

高压下新型超硬非晶碳材料合成研究进展

尚宇琛, 张 盈, 姚明光, 刘冰冰

(吉林大学 物理学院, 超硬材料国家重点实验室, 长春 130012)

摘 要: 非晶碳材料随着其内部 sp^3 杂化键成分的不断增加, 展现出更加优异的力学、光学和热学性质。高压作为一种极端物理条件, 可以有效促进材料中碳原子由 sp^2 向 sp^3 发生成键转变。本文介绍了近年来高压下新型超硬非晶碳材料合成与研究取得的一些成果和进展, 主要利用富勒烯、玻璃碳等碳前驱体, 研究其在高压、高温高压以及剪切应变下制备超硬非晶碳, 及其结构转变机理。这些结果深化了对共价非晶材料微观结构转变以及其结构与性能之间关联的认识, 基于此, 对未来极端条件下超硬 sp^3 非晶碳材料的合成做出了展望。

关键词: 非晶碳材料; 高温高压; 富勒烯; 玻璃碳; 超硬

中图分类号: O521.2 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)04-01078-13

网络出版时间: 2023-03-23



Recent Progress on Synthesis of New Superhard Amorphous Carbon Materials under High Pressure

SHANG Yuchen, ZHANG Ying, YAO Mingguang, LIU Bingbing

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

Abstract: Amorphous carbon materials exhibit more advantages in mechanical, optical and thermal properties with the increasing concentration of sp^3 -hybridized bonds. High pressure, as an extreme physical condition, can effectively trigger sp^2 to sp^3 bonding conversion in carbon materials. In this review, some recent achievements and progress on the synthesis of new superhard amorphous carbon materials under high pressure were introduced, mainly including the studies on the transformation of fullerene and glassy carbon into sp^3 amorphous carbon material under high pressure and high temperature or high pressure with shear stress. These results deepen our understanding on the structural transition of covalently bonded amorphous materials and the relation between their microstructure and properties. Based on this, we also hold out some prospect for the future study of new superhard sp^3 amorphous carbon materials under extreme conditions.

Keywords: amorphous carbon materials; high temperature and high pressure; fullerene; glassy carbon; superhard

碳元素由于其较小的原子半径以及丰富的杂化方式(sp^1 、 sp^2 、 sp^3), 可形成多种结构和性质迥异的同素异形体^[1], 其中金刚石和石墨就是典型的碳原子分别由全 sp^3 和全 sp^2 杂化之后形成的碳晶体(图 1)。金刚石中每个碳原子与相邻的 4 个碳原子形成 4 个高强度的等性 σ 键, 以碳

四面体为基本单元构成稳定的空间网络结构, 这使其成为自然界中硬度最高的材料^[2]。而在层状结构的石墨中, 层内的碳原子之间以三重配位的形式形成强共价键, 层与层之间则以弱的 van der Waals 力相结合, 导致其层间容易滑移, 因而质地较为松散^[3]。

收稿日期: 2023-02-18。 修订日期: 2023-02-21。

基金项目: 国家自然科学基金(51822204, 51320105007); 国家重点研发计划(2018YFA0305900, 2018YFA0703400)。

第一作者: 尚宇琛(1994—), 男, 博士研究生。

通信作者: 姚明光(1980—), 男, 博士, 教授;

刘冰冰(1967—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2023-02-18. Revised date: 2023-02-21.

First author: SHANG Yuchen (1994—), male, Doctoral candidate.

E-mail: shangyc19@mails.jlu.edu.cn

Correspondent author: YAO Mingguang (1980—), male, Ph.D., Professor; LIU Bingbing (1967—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: yaomg@jlu.edu.cn; liubb@jlu.edu.cn

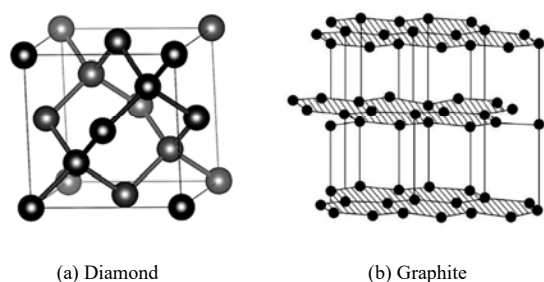


图 1 金刚石和石墨的结构示意图

Fig. 1 Geometric structure of diamond and graphite

石墨和金刚石都为典型的晶态碳形式, 而当碳原子不具有晶体形式的长程周期性排列时形成的则为非晶态碳材料。非晶碳的结构与性质取决于其内部 sp^3 与 sp^2 杂化键成分的相对比例, 一般认为, sp^3 杂化键决定非晶碳材料的力学性质, sp^2 杂化键决定其光学和电学性质^[4]。无定形碳就是典型的碳原子以 sp^2 杂化为主形成的非晶碳材料, 可以通过高温热解有机物前驱体使其炭化形成, 内部主要由小尺寸的无序堆垛的卷曲石墨微晶组成, 并且这些微晶片层还包含一些非六元的五元、七元碳环等^[5]。无定形碳具有与石墨相类似的导电等性质, 但又由于内部含有的无序湍层结构以及大量孔隙, 使其在吸附净化、催化以及锂电池负极材料应用领域展现出了独特的优势^[5-6]。通过向非晶碳中引入 sp^3 成键的碳原子可以显著改变其力学、光学和热学性质^[4], 20 世纪 70 年代, Aisenberg 等^[7]利用离子束沉积法首次制备出了具有部分金刚石特点的非晶碳薄膜, 一种具有 sp^2 和 sp^3 混合成键状态的非晶碳结构, 被称为类金刚石碳(DLC)薄膜。之后随着研究的积累以及沉积方法的不断成熟, DLC 薄膜内部的 sp^3 杂化键含量也不断提升, 且已实现可控制备^[4]。高 sp^3 含量使得 DLC 薄膜具有超高的硬度、优异的耐磨性能、宽光学带隙、良好的光学透过性以及化学惰性, 在机械、电子、光学以及生物医学等领域得到了广泛的应用^[4,8-9]。然而, DLC 受限于其沉积方法通常以薄膜的形式存在, 只能附着在基体上进行使用^[9], 其 sp^3 含量最高也只有 85%~88% (摩尔分数), 且大多情况下含氢^[4]。探索 sp^3 含量接近 100% 的非晶碳块体材料, 其性质有望更加接近金刚石晶体, 同时又将展现出非晶结构的独特性质, 是非晶和碳材料领域的重要科学目标。

非晶碳材料的合成是在时间或拓扑结构的限制下产生的, 这会阻止其达到能量较低的结晶状态^[10]。传统意义上的氧化物玻璃、金属玻璃以及硫系非晶态半导体等, 其合成方式基本都是对融化后

的液体过冷得到的^[11-12]。液体内部的粒子是非定域且无序的, 由液体向非晶态固体的转变, 其实也就是对无序的液体的快速冻结, 这种情况下时间为限制因素。DLC 薄膜形成过程中, 气相的碳离子束与基底发生非弹性碰撞后, 在基底上快速凝结、成核然后进一步生长, 这是一种气相到非晶相的转变, 在此情况下, 时间同样是限制因素^[4]。而无定形碳则是通过对含有碳的有机物前体进行热处理获得, 这个过程中可能会导致形成湍层无序的带状交联结构, 这种结构难以进一步石墨化从而形成无定形碳, 这种情况下拓扑结构是限制因素^[5]。对于金刚石这种熔点非常高的物质(4 500 K 以上)来说^[13], 很难通过融化再快速淬火得到其相应的非晶态。高压作为一种极端物理条件, 能有效的缩短材料中原子、分子间距离, 调节其电子结构和成键状态, 可以获得具有异于常压结构与性质的高压新相, 是构筑常规条件下难以得到的新材料的重要途径^[14]。因此, 通过选择合适的非晶碳前驱体, 或研究碳材料的非晶化转变, 并在一定条件下通过固-固相变, 诱导其发生成键变化, 有望实现非晶碳的成键调控, 合成出不同特性的非晶碳材料。本文总结了近年来以富勒烯和玻璃碳 2 种典型的碳前驱体为主, 在高压、高温高压以及剪切应变下获得新型非晶态碳材料的研究成果。这些成果为极端条件下合成更多具有优异性质的新型共价非晶材料提供了有益参考。

1 富勒烯压致非晶化及其超硬非晶结构

富勒烯是典型的零维碳材料, C_{60} 是最具代表性的成员, 由 12 个碳五元环和 20 个碳六元环交替拼接而成^[15]。 C_{60} 分子具有高度的对称性, 并且由于碳碳之间很强的共价键相连, 使得单个 C_{60} 分子具有非常高的体弹模量, 理论计算约为金刚石的 2 倍^[16]。但常规条件下富勒烯以分子晶体形式存在, 分子间以弱的 van der Waals 力相结合, 形成面心立方结构晶体^[17]。常温常压下 C_{60} 分子在格点上高速的自由转动, 而在高压下分子间相互作用增强, 会使得分子自由转动被抑制, 发生取向有序的结构转变^[17]。在 C_{60} 分子中五元环与六元环相接形成较长的[5-6]键, 六元环与六元环相接形成较短的[6-6]键, 其中[6-6]键双键成分更高, 较为活泼, 在高压下容易打开与相邻分子通过环加成反应形成分子间共价键。因此, 大量研究致力于以这种“超硬”笼状结构分子为构筑单元, 通过压力在分子间引入共价键, 构建具有优异力学性质的新型三维碳结构^[17]。然

而, 由于碳笼上均匀分布着 30 个活泼的[6–6]键, 在压力作用下相邻分子间极易发生无序、随机成键, 进而引起碳笼发生塌缩、非晶化, 形成非晶碳簇。塌缩形成的非晶碳簇在适当的温压条件下进一步聚合连接、甚至重构后会形成具有优异力学性能的非晶碳材料, 因此 C_{60} 是一种较为理想的获得新型非晶碳材料的前驱体。

