DOI: 10.11858/gywlxb.20261117

高压下 sp^3 非晶碳的形成与调控机理研究进展

赵雅娉,李 旭,尚宇琛,姚明光,刘冰冰

(吉林大学物理学院高压与超硬材料全国重点实验室, 吉林 长春 130012)

摘要: 自 2021 年 sp^3 非晶碳块体材料被成功制备以来,其所展现出的超高硬度、各向同性、易加工成型和独特的电子结构等优异特性,在超精密加工和光电探测领域具有重要的应用潜力,引起了学术界对该材料的大量关注。相关研究主要围绕高温高压条件下基于富勒烯制备的 sp^3 非晶碳材料的形成机制、热力学稳定性、结构性能调控以及制备工艺优化等方面展开,不仅深化了对 sp^3 非晶碳形成机理的认识,还推动了其功能化应用的进一步发展。系统总结了相关研究进展,并对 sp^3 非晶碳的大尺寸高质量制备、精密成型及功能应用拓展等未来重点发展方向进行了展望。

关键词: sp^3 非晶碳; 超硬材料; 高温高压; 富勒烯; 结构调控

中图分类号: O521.2 **文献标志码:** A

金刚石因强 sp^3 共价键构筑的三维网络结构,具有高硬度、高热导、高载流子迁移率等多功能特性,不仅在机械加工和深部钻探领域具有广泛应用,还成为光电领域重要的候选材料[1−3]。然而,单晶金刚石的性能也存在本征不足。一方面,其具有极强的力学各向异性,在外力下沿解理面易发生破坏性断裂;另一方面,强共价键特性使得调控其电子结构极为困难,限制了其应用范围[2, 4−5]。与晶体金刚石相比, sp^3 非晶碳(amorphous carbon, AC)是指碳原子主要以 sp^3 杂化成键、但原子排列缺乏长程有序性的无序碳材料。该类材料不仅继承了金刚石晶体的卓越力学性能,还展现出各向同性、易加工成型和独特电子结构等优异特性,有望突破晶体金刚石的性能瓶颈,成为超精密加工和光电探测技术领域的新一代关键基础材料[6−9]。

sp^3 非晶碳材料的制备经历了长期探索。在早期研究中,人们主要通过沉积法制备具有类金刚石特点的非晶碳(diamond-like carbon, DLC)薄膜材料,其内部碳原子以 sp^3 杂化成键为主,较高的 sp^3 含量赋予其高硬度、抗磨损、耐腐蚀、高透光等性能,被广泛应用于工业防护涂层[9−11]。然而,受合成方法的制约, DLC 薄膜内部 sp^3 成分很难突破 85%～88%,并且部分 sp^3 键以氢终端形式存在,碳膜通常只能附着于基底上,限制了进一步的开发应用[9−10]。 sp^3 非晶碳材料的另一个制备途径是高压诱导固-固相变法,即通过选择合适的碳前驱体,利用高压诱导其非晶化和成键转变,实现 sp^3 非晶碳的制备。具有笼状结构的富勒烯分子因其表面高曲率带来的高成键活性,以及在高压下易塌缩非晶化的特点,是制备新型非晶碳材料的理想前驱体。20 世纪 90 年代,日本学者 Hirai 等[12] 就通过冲击压缩富勒烯 C_{60} 获得

* **收稿日期:** 2026-06-15; **修回日期:** 2026-08-07

基金项目: 国家自然科学基金(W2412075, 52225203, 12304015)

第一作者: 赵雅娉(1997—),女,博士研究生,主要从事高压下碳材料的理论模拟研究.
E-mail: zhaoyp23@mails.jlu.edu.cn

李 旭(2000—),男,博士研究生,主要从事高压下碳材料的合成研究. E-mail: xuli22@mails.jlu.edu.cn

通信作者: 尚宇琛(1994—),男,博士,教授,主要从事新型碳材料的高压合成及性质研究.
E-mail: shangyc@jlu.edu.cn

姚明光(1980—),男,博士,教授,主要从事高压下碳材料的新结构与新性质研究.
E-mail: yaomg@jlu.edu.cn

了与金刚石密度相当的透明非晶碳。然而，受限于冲击压缩的不可控性，其合成的非晶碳只是微米级碎屑，并且均匀性较差，混有金刚石晶体相。2017 年北京高压科学研究中心的 Zeng 等[13] 以玻璃碳为前驱体，结合高压与原位激光加热技术，制备出了透明的全 sp^3 杂化成键的非晶碳材料（非晶金刚石），并发现该材料具有高密度和不可压缩性。遗憾的是，该实验研究在金刚石对顶砧（diamond anvil cell, DAC）中完成，样品尺寸非常小。直到 2021 年，吉林大学 Shang 等[6] 利用自主发展的大腔体压机超高压产生技术，系统探索了富勒烯在宽广温压区间的反应相图，首次成功制备出毫米级近全 sp^3 非晶碳材料。同期，北京高压科学研究中心的 Tang 等[14] 在更高的温压条件下制备出一种新形态的次晶金刚石，该材料由亚纳米尺寸畸变的金刚石晶粒分布在非晶基体中组成。燕山大学的 Zhang 等[8] 在高温高压（high-temperature high-pressure, HTHP）下也制备出一种 sp^2-sp^3 混合杂化的新型高强度非晶碳。不同制备路线所得非晶碳材料在样品尺寸、结构和性能上存在显著差异。表 1 总结了气相沉积法、冲击压缩、激光加热 DAC 和大腔体压机高温高压等典型方法制备非晶碳的前驱体类型、温压条件、样品形态与尺寸、结构特征及力学性能。可见，传统 DLC 薄膜的制备工艺成熟、适合大面积涂层，但受限于生长机制和前驱体，薄膜厚度有限，无法获得自主支撑块体，且通常含氢，硬度很难突破 80 GPa。高温高压法则以富勒烯或玻璃碳为前驱体，可制备出由纯碳构成的高 sp^3 含量非晶碳。其中，玻璃碳向 sp^3 非晶碳转变所需的压力较高，利用激光加热 DAC 可获得全 sp^3 杂化的非晶碳，但产物尺寸仅为微米级别，难以推向性能应用。富勒烯在冲击压缩条件下可转变为高 sp^3 含量的非晶碳，但该方法的可控性较差，产物不均匀。相比之下，基于大腔体压机的高温高压方法能够在相对稳定的条件下从富勒烯出发制备出毫米级近全 sp^3 非晶碳块体材料，该材料结构由短/中程有序的类金刚石碳团簇随机分布在 sp^3 非晶碳网络中组成，硬度和弹性模量可媲美金刚石。较大的样品尺寸和高质量烧结体为其在力学、热学、光学及功能应用领域的系统研究提供了重要材料基础，相比于其他方法和前驱体具有明显的优势。

表 1　不同制备方法获得的非晶碳材料的结构与性能比较[6, 9, 12–13, 15]

Table 1　Comparison of structure and properties of amorphous carbon materials obtained by different preparation methods[6, 9, 12–13, 15]

