

На пути к нитриду углерода

Б.Л.Корсунский, В.И.Пепекин

*Институт химической физики им. Н.Н.Семенова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4, факс (095)938–2156*

Рассмотрены накопленные к настоящему времени данные по проблеме получения гипотетического кристаллического нитрида углерода. Представлены сведения о структуре кристалла, характере химической связи и физических свойствах нитрида углерода, среди которых наибольший интерес представляет прогнозируемая высокая твердость, сопоставимая с твердостью алмаза. Описаны эксперименты, выполненные с целью получения нитрида углерода, и охарактеризованы свойства синтезированных материалов. Приведены результаты термодинамических расчетов нитрида углерода и процессов его синтеза.

Библиография — 144 ссылки.

Оглавление

I. Введение	1003
II. Теоретический анализ. Химическая связь, структура кристалла, предсказанные свойства	1003
III. Углерод-азотные пленки: получение, свойства, механизм образования	1007
IV. Пиролиз	1010
V. Высокие давления	1011
VI. Термодинамика	1011
VII. Заключение	1012

I. Введение

На основе нитридов металлов и неметаллов создан обширный класс материалов, использующихся в различных областях науки и техники.^{1,2} Возможность существования нитрида углерода представляется весьма вероятной, поскольку углерод и азот склонны к образованию между собой прочных химических связей, в частности одинарных. Известны разнообразные химические соединения (в том числе полимеры), состоящие только из углерода и азота.^{3,4} Такие элементы, как бор, алюминий, кремний, фосфор легко образуют нитриды, из которых получают ценные керамические материалы. Однако для углерода, со всех сторон окруженного в периодической системе упомянутыми выше элементами, соответствующий нитрид до сих пор не получен. Удивительно и то, что вплоть до последнего времени проблема получения нитрида углерода даже не ставилась. Исключением является работа⁵, в которой при нагревании тиоцианата ртути получен объемистый твердый остаток, по составу близкий к C_3N_4 , содержащий, впрочем, от 0.6 до 2.4% водорода. Автор назвал полученный продукт нитридом углерода, но его структуру и свойства не исследовал.

Б.Л.Корсунский. Доктор химических наук, заведующий лабораторией кинетики разложения взрывчатых веществ ИХФ РАН. Телефон: (095)939–7110; e-mail: gks@center.chph.ras.ru
Область научных интересов: химическая кинетика, взрывчатые вещества, термостойкие материалы.

В.И.Пепекин. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией взрывных процессов того же института. Область научных интересов: термодинамика взрыва, сверхтвердые материалы.

Дата поступления 14 апреля 1997 г.

II. Теоретический анализ. Химическая связь, структура кристалла, предсказанные свойства

Основополагающие работы Коэна и Лиу^{6–8} изначально были направлены на создание методов, позволяющих предсказывать некоторые свойства твердых веществ на основе легкодоступных данных. Одной из важных характеристик таких веществ является объемный модуль упругости (B), определяемый соотношением

$$B = -V \frac{dp}{dV} = V \frac{d^2u}{dV^2}, \quad (1)$$

где V , p и u — соответственно объем, давление и энергия. Теоретический анализ влияния ковалентности на объемный модуль упругости полупроводников и изоляторов типа алмаза и цинковой обманки, имеющих тетраэдрическую структуру, показал, что для соединений, состоящих из элементов, расположенных в середине периодической системы, B зависит только от расстояния d между ближайшими соседями и определяется очень простым соотношением⁶

$$B = 1761d^{-3.5}, \quad (2)$$

где B выражен в ГПа, а d — в Å. Для веществ, состоящих из элементов III и V групп, эта формула дает вполне приемлемые значения: отклонения от экспериментальных данных, как правило, близки к 2% (например, для арсенида галлия — 2.6%). В то же время для материалов, включающих элементы II и VI групп, расхождение значительно больше; к примеру, для сульфида цинка оно составляет 14.4%. Отклонения обусловлены тем, что формула (2) обоснована в работе⁶ лишь для веществ с неполярными связями. Если же химические связи в кристалле полярны, то объемный модуль упругости определяется уже не только расстоянием между ближайшими соседями, но и упомянутой полярностью,

которая учитывается введением в формулу (2) эмпирического члена

$$B = (1971 - 220\lambda)d^{-3.5}. \quad (3)$$

Здесь B выражено в Мбар, величина λ учитывает степень ионности связи: для элементов IV группы периодической системы (например, углерода в виде алмаза) $\lambda = 0$, для материалов, состоящих из элементов III и V групп (нитрид бора, арсенид галлия, фосфид индия и т.п.), $\lambda = 1$, наконец, для веществ, включающих элементы II и VI групп (сульфиды, селениды, теллуриды цинка и кадмия), $\lambda = 2$. Сопоставление экспериментальных данных для 25 материалов (химические элементы и бинарные соединения типа АВ) показало,⁷ что формула (3) позволяет предсказывать величины объемных модулей упругости с вполне приемлемой точностью.