1.1 室温高压下 C_{60} 的非晶化转变

C_{60} 分子在高压下通常发生分子间聚合成键, 而随着压力升高, 碳笼出现形变和塌缩, 发生非晶化转变。早在 1992 年, Regueiro 等^[18]就发现通过快速的压缩 C_{60} 到约 20 GPa, C_{60} 可直接转化为纳米–微米级的金刚石晶粒, 并且卸压产物中混有 sp^3 键富集的非晶碳。直到 2012 年 Álvarez-Murga 等^[19]利用三维 X 射线衍射计算机层析成像技术(3D-DSCT), 详细分析了 C_{60} 在 20 GPa 高压下制备出的产物的成分, 发现其由石墨、压缩石墨、金刚石和类 sp^3 非晶碳 4 种碳相组成(图 2b), 其中类 sp^3 非晶碳的 X 射线衍射(XRD)谱表现出 2 个面间距 d 值分别为 2.12 Å 和 1.22 Å 的衍射宽包, 具有非晶结构的衍射特征。此外, 研究人员还采用高压下施加剪切力的方法研究了富勒烯的结构转变。1994 年, Blank 等^[20]

利用剪切压机, 结合 Raman 光谱技术研究了剪切效应对 C_{60} 在高压下结构相变的影响。发现将 C_{60} 加压到 20 GPa, 再施加剪切力后样品变透明, 并且初始 C_{60} 的 Raman 峰基本消失, 只在约 1550 cm^{-1} 附近出现 1 个大的宽包, 并且卸压是不可逆的, 这表明 C_{60} 在较大剪切作用下发生了塌缩非晶化。有趣的是, 此非晶相具有超硬的性质, 在剪切压机旋转的时候, 并不会发生屈服形变, 而是会在金刚石砧面上滑动, 并在砧面上留下明显的划痕(图 2a)。在之后的理论模拟研究中也证实了剪切效应对 C_{60} 的非晶化以及 sp^2 – sp^3 成键转变有着至关重要的作用。2005 年, Moseler 等^[21]利用紧束缚分子动力学模拟的方法在 2000 K 温度下, 理论上研究了 C_{60} 在静水压, 以及施加剪切作用下的结构演化。发现在静水压条件下, 碳笼在约 40 GPa 开始塌缩非晶化, 而在施加剪切应力的条件下, 碳笼在 30 GPa 就会发生塌缩(图 2c), 并且剪切应力施加的越大, 塌缩的压力也会随之降低, 从最终产物卸压后可以获得 sp^3 含量达到 79% 的高密度非晶相, 理论计算其体弹模量可达 320 GPa。这些研究表明, 高压下富勒烯碳笼发生塌缩非晶化, 伴随着部分碳原子的 sp^2 – sp^3 成键转变, 可以形成非晶碳结构。

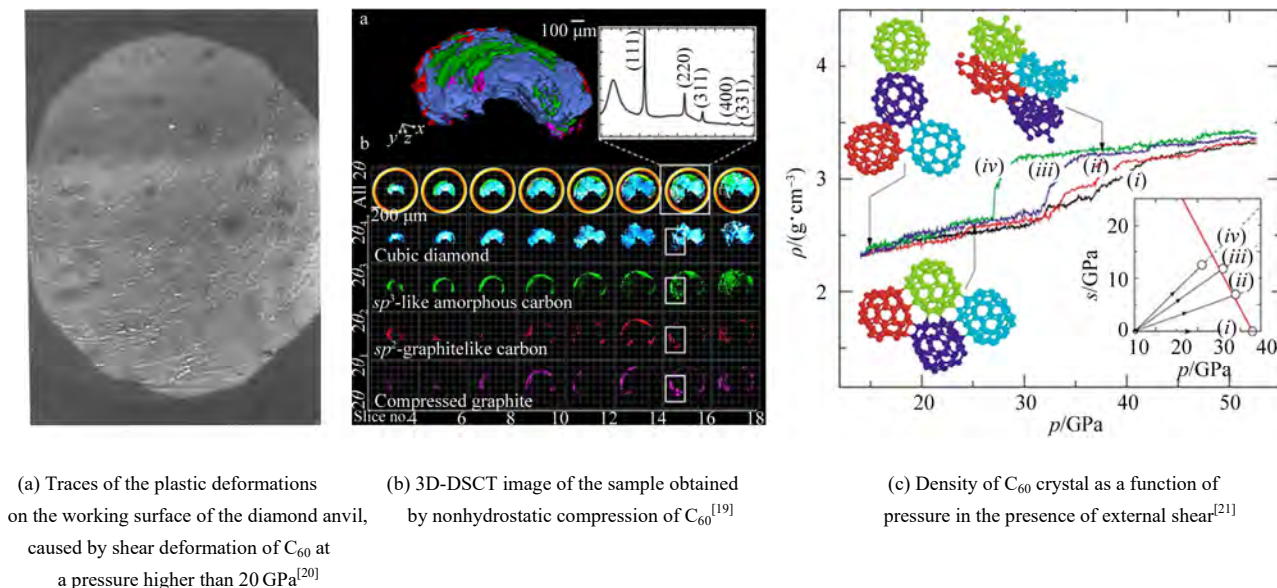


图 2 C_{60} 在剪切高压下的结构和性质演化

Fig. 2 Structure and properties evolution of C_{60} under high pressure with shear stress

1.2 压致富勒烯塌缩构筑的长程有序非晶碳簇结构

富勒烯可与碳骨架溶剂分子通过 van der Waals 力相结合形成共晶, 且溶剂分子的引入也显著影响着富勒烯的物理性质。2006 年, Wang 等^[22]利用自主发展的溶剂挥发法制备出了高质量的棒状间二甲苯/ C_{60} 纳米晶共晶, 并发现通过控制环境温度可以

调控纳米晶的尺寸和形貌, 更有趣的是间二甲苯的引入显著提升了富勒烯的光致发光强度^[23]。随后, 该课题组利用此方法, 将不同的溶剂分子引入到不同尺寸富勒烯晶格间隙中获得了多种具有不同形态、结构和性质的纳米晶材料^[24–25]。这些溶剂分子与富勒烯形成的共晶为高压下利用富勒烯单元构筑

新结构的研究带来了新的契机。

理想晶体是由完全相同的基本结构单元(原子、分子或离子等)在三维空间中周期性排列而构成的。而非晶体则是指短程有序但长程无序的一类固体。那么是否可以设计出原子排列短程无序、但却能长程有序的结构呢? 这种材料有望兼顾晶体和非晶的结构特点, 从而展现出不同于传统材料的性质。2012 年, Wang 等^[26]基于前期在富勒烯共晶合成上取得的进展, 结合高压技术, 从 C_{60} *m-xylene 溶剂化富勒烯共晶出发, 在高压研究中首次发现了一种由富勒烯塌缩形成的非晶碳团簇有序排列构筑的长程有序非晶碳团簇结构(OACC)。高压原位 Raman 光谱说明了原本的球形笼状结构的富勒烯分子在压力作用下发生不可逆形变、塌缩, 形成了非晶碳簇(图 3a)。进一步结合高压原位 XRD 以及卸压后样品的结构研究发现, 虽然 C_{60} 碳笼结构已被破坏, 但材料仍表现出了“晶体”的衍射特征(图 3b)。卸压样品的高分辨电镜(HRTEM)研究也发现材料中存在大量 OACC 区域以及部分完全非晶化区域^[27]。进一步对卸压 OACC 样品进行加热处理, 去除掉内部的溶

剂分子, 样品发生非晶化结构转变, 也没有任何富勒烯分子的光谱信号, 这进一步证明了 C_{60} 分子在高压下已经完全塌缩非晶化。此外, 原位的高压非弹性 X 射线散射(IXS)光谱显示随着压力提升, 样品中 sp^2 杂化碳原子不断减少, 并在最终高压相中碳原子完全转变为 sp^3 杂化(图 3c)。有趣的是, 卸压后材料在金刚石砧面上刻下了环形压痕, 表明 OACC 结构具有潜在的超硬特性, 这与其内部碳原子在高压下接近全 sp^3 杂化相符合。之后, Yao 等^[28]进一步探索了 OACC 结构的形成机制, 发现在这种结构中溶剂分子起着非常关键的作用, 在非晶碳簇之间起到了间隔和键连的作用, 从而维持了非晶碳团簇的长程周期性排列。基于此, 该团队又进一步设计合成出系列溶剂化富勒烯共晶, 如 C_{70} *m-xylene、 C_{60} *cubane、 $Sc_3N@C_{80}$ *cubane 以及 $Sm@C_{90}$ *m-xylene 等, 并利用高压技术, 获得了多种结构可调、由不同构筑单元形成的 OACC 结构^[29-32]。OACC 结构的发现拓展了人们对材料有序-无序性的认识, 打破了对传统固体材料的分类, 为固体材料添加了新的一员。