Preparation method	Precursor	Pressure-temperature (PT) condition	Sample form and size	Structural characteristic	Mechanical property
Vapor deposition	Hydrocarbon gas, graphite	Ambient PT	Thin film	sp^2-sp^3 bonding (sp^3 content≤88%); partially hydrogenated	Maximum hardness of approximately 80 GPa
Shock compression	Fullerene C_{60}	Transient HTHP (55 GPa, 2 000 K)	Micron-sized fragment	Nearly fully sp^3-hybridized, multiphase containing crystalline diamond components	Systematic mechanical property data are still lacking
Laser-heated DAC	Glassy carbon	Static HTHP (50 GPa, 1 800 K)	Micron-sized sample	Fully sp^3-hybridized	Bulk modulus of 377.6 GPa (theoretically)
Large-volume press	Fullerene C_{60}	Static HTHP (27 GPa, 1 173−1 273 K)	Millimeter-sized bulk sample	Nearly fully sp^3-hybridized (95.1%), containing DLC clusters with short- and medium-range order	Vickers hardness of 101.9 GPa and elastic modulus of 1 182 GPa
Large-volume press	Fullerene C_{70}	Static HTHP (30 GPa, 1 373 K)	Millimeter-sized bulk sample	Nearly fully sp^3-hybridized (96.2%), containing DLC clusters with short- and medium-range order	Vickers hardness of 109.8 GPa

sp^3 非晶碳材料的成功制备及其展现出的优异物理性能和潜在应用引发了学术界的广泛关注，然而，该材料在走向实际应用的过程中仍面临诸多挑战：其形成机制尚不明确，结构与性能的调控空间也

需要进一步探索，苛刻的合成条件导致样品尺寸限制在毫米级，难以实现大尺寸制备。针对这些问题，近年来，研究人员开展了大量理论与实验研究，持续推动 sp^3 非晶碳材料的发展。本综述将重点介绍高温高压条件下由富勒烯制备的块体 sp^3 非晶碳材料的最新研究进展，重点讨论其形成机制、相变路径、热力学与动力学稳定性、结构性能调控以及制备工艺优化等问题，旨在为推动其在超精密加工和光电探测等领域的应用提供理论指导与技术支撑。

1　sp^3 非晶碳材料的形成机理和热力学稳定性

非晶碳材料缺乏长程有序结构，其复杂的原子排列和成键方式难以通过传统晶体学方法确定，使得仅依赖于实验手段无法全面揭示其结构特征和演化机制[16]。因此，原子尺度模拟成为理解非晶碳结构起源、相变过程及物性本质的重要手段[4, 17–18]。近年来，计算能力的提升与机器学习势函数的快速发展使得在接近第一性原理精度的同时模拟大体系、长时间尺度的结构演化过程成为可能[19–22]。在此背景下，理论计算模拟也在非晶碳领域取得了显著进展，这些工作不仅补充了实验难以获得的信息，也逐步构建起对 sp^3 非晶碳形成机制和原子结构的系统认识[23–24]。

分子动力学模拟能够直接追踪原子在压力和温度变化过程中的运动轨迹，从而揭示非晶碳形成的微观机制[25–27]。2023 年，Zhao 等[25] 利用 Rowe 等最近发展的高精度机器学习力场（machine-learning force field, MLFF）和碳体系高斯近似势（Gaussian approximation potential, GAP-20），模拟了 C_{60} 在不同温压条件下的结构转变过程，获得了一系列晶态和非晶碳结构。根据模拟结构的特征以及 sp^2 与 sp^3 杂化碳原子的比例，他们绘制了 C_{60} 在高温高压下的结构相图，如图 1 所示，其中 p 为压力，T 为温度。结果表明，在较低温压条件下，C_{60} 保持面心立方（face-centered cubic, FCC）分子晶体结构，未发生明显的结构转变。随着温度、压力或两者同时升高，C_{60} 分子间倾向于形成 sp^3 共价键，且共价键数量随温压升高而增多，整体结构逐渐转变为键合富勒烯及泡沫状三维交联 C_{60} 网络。此后，其相变路径主要受温度控制，低于 2 500 K 时，C_{60} 网络倾向于沿非晶化路径演化，随着压力增加，由 sp^2 主导的非晶碳逐步转变为 sp^2-sp^3 混合非晶碳，最终形成 sp^3 非晶碳；高于 2 500 K 时，体系则优先形成石墨纳米片和类石墨结构，进一步加压后从晶界处发生 sp^2 向 sp^3 的转变。只有在更高的温度与压力的共同作用下，sp^3 非晶碳才继续向金刚石晶体转变。这一研究从原子尺度揭示了富勒烯 C_{60} 在高温高压下的相变过程，与前人的实验结果基本相符，并强调了温度对富勒烯相变的关键影响。2025 年，Jin 等[27] 利用相同的模拟方法系统研究了不同富勒烯尺寸（C_{20}、C_{60}、C_{70}）对高温高压下相变过程及产物的影响，结果显示：尺寸更小的富勒烯因其内部存在更多的五元碳环，会破坏高温高压下形成的类石墨结构的堆垛秩序，从而阻碍其直接向金刚石转变，更易形成非晶态结构（见图 2，其中 AM 表示非晶（amorphous）；GD 表示石墨-金刚

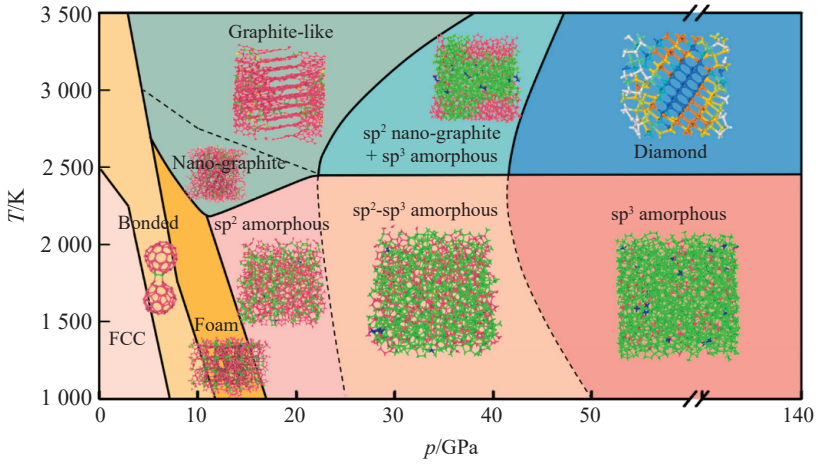


图 1　C_{60} 的压力-温度结构演化相图[25]

Fig. 1　Pressure-temperature structural evolution phase diagram of C_{60}[25]

石(graphite-diamond)；配位数 NC=3、NC=4 对应 sp^2 和 sp^3 杂化碳原子)。该研究从原子尺度揭示了富勒烯作为前驱体在高压下倾向于形成非晶碳的结构根源，凸显了富勒烯体系在非晶碳制备中的独特优势。这些理论研究为富勒烯的相变路径及非晶态金刚石的形成机制提供了更加清晰的物理图像，也为通过调控合成条件及前驱体来定向设计不同优异性能的非晶碳材料提供了重要的理论依据。