Значение формулы (3) определяется не только тем, что она позволяет рассчитывать объемные модули упругости, но и тем, что указывает направление поиска новых сверхтвердых материалов: как видно, для этого нужно стремиться к минимальным межатомным расстояниям и неполярным химическим связям. Уже в работе⁶ было упомянуто, что указанным требованиям может удовлетворять гипотетическое углерод-азотное соединение, имеющее тетраэдрическую структуру, однако лишь в работах^{8,9}, стимулировавших все дальнейшие исследования, была четко сформулирована проблема получения кристаллического нитрида углерода и спрогнозированы его необычные химические свойства.

В качестве прототипа был взят кристалл β -нитрида кремния. Формальная замена в нем атомов кремния на атомы углерода приводит к гипотетической структуре, названной по аналогии β -нитридом углерода. Элементарная ячейка в таком кристалле гексагональна и содержит 14 атомов (т.е. является димером нитрида углерода C_3N_4 и имеет стехиометрическую формулу C_6N_8). Атомы углерода расположены в центрах слабо искаженных тетраэдров, а атомы азота имеют конфигурацию, близкую к плоско-тригональной. В результате возникает сложный каркас тетраэдров CN_4 , соединенных вершинами. Атомы углерода в этой сетке имеют sp^3 -гибридизацию, а атомы азота — sp^2 . Альтернативно эту структуру, принадлежащую к гексагональной пространственной группе C_{6h}^2 , можно рассматривать как совокупность искаженных слоев. Ее можно также рассматривать как каркас из 6-, 8- и 12-членных колец чередующихся атомов углерода и азота¹⁰ и как структуру типа фенацита (Be_2SiO_4) из 3-, 4- и 6-членных колец, образованных тетраэдрами CN_4 .¹¹

Неэмпирические квантовомеханические расчеты β - C_3N_4 , проведенные методом псевдопотенциала в рамках формализма локализованных орбиталей,^{8,9} показали, что длина связи C—N равна 1.47 Å. Эта величина хорошо согласуется с суммой тетраэдрических ковалентных радиусов углерода и азота. Энергия когезии составила 81 эВ на элементарную ячейку, или 5.8 эВ на атом (см.⁸) (в работе⁹ для энергии когезии приведено значение 81.5 эВ на элементарную ячейку). Представление общей энергии как функции уравнения состояния Мурнагана и Берча позволило рассчитать объемный модуль упругости, который оказался равным 4.27 ± 0.15 Мбар. Для определения объемного модуля упругости нитрида углерода формула (3) должна быть усовершенствована с учетом того, что углерод и азот имеют разные координационные числа — соответственно 4 и 3. В результате формула приобретает вид¹²

$$B = \frac{N_c}{4} \frac{1972 - 220\lambda}{d^{3.5}}, \quad (4)$$

где, в отличие от формулы (3), B выражено не в Мбар, а в ГПа; N_c — среднее координационное число. Применительно к C_3N_4 имеем $N_c = 3.43$, $d = 1.47$, $\lambda < 1$ и, в зависимости от λ ,

согласно работе¹², получаем $B = 410 - 440$ ГПа, что хорошо согласуется с приведенным выше значением.

Таким образом, для β -нитрида углерода предсказывается объемный модуль упругости, вполне сопоставимый с таковым для алмаза — 443 ГПа. Ниже будет показано, что несколько иные схемы расчета приводят к различающимся значениям объемного модуля упругости, а в ряде случаев он оказывается больше, чем у алмаза. Однако даже если это не так, большинство расчетов свидетельствует о том, что β - C_3N_4 перемещает следующий по твердости за алмазом нитрид бора, для которого $B = 369$ ГПа,⁷ на третье место. Для полноты картины отметим, что у твердых благородных газов $B = 1 - 2$ ГПа, у ионных твердых веществ $B = 10 - 60$ ГПа, у непроводящих металлов $B = 2 - 100$ ГПа, у переходных металлов $B = 100 - 300$ ГПа, у ковалентных твердых тел $B = 100 - 443$ ГПа.¹² Именно высокая (близкая к рекордной) предсказываемая твердость нитрида углерода явилась важнейшим стимулом для дальнейших исследований. В соответствии с формулами (3) и (4), столь высокая твердость обусловлена малыми межатомными расстояниями и низкой полярностью связи C—N.¹³ То обстоятельство, что для β -нитрида углерода предсказана весьма высокая энергия когезии, позволяет надеяться, что его существование вполне реально, по крайней мере в виде метастабильной фазы.

Упомянутые выше квантовомеханические расчеты кристалла β - C_3N_4 (см.^{8,9}) позволили получить карты распределения электронной плотности. Оказалось, в частности, что валентные электроны расположены между атомами углерода и азота таким образом, что имеются два максимума электронной плотности: больший вблизи азота и меньший — около углерода. Величины электронной плотности, нормированные на число валентных электронов в элементарной ячейке, равны соответственно 4.6 и 2.7. Расчеты также показали, что по полярности связь C—N в β - C_3N_4 является промежуточной между связью в чисто ковалентном алмазе и частично ионном нитриде бора. Интересно отметить, локальный максимум электронной плотности вблизи атома углерода почти такой же, как у алмаза. Отсюда следует, что в нитриде углерода не происходит существенного переноса заряда вдоль связи C—N, а это, в свою очередь, означает, что асимметрия плотности заряда вдоль связи C—N обусловлена несвязывающими электронами азота.

