能化的 2D-D 膜不同表面终端的 B-C-H(B-C-B)结构的电子迁移率为 $1.62\times10^3\sim2.07\times10^3$ cm$^2\cdot$V$^{-1}\cdot$s^{-1}($1.48\times10^3\sim1.69\times10^3$ cm$^2\cdot$V$^{-1}\cdot$s^{-1}),大于相应的空穴迁移率 $4.05\times10^2\sim6.40\times10^2$ cm$^2\cdot$V$^{-1}\cdot$s^{-1}($3.33\times10^2\sim6.59\times10^2$ cm$^2\cdot$V$^{-1}\cdot$s^{-1})一个数量级,这种迁移率的差别有利于金刚石在太阳电池或光催化等应用领域中电子-空穴对的分离,提高器件的光电转换效率和性能。

缺陷(如氮-空位、硅-空位、锂-空位、磷-空位)和掺杂原子(例如氮、硅、锂、和磷原子)对 2D 金刚石的表面结构和电学特性可产生重要影响[31-33]。掺杂原子或缺陷会使金刚石纳米膜的能隙减小,在能隙中间会出现由表面电子态贡献的能带,能隙值的减

少与掺杂剂/缺陷的类型和相应的电荷状态有关。

1.3　二维(100)金刚石纳米膜的结构特征和电学性质

相对于 2D(111)金刚石，二维(100)金刚石显示出相近的依赖于层数和表面功能化的结构和电学性能[15,22,34]。从金刚石体材料切割的寡层(100)纳米薄膜的最外层碳原子具有两个悬键，其声子色散曲线出现较大的虚频，表明了其动力学不稳定，进行分子动力学模拟，上下两个表面都重构形成了碳二聚体构型，说明未功能化的二维(100)金刚石表面可重构为稳定的二聚体结构[15]。这与对体金刚石(100)表面结构相近，通过形成二聚体结构，减少表面的悬键，从而降低表面能[35]。我们构建了两种二维(100)金刚石的表面二聚体构型，一种是基于传统金刚石(100)的表面二聚体构型，命名为 5-MR 结构(图 6(a)～(b))，一种是基于最近结构搜索的新型金刚石(100)表面，命名为 5-7-MR，如图 6(c)～(d)[36]。当层数为偶数(奇数)层时，上下表面的二聚体平行(垂直)排列；当碳原子层数 $n\geqslant 6$ 时，二维(100)金刚石具有动力学和热力学稳定性。图 6 是层数为 7 层和 8 层二维(100)金刚石的能带结构、导带底和价带顶的电荷密度，禁带中费米能级附近出现了几个由表面二聚体的 C—C 键所贡献的能带。



(a)　5-MR，$n=7$　　(b)　5-MR，$n=8$

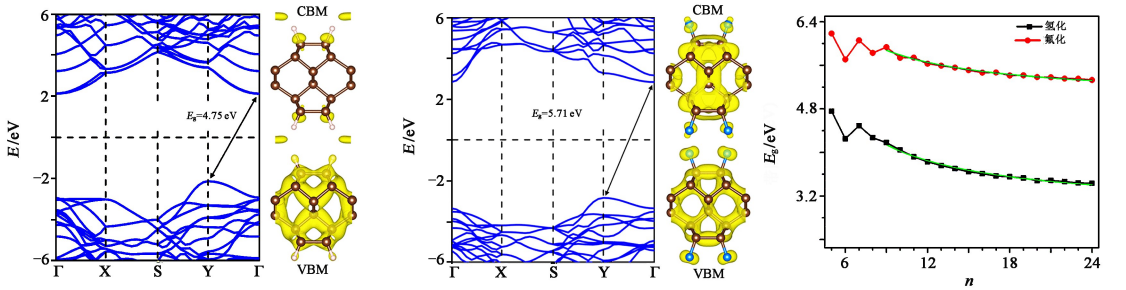
(c)　5-7-MR，$n=7$　　(d)　5-7-MR，$n=8$

图 6　二维(100)金刚石能带结构，以及导带底和价带顶的电荷密度[15]

我们进一步研究了氢化和氟化对二维(100)金刚石的结构和电学性能的影响[22]。每个表面碳原子与一个氢(或氟)原子结合，形成了碳-氢或碳-氟共价键，构建了氢化(氟化)二维(100)金刚石纳米膜。声子色散曲线和分子动力学结果表明，最小层数 $n\geqslant 5$，二维金刚石相动力学和热力学稳定。图 7(a)～(b)是层数 $n=6$ 的氢化/氟化(100)金刚石纳米膜的能带结构，两种结构表现出间接宽带隙半导体特性。氢化(100)金刚石纳米膜的能隙为 4.75 eV，价带顶主要由碳原子贡献，导带底主要来源于碳-氢反键态和表面的非局域态；氟化(100)金刚石纳米膜的能带结构和氢化构型类似，能隙为 5.71 eV，导带底和价带顶则由氟和碳原子共同贡献。氢化和氟化二维(100)金刚石纳米膜的能隙随层数的变化关系如图 7(c)所示。能隙分别从 4.76 和 6.18 eV($n=5$)逐渐减小到饱和值 3.44 和 5.33 eV($n=24$)，说明层数变化可有效地调制功能化金刚石纳米膜的能带结构。由于结构上下两侧的二聚体排列方向受到层数奇偶性的影响，当 $n<11$ 时，能隙值会随着层数奇偶性发生明显波动。