非晶固体通常处于亚稳态，在强共价键体系中，键长与键角的畸变会增加体系能量，因此，理论上 sp^3 非晶碳的热力学稳定性显著低于金刚石。然而，实验上却成功实现了其块材制备[6, 8, 14]。针对 sp^3 非晶碳的结构稳定性及其向金刚石结构转变机制问题，Zhao 等[28] 开展了系统的理论研究，从动力学角度揭示了该类材料稳定存在且实现制备的内在原因。他们首先基于机器学习势函数构建大尺度分子动力学模拟，对 sp^3 非晶碳与金刚石晶体在不同温压条件下的吉布斯自由能(G)进行了定量比较(图 3(a))，结果表明，在研究范围内，sp^3 非晶碳的自由能明显高于金刚石，说明其稳定性并非源于热力学优势。

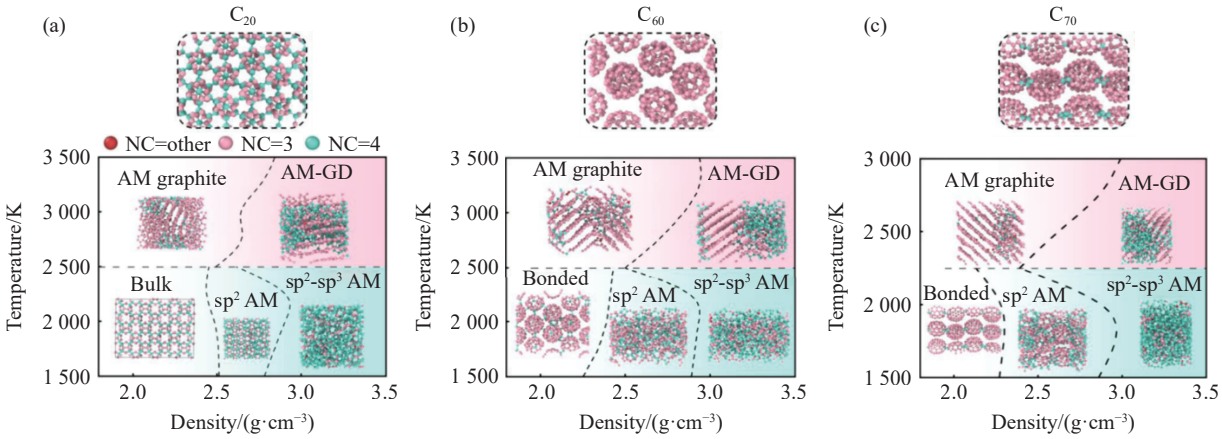
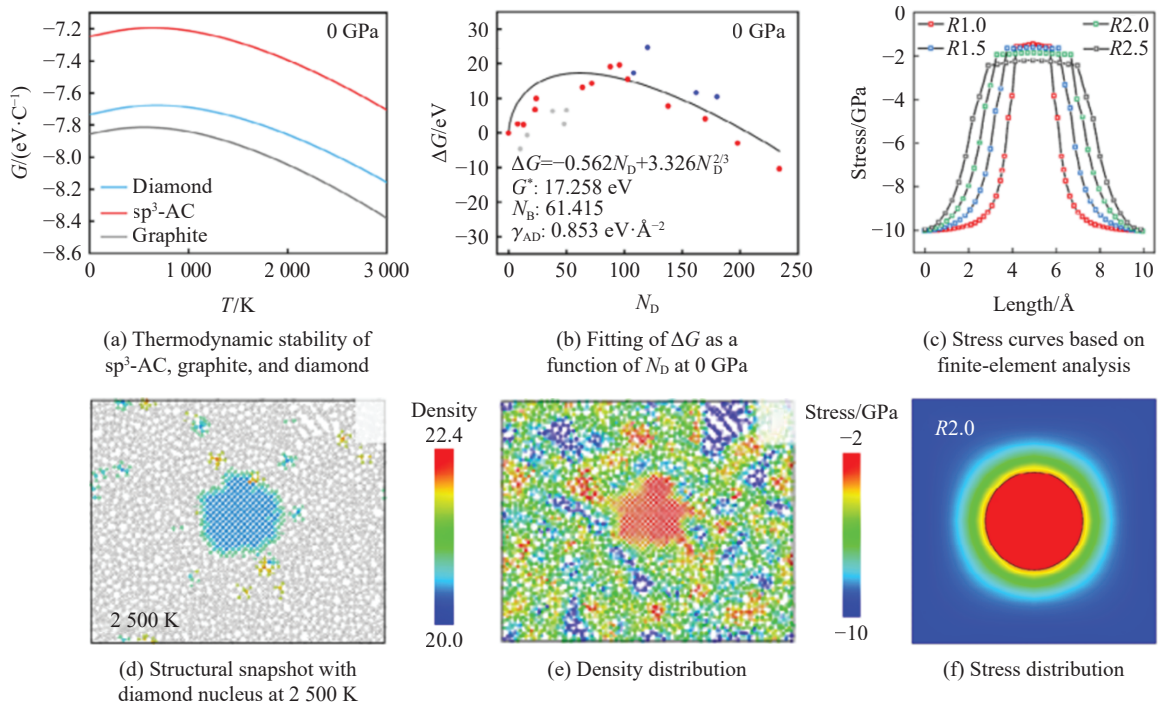


图 2　不同尺寸富勒烯的结构演化相图[27](粉色表示 NC=3(sp^2)，青色表示 NC=4(sp^3)，红色表示其他原子)

Fig. 2　Structural evolution phase diagrams of fullerenes with different sizes[27] (Atoms are color coded: pink for NC=3 (sp^2), cyan for NC=4 (sp^3) and red for other.)



(a) Thermodynamic stability of sp^3-AC, graphite, and diamond

(b) Fitting of ΔG as a function of N_D at 0 GPa

(c) Stress curves based on finite-element analysis

(d) Structural snapshot with diamond nucleus at 2 500 K

(e) Density distribution

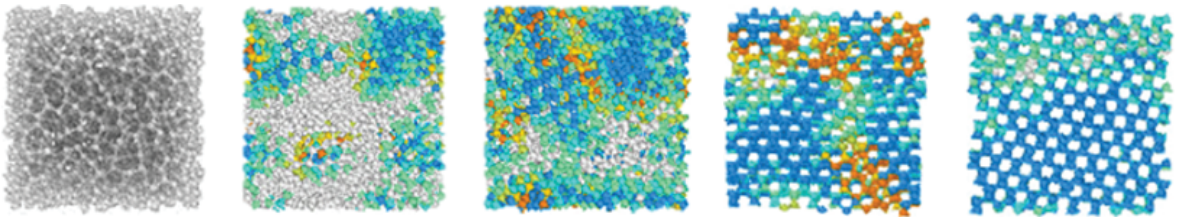
(f) Stress distribution

图 3　sp^3 非晶碳的热力学稳定性及金刚石晶核生长受阻机制[28]

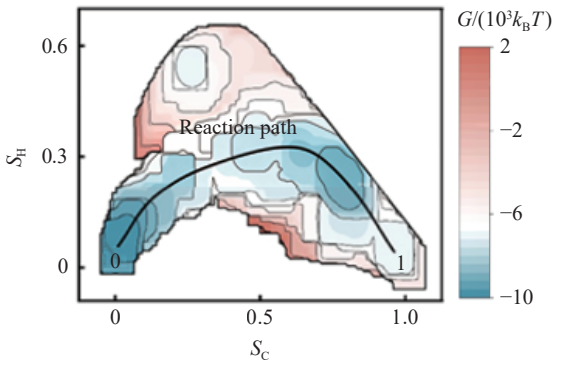
Fig. 3　Thermodynamic stability of sp^3 amorphous carbon and inhibited growth of diamond nuclei[28]