Еще одним интересным свойством является высокая средняя объемная скорость звука в β - C_3N_4 , составившая, согласно расчету,⁹ $1.1 \cdot 10^6$ см·с^{−1}. Это на 20% больше, чем в β -нитриде кремния, и свидетельствует о высокой теплопроводности β - C_3N_4 , обусловленной его высокой температурой Дебая.¹²

В статье¹⁴ и ряде других работ обращено внимание на то, что в β - C_3N_4 атомы азота неэквивалентны. Имеются два сорта этих атомов — N_1 и N_2 . Атомы N_1 (их четверть от всего количества атомов азота) находятся в центрах равнобедренных треугольников, в вершинах которых расположены атомы углерода. Атомы N_2 не вполне компланарны с окружающими их тремя атомами углерода. Расстояния $N_1 - N_1$ и $N_2 - N_2$ соответственно равны 2.46 и 2.69 Å. Эти расстояния невелики, поэтому возможны отталкивающие взаимодействия между неподеленными электронными парами близко расположенных атомов азота. Указанные взаимодействия были определены неэмпирическим квантовомеханическим расчетом и для случаев $N_1 - N_1$ и $N_2 - N_2$ оказались равными соответственно 1.13 и 0.67 эВ.¹⁴ В результате кристалл дестабилизируется на 2.14 эВ в расчете на мономерное звено C_3N_4 . Сказанное не исключает возможности существования β - C_3N_4 в виде метастабильной фазы, хотя и свидетельствует об определенной энергонагруженности кристалла.

Структура β - C_3N_4 была первой, предложенной для кристаллического нитрида углерода. Однако она не является единственно возможной. Хотя еще в работе⁸ было отме-

чено, что простая структура типа цинковой обманки энергетически невыгодна ввиду занятости первой разрыхляющей зоны, последующие квантовомеханические и молекулярно-динамические расчеты указали на принципиальную возможность существования весьма разнообразных кристаллических модификаций нитрида углерода.

α -Нитрид углерода, топологически эквивалентный α -нитриду кремния, изучен методом функционала плотности в приближении локальной плотности для обмена и корреляции электронов.¹¹ Его структура может быть описана как последовательность АВ АВ... упакованных слоев β - C_3N_4 (А) и их зеркальных отражений (В). Элементарная ячейка содержит 28 атомов, т.е. отвечает формуле $C_{12}N_{16}$ (тетрамер C_3N_4). Зависимости общей энергии от объема для α - и β - C_3N_4 близки между собой. Тем не менее α -форма оказалась энергетически несколько более выгодной — на 0.266 эВ на мономерное звено.

В работе¹⁵ анализ α - и β - C_3N_4 осуществлен неэмпирическим методом Хартри–Фока в базисе 6-31G**. При этом особое внимание уделено оптимизации геометрии молекулы и возможности реализации не плоской (как считалось в исследованиях^{8,9}), а пирамидальной конфигурации атома азота, например, как в триметилаmine. С одной стороны, оптимизация геометрии β - C_3N_4 не привела к существенному изменению его конфигурации: она по-прежнему оказалась близкой к плоской. Соответственно не сильно изменилась и энергия кристалла: при оптимизации она уменьшилась на 4.4 ккал на мономерное звено. С другой стороны, с учетом возможности пирамидальной конфигурации у атома азота в α - C_3N_4 оказалось, что оптимизация обуславливает понижение энергии кристалла на 54.0 ккал на мономерное звено. Расчеты привели к выводу о том, что α - C_3N_4 стабильнее β - C_3N_4 .^{11,15} Однако в работе¹⁵ разность энергий оказалась значительно больше, чем в работе¹¹: для оптимизированных структур она составила 25.1 ккал на мономерное звено. Значения объемных модулей упругости, рассчитанные в работе¹⁵, заметно меньше значений, найденных в рассмотренных выше работах. Например, для оптимизированных и неоптимизированных структур β - C_3N_4 они составили соответственно 250 и 357 ГПа. Это, конечно, тоже немало, но значительно уступает алмазу. Еще один важный результат работы¹⁵, состоит в том, что величина объемного модуля упругости оказалась очень чувствительной к геометрической конфигурации атома азота.

Оптимизация геометрии α - C_3N_4 привела к еще одному интересному результату. Расчеты показали, что в тетраэдрической структуре α - C_3N_4 имеются сфероидные полости диаметром 4.1–5.2 Å, внутри которых находятся пирамидальные атомы азота. Для такого кристалла должно иметь место отрицательное соотношение Пуассона: растяжение кристалла в любом направлении должно приводить к его расширению в перпендикулярном направлении. Явление отрицательного соотношения Пуассона известно. Оно наблюдалось, например, для α -кристобалита, но при растяжении не во всех, а лишь в определенных направлениях.^{16,17}

Выводы, сделанные в работе¹⁵, интересны, но не бесспорны ввиду недостаточной точности существующих методов расчета. Результаты молекулярно-динамического моделирования¹⁸ (в согласии с данными работ^{8,9}) подтвердили плоскую конфигурацию азота в β - C_3N_4 . В случае же α - C_3N_4 половина атомов азота оказалась в плоской конфигурации, а половина — в пирамидальной с валентным углом $C-N-C$, равным 115° , причем как для α -, так и для β - C_3N_4 получены высокие значения объемных модулей упругости. Таким образом, вопрос о структуре α - C_3N_4 в значительной степени остается открытым.