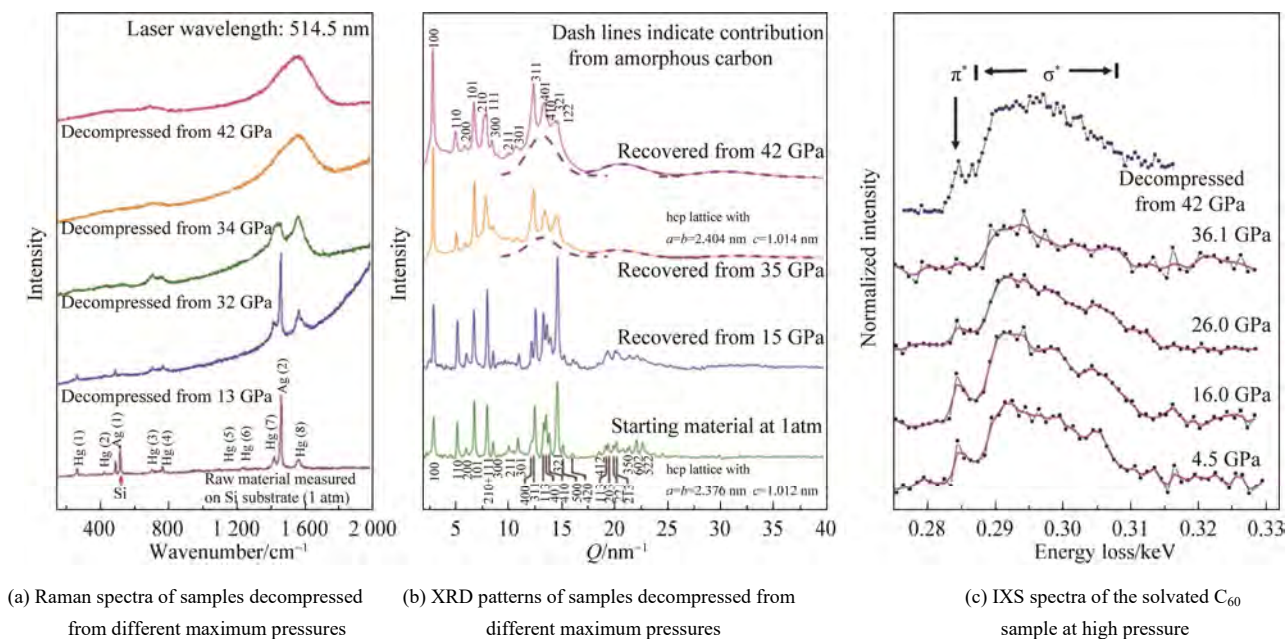


图 3 溶剂化 C_{60} 在高压下的结构转变^[26]

Fig. 3 Structure transformation of solvated C_{60} under high pressure^[26]

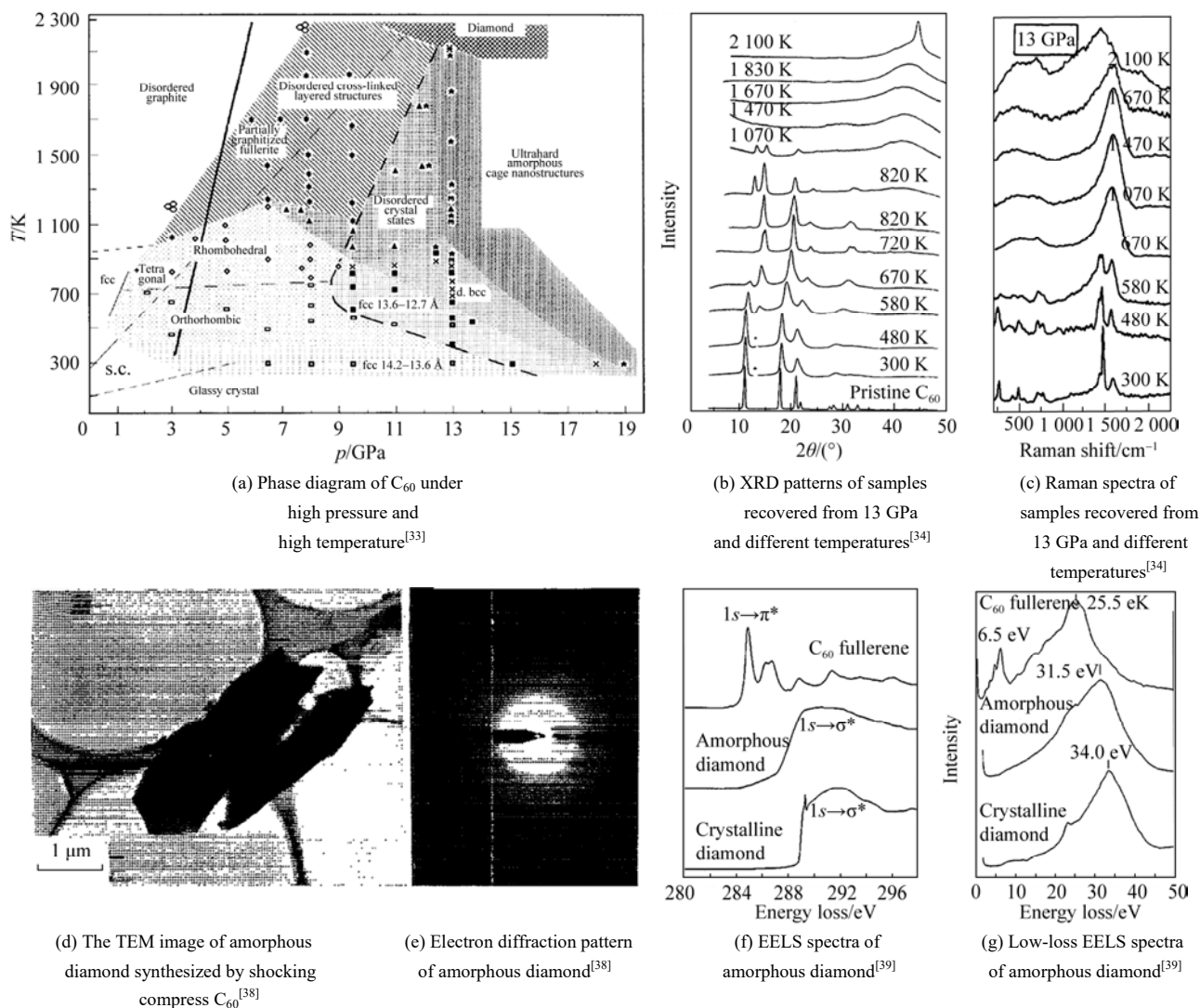
1.3 高温高压富勒烯合成超硬非晶碳块材

富勒烯在冷压条件下的成键与结构变化, 表明其在高压下伴随着 sp^2 - sp^3 成键转变, 可以形成具有潜在优异力学性能的高压相。然而, 利用金刚石对顶砧压机(DAC)或剪切压机配合原位光谱技术, 虽然可以有效的揭示富勒烯在高压下的结构变化过程, 但这些样品尺寸较小只有微米级别, 并且高压

相通常具有亚稳特性卸压很难保留。利用高温高压不仅可以降低结构相变压力点, 还有利于将高压相截获至常压, 实现新型碳材料的宏观合成。自 1995 年起, Blank 等利用大腔体压机, 研究了富勒烯 C_{60} 在 9.5–15 GPa, 300–2 100 K 温压范围内的结构相变(图 4a), 报道了多种不同维度的 C_{60} 聚合结构, 以及具有优异力学性质的非晶相结构^[33-37]。特别是对

于所合成出的外观呈现出亮黑色或黄褐色(薄片)、密度较大的样品, XRD 和 Raman 光谱都展现出显著的非晶材料的特点(图 4b 和图 4c), 其中非晶碳样品的 Raman 光谱表现出明显的代表 sp^2 杂化碳原子间 C=C 双键伸缩振动的 G 带, 表明内部存在 sp^2 碳成分。根据非晶样品表现出的不同特征的衍射谱, 作者将其分为非晶 I 态, 非晶 II 态和非晶 III 态^[37]。非晶 I 态和 II 态的 XRD 谱相似, 表现出在 d 值为 2.16~2.18 Å 和 2.98~3.34 Å 附近出现 2 个衍射宽包的特征, 而非晶 III 态则在 d 值为 2.16~2.18 Å 附近出现单个衍射宽包(图 4b)。进一步通过透射电镜(TEM)以及理论分析, 提出非晶 I 态和 II 态是由部分层间 sp^3 成键的无序堆垛的石墨烯形成的层状结构, 非晶 III 态则认为其是一种 sp^3 富集的纳米笼状

碳三维聚合形成的结构。有趣的是, 这些非晶材料在电学上还展现出半金属至半导体性质特征, 并且非晶 III 态还具有极高的硬度, 可在金刚石砧面上划出划痕。与此同时, Hirai 等^[38]利用动高压的方法, 通过冲击压缩富勒烯 C_{60} (55 GPa, 2 000 K)合成出了微米级别的透明非晶碳碎屑(称为非晶金刚石)(图 4d)。样品的电子衍射图谱显示其具有非晶的结构特点(图 4e)。并且, 其电子能量损失谱(EELS)中位于 285 eV 附近的 $1s \rightarrow \pi^*$ 损失峰变得很弱, 表明样品中只含有少量的 sp^2 碳成分^[39](图 4f 和图 4g)。此外, 作者还通过浮沉法推测出非晶金刚石的密度在 3.3~3.5 g/cm³ 之间^[39]。然而, 由于动高压合成的样品尺寸非常小, 只有微米级别, 无法对材料展开更详细的结构与性质研究。



a.bcc is distorted body-centered cube structure.