然而，进一步的原子扩散分析显示，sp^3 非晶碳中碳原子的扩散系数极低，即使在高温条件下仍显著小于常见的非晶体系，表明该结构具有良好的动力学稳定性。基于经典成核理论，他们计算了非晶向晶体转变的成核行为，发现金刚石成核需克服高达约 17 eV的自由能势垒（见图 3(b)，其中，ΔG 为吉布斯自由能差，N_D 为金刚石原子数，G^*为成核势垒，N_B 为临界核尺寸，γ_{AD} 为单位面积的表面能），这一结果清晰地解释了 sp^3 非晶碳在实验中稳定制备而不发生晶化的现象。在此基础上，该工作进一步结合分子动力学与有限元分析（finite-element analysis, FEA），揭示了晶核生长过程中存在显著的局域压力衰减效应，由于 sp^3 非晶碳与金刚石之间的密度和弹性存在差异，外部施加的高压无法有效传递至金刚石晶核内部，从而使晶核在达到纳米尺度后生长受阻（图 3(c)～图 3(f)，其中 R 表示有限元模型中“金刚石核区域”的尺寸参数，即圆形截面区域的半径）。该机制合理解释了实验中普遍观察到的 sp^3 非晶碳和纳米金刚石复合结构的形成。这些结果说明非晶金刚石的形成在本质上是一个受动力学控制的过程，尽管其在热力学上不如金刚石稳定，但由于成核受阻、原子扩散受限，该亚稳态结构仍可稳定制备。

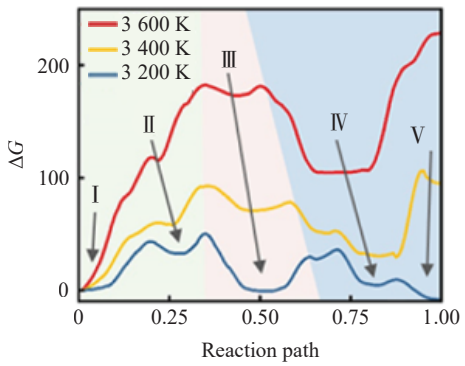
作为一种新形态的 sp^3 成键的非晶碳材料，次晶金刚石是由亚纳米-纳米尺度畸变的金刚石晶粒随机分布在 sp^3 非晶碳基体中形成的。该结构相比于 Shang 等[15] 制备的 sp^3 非晶碳呈现出明显增强的中程有序特性。相应地，次晶金刚石的制备也需要在更高的温度和压力条件下实现。阐明次晶金刚石形成的物理机制，能够深化对非晶—次晶—晶体连续转变过程的理解，推动对固态物质结构演化的统一认识。2024 年，Zhang 等[29] 通过分子动力学模拟结合增强采样方法，系统研究了温度对次晶成核和生长的影响。他们通过构建自由能图谱（见图 4，其中，S_H 和 S_C 分别为六方金刚石原子数和立方金刚石原子数占总原子数的比例，ΔG^*为自由能垒），发现在较窄的温度范围内次晶金刚石优先存在，而不适宜的温度将导致非晶金刚石或纳米聚晶金刚石的形成。在较低温度条件下，碳原子的扩散能力受限，体系难以跨越非晶态之间的结构能垒，因而倾向于冻结在高度无序的非晶结构中，而在过高温度下，原子的热运动增强，次晶核一旦形成便迅速长大并向纳米晶金刚石结构转变。相比之下，在适中的温度范围内，体系自由能谱中对应次晶结构的局域极小值最为显著，次晶核能够持续成核而不发生快速长大，从而稳定形成具有中程有序的次晶金刚石。这一温度依赖的次晶成核机制为理解实验中原子无序金刚石对合成温度的高敏感性提供了重要的理论依据。



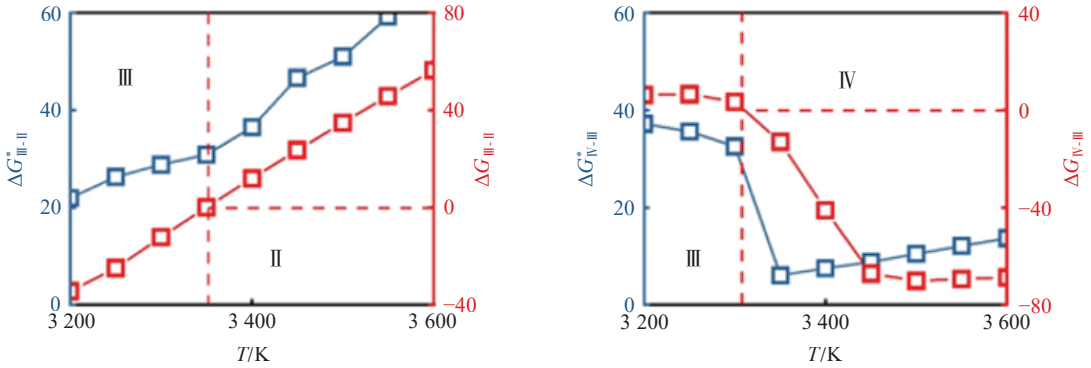
(a) Typical structures along the reaction path



(b) Calculated free energy surface



(c) The change of free energy along the reaction path under different annealing temperatures



(d) Phase transition from small-grained to large-grained p-D　　(e) Phase transition from p-D to NPD

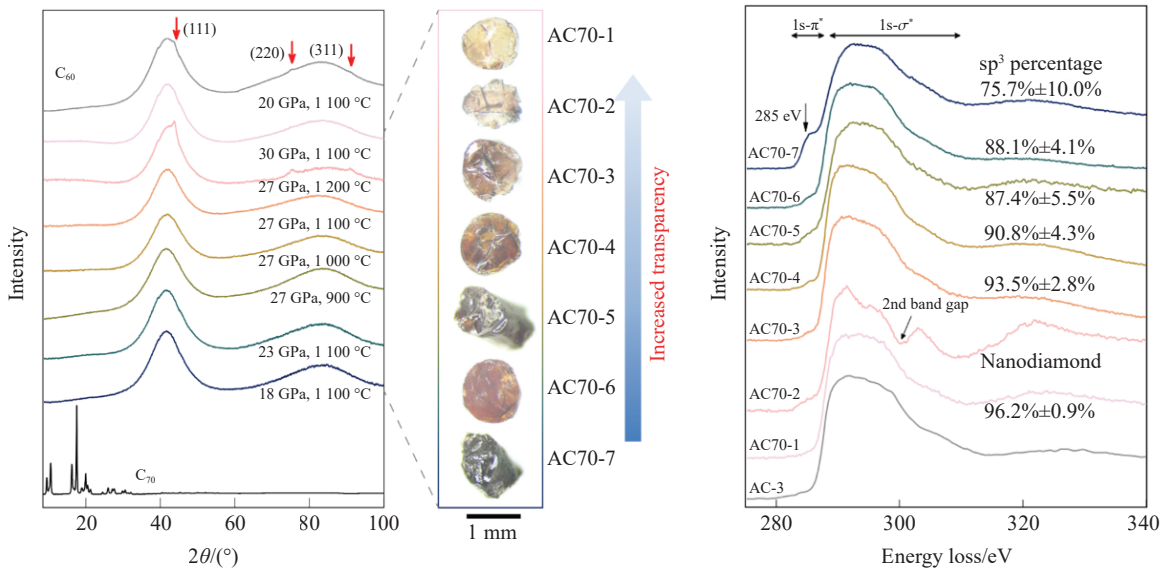
图 4　次晶金刚石成核过程的温度依赖性模拟结果[29]