Кубический нитрид углерода¹¹ подобен виллемиту-II (фаза высокого давления Zn_2SiO_4). Он получается, если в виллемите-II цинк и кремний заменить на углерод, а кислород — на азот. Согласно расчету, давление перехода α - C_3N_4 в

кубическую фазу составляет 68 ГПа. Для кубического нитрида углерода предсказывается самая высокая плотность среди всех модификаций C_3N_4 — 0.2957 атом-моль·см⁻³. Столь высокая плотность и топология связей в кубическом нитриде углерода позволяют предполагать его высокую теплопроводность. Расчеты свидетельствуют также о механической устойчивости кубического C_3N_4 при нормальном и высоких давлениях.¹¹

Псевдокубический нитрид углерода (в ряде работ именно его называют кубическим) имеет структуру типа α - $CdIn_2Se_4$.¹¹ Она может быть классифицирована как структура, напоминающая сфалерит с одной вакансией углерода на кубическую ячейку.¹⁰ Псевдокубический нитрид углерода подобен β - C_3N_4 в том, что каждый атом углерода имеет четыре соседних атома азота, а каждый атом азота — три соседних атома углерода. Однако значение угла CNC в псевдокубическом нитриде углерода близко к 109.47° , характерному для sp^3 -гибридизации, а не к 120° , характерному для sp^2 -гибридизации, как у β - C_3N_4 . Согласно данным работ^{10,11}, β - C_3N_4 несколько стабильнее псевдокубической формы, тогда как в исследовании¹⁸ получен противоположный результат. Это обусловлено недостаточной точностью расчетов.

Графитоподобный нитрид углерода имеет слоистую структуру и относится к β - C_3N_4 , как графит — к алмазу. Строение слоя представлено на рис. 1. Видно, что этот «дырявый» слой состоит из совокупности триазиновых циклов, соединенных азотными мостиками. Слои чередуются по типу АВСАВС...,¹⁰ но возможен тип АВ АВ...¹¹ Неэмпирические молекулярно-динамические расчеты показали, что расстояние между слоями равно 3.07 Å, это на 8% меньше, чем в графите и графитоподобном нитриде бора.¹⁰ Для двухкоординированного атома азота (азота триазинового цикла) валентный угол равен 116° , а средняя длина связи $C-N$ составляет 1.36 Å, т.е. близка к сумме слэйтеровских радиусов углерода и азота.

Близкие результаты получены в работе¹⁸ методом функционала плотности в приближении локальной плотности для обменного и корреляционного функционалов. Для упрощения расчетов предполагалось, что все атомы азота в системе эквивалентны, а в соседних слоях соответствующие атомы находятся точно друг под другом. В результате найдено, что длина связи $C-N$ равна 1.38 Å, а межплоскостное расстояние — 3.2 Å. Оба значения хорошо согласуются с приведенными выше данными работы¹⁰. Давление перехода графитоподобного нитрида углерода в кубическую модификацию составляет 12 ГПа.¹¹ Существенно, что графитоподобный нитрид углерода является наиболее стабильной из всех проанализированных модификаций.

Рассчитанные свойства различных фаз нитрида углерода представлены в табл. 1.

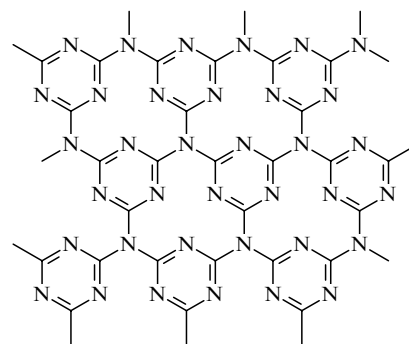


Рис. 1. Структура графитоподобного нитрида углерода.

Таблица 1. Характеристики различных фаз нитрида углерода.