图 4 C_{60} 在高温高压下的结构转变

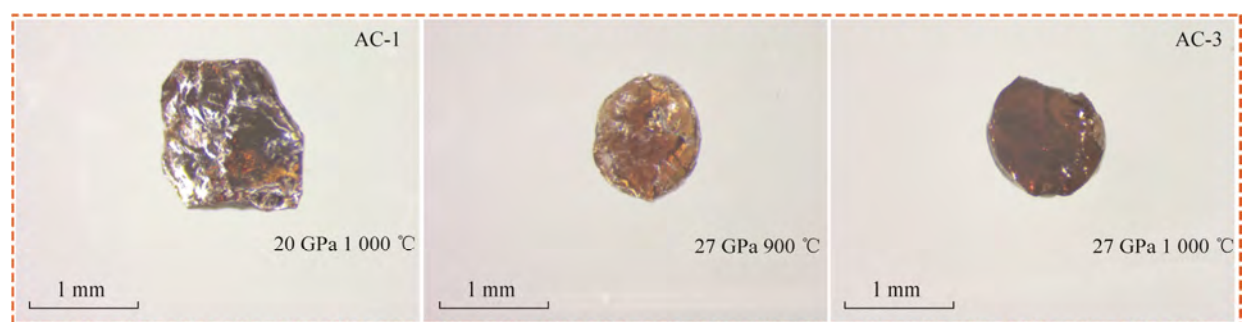
Fig. 4 Structure transformation of C_{60} under high temperature and high pressure

因此, 制备出大尺寸、高 sp^3 含量的非晶碳块体材料一直是研究者非常关心的课题。特别是全 sp^3

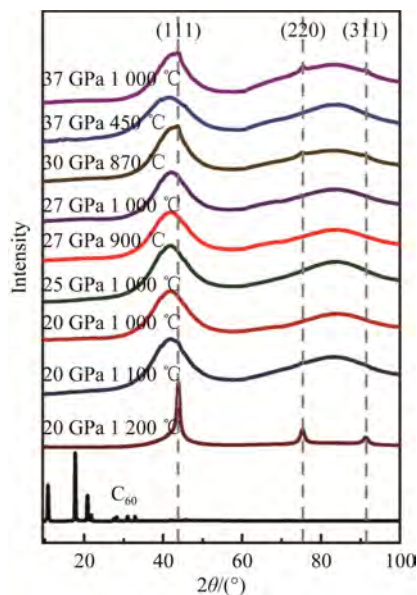
非晶碳可能会继承金刚石晶体的短/中程序, 从而表现出与金刚石相似的优异性能, 而又由于其非晶的

特征有望展现出更优越的性质, 如具有各向同性、独特的电子结构等特点, 这对碳材料以及非晶材料领域都具有重要的意义, 但也一直是极具挑战的科学难题。近期, 中国科技工作者在这方面取得了多项重要进展。Shang 等^[40]利用自主发展的大腔体压机超高压产生技术, 系统的探索了富勒烯 C_{60} 在 20~37 GPa 压力范围内的温压反应相图, 在碳笼接近塌缩的压力下(约 27 GPa)合成出了透明的、毫米级近全 sp^3 非晶碳块体材料(图 5a)。并且发现压力在相变过程中起着关键的作用, 在此区间之外, 略微提高压力, 合成的样品中容易引入金刚石纳米晶颗粒, 而降低压力样品中 sp^2 含量就会增多。合成样品的 XRD 谱, 表现出典型的非晶的特点(图 5b)。高

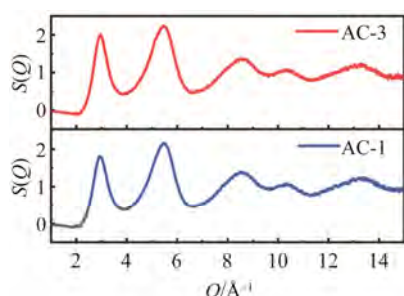
质量的非晶碳样品的 EELS 谱中具有 sp^2 特征的 $1s \rightarrow \pi^*$ 损失峰几乎完全消失(图 5e), 表明其是一种近乎全 sp^3 键的非晶碳材料。以玻璃碳作为标准的全 sp^2 杂化碳, 作者估算出样品的 sp^3 含量最高可达到 97% 以上(图 5e 和图 5f), 这也是迄今为止合成出的 sp^3 含量最高的毫米级非晶碳块体材料。此外, 还通过浮沉法确定了样品的密度大于 3.3 g/cm^3 。作者从 sp^3 非晶碳块材的高能同步辐射 XRD 中提取出了样品的结构因子和对分布函数数据, 发现非晶碳样品中第 1 与第 2 近邻原子间距离($1.54 \text{ \AA}$, $2.52 \text{ \AA}$)、键角(109.8°)以及配位数(约 4.05)与金刚石接近, 这也进一步证明了所合成的非晶碳块材具有近全 sp^3 杂化成键的类金刚石四配位结构(图 5c 和图 5d)。



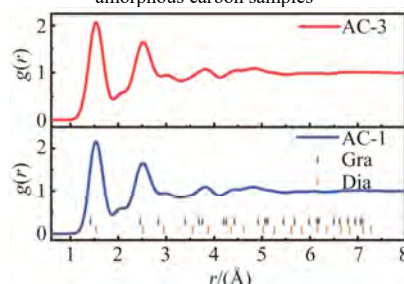
(a) Optical photographs of the sp^3 amorphous carbon samples recovered from different high pressure and high temperature conditions



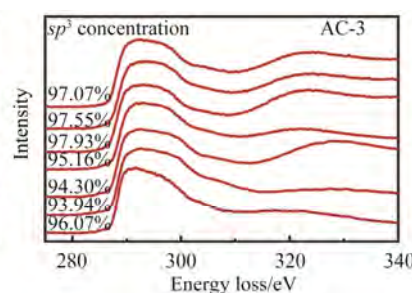
(b) XRD patterns of samples recovered from different high pressure and high temperature conditions



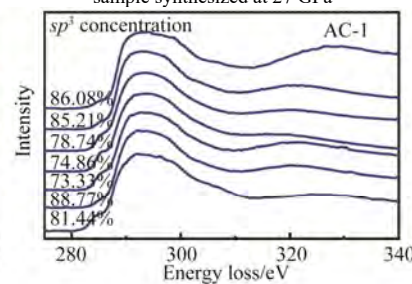
(c) Structure factor $S(Q)$ of sp^3 amorphous carbon samples



(d) Pair distribution function $g(r)$ of sp^3 amorphous carbon samples



(e) EELS analysis of sp^3 amorphous carbon sample synthesized at 27 GPa



(f) EELS analysis of sp^3 amorphous carbon sample synthesized at 20 GPa

图 5 sp^3 非晶碳的合成与结构表征^[40]

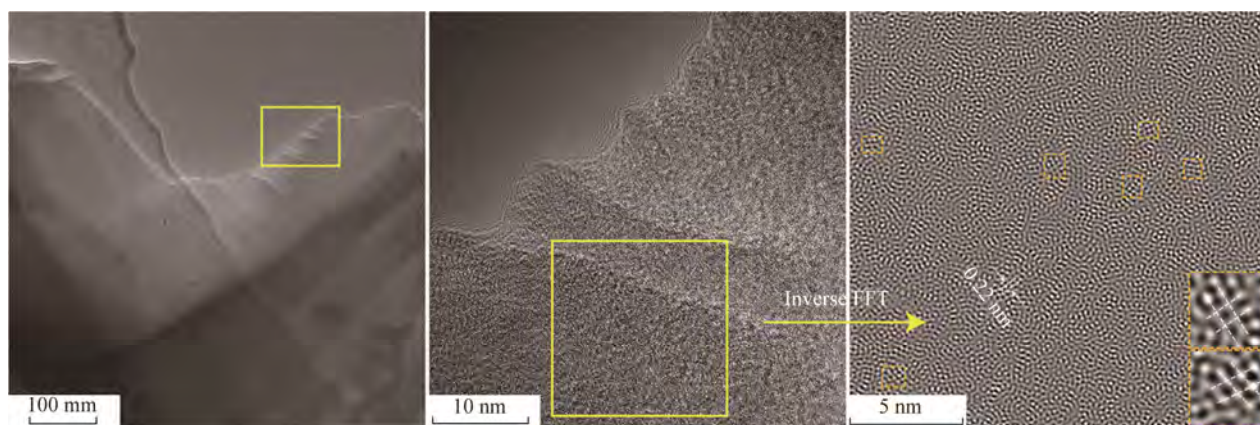
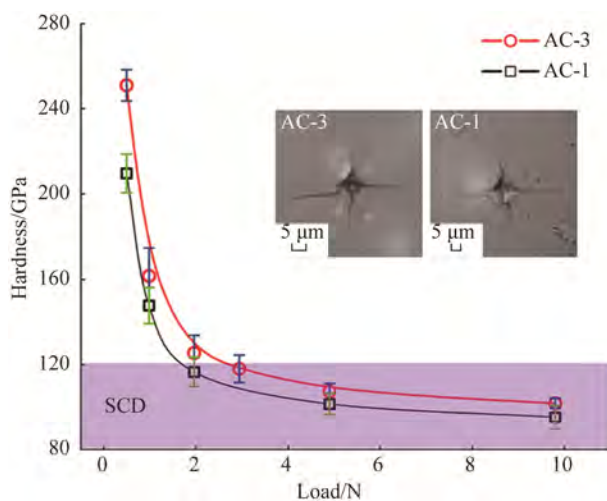
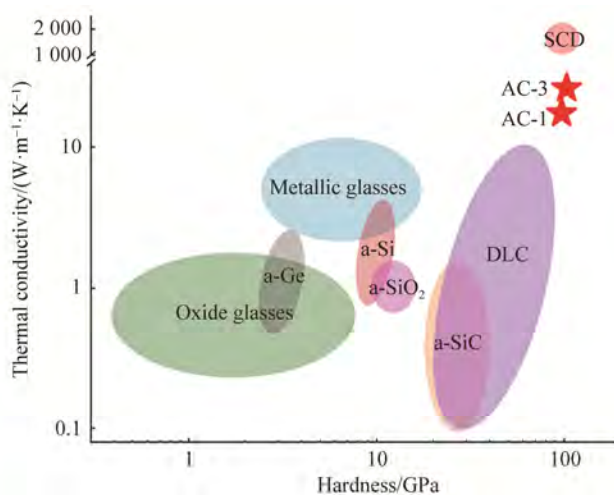
Fig. 5 Synthesis and structure characterization of sp^3 amorphous carbon^[40]