Fig. 4　Temperature-dependent nucleation of paracrystalline diamond from simulations[29]

2　sp^3 非晶碳材料的结构和性能调控与制备工艺优化

材料的结构决定性能。通过调节物质的微观结构组织，进而调控其宏观物性，建立材料结构与性能之间的联系，是凝聚态物理研究的永恒主题。然而，对于非晶材料，由于结构的无序性，目前基于周期性固体理论以及相应实验手段不再适用，其结构和性质的可控优化设计面临很大困难[16, 30–31]。

研究表明，虽然非晶材料整体上是均匀的，但是在局域小尺度范围内（小于 2 nm）存在本质的结构不均匀性，表现为短程序和中程序[32–33]。并且，近年来的研究发现，这些短/中程序特征也显著影响其宏观物性[34–35]。因此，短/中程序结构可作为调控非晶材料宏观物理性质的良好载体，为非晶材料的性质优化提供了可行的途径。sp^3 非晶碳中也存在大量短/中程序结构，寻找有效的方法调节这些短/中程序的含量及分布，有望实现其宏观物理性质的定向调控与优化。2023 年，Shang 等[15] 在前期研究的基础上，进一步探索了富勒烯 C_{70} 在 18～30 GPa、900～1 200 ℃ 温压范围内的结构转变（图 5(a)），在 30 GPa 下同样制备出 sp^3 含量高达 96% 的非晶碳材料（AC70-1，见图 5(b)）。通过系统对比 AC70-1 和 C_{60} 制备的非晶金刚石（AC-3）的结构特征，发现 C_{70} 合成的非晶态金刚石中包含更多的具有短/中程序的类金刚

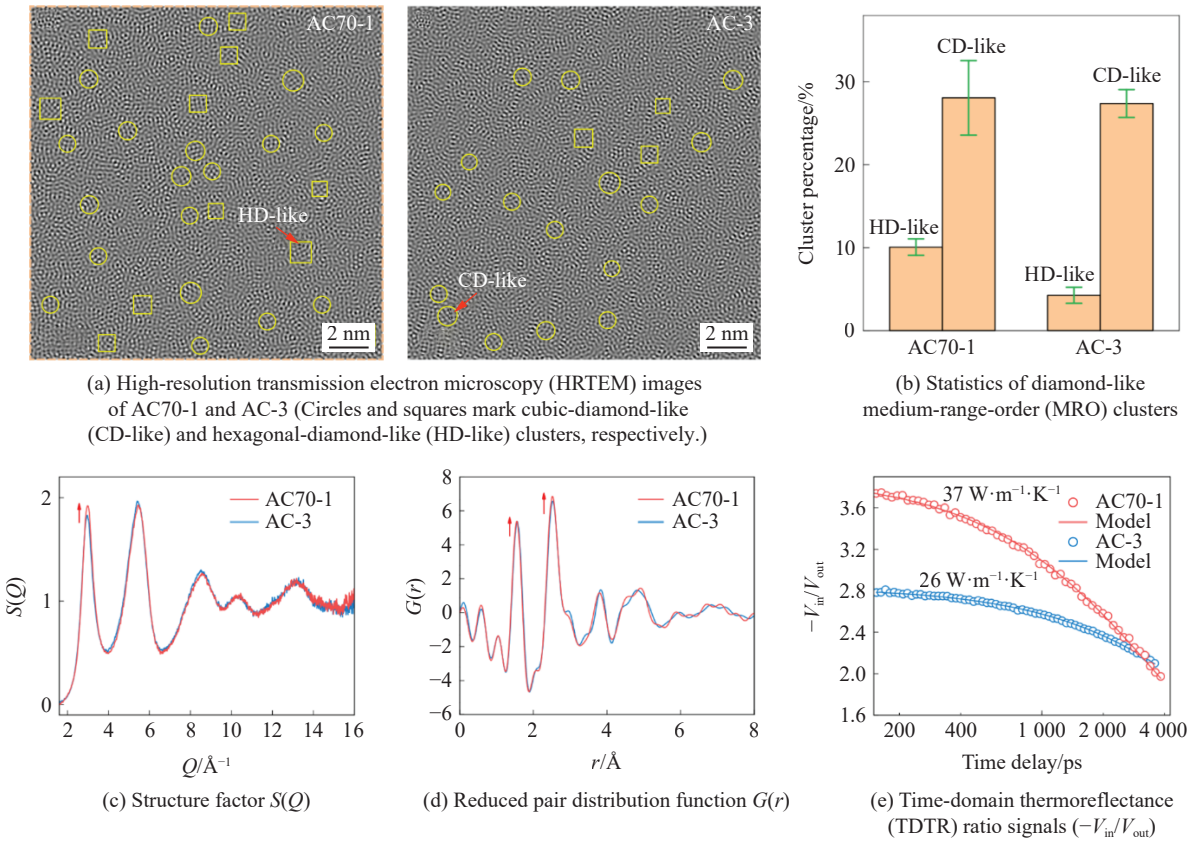


(a) X-ray diffraction (XRD) patterns and optical images　　(b) Electron energy loss spectroscopy (EELS) spectra

图 5　C_{70} 在不同温压条件下合成的非晶碳块材样品表征[15]

Fig. 5　Characterization of bulk amorphous carbon samples synthesized from C_{70} under different pressure-temperature conditions[15]

石团簇，尤其类六方金刚石团簇的含量为后者的 2 倍，如图 6(a) 和图 6(b) 所示。样品的结构因子和对分布函数（pair distribution function, PDF）数据也显示，由 C_{70} 制备的非晶金刚石材料具有显著增强的局域结构秩序，如图 6(c) 和图 6(d) 所示。这种强局域结构有序还赋予了材料更加优异的热传导性质，其热导率高达 (36.3±2.2) W/(m·K)，相比于由 C_{60} 制备的非晶态金刚石，提升了 38%（图 6(e)），刷新了非晶材料热导率的新纪录。这些结果说明非晶态金刚石材料的结构和性能具有前驱体依赖性，可以通过选用不同尺寸的富勒烯进行有效调节，为定向设计高性能非晶态金刚石材料提供了有效策略。这一调控策略有望扩展到其他共价非晶材料体系中，从而创造出更多具有优异性质的新型非晶材料。



(a) High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) images of AC70-1 and AC-3 (Circles and squares mark cubic-diamond-like (CD-like) and hexagonal-diamond-like (HD-like) clusters, respectively.)