氧终端表面功能化是金刚石常用的表面处理方法。我们研究了氧化(100)金刚石纳米膜的结构、电学性能和力学性能[34]，构建了氧功能化的二维(100)金刚石的两种氧化构型，一种是常用的表面羟

基构型，另一种表面功能化结构来源于近期对于氧功能化表面的结构搜索[37]。两种结构的半导体带隙小于相应的表面氟化(氢化)二维金刚石。



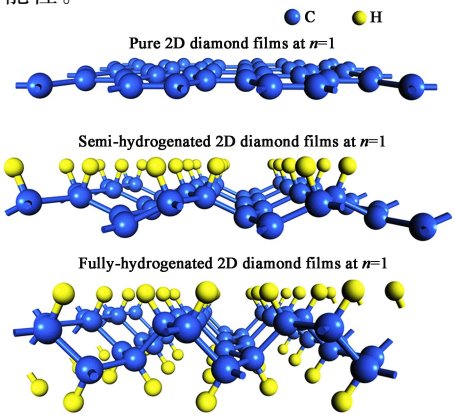
(a) 氢化(100)纳米薄膜 (b) 氟化(100)纳米薄膜 (c) 能隙随层数 n 的函数关系

图 7 氢化和氟化对二维(100)金刚石的结构和电学性能的影响[22]

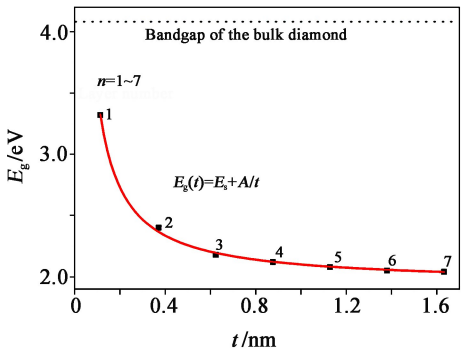
1.4 二维(110)金刚石的结构特征和电学性质

(110)面是金刚石另一种重要的低指数表面，二维(110)金刚石具有依赖于层数和表面功能化的结构和电学性能(图 8)[14]。层数 $n=1,2$ 时，二维(110)金刚石重构为单层和双层石墨烯结构；当层数 $n\geqslant 3$ 时，金刚石纳米膜能够保持金刚石相结构。单侧或者双侧氢化可使二维金刚石在 $n\geqslant 1$ 时即保持稳定。能带计算结果表明，表面未功能化的和单侧氢化的二维(110)金刚石具有金属特性，这是由最外层碳 p 轨道电子的不饱和悬键贡献的。表面双侧氢化的二维(110)金刚石是半导体，并且随着厚度(t)的增加，PBE 泛函计算的能隙从 3.3 eV 下降到 2.0 eV(考虑到基于 PBE 方法低估能隙，实际的能隙要高于该计算值)。计算表明单层氟化二维(110)金刚石的带隙为 7.4 eV[38]，明显大于表面氢化的二维金刚石。

综上所述，晶体取向、层数、表面功能化及掺杂剂(缺陷)等参数能够有效调制二维金刚石的结构和电学特性，为研发新型低维金刚石基半导体器件提供了可能性。



(a) 层数 $n=1$ 时，表面未功能化、半氢化、两侧氢化的二维(110)金刚石结构



(b) 氢化(110)金刚石带隙随着厚度变化的函数关系[14]

图 8 二维(110)金刚石结构和电子性能

2 二维金刚石实验合成

在理论基础上，研究人员开展了二维金刚石(2D-D)制备的实验工作[18-20,39]。基于化学诱导相变的理念，在单层[25]或双层石墨烯[26]表面通过氢等离子体引入氢终端，得到单层或双层二维金刚石。通过化学气相沉积法在单晶 CuNi(111)表面形成氟化双层石墨烯，氟化作用促进石墨烯层间 π 键向 C—C 共价键转化，形成二维氟化金刚石纳米膜[18]。

理论计算得知常压下双层二维金刚石结构不稳定，研究人员在 45 GPa 的高压下，通过水分子作用于双层或多层石墨烯，制备出二维金刚石纳米膜[39]。对双层石墨烯进行高压(0～15 GPa)处理，通过在位拉曼光谱表征研究了石墨烯向二维金刚石的结构演变过程[20]。目前，制备常压下结构稳定的大尺寸二维金刚石(自支撑膜或沉积在衬底上)仍是一个具有挑战性的问题，制约了二维金刚石的性质和器件研究。