近年来, 先进的电子显微镜技术已成功应用于非晶金属、非晶硅等材料的结构表征, 可以直接观测非晶材料内部局域的微观结构特征^[41-42]。Shang

等^[40]利用先进的球差校正透射电子显微镜, 进一步对 sp^3 非晶碳的微观结构进行了直观解析。样品边缘呈现独特的玻璃断裂形貌(图 6a), 在 HRTEM 照

片中也没有观察到任何长程有序的晶体结构(图 6b), 表明样品具有非晶的特点。有趣的是, 通过进一步对 HRTEM 照片进行反 Fourier 变换处理, 在非晶碳中观察到许多具有类金刚石结构特点的短/中程有序团簇(<1 nm), 这些类金刚石碳团簇随机分布在非晶 sp^3 碳网络中, 共同构成了 sp^3 非晶碳结构(图 6c)。近乎 100% 的 sp^3 杂化键含量以及独特的短/中程有序结构使得 sp^3 非晶碳展现出优异的力、热、光学性质(图 6e)。并且毫米级尺寸也为非晶碳块材的物理特性表征提供了保障。研究发现, 近全 sp^3 非晶碳的维氏硬度值达到 102 GPa(9.8 N 载荷

下)(图 6d), 弹性模量达到 1 182 GPa, 可与金刚石相媲美。该非晶碳材料的光学带隙为 2.7 eV, 还表现出较好的热传导性能, 热导率达到 26 W/(m·K) (图 6e)。此外, 通过改变压力条件, 作者实现了对非晶碳中 sp^3 含量的精细调控, 发现了非晶碳 sp^3 含量与其光学带隙、热导率成相关, 获得了系列光学带隙可调(1.85~2.79 eV)的非晶碳材料。这些优异的力学和热学性质, 以及宽范围可调的光学带隙, 使得 sp^3 非晶碳块材在超硬材料精密机械加工、光学窗口、光电探测、太阳能光伏等领域有着广泛的应用前景。

(a) TEM image of sp^3 amorphous carbon(b) HRTEM image of sp^3 amorphous carbon(c) Inverse Fourier transform (FFT) image of sp^3 amorphous carbon(d) Vickers hardness of sp^3 amorphous carbon samples as functions of applied load(e) Hardness and thermal conductivity of sp^3 amorphous carbon in comparison with other known amorphous materials图 6 sp^3 非晶碳的微观结构和物理性质^[40]Fig. 6 Microstructures and physical properties of sp^3 amorphous carbon^[40]

与此同时, Zhang 等^[43]研究了富勒烯 C_{60} 在 25 GPa 压力和不同温度条件下(室温至 1 900 °C)的结构变化, 获得了光学带隙分布在 1.5~2.2 eV 的非晶碳材

料, 其中, 在 25 GPa 1 200 °C 合成出的非晶碳块体材料(样品 AM-III)(图 7a)呈现出黄色透明的特点, 具有半导体性质, 其光学带隙为 2.15 eV(图 7b)。样

品 AM-III 还表现出优异的力学性能: 样品 AM-III 微米柱的单轴压缩试验表明其抗压强度可以达到 70 GPa, 超过了单晶金刚石(100)方向的抗压强度, 是已知非晶材料中强度最高的材料; 材料在 3.92 N 载荷下维氏硬度达到 113 GPa, 可以划坏金刚石表面(图 7c)。样品 AM-III 的密度为 $(3.30 \pm 0.08) \text{ g/cm}^3$, 其等离子体震荡峰出现在 EELS 低能损失区的较高能量位置(32.8 eV)。基于前人总结的^[43]多种碳材料的密度以及 EELS 等离子体震荡峰位随 sp^3 含量的变化曲线,

作者估计了样品中的 sp^3 杂化键含量。此外, HRTEM 照片显示非晶碳材料内部含有一定数量的“蠕虫状”无序特征的结构碎片, 这些碎片的平均尺寸随着合成温度的升高不断减小, 在 1 200 °C 合成的样品 AM-III 中无序单元的尺寸降到 4 Å。在随后的研究中, Zhang 等^[44]还在低压高温(15 GPa, 800~1 000 °C)的条件下从富勒烯 C_{60} 出发合成出带隙分布在 0.1~0.3 eV 的窄带隙半导体超硬非晶碳材料, 该材料是部分 sp^3 成键的非晶碳, 展现出了优于单晶金刚石的断裂韧性。

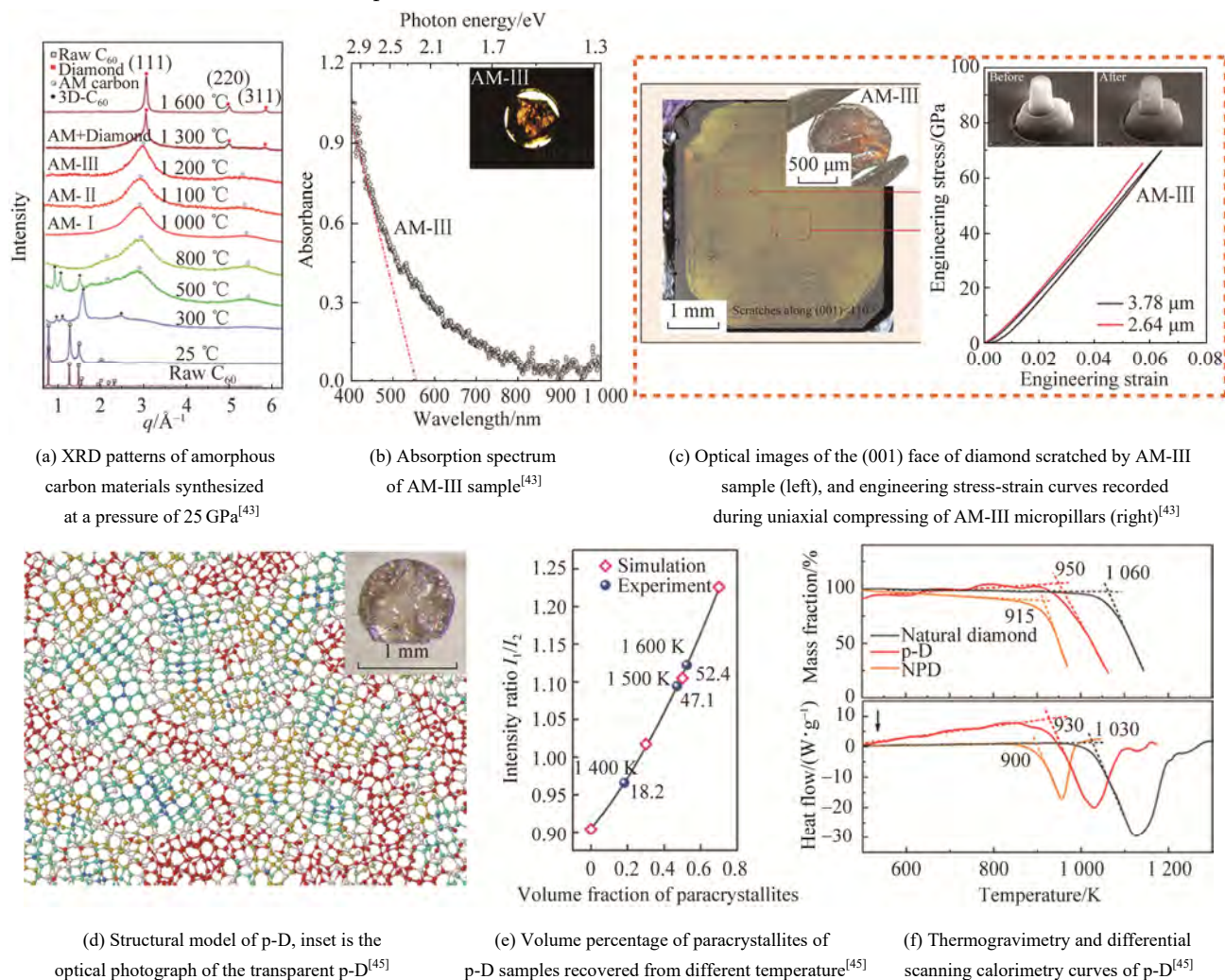


图 7 AM-III 和次晶金刚石的结构和性质表征
Fig. 7 Structure and property characterizations of AM-III and p-D

Tang 等^[45]在 30 GPa、1 400~1 600 K 温压条件下处理富勒烯 C_{60} 合成出了一种新形态的金刚石-次晶结构金刚石(p-D), 其内部含有一定数量的亚纳米尺寸的畸变的金刚石晶粒(图 7d)。次晶是一种为了解释非晶的中程序而提出的结构模型, 早期在解释非晶硅的中程序结构时提出过^[46-47]。p-D 的 HRTEM 照片显示其内部含有大量的 0.5~1.0 nm 尺寸范围内的“次晶晶粒”, “晶粒”内部具有 2 种晶面条纹, 分

别对应于立方金刚石的(111)面和六方金刚石的(100)面, 而其晶面夹角相对于标准的立方和六方结构有一定偏差, 表明这些晶粒具有扭曲的晶格结构。利用大尺度经典分子动力学方法, 作者模拟了高温高压下富勒烯 C_{60} 向 p-D 转变的过程, 认为 p-D 的形成高度依赖于 C_{60} 前驱体的初始结构, 加压过程中有序排列的碳笼之间形成的 sp^3 杂化键为 p-D 成核提供了丰富的位点。为了获得样品中次晶含量信息,