Характеристика	α -C ₃ N ₄	β -C ₃ N ₄	Кубический C ₃ N ₄	Псевдокубический C ₃ N ₄	Графитоподобный C ₃ N ₄	Ссылки
Пространственная группа		C_{6h}^2				9
		$P6_3/m$				20
		$P6_3/m$		$P\bar{4}3m$	$R3m$	10
	C_{3v}^4 ^a	C_3^1 ^a				15
Z	$P3_1c(159)$	$P3(143)$	$I\bar{4}3d(220)$	$P\bar{4}2m(111)$	$P6m2(187)$	11
		2				8, 9, 10
	4 ^a	2 ^a				15
a, Å	4	2	4	1	2	11
		6.44				9
		6.533				26
		6.41		3.43	4.11	10
c, Å		6.47				21
	6.59	6.38				15
	6.35 ^a	6.35 ^a				15
	6.4665	6.4017	5.3973	3.4232	4.7240	11
	6.46	6.42		3.41	4.09	18
		2.400				26
		2.45				21
c/a	4.71	2.47				15
	4.64 ^a	2.46 ^a				15
	4.7097	2.4041			6.7205	11
		0.3827				20
Длина связи C–N, Å		0.375				10
		0.379				21
		1.47				8, 9, 19
Межплоскостное расстояние, Å		1.45		1.48	1.36	10
					1.38	19
					3.07	10
					~3.2	19
C–N–C, град	~109.47	112–124		108–110	116 ^b	10
M–C–N, град	115 ^c					18
B, ГПа		108–112				10
		427 ± 15				8, 9
		437		425	51	10
		421				21
B', ГПа	351	357, 366				15
	189 ^a	250 ^a				15
	425	451	496	448		11
	567	557		556		18
		3.7				10
E _к , эВ на мономерное звено		5.12				21
	3.1	3.3	3.4	3.4		11
		40.5				8
		40.75				9
		47.71		46.56	47.85	10
		41.6				22
	48.9	48.5		49.6	51.0	18
		33.4–35.8				23
E ₀ , эВ на мономерное звено	–1598.669	–1598.403	–1597.388	–1597.225	–1598.710	11
ρ , г·см ^{–3}		3.45				26
	3.45	3.50				15
	3.78 ^a	3.56 ^a				15
	3.58	3.58	3.89	3.81	2.33	11
ε		3.2				21
		24.8				9
		24.5				20
		24.8			24.0	19

Таблица 1 (окончание).

Характеристика	α -C ₃ N ₄	β -C ₃ N ₄	Кубический C ₃ N ₄	Псевдокубический C ₃ N ₄	Графитоподобный C ₃ N ₄	Ссылки
Ширина запрещенной зоны		3.2				9
		3.11				20
		2.1				19
	3.85	3.25	2.90			11

Примечание. Приняты следующие обозначения: Z — число мономерных звеньев в элементарной ячейке, a и c — параметры элементарной ячейки, B' — производная объемного модуля упругости по давлению, E_k — энергия когезии, E_0 — полная энергия, ρ — плотность, ε — диэлектрическая постоянная. В целях унификации данных разных авторов при составлении таблицы величины объемного модуля упругости пересчитаны в ГПа, энергии когезии — в эВ на мономерное звено, а плотности — в г·см⁻³.

^a Расчеты проведены с оптимизацией геометрии. ^b Двухкоординированный азот. ^c Пирамидальный азот.

В заключение кратко упомянем еще несколько результатов теоретических расчетов. Авторами работ^{10,11} определены геометрические координаты атомов в кристаллических решетках нитрида углерода. В приближении локальной плотности рассчитаны электронные и оптические свойства β -C₃N₄ и зависимость оптических свойств от давления.²¹ Рассчитаны приведенные функции плотности β -, псевдокубического и графитоподобного C₃N₄.²⁴ В исследовании²⁵ обсуждены электронные и оптические свойства β -C₃N₄ и высказана идея о возможности существования нитрида углерода в виде нанотрубок.

III. Углерод-азотные пленки: получение, свойства, механизм образования

После пионерских работ Коэна и Лиу^{6,8} были предприняты попытки экспериментально реализовать их идеи. Подавляющее большинство работ, посвященных синтезу кристаллического нитрида углерода, было выполнено на пути получения углерод-азотных пленок. Связано это вовсе не с тем, что таким образом нитрид углерода получить легче всего (по нашему мнению, дело обстоит как раз наоборот), а, скорее всего, с тем, что к началу данного цикла исследований был накоплен огромный опыт и разработана совершенная техника синтеза углеродных пленок, в том числе алмазоподобных.[†]

Одним из наиболее распространенных способов получения тонких пленок является химическое парофазное осаждение. Суть его применительно к углерод-азотным материалам состоит в следующем: исходные вещества в том или ином виде (атомарном, молекулярном, кластерном, ионизованном) находятся в газовой фазе или переводятся в нее (испарением, распылением) и, взаимодействуя на поверхности специально подобранного субстрата, образуют целевую пленку.

Что касается исходных веществ для синтеза нитрида углерода, то в качестве таковых наиболее естественно использовать составляющие его элементы — азот и углерод. Азот применяется в индивидуальном виде или в смеси с аргоном. Среди аллотропов углерода чаще всего используется графит, реже — алмаз и стеклообразный углерод. Последний представляет собой низкоплотный (~ 1.5 г·см⁻³) неупорядоченный графитоподобный материал с микроскопически турбостратной структурой, состоя-

щей из упорядоченной (ближний порядок) сетки sp^2 -гибридизованных атомов углерода.³⁷

В качестве источника углерода при получении углерод-азотных пленок можно использовать различные углеводороды, которые, в отличие от графита, не требуются специально испарять: метан,^{38–44} этилен,^{45,46} ацетилен,^{47,48} циклогексан,⁴⁷ циклопентан,⁴⁹ бензол^{50,51}. В качестве же источника азота вполне возможно использовать аммиак.^{43,44} Однако во всех упомянутых случаях полученные пленки содержали значительные количества водорода, что, естественно, затрудняет поиск в них нитрида углерода. Отметим также, что даже в тех случаях, когда исходные вещества не содержат водорода, в пленках он может содержаться в виде примеси.⁵²

В ряде работ, специально посвященных поиску нитрида углерода, в качестве источника углерода использовались водородсодержащие вещества, такие как уже упомянутый метан,^{53,54} низкомолекулярный полиэтилен,^{55,56} воск.⁵⁵ Источником азота был аммиак,^{54,56–58} причем отмечено,⁵⁷ что аммиак в некотором смысле даже удобнее молекулярного азота, поскольку в нем химические связи значительно слабее, чем в N₂.