3　展望

金刚石是重要的第三代半导体材料，目前大尺寸(厘米级及英寸级)高质量金刚石单晶的制备已经有所突破，零维纳米金刚石颗粒(如爆轰法纳米金刚石)在催化、储能、生物载药等多领域获得应用，一维金刚石纳米线在场发射、等离激元增强、*N-V* 色心激发等方面取得进展。理论和实验研究已证明二维金刚石具有不同于体金刚石及零维和一维金刚石的电学、磁学、力学等新特性，与尺寸、层数、表面功能化、掺杂和缺陷等密切相关，二维金刚石将成为在半导体器件领域中最重要的金刚石纳米结构材料。二维金刚石的相关理论预测、实验室及规模化制备、特性与应用研究刚刚开始，特别是急需找到可行途径实现大规模制备，并实现厚度、掺杂、能带结构等参数可控，得以设计和制造二维金刚石基新型半导体光电器件，并期望在性能上获得突破和提升。

参考文献：

[1] Nebel C E, Ristein J. Thin-Film Diamond Ⅰ: Semiconductors and Semimetals[M]. Amsterdam: Academic Press, 2003.

[2] Mochalin V N, Shenderova O, Ho D, et al. The properties and applications of nanodiamonds[J]. Nat. Nanotechnol., 2012, 7(1): 11-23.

[3] Li H D, Cheng S H, Li J, et al. A review on the low-dimensional and hybridized nanostructured diamond films[J]. J. Nanomaterials, 2015, 2015(4): 692562.

[4] Osswald S, Yushin G, Mochalin V, et al. Control of sp^2/sp^3 carbon ratio and surface chemistry of nanodiamond powders by selective oxidation in air[J]. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128(35): 11635-11642.

[5] Wu Y K, Weil T. Recent developments of nanodiamond quantum sensors for biological applications[J]. Adv. Sci., 2022, 7: 2200059.

[6] Yang N, Foord J S, Jiang X. Diamond electrochemistry at the nanoscale: A review[J]. Carbon, 2016, 99: 90-110.

[7] Nunn N, Torelli M, McGuire G, et al. Nanodiamond: A high impact nanomaterial[J]. Current Opinion Solid State and Materials Science, 2016, 21(1): 1-9.

[8] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. Science, 2004, 306(5696): 666-669.

[9] Kvashnin A G, Chernozatonskii L A, Yakobson B I, et al. Phase diagram of quasi-two-dimensional carbon: From graphene to diamond[J]. Nano Lett., 2014, 14(2): 676.

[10] Odkhuu D, Shin D, Ruoff R S, et al. Conversion of multilayer graphene into continuous ultrathin sp^3-bonded carbon films on metal surfaces[J]. Sci. Rep., 2013, 3: 3276.

[11] Zhu L, Hu H, Chen Q, et al. Formation and electronic properties of hydrogenated few layer graphene[J]. Nanotechnology, 2011, 22(18): 185202.

[12] Antipina L Y, Sorokin P B. Converting chemically functionalized few-layer graphene to diamond films: A computational study[J]. J. Phys. Chem. C, 2015, 119(5): 2828.

[13] Li H D, Li J, Wang Z G, et al. Layer number-dependent structural evolution of two-dimensional diamond films[J]. Chem. Phys. Lett., 2012, 550: 130.

[14] Qiu D C, Zhang Z L, Li J, et al. Structural and electronic properties of two-dimensional (110) diamond nanofilms by first-principles calculations[J]. Diam. Relat. Mater., 2018, 84: 55.

[15] Sun Z L, Qiu D C, Gao N, et al. Structural and electronic properties of two-dimensional atomically thick (100) diamond nanofilms by first-principles calculations[J]. J. Appl. Phys., 2019, 125(21): 215301.

[16] Chernozatonskii L A, Sorokin P B, Kuzubov A A, et al. Influence of size effect on the electronic and elastic properties of diamond films with nanometer thickness[J]. J. Phys. Chem. C, 2011, 115(1): 132.

[17] Li L S, Zhao X. Transformation between different hybridized bonding structures in two-dimensional diamond-based materials[J]. J. Phys. Chem. C, 2011, 115(45): 22168.

[18] Bakharev P V, Huang M, Saxena M, et al. Chemically induced transformation of chemical vapour deposition grown bilayer graphene into fluorinated single-layer diamond[J]. Nat. Nanotechnol., 2020, 15(1): 59-66.

[19] Gao Y, Cao T, Cellini F, et al. Ultrahard carbon film from epitaxial two-layer graphene[J]. Nat. Nanotech., 2018, 13(2): 133.