作者计算了 p-D 的结构因子数据, 发现其第 1 与第 2 个峰的峰强比(I_1/I_2)与次晶含量成正相关, 结合试验测得的衍射数据, 估算出在 1 600 K 条件下合成的样品内部的次晶含量可以达到 52.4%(图 7e)。此外, p-D 的维氏硬度在 4.9 N 载荷下达到 116 GPa, 在空气中 950 K 温度下开始触发氧化(图 7f), 表现出比 DLC 更高的抗氧化温度, 这些优异的特性使得该材料将有重要的应用前景。

2 高压下玻璃碳的成键、结构变化以及非晶超硬相形成

玻璃碳是一种高度无序的、近 100% sp^2 杂化的碳材料, 其结构可看成是由无序堆垛的卷曲石墨烯碎片构成, 在这些碎片中也包含一些随机分布的五元和七元碳环^[48]。独特的非晶结构使得玻璃碳展现出众多优异的性能, 包括低密度、高硬度、高不渗透性(气体和液体)、化学惰性等, 在机械、化工、电子等领域有着广泛的应用。研究玻璃碳在高压下的结构与成键变化, 有助于对非晶碳材料结构相变机制的理解, 合成具有优异性质的新型非晶碳材料。

2.1 高压下大单轴力驱动的玻璃碳向超硬 sp^3 非晶相转变

2011 年 Lin 等^[49]首次采用高压原位 IXS 光谱对玻璃碳球室温高压下的成键变化展开了研究, 发现在高压下碳的 K-edge 光谱中, π^* 特征峰随压力的提高逐渐减弱, 在压力为 44.4 GPa 时 π^* 特征峰完全消失, 表明玻璃碳中 sp^2 碳完全转化为 sp^3 杂化形式(图 8b)。进一步的高压原位 XRD 表明玻璃碳在高压下始终保持着非晶的结构特征(图 8a), 因此将其命名为“非晶金刚石”, 但该结构卸压不可保留。该非晶碳在高压下可以承受 70 GPa 的应力差, 表明其是一种超高强度的非晶碳材料。随后, 2013 年 Solopova 等^[50]对玻璃碳球的高压原位 Raman 光谱研究中发现, 将玻璃碳加压至 60 GPa, 光谱中代表 sp^2 碳的 G 峰依然存在, 表明玻璃碳并未完全转化为 sp^3 杂化形式(图 8c)。因此, Solopova 等对 Lin 的研究结果提出质疑, 认为玻璃碳高压下并未发生 sp^2 - sp^3 成键变化, 而高压原位 IXS 谱中(部分)的 sp^3 信号可能来自金刚石砧面的干扰。在 Lin 等测得的高压下碳的 K-edge 光谱中, 其峰型中 $1s-\sigma^*$ 损失区具有明显的精细结构(图 8b), 与非晶样品的图谱特征不符(图 5e), 因此玻璃碳的高压研究存在巨大争议。

那玻璃碳高压下是否会发生成键变化以及形成

超硬相? 针对这些争议, Yao 等^[51–52]设计了实验, 揭示了玻璃碳在室温高压下成键变化和超硬相形成的原因。他们利用不同尺寸的玻璃碳球进行了对比研究, 其中, 大尺寸的玻璃碳球在一定压力下会与金刚石压砧直接接触而产生大单轴力以及剪切效应, 使玻璃碳球处于一种特殊的非静水压环境, 而小尺寸的玻璃碳球在加压过程中则不与金刚石砧面接触, 主要受准静水压的作用(图 8d)。在高压实验中, 大玻璃碳球与金刚石砧面接触产生的单轴应力大于样品腔内的静水压, 并且两者间的压力差会随着 2 个金刚石压砧距离变近以及碳球的硬度增加而增加。实验表明, 单轴应力对玻璃碳的高压转变有重要的影响, 在一定的临界压力下, 大玻璃碳球的中心开始变得半透明(图 8e)。在压力为 55 GPa 时, 对小碳球和大碳球中心及边缘的 Raman 光谱测量发现, 大碳球中间半透明位置的 Raman 光谱中的 G 带已经基本消失, 表明玻璃碳中的 sp^2 碳结构可能已经转变为了 sp^3 碳结构, 而不透光的小碳球以及大碳球边缘位置仍有显著的 sp^2 碳 Raman 信号(G 带)(图 8e)。此外, 通过金刚石的 Raman 峰标定压力发现在 55 GPa 压力下, 大的玻璃碳球中心受到的单轴压力已经接近 113 GPa, 而小碳球中心的压力与压腔压力相同。进一步计算发现富 sp^3 高压非晶相的屈服强度可与常温条件下的金刚石相媲美, 是潜在的超硬非晶碳材料。该研究结果证明了剪切应力是诱导高压下玻璃碳中 sp^2 碳向 sp^3 杂化碳转变的关键因素, 澄清了前人关于玻璃碳高压成键转变的争论。随后, 理论研究人员采用第一性原理计算, 确实也发现剪切力可以显著促进玻璃碳中 sp^2 向 sp^3 转变, 在更低压力下实现 sp^3 非晶碳的合成^[53]。理论上还预测这种 sp^3 非晶碳结构具有优异的力学性能, 如超硬、与金刚石相当的体弹模量等^[54]。

Zeng 等^[55–56]进一步利用高压原位 XRD 结合理论模拟研究了玻璃碳的压致结构变化, 揭示了玻璃碳在高压下向高 sp^3 含量四面体非晶碳(ta-C)转变的过程。他们也肯定了非静水压(无传压介质)条件对玻璃碳成键转变的重要作用, 发现在加压过程中, 玻璃碳无序石墨层间距逐渐变窄, 对应的(002)衍射峰强度也逐渐变弱, 并认为这个过程中伴随着玻璃碳层间成键, 碳原子形成 sp^3 键的四面体构型。当加压至 81 GPa 时, (002)衍射峰消失, 玻璃碳向 ta-C 转变完成, 该结构是一个高压亚稳相, 但在卸压过程中该非晶相可以保留到较低压力 8.5 GPa(图 8f)。

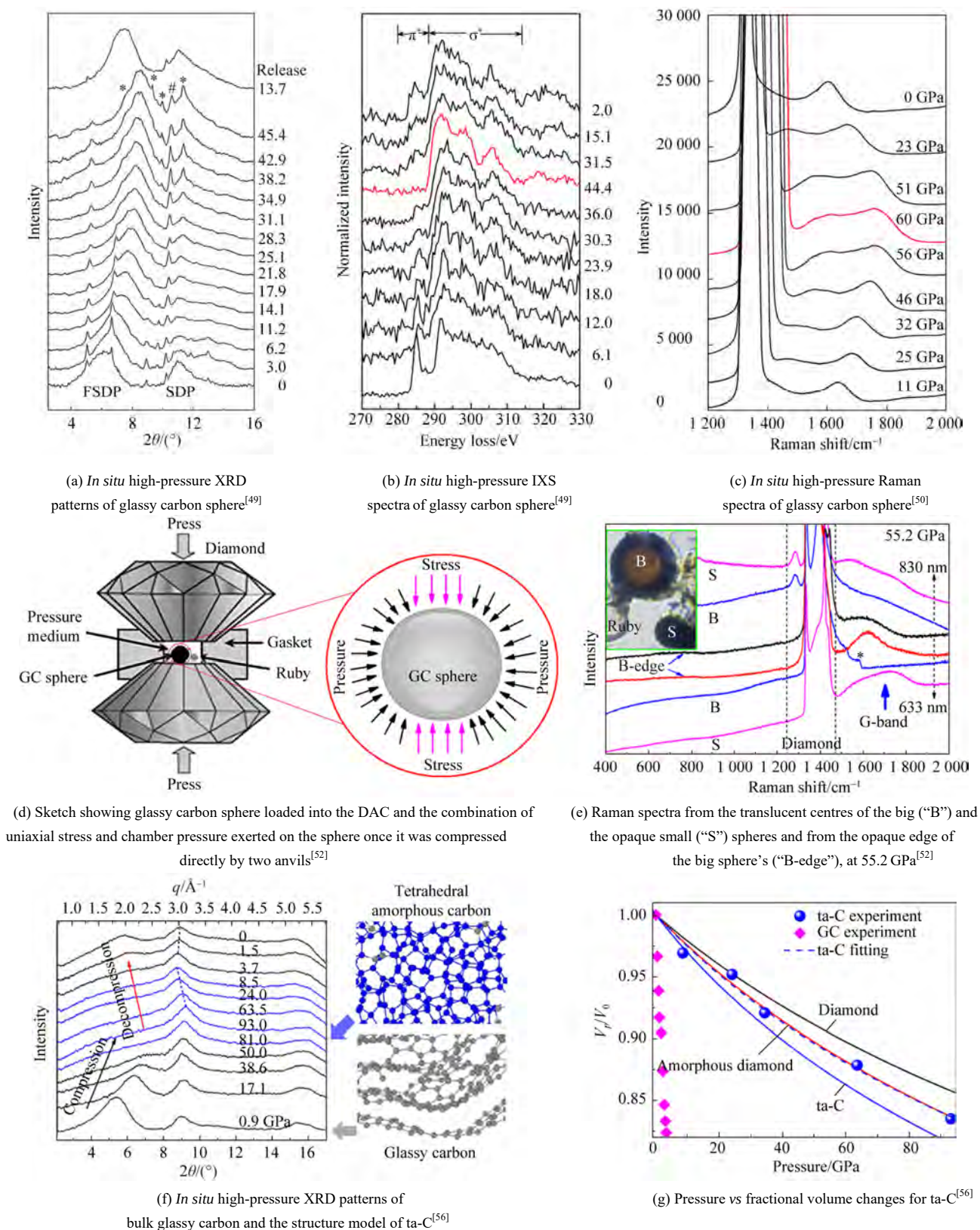


图 8 玻璃碳在高压下的结构转变

Fig. 8 Structure transformation of glassy carbon under high pressure

进一步的理论模拟显示玻璃碳在单轴加压条件下, 其内部 sp^3 含量随压力的增加不断提升, 在转变完成的 ta-C 中 sp^3 含量达到了 90%。此外, 实验和理