(b) Statistics of diamond-like medium-range-order (MRO) clusters

(c) Structure factor $S(Q)$

(d) Reduced pair distribution function $G(r)$

(e) Time-domain thermoreflectance (TDTR) ratio signals ($-V_{in}/V_{out}$)

图 6　由 C_{70} 和 C_{60} 前驱体制备的 sp^3 非晶碳样品的局域结构与热导率[15]

Fig. 6　Local structure and thermal conductivity of sp^3 amorphous carbon derived from C_{70} and C_{60} [15]

在非晶基体中引入晶体复合相也可以有效改变其结构不均匀性，进而调控和优化物理性能。这一策略已经在金属玻璃中广泛应用。研究表明，通过在金属玻璃中析出均匀的晶体相可以显著改善其韧塑性[36–37]。2024 年，Li 等[38] 将这一策略运用到了非晶碳体系，通过选取均匀混合的氮化硼纳米管和富勒烯作为前驱体，在高温高压下制备出 sp^3 非晶碳-氮化硼复合材料（图 7(a)）。该复合材料展现出高硬度与高韧性的有效结合，维氏硬度达到 86.2 GPa，韧性达到 10.2 MPa·m$^{1/2}$（见图 7(b) 和图 7(c)），均超越了聚晶立方氮化硼。通过对裂纹扩展行为进行分析，发现大部分裂纹尖端在氮化硼和 sp^3 非晶碳的边界附近被迫偏转或阻碍，即 sp^3 非晶碳的引入有效抑制了裂纹尖端迁移（图 8）。这一结果表明，通过晶体-非晶复合实现材料强化的方法是一个普适的策略。该策略也有望实现其他超硬材料力学性能的优化。

sp^3 成键的非晶碳材料展现出的优异力学、光学和热学性质，使其在精密加工和光电探测领域都具有重要的应用潜力。然而，受限于较高的合成压力，样品尺寸限制在毫米级，严重阻碍了进一步的应用发展。如何优化合成工艺，实现大尺寸制备，亟需探索。2025 年，Pan 等[39] 改进了高温高压组装体，在组装中加入了硬质氧化铝组件，实现了单轴压力环境（见图 9(a)，其中 D 为直径，H 为高度，D_o 为外径，D_i 为内径）。他们发现，通过在高温高压条件下施加大单轴应力，可促进富勒烯的塌缩非晶化，将次晶

态金刚石的合成压力从 30 GPa 降低至 16 GPa(图 9(b))。进一步利用分子动力学模拟，对比了富勒烯 C_{60} 在单轴加压环境和静水压环境下的结构演化过程，从原子尺度揭示了单轴效应对次晶金刚石形成的作用。模拟结果显示，在单轴压下，C_{60} 分子在 20 GPa 时发生了显著的压缩，而在静水压下，C_{60} 分子的结构在 30 GPa 时仍保持完整(图 10)。通过对比分析加压过程中富勒烯的键长、体积和结构变化，发现单轴作用显著破坏了 C_{60} 笼子的对称性，促使其在较低压力下坍塌成无序碳结构，从而显著降低了次晶金刚石的制备压力。单轴加压有效降低了次晶金刚石的合成压力，为 sp^3 成键的非晶碳材料的规模制备和应用提供了可能。

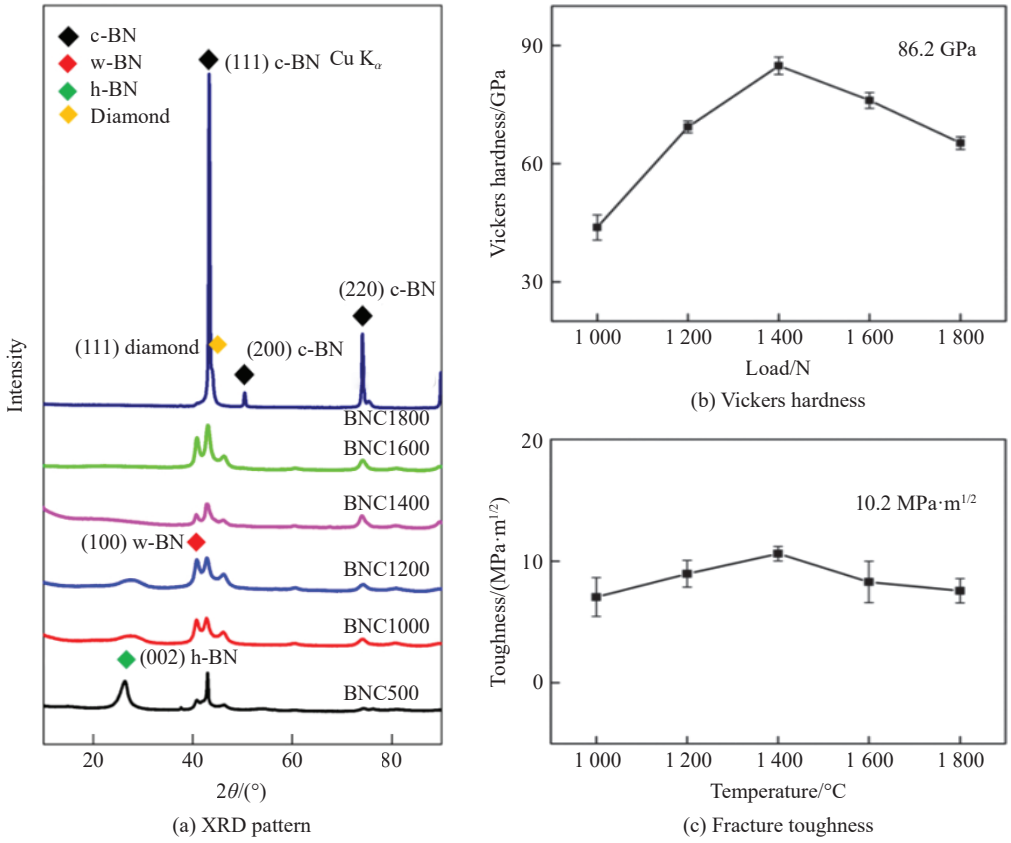


图 7　氮化硼纳米管和富勒烯混合物前驱体在 25 GPa 和不同温度下合成样品的 XRD 谱与力学性能[38]

Fig. 7　XRD patterns and mechanical properties of samples synthesized from a mixture of boron nitride nanotubes and fullerenes as precursors at 25 GPa under different temperatures[38]