[20] Martins L G P, Matos M J S, Paschoal A R, et al. Raman evidence for pressure-induced formation of diamondene[J]. Nat. Commun., 2017, 8(1): 96.

[21] Li J, Li H D, Wang Z G, et al. Structure, magnetic, and electronic properties of hydrogenated two-dimensional diamond films[J]. Appl. Phys. Lett., 2013, 102(7): 073114.

[22] Sun Z L, Zhang C L, Qiu D C, et al. Modulated band structures of two-dimensional atomically thick (100) diamond nanofilms with surface functionalization[J]. Diam. Relat. Mater., 2020, 101: 107641.

[23] Zhang C L, Sun Z L, Gao N, et al. Two-dimensional few-layered Janus diamond nanofilms with boron-terminated surfaces: First-principles calculation[J]. Thin Solid Films, 2021, 722: 138570.

[24] Sofo J O, Chaudhari A S, Barber G D. Graphane: A two-dimensional hydrocarbon[J]. Phys. Rev. B, 2007, 75(15): 153401-153404.

[25] Elias D C, Nair R R, Mohiuddin T M G, et al. Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: Evidence for graphane[J]. Science, 2009, 323(5914): 610.

[26] Chernozatonskii L A, Sorokin P B, Kvashnin A G, et al. Diamond-like C2H nanolayer, diamane: Simulation of the structure and properties[J]. JETP Lett., 2009, 90(2): 134.

[27] Sankaran K J, Ficek M, Kunuku S, et al. Self-organized multi-layered graphene-boron-doped diamond hybrid nanowalls for high-performance electron emission devices[J]. Nanoscale, 2018, 10(3): 1345-1355.

[28] Mortazavi B, Shojaei F, Javvaji B, et al. First-principles investigation of mechanical, electronic and optical properties of H-, F- and Cl-diamane[J]. Appl. Surf. Sci., 2020, 528: 147035.

[29] Pakornchote T, Ektarawong A, Busayaporn W, et al. Roles of nitrogen substitution and surface reconstruction in stabilizing nonpassivated single-layer diamond[J]. Phys. Rev. B, 2020, 102(7): 075418.

[30] Gaikwad P V. Toward free-standing lonsdaleite and diamond few layers: The nitrogen effect[J]. J. Phys. Chem. C, 2019, 123(1): 798-809.

[31] Fyta M. Nitrogen-vacancy centers and dopants in ultrathin diamond films: Electronic structure[J]. The J. of Physical Chemistry C, 2013, 117(41): 21376-21381.

[32] Qiu D, Wang Q, Cheng S, et al. Electronic structures of two-dimensional hydrogenated bilayer diamond films with Si dopant and Si-V center[J]. Results in Physics, 2019, 13: 102240.

[33] Li J, Yin H, Gao N, et al. First-principles calculations for Li, P dopants and vacancy defect in ultra-thin hydrogenated diamond nanofilms: Structural, electronic and optical properties[J]. Diam. Relat. Mater., 2019, 99: 107526.

[34] Liu Y N, Gong M M, Jia S N, et al. Structural, electronic, and mechanical properties of 2D oxidized diamond (100) nanofilms[J]. Adv. Theory Simul., 2021, 4(10): 2100165.

[35] Kress C, Fiedler M, Schmidt W G, et al. Geometrical and electronic structure of the reconstructed diamond (100) surface[J]. Phys. Rev. B, 1994, 50(23): 17697-17700.

[36] Lu S, Wang Y, Liu H, et al. Self-assembled ultrathin nanotubes on diamond (100) surface[J]. Nat. Commun., 2014, 5: 3666.

[37] Lu S, Fan D, Chen C, et al. Ground-state structure of oxidized diamond (100) surface: An electronically nearly surface-free reconstruction[J]. Carbon, 2020, 159: 9-15.

[38] Kvashnin A G, Avramov P V, Kvashnin D G, et al. Features of electronic, mechanical, and electromechanical properties of fluorinated diamond films of nanometer thickness[J]. J. Phys. Chem. C, 2017, 121(51): 28484.

[39] Barboza A P M, Guimaraes M H D, Massote D V P, et al. Room-temperature compression-induced diamondization of few-layer graphene[J]. Adv. Mater., 2011, 23(27): 3014.

作者简介：

高　楠(1987—)，女，博士，副教授，主要从事金刚石材料理论方面的研究；

刘亚宁(1998—)，男，硕士研究生，主要研究方向为低维金刚石材料理论；

李红东(1969—)，男，博士，教授，博士生导师，超硬材料国家重点实验室副主任，从事 CVD 金刚石等超硬功能材料的基础和应用研究；已发表 SCI 论文 120 余篇，授权发明专利近 20 项，作为项目负责人主持了国家自然科学基金等多项基金项目。