论都表明, 高压下形成的 ta-C 具有很高的体弹模量 $[(363 \pm 29) \text{ GPa}]$, 可与金刚石相媲美(图 8g)。Shiell 等^[57]对玻璃碳的高压研究中还发现, 从 45 GPa 卸压

至常压后玻璃碳会失去其原有的湍层无序结构, 形成有取向的石墨层。结合理论模拟, Shiell 给出了玻璃碳在单轴加压条件下结构转变过程, 玻璃碳内部随机取向的弯曲 sp^2 片层在高压下会逐渐垂直于单轴应力方向排列, 在更高压力下取向排列的片层间形成 sp^3 键连, 并且随着压力的增加 sp^3 键也不断增多, 在加压到 45 GPa 以上会形成致密的富 sp^3 碳相, 但这个高压相并不稳定, 在卸压过程中经过相变转化为 sp^2 杂化的有序石墨结构。

2.2 高温高压下玻璃碳形成的非晶结构

高温高压不仅可以促进碳材料的结构与成键转变, 还有利于将高压下形成的 sp^3 键截获至常压, 但温度过高, 往往容易导致金刚石结构形成, 因此, 高压下选择适当的温度对保持样品非晶结构以及截获其中形成的 sp^3 键尤为重要。研究人员在玻璃碳的高压研究中采用适当的加温就获得了一些新型的非晶碳材料。2017 年 Hu 等^[58]和 Zeng 等^[59]分别在 25 GPa 和 50 GPa 压力下对玻璃碳进行了高温高压研究, 并先后合成出了具有 sp^2 - sp^3 混合杂化键的压缩玻璃碳块体材料^[58], 以及“非晶金刚石”^[59]。Hu 等^[58]在 25 GPa 压力下对玻璃碳进行 1 000 °C 的高温烧结后, 玻璃碳会形成具有轻质、高强度、高硬度、导电等优异性质的非晶碳块体材料, 且具有良好的

弹性恢复能力。压缩玻璃碳的 XRD 谱显示其层间距为 3.13 Å 明显小于初始玻璃碳的层间距(图 9a), HRTEM 照片也表明样品中出现较多层间成键结构。作者进一步通过 EELS 分析计算出样品中 sp^3 碳的摩尔分数可以达到 22% 左右。压缩玻璃碳内部形成的 sp^2 - sp^3 混合杂化结构, 使其兼具良好的力学和电学性质, 有望拓展非晶碳的应用。Zeng 等^[59]利用激光加热 DAC 的方法, 对玻璃碳进行高温高压处理, 在 50 GPa, 1 800 K 条件下成功合成并常压截获了透明的非晶碳样品(图 9b), 并将其命名为“非晶金刚石”。通过 EELS 分析结合理论模拟, 提出所合成的“非晶金刚石”是由 sp^3 键的四面体碳形成的完全无序的网络结构, 这不同于 Shang 等^[40]从 C_{60} 出发高温高压合成的 sp^3 非晶碳结构。此外, 高压原位 XRD 测试和理论计算都表明“非晶金刚石”具有极高的体弹模量(377 GPa), 展现出与金刚石媲美的不可压缩性。作者认为, “非晶金刚石”的合成得益于初始玻璃碳独特的非晶 sp^2 结构(包含大量弯曲的 sp^2 碎片), 以及合理控制的温压条件。超高的压力促使成键变化, 由 sp^2 向 sp^3 转变, 控制较温和的温度避免重结晶。然而, 该实验研究是在 DAC 中完成, 样品尺寸非常小, 如何合成宏观尺寸的样品, 进行更详细的结构和性质表征, 值得进一步研究。

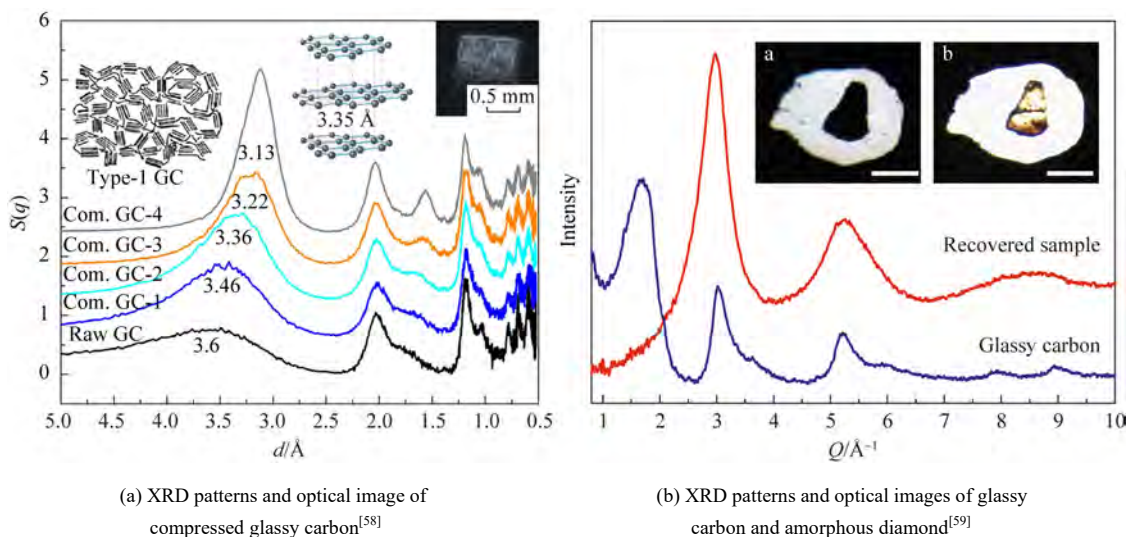


图 9 高温高压下玻璃碳向压缩玻璃碳和非晶金刚石的转变

Fig 9 Transformation of glassy carbon to compressed glassy carbon and amorphous diamond under high temperature and high pressure

3 结语

非晶材料往往会继承相应晶体的短/中程序, 因此在保持晶体中某些物理特性的同时又会表现出更多新奇的性质。由全 sp^3 键构成的非晶碳则会表现

出与金刚石相似的优异力学性质, 而其非晶的结构特征又可使材料展现出各向同性等特点。研究者利用高温高压的方法, 从玻璃碳和塌缩的富勒烯这 2 种典型的非晶碳前驱体出发, 已经在由 sp^2 和 sp^3 混合杂化键或全 sp^3 键构成的新型非晶碳材料合成

上取得了众多喜人的成果。基于富勒烯共晶的高压研究发现了具有潜在超硬特性的长程有序非晶碳簇结构, 利用先进的大腔体压机技术合成出了毫米级近全 sp^3 非晶碳块材, 以及新形态次晶结构金刚石。通过对玻璃碳球施加加大单轴应力产生剪切效应发现了超硬透明高压非晶相, 高温高压处理玻璃碳合成出了具有 sp^2 - sp^3 混合杂化键的高弹性压缩玻璃碳块体, 以及高体弹模量的“非晶金刚石”。这些结果表明通过选择合适的非晶碳前驱体, 利用高温高压, 诱导其发生成键变化, 并合理的控制温压条件避免其晶化, 是合成新型非晶碳材料的可行途径。对比可以发现, 富勒烯和玻璃碳等都是非平面且含非六元碳环的碳前驱体材料, 因此未来还可以寻找类似的不同结构形态、不同成键状态的非晶碳前驱体, 利用高温高压技术合成出更多具有不同结构和物理化学性质的非晶态碳材料。这种研究思路还可以拓展到其他共价非晶材料体系中, 通过选择合适的非晶前驱体, 利用高温高压的手段, 有望实现更多具有优异性质的新型非晶材料的合成。

参考文献:

- [1] PAN B T, XIAO J, LI J L, et al. Carbyne with finite length: The one-dimensional sp carbon[J]. *Sci Adv*, 2015, 1(9): e1500857.
- [2] HUANG Q, YU D L, XU B, et al. Nanotwinned diamond with unprecedented hardness and stability[J]. *Nature*, 2014, 510(7504): 250–253.
- [3] CHUNG D D L. Review graphite[J]. *J Mater Sci*, 2002, 37(8): 1475–1489.
- [4] ROBERTSON J. Diamond-like amorphous carbon[J]. *Mater Sci Eng R-Rep*, 2002, 37(4–6): 129–281.
- [5] SAUREL D, ORAYECH B, XIAO B W, et al. From charge storage mechanism to performance: A roadmap toward high specific energy sodium-ion batteries through carbon anode optimization[J]. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(17): 1703268.
- [6] DĄBROWSKI A, PODKOŚCIELNY P, HUBICKI Z, et al. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—A critical review[J]. *Chemosphere*, 2005, 58(8): 1049–1070.
- [7] AISENBERG S, CHABOT R. Ion-beam deposition of thin films of diamond-like carbon[J]. *J Appl Phys*, 1971, 42(7): 2953–2958.
- [8] TEO K B K, FERRARI A C, FANCHINI G, et al. Highest optical gap tetrahedral amorphous carbon[J]. *Diam Relat Mater*, 2002, 11(3–6): 1086–1090.
- [9] ROBERTSON J. Plasma deposition of diamond-like carbon[J]. *Jpn J Appl Phys*, 2011, 50(1): 01AF01.
- [10] MCKENZIE D R. Tetrahedral bonding in amorphous carbon[J]. *Rep Prog Phys*, 1996, 59(12): 1611–1664.
- [11] BERTHIER L, BIROLI G. Theoretical perspective on the glass transition and amorphous materials[J]. *Rev Mod Phys*, 2011, 83(2): 587–645.
- [12] WANG W H. The elastic properties, elastic models and elastic perspectives of metallic glasses[J]. *Prog Mater Sci*, 2012, 57(3): 487–656.
- [13] BUNDY F P, BASSETT W A, WEATHERS M S, et al. The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated through 1994[J]. *Carbon*, 1996, 34(2): 141–153.
- [14] ZHANG L J, WANG Y C, LV J, et al. Materials discovery at high pressures[J]. *Nat Rev Mater*, 2017, 2(4): 17005.
- [15] KROTO H W, HEATH J R, O'BRIEN S C, et al. C_{60} : Buckminsterfullerene[J]. *Nature*, 1985, 318(6042): 162–163.
- [16] RUOFF R S, RUOFF A L. Is C_{60} stiffer than diamond?[J]. *Nature*, 1991, 350(6320): 663–664.
- [17] SUNDQVIST B. Fullerenes under high pressures[J]. *Adv Phys*, 1999, 48(1): 1–134.
- [18] REGUEIRO M N, MONCEAU P, HODEAU J L. Crushing C_{60} to diamond at room temperature[J]. *Nature*, 1992, 355(6357): 237–239.
- [19] ÁLVAREZ-MURGA M, BLEUET P, GARBARINO G, et al. “Compressed graphite” formed during C_{60} to diamond transformation as revealed by scattering computed tomography[J]. *Phys Rev Lett*, 2012, 109(2): 025502.
- [20] BLANK V D, POPOV M Y, BUGA S G, et al. Is C_{60} fullerite harder than diamond?[J]. *Phys Lett A*, 1994, 188(3): 281–286.
- [21] MOSELER M, RIEDEL H, GUMBSCH P, et al. Understanding of the phase transformation from fullerite to amorphous carbon at the microscopic level[J]. *Phys Rev Lett*, 2005, 94(16): 165503.
- [22] WANG L, LIU B B, LIU D D, et al. Synthesis of thin, rectangular C_{60} nanorods using m-xylene as a shape controller[J]. *Adv Mater*, 2006, 18(14): 1883–1888.
- [23] WANG L, LIU B B, YU S D, et al. Highly enhanced luminescence from single-crystalline C_{60} -1m-xylene nanorods[J]. *Chem Mater*, 2006, 18(17): 4190–4194.
- [24] YAO M G, FAN X H, LIU D D, et al. Synthesis of differently shaped C_{70} nano /microcrystals by using various aromatic solvents and their crystallinity-dependent photoluminescence[J]. *Carbon*, 2012, 50(1): 209–215.
- [25] LIU D D, CUI W, YAO M G, et al. Effects of alcohols on shape-tuning and luminescence-enhancing of C_{70} nanocrystals[J]. *Opt Mater*, 2013, 36(2): 449–454.
- [26] WANG L, LIU B B, LI H, et al. Long-range ordered carbon clusters: a crystalline material with amorphous building blocks[J]. *Science*, 2012, 337(6096): 825–828.
- [27] YAO M G, CUI W, DU M R, et al. Tailoring building blocks and their boundary interaction for the creation of new, potentially superhard, carbon materials[J]. *Adv Mater*, 2015, 27(26): 3962–3968.
- [28] YAO M G, CUI W, XIAO J P, et al. Pressure-induced transformation and superhard phase in fullerenes: The effect of solvent intercalation[J]. *Appl Phys Lett*, 2013, 103(7): 071913.
- [29] CUI W, YAO M G, LIU S J, et al. A new carbon phase constructed by long-range ordered carbon clusters from compressing C_{70} solvates[J]. *Adv Mater*, 2014, 26(42): 7257–7263.
- [30] DU M R, YAO M G, DONG J J, et al. New ordered structure of amorphous carbon clusters induced by fullerene-cubane reactions[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(22): 1706916.
- [31] ZHANG Y, YAO M G, DU M R, et al. Negative volume compressibility in $Sc_3N@C_{80}$ -cubane cocrystal with charge transfer[J]. *J Am Chem Soc*, 2020, 142(16): 7584–7590.
- [32] CUI J X, YAO M G, YANG H, et al. Structural stability and deformation of solvated $Sm@C_{2(42)}-C_{90}$ under high pressure[J]. *Sci Rep*, 2016, 6(1): 31213.

- [33] BLANK V D, BUGA S G, DUBITSKY G A, et al. High-pressure polymerized phases of C_{60} [J]. *Carbon*, 1998, 36(4): 319–343.
- [34] BLANK V D, BUGA S G, SEREBRYANAYAG N R, et al. Structures and physical properties of superhard and ultrahard 3D polymerized fullerites created from solid C_{60} by high pressure high temperature treatment[J]. *Carbon*, 1998, 36(5–6): 665–670.
- [35] BLANK V D, BUGA S G, SEREBRYANAYA N R, et al. Ultrahard and superhard carbon phases produced from C_{60} by heating at high pressure: structural and Raman studies[J]. *Phys Lett A*, 1995, 205: 208–216.
- [36] BLANK V D, DUBITSKY G A, SEREBRYANAYA N R, et al. Structure and properties of C_{60} and C_{70} phases produced under 15 GPa pressure and high temperature[J]. *Physica B*, 2003, 339(1): 39–44.
- [37] Blank V D, BUGA S G, Dubitsky G A, et al. Synthesis of superhard and ultrahard materials by 3D-polymerization of C_{60} , C_{70} fullerenes under high pressure (15 GPa) and temperatures up to 1820 K[J]. *Z Naturforsch*, 2006, 61b: 1547–1554.
- [38] HIRAI H, KONDO K, YOSHIZAWA N, et al. Amorphous diamond from C_{60} fullerene[J]. *Appl Phys Lett*, 1994, 64(14): 1797–1799.
- [39] HIRAI H, TERAUCHI M, TANAKA M, et al. Band gap of essentially fourfold-coordinated amorphous diamond synthesized from C_{60} fullerene[J]. *Phys Rev B*, 1999, 60(9): 6357–6361.
- [40] 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.
- [41] TOH C, Zhang H J, LIN J H, et al. Synthesis and properties of free-standing monolayer amorphous carbon[J]. *Nature*, 2020, 577(7789): 199–203.
- [42] CHEN L J, CHENG S L, YU C H, et al. Structural evolution in amorphous silicon and germanium thin films[J]. *Microsc Microanal*, 2002, 8(4): 268–273.
- [43] ZHANG S S, LI Z H, LUO K, et al. Discovery of carbon-based strongest and hardest amorphous material[J]. *Natl Sci Rev*, 2022, 9(1): nwab140.
- [44] ZHANG S S, WU Y J, LUO K, et al. Narrow-gap, semiconducting, superhard amorphous carbon with high toughness, derived from C_{60} fullerene[J]. *Cell Rep Phys Sci*, 2021, 2(9): 100565.
- [45] TANG H, YUAN X H, CHENG Y, et al. Synthesis of paracrystalline diamond [J]. *Nature*, 2021, 599(7886): 605–610.
- [46] TREACY M M J, GIBSON J M, KEBLINSKI P J. Paracrystallites found in evaporated amorphous tetrahedral semiconductors[J]. *J Non-Cryst Solids*, 1998, 231(1–2): 99–110.
- [47] TREACY M M J, BORISENKO K B. The local structure of amorphous silicon[J]. *Science*, 2012, 335(6071): 950–953.
- [48] HARRIS P J F. Fullerene-related structure of commercial glassy carbons[J]. *Philos Mag*, 2004, 84(29): 3159–3167.
- [49] LIN Y, ZHANG L, MAO H, et al. Amorphous diamond: a high-pressure superhard carbon allotrope[J]. *Phys Rev Lett*, 2011, 107(17): 175504.
- [50] SOLOPOVA N A, DUBROVINSKAIA N, DUBROVINSKY L. Raman spectroscopy of glassy carbon up to 60 GPa[J]. *Appl Phys Lett*, 2013, 102(12): 121909.
- [51] YAO M G, XIAO J P, FAN X H, et al. Transparent, superhard amorphous carbon phase from compressing glassy carbon[J]. *Appl Phys Lett*, 2014, 104(2): 021916.
- [52] YAO M G, FAN X H, ZHANG W W, et al. Uniaxial-stress-driven transformation in cold compressed glassy carbon[J]. *Appl Phys Lett*, 2017, 111(10): 101901.
- [53] WEN L B, SUN H. Understanding shear-induced sp^2 -to- sp^3 phase transitions in glassy carbon at low pressure using first-principles calculations[J]. *Phys Rev B*, 2018, 98(1): 014103.
- [54] WANG L L, ZHAO M. Structural and elastic properties of a hypothetical high density sp^2 -rich amorphous carbon phase[J]. *J Chem Phys*, 2014, 140(15): 154504.
- [55] ZENG Z D, SHENG H W, YANG L X, et al. Structural transition in cold-compressed glassy carbon[J]. *Phys Rev Mater*, 2019, 3(3): 033608.
- [56] TAN L J, SHENG H W, LOU H, B et al. High-pressure tetrahedral amorphous carbon synthesized by compressing glassy carbon at room temperature[J]. *J Phys Chem C*, 2020, 124(9): 5489–5494.
- [57] SHIELL T B, MCCULLOCH D G, MCKENZIE D R, et al. Graphitization of glassy carbon after compression at room temperature[J]. *Phys Rev Lett*, 2018, 120(21): 215701.
- [58] HU M, HE J L, ZHAO Z S, et al. Compressed glassy carbon: an ultrastrong and elastic interpenetrating graphene network[J]. *Sci Adv*, 2017, 3(6): e1603213.
- [59] ZENG Z D, YANG L X, ZENG Q S, et al. Synthesis of quenchable amorphous diamond[J]. *Nat Commun*, 2017, 8(1): 322.