Перевод углерода в газовую фазу и получение химически активных частиц, необходимых для парофазного осаждения, требуют определенных затрат энергии. При получении углерод-азотных пленок это достигается несколькими способами. Среди них, пожалуй, наибольшее распространение получил магнетронный разряд.^{58–76} Еще один способ состоит в том, что подлежащий распылению графит используется в качестве одного из электродов, на которые подается напряжение,^{24,58,70,77–84} так что процесс, как правило, протекает в режиме электрической дуги. Весьма распространены также методы лазерной абляции графита^{85–96} и стеклообразного углерода,⁷¹ испарения графита под действием электронного пучка^{97–100} или пучка ионов аргона,^{57,101–103} радиочастотного диодного распыления.^{104–113} Для получения углерод-азотных пленок авторами работ^{114,115} использован пучок ионов углерода. Пленки можно также получать пиролизическим методом (см. ниже).

В качестве субстрата, на котором происходит процесс пленкообразования, чаще всего используют кремний.^{53–58,60–71,75–80,83,85,87–90,92,94–103,106–108,111,113–115} Применяют также хлорид натрия,^{56–59,62,72,101} хлорид калия,^{58,70} стекло,^{24,59,91,94,104,106,107,109,110,113} кварц,^{98,113} бромид калия,^{106,110,112} стеклообразный углерод,^{62,107,110} сапфир,^{72,74,100} слюду,^{58,83} медь,^{102,115} золото,¹¹⁵ бериллий,¹⁰² магний,¹¹⁵ цирконий,^{59,60,75} германий,¹⁰⁸ тантал,^{114,115} молибден,^{114,115} вольфрам,¹¹⁵ никель,^{79,85} сталь,^{66,67,73,81} карбид вольфрама,^{97,98} цементированные карбиды,⁶⁷ систему NiP/AlMg.¹⁰⁵ Галогениды щелочных металлов в качестве субстратов удобны тем, что они легко растворяются в воде, после чего пленку нетрудно выделить в чистом виде. В отношении же слюды отмечено,⁵⁸ что некоторые параметры ее решетки близки к таковым β -C₃N₄.

[†] Более того, безотносительно к проблеме нитрида углерода выполнялись и выполняются работы по синтезу углеродных пленок, допированных азотом с целью повышения их эксплуатационных характеристик. При этом не ставилась задача введения в пленку по возможности большего количества азота (как правило, оно составляло несколько атомных процентов, а иногда и доли процента) и не проводились измерения, направленные на обнаружение нитрида углерода. Поэтому, цитируя некоторые работы на эту тему, выполненные в последнее время,^{27–36} мы их подробно не обсуждаем.

Еще один способ получения углерод-азотных пленок основан на методе ионной имплантации. От рассмотренных выше методов он отличается тем, что субстратом, на котором выращивается пленка, является сам углерод, бомбардируемый ионным пучком азота. Соответствующий пучок обычно генерируется ионной пушкой. В качестве субстрата можно использовать различные модификации углерода: графит,^{115–121} алмаз,^{121, 122} стеклообразный углерод.^{24, 37, 123}

Свойства углерод-азотных пленок изучались весьма подробно. Мы уделим особое внимание тем свойствам, которые непосредственно связаны с проблемой получения нитрида углерода. Наиболее важными являются два вопроса: сколько азота удастся ввести в пленку и присутствует ли в них кристаллическая фаза.

Прежде чем перейти к рассмотрению соответствующих данных, отметим, что свойства углерод-азотных пленок существенно зависят как от способов их синтеза, так и от параметров процесса. Поэтому результаты, полученные разными авторами, заметно отличаются.

Концентрацию азота в пленках определяли методами спектроскопии электронных потерь, обратного резерфордского рассеяния, оже-электронной спектроскопии и др. Содержание азота в пленках изменяется в широких пределах.