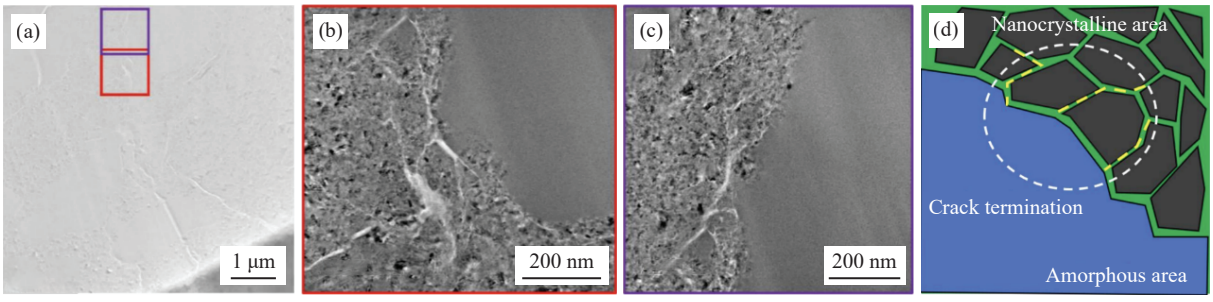
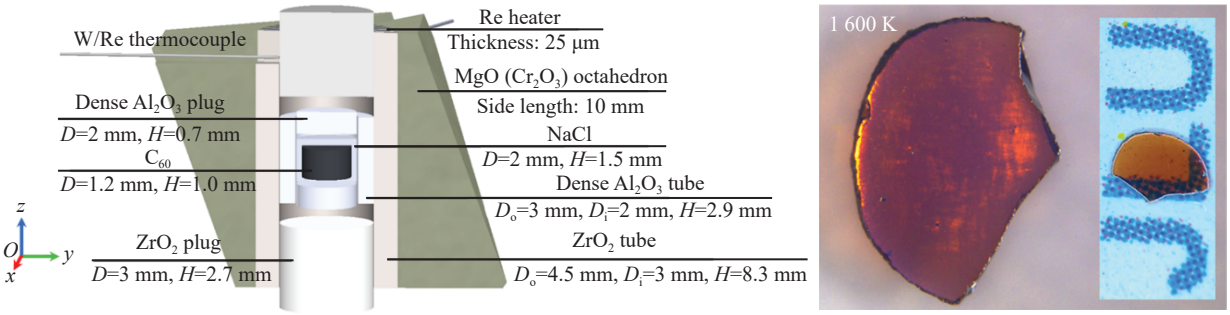


图 8　非晶金刚石-氮化硼复合材料的压痕断裂行为：(a) 在 25 GPa 和 1 400 ℃ 条件下获得的样品压痕区域的断裂形貌，(b)～(c) 图 8(a) 的局部放大图，(d) 非晶金刚石阻碍裂纹尖端扩展示意图[38]

Fig. 8　Indentation fracture behavior of the amorphous diamond-boron nitride composite material: (a) fracture morphology in the indentation area of the sample obtained at 25 GPa and 1 400 ℃; (b)−(c) zooming in images of Fig. 8(a); (d) schematic diagram showing amorphous diamond hindering crack-tip propagation[38]



(a) Sample assembly diagram　　(b) Optical images of the p-D samples

图 9　样品组装示意图和 16 GPa、1 600 K 下合成的次晶金刚石样品照片[39]

Fig. 9　Schematic diagram of the sample assembly, and the optical images of paracrystalline diamond samples recovered from 16 GPa and 1 600 K[39]

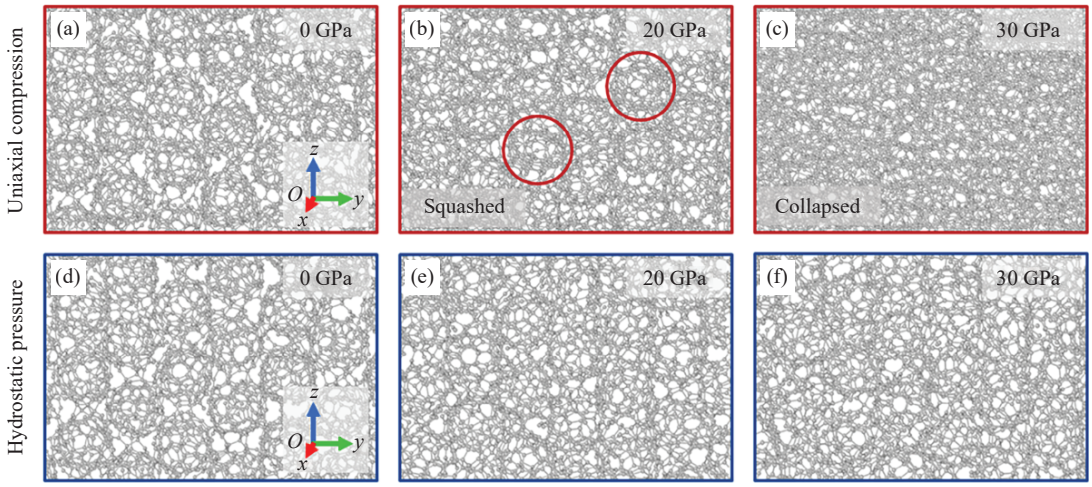


图 10　C_{60} 在单轴加压和静水压下的结构转变过程的分子动力学模拟结果[39]

Fig. 10　Molecular dynamics simulation of the structural transformation of C_{60} under uniaxial compression and hydrostatic pressure[39]

3　总结与展望

本文回顾了 sp^3 非晶碳材料制备的发展历程，并综述了其在形成机制、热力学稳定性、性能调控及大尺寸制备等方面的最新理论与实验进展。机器学习辅助的大尺度分子动力学模拟方法从原子尺度揭示了富勒烯在高温高压下的相变过程，确定了富勒烯内部大量存在的五元碳环以及超高压和低温条件是 sp^3 非晶碳形成的关键，而其内部原子极低的扩散系数则为其稳定制备提供了动力学保障。通过调控富勒烯前驱体中五/六元碳环比例，可以实现 sp^3 非晶碳材料结构和性能的调控，从而为定向设计性能更优异的 sp^3 非晶碳材料提供了普适性策略。单轴加压方法可显著降低次晶金刚石的合成压力，为推进该材料体系的大尺寸合成及应用探索提供了新的契机。

sp^3 非晶碳材料兼具高硬度、可调带隙、易加工成型及良好的光学透过性，在超精密加工、光电探测和光学窗口等领域展现出广阔的应用前景。然而，实现大尺寸、高质量、无裂纹缺陷样品的规模化制备以及可控高效的定向成型，仍面临诸多技术挑战。未来研究应重点突破高质量烧结工艺与精密成型方法等关键瓶颈，并深入开展功能特性探索，从而推动 sp^3 非晶碳从基础研究向实际应用的跨越式发展。

参考文献：

［1］ ISBERG J, HAMMERSBERG J, JOHANSSON E, et al. High carrier mobility in single-crystal plasma-deposited diamond [J].