Содержание азота, ат. %	Ссылки
20	37, 55, 75, 83, 95, 117, 118, 121
20–30	24, 64, 69, 76, 78, 82, 87, 94, 104, 106, 123
30–40	56, 57, 61, 62, 65, 70, 71, 73, 74, 80, 81, 88, 90, 91
40–50	54, 58–60, 85, 86, 92, 96, 99–101, 103, 105, 107–110, 114, 115, 124

Лишь в небольшом числе работ удалось достичь содержаний азота, приближающихся к значению 57.1 ат.%, соответствующему C_3N_4 : 58,⁵³ 54.6,⁶⁸ 57,^{72, 102, 111} 83 ат.%.⁹⁷ При этом следует отметить, что величина 58% получена без учета содержавшегося в пленке водорода, концентрация которого не определялась; кроме того, измерения проведены с точностью 20%. Причина аномально большого значения 83 ат.% не ясна. Нужно лишь упомянуть, что далеко не всегда азот распределен в пленке равномерно: неоднократно отмечалось, что его концентрация на поверхности выше, чем внутри пленки.⁸³ Это может быть обусловлено, в частности, тем, что не весь азот в пленке находится в химически связанном состоянии. Так, в работе¹²², никак не затрагивающей проблему синтеза нитрида углерода, отмечено, что в пленке, полученной бомбардировкой алмаза ионами азота, поверхностная концентрация азота может достигать 81 ат.%, а на глубине 20 Å она почти в 2 раза меньше. Следует учитывать, что все приведенные выше значения концентраций азота — средние. Поэтому нельзя исключить возможности того, что даже в пленках с низким содержанием азота его локальные концентрации могут значительно превышать среднюю величину. Так, в работе¹⁰¹ отмечено, что при средней концентрации азота 45 ат.% его локальная концентрация достигает 59 ат. %.

С помощью методов рентгеновской и электронной дифракции предпринимались попытки обнаружить кристаллические фазы в углерод-азотных пленках. В ряде исследований^{24, 62, 67, 71, 72, 74, 77, 80, 83, 91, 97, 98, 113} пленки оказались полностью аморфными, авторами других работ (см., например,^{54–61, 64, 71, 78, 85–90, 99, 102, 104, 107–109, 112, 114}) сделан вывод о том, что на фоне преобладания аморфной фазы существуют и кристаллиты, которые по результатам дифракционных измерений были отнесены непосредственно к нитриду $\beta-C_3N_4$.^{56, 75, 78, 85, 86, 88–90, 99, 102, 108, 109, 112, 114, 119} Образование $\beta-C_3N_4$ подтверждается также данными рентгеноэлектронной спектроскопии,⁷⁵ спектроскопии комбина-

ционного рассеяния,⁷⁸ инфракрасной спектроскопии.⁵⁵ Кристаллиты оказались разными по величине: очень маленькие, не превышающие 10 нм,^{58, 60, 61, 64, 85, 86} и заметно большие — размером до 100 нм,^{59, 102} и даже до 0.4 (см.⁹⁹) и 0.5 мкм.¹⁰⁸ В работе⁵⁴ получены игольчатые кристаллиты размером 300 нм. Их дифракционная картина похожа на таковую для $\alpha-C_3N_4$, тогда как $\beta-C_3N_4$ не обнаружен. В результате лазерно-индуцированных микровзрывов на границе раздела между слоем замороженного этилового спирта и слоем жидкого азота получены⁷¹ микрокристаллы размером до 100 мкм, однако их состав не определен.

Несмотря на то что в ряде упомянутых выше работ вывод о существовании в углерод-азотных пленках кристаллитов C_3N_4 сделан с полной определенностью, к нему тем не менее следует относиться с осторожностью. Эти пленки имеют сложную структуру, в них могут находиться различные фазы, и, наконец, они часто содержат примесные элементы (водород, кислород и др.), влияющие на результаты измерений. Например, отмечено,¹²⁵ что ряд данных по электронной дифракции таких пленок ближе к аналогичным данным углеродной фазы лонсделита, чем C_3N_4 . В этой связи следует согласиться с аргументами автора работы¹²⁶ в пользу того, что все имеющиеся доказательства образования кристаллического нитрида углерода неоднозначны.

Проанализируем другие свойства углерод-азотных пленок. Неоднократные измерения толщины таких пленок^{53, 55–58, 61, 63, 66, 69, 72, 74, 75, 81, 83, 84, 92, 94, 96–100, 105–107, 110, 115} показывают, что последняя варьирует в широких пределах — от десятков ангстрем⁵³ до величин порядка микрометров. Наиболее толстые пленки получены в исследованиях^{66, 74} (соответственно 2 и 3.9 мкм). В работе⁷² пленка, освобожденная от субстрата (растворением NaCl), имела толщину 50 нм.

Нет сомнений, что при пленкообразовании происходит формирование химической связи между углеродом и азотом. Это было доказано методом рентгеноэлектронной спектроскопии,^{53–57, 71, 76, 84, 85, 88–90, 97–99, 101, 103, 105, 106, 114, 116–119, 122} причем в ряде случаев удалось получить информацию о характере образующихся связей. Так, отмечено образование слабополяризованных углерод-азотных связей, характерных для C_3N_4 .^{55–57, 90} Указано также, что углерод может иметь гибридизацию sp^2 и sp^3 .^{57, 75, 99, 101, 105} Вообще же, судя по рентгеноэлектронным спектрам, состав углерод-азотных пленок довольно сложный и может включать разнообразие функциональные группы.^{37, 77, 117, 121}

Весьма подробно углерод-азотные пленки исследовались методами колебательной спектроскопии. Одной из наиболее характерных черт ИК-спектров таких пленок является наличие полосы в области 2200 см^{-1} , отнесенной к нитрильной группе $C\equiv N$.^{24, 55, 59, 62, 63, 68, 70, 77, 87, 91, 92, 94–96, 98, 106, 109, 111–113} Аналогичные результаты получены с помощью спектроскопии КР.^{60, 73, 81, 82, 84, 89, 90, 95, 109} Образование нитрильных групп подтверждено также рентгеноэлектронными спектрами.^{37, 55, 65, 90, 98, 121, 122}

То обстоятельство, что нитрильные группы присутствуют в пленках, полученных разными методами и в разных режимах (в частности, в ИК-спектрах группа $C\equiv N$ фиксируется практически всегда), позволяет заключить, что образование нитрильных соединений — общее явление при получении углерод-азотных пленок. Правда, в работах^{92, 96, 127} нитрильная фаза рассматривается как примесная, однако примесной она, по-видимому, является лишь по отношению к гипотетическому нитриду углерода.

Образование нитрильных соединений при взаимодействии углерода с азотом неудивительно в силу прочности и энергетической выгодности тройной связи углерод–азот. Высокая прочность этой связи обуславливает ее устойчивость в жестких (высокие температуры, большие энергии ионов азота и углерода) условиях пленкообразования.

О характере нитрильных соединений в составе углерод-азотных пленок сказать что-либо трудно. Возможно, эти соединения относятся к типу парациана, представляющего собой полимер со сложной разветвленной структурой.¹²⁸ Он содержит связи $C\equiv N$ и $C=N$. Уместно отметить, что, согласно спектральным данным, образование связей $C=N$ в углерод-азотных пленках вполне возможно.^{53, 65, 68} Интересно также упомянуть о том, что в 1979 г., когда проблема получения нитрида углерода еще не была сформулирована, парациан был получен методом реакционного радиочастотного напыления,¹²⁹ впоследствии неоднократно использовавшимся при синтезе нитрида углерода. На возможность образования парациановых структур в углерод-азотных пленках указано в работах^{72, 90, 130}. Отмечено,⁹⁶ что от нитрильных соединений в пленке можно избавиться отжигом. После отжига получается материал состава C_2N . Это обстоятельство не противоречит упомянутой выше высокой прочности связи $C\equiv N$ и может быть объяснено деструкцией нитрильных соединений (в том числе парациана) при длительном нагревании без разрушения тройных связей.

Завершая обзор данных по нитрильным соединениям в углерод-азотных пленках, следует упомянуть работу⁸⁰, в которой предположено образование в пленке нитрильного соединения, названного авторами полицианимином и весьма напоминающего по структуре парациан.

Методом колебательной спектроскопии выявлена еще одна фаза, часто встречающаяся в углерод-азотных пленках. В ИК-спектрах пленок, полученных разными методами, неоднократно встречались три сопутствующих друг другу пика вблизи 1500 , 1300 и 700 см^{-1} .^{62, 87, 94, 109, 112} Аналогичные полосы при 1500 и 1300 см^{-1} наблюдались в спектрах КР.^{37, 60, 71, 81, 86, 90, 95, 109, 120, 131} Первая из них (*G*-ветвь) относится к графитоподобному углероду, вторая (*D*-ветвь) — к неупорядоченному углероду, а полоса при 700 см^{-1} — к внеплоскостным деформационным колебаниям графитоподобных областей (во всех случаях атомы углерода имеют гибридизацию sp^2). Существенно, что по соображениям симметрии все эти колебания должны быть активными в спектрах КР и неактивными — в ИК-спектрах. Однако замена нескольких атомов углерода в графитовых циклах на атомы азота приводит к нарушению симметрии, и соответствующие колебания становятся ИК-активными. Таким образом, речь идет о существовании в углерод-азотных пленках графитоподобных структур, в которых часть атомов углерода заменена атомами азота. Этот вывод подтверждается данными ЯМР.⁶³ Отмечена возможность образования соединений состава C_2N и C_3N ,⁶³ а также соединений, в которых один атом азота приходится на три атома углерода.²⁴ Возможность существования упомянутых графитоподобных азотсодержащих соединений известна давно. Они, например, могут быть получены пиролизом полиакрилонитрила, внедренного в мочевины.¹³²

Интересные соображения высказаны в исследованиях^{69, 76}. На основании данных квантовомеханических расчетов, рентгеноэлектронной спектроскопии и электронной микроскопии сделан вывод, что sp^2 -гибридизованные графитоподобные углерод-азотные плоскости изогнуты и сшиты sp^3 -гибридными связями. При этом важно, что изгиб плоскости обусловлен включением в нее пятичленных циклов, т.е. возникает фуллереноподобная углерод-азотная структура.

Для кристаллического нитрида углерода изначально предполагалась высокая твердость, поэтому естественно было проверить это на углерод-азотных пленках. Рассчитывать на рекордную твердость не приходилось ввиду сложного состава пленок, не исключая возможности получения пленок с хорошими эксплуатационными характеристиками. На практике так и оказалось. Механические характеристики пленок (твердость, модуль упругости, упругое последствие, коэффициент трения, адгезия) исследовались в ряде работ.^{55, 57, 59, 60, 64, 66, 69–