Science, 2002, 297(5587): 1670–1672.
[2] WORT C J H, BALMER R S. Diamond as an electronic material [J]. Materials Today, 2008, 11(1/2): 22–28.
[3] HUANG Q, YU D L, XU B, et al. Nanotwinned diamond with unprecedented hardness and stability [J]. Nature, 2014, 510(7504): 250–253.
[4] TELLING R H, PICKARD C J, PAYNE M C, et al. Theoretical strength and cleavage of diamond [J]. Physical Review Letters, 2000, 84(22): 5160–5163.
[5] NIE A M, BU Y Q, LI P H, et al. Approaching diamond's theoretical elasticity and strength limits [J]. Nature Communications, 2019, 10(1): 5533.
[6] SHANG Y C, LIU Z D, DONG J J, et al. Ultrahard bulk amorphous carbon from collapsed fullerene [J]. Nature, 2021, 599(7886): 599–604.
[7] LIN Y, ZHANG L, MAO H K, et al. Amorphous diamond: a high-pressure superhard carbon allotrope [J]. Physical Review Letters, 2011, 107(17): 175504.
[8] ZHANG S S, LI Z H, LUO K, et al. Discovery of carbon-based strongest and hardest amorphous material [J]. National Science Review, 2022, 9(1): nwab140.
[9] ROBERTSON J. Diamond-like amorphous carbon [J]. Materials Science and Engineering R: Reports, 2002, 37(4): 129–281.
[10] ROBERTSON J. Plasma deposition of diamond-like carbon [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2011, 50(1S1): 01AF01.
[11] ROBERTSON J. Comparison of diamond-like carbon to diamond for applications [J]. Physica Status Solidi A, 2008, 205(9): 2233–2244.
[12] HIRAI H, TERAUCHI M, TANAKA M, et al. Band gap of essentially fourfold-coordinated amorphous diamond synthesized from C_{60} fullerene [J]. Physical Review B, 1999, 60(9): 6357–6361.
[13] ZENG Z D, YANG L X, ZENG Q S, et al. Synthesis of quenchable amorphous diamond [J]. Nature Communications, 2017, 8(1): 322.
[14] TANG H, YUAN X H, CHENG Y, et al. Synthesis of paracrystalline diamond [J]. Nature, 2021, 599(7886): 605–610.
[15] SHANG Y C, YAO M G, LIU Z D, et al. Enhancement of short/medium-range order and thermal conductivity in ultrahard sp^3 amorphous carbon by C_{70} precursor [J]. Nature Communications, 2023, 14(1): 7860.
[16] BILLINGE S J L, LEVIN I. The problem with determining atomic structure at the nanoscale [J]. Science, 2007, 316(5824): 561–565.
[17] MCCULLOCH D G, MCKENZIE D R, GORINGE C M. *Ab initio* simulations of the structure of amorphous carbon [J]. Physical Review B, 2000, 61(3): 2349–2355.
[18] MOSELER M, RIEDEL H, GUMBSCH P, et al. Understanding of the phase transformation from fullerite to amorphous carbon at the microscopic level [J]. Physical Review Letters, 2005, 94(16): 165503.
[19] UNKE O T, CHMIELA S, SAUCEDA H E, et al. Machine learning force fields [J]. Chemical Reviews, 2021, 121(16): 10142–10186.
[20] BEHLER J. Perspective: machine learning potentials for atomistic simulations [J]. The Journal of Chemical Physics, 2016, 145(17): 170901.
[21] ROWE P, DERINGER V L, GASPAROTTO P, et al. An accurate and transferable machine learning potential for carbon [J]. The Journal of Chemical Physics, 2020, 153(3): 034702.
[22] ZHANG L F, HAN J Q, WANG H, et al. Deep potential molecular dynamics: a scalable model with the accuracy of quantum mechanics [J]. Physical Review Letters, 2018, 120(14): 143001.
[23] ZHU Y B, FANG Z Y, ZHANG Z T, et al. Discontinuous phase diagram of amorphous carbons [J]. National Science Review, 2024, 11(4): nwae051.
[24] ZENG Z D, SHENG H W, LOU H B, et al. Mechanism of thermally assisted stabilization of pressure-induced sp^3 bonds in amorphous carbon [J]. Physical Review B, 2024, 109(21): 214113.
[25] ZHAO Y F, QIAN C, GLADKIKH V, et al. Simulated pressure-temperature carbon structure map obtained through uniaxial compression of bulk C_{60} [J]. Carbon, 2023, 202: 554–560.
[26] NI K, PAN F, ZHU Y W. Structural evolution of C_{60} molecular crystal predicted by neural network potential [J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(42): 2203894.
[27] JIN D, LI X Y, DING S C, et al. sp^2-sp^3 hybridized carbons from curved carbon precursors of fullerenes and single-walled

carbon nanotubes [J]. ACS Materials Letters, 2025, 7(4): 1179–1186.

[28] ZHAO Y F, ZHAO C, WANG X, et al. Stability of sp^3 hybridized amorphous carbon and its transformation to nanodiamond [J]. Small Methods, 2025, 9(8): 2500294.

[29] ZHANG Z T, FANG Z Y, WU H A, et al. Temperature-dependent paracrystalline nucleation in atomically disordered diamonds [J]. Nano Letters, 2024, 24(1): 312–318.

[30] YANG Y, ZHOU J H, ZHU F, et al. Determining the three-dimensional atomic structure of an amorphous solid [J]. Nature, 2021, 592(7852): 60–64.

[31] HIRATA A, GUAN P F, FUJITA T, et al. Direct observation of local atomic order in a metallic glass [J]. Nature Materials, 2011, 10(1): 28–33.

[32] SHENG H W, LUO W K, ALAMGIR F M, et al. Atomic packing and short-to-medium-range order in metallic glasses [J]. Nature, 2006, 439(7075): 419–425.

[33] ELLIOTT S R. Medium-range structural order in covalent amorphous solids [J]. Nature, 1991, 354(6353): 445–452.

[34] CHENG Y Q, MA E. Atomic-level structure and structure-property relationship in metallic glasses [J]. Progress in Materials Science, 2011, 56(4): 379–473.

[35] MA E. Tuning order in disorder [J]. Nature Materials, 2015, 14(6): 547–552.

[36] HOFMANN D C, SUH J Y, WIEST A, et al. Designing metallic glass matrix composites with high toughness and tensile ductility [J]. Nature, 2008, 451(7182): 1085–1089.

[37] PENG H L, LI M Z, WANG W H. Structural signature of plastic deformation in metallic glasses [J]. Physical Review Letters, 2011, 106(13): 135503.

[38] LI J K, NIU G L, MU P Y, et al. Amorphous diamond embedded in dense boron nitride with excellent mechanical properties [J]. Microstructures, 2024, 4(1): 2024010.

[39] PAN Y, YUAN X H, CHENG Y, et al. Uniaxiality-induced reduced-pressure synthesis of ultrahard paracrystalline diamond [J]. Advanced Materials, 2025, 37(27): 2500037.

Research Progress on the Formation and Regulation Mechanisms of sp^3 Amorphous Carbon under High Pressure

ZHAO Yaping, LI Xu, SHANG Yuchen, YAO Mingguang, LIU Bingbing

（*State Key Laboratory of High Pressure and Superhard Materials*, *College of Physics*, *Jilin University*, *Changchun* 130012, *Jilin*, *China*）

Abstract: Since the successful synthesis of bulk sp^3 amorphous carbon in 2021, this material has attracted considerable attention owing to its ultrahigh hardness, mechanical isotropy, potential for shaping and machining, and distinctive electronic structure. These features make it a promising candidate for applications in ultra-precision machining and optoelectronic detection. Recent studies have mainly focused on the formation mechanism, thermodynamic stability, structural and property regulation, and synthesis process optimization of sp^3 amorphous carbon materials derived from fullerenes under high-pressure and high-temperature conditions. These studies have not only deepened the understanding of the formation mechanism of sp^3 amorphous carbon, but also promoted the further development of its functional applications. This review systematically summarizes the relevant research progress and discusses future key directions, including the large-size and high-quality synthesis, precision shaping, and functional application expansion of sp^3 amorphous carbon.

Keywords: sp^3 amorphous carbon; superhard materials; high temperature and high pressure; fullerene; structural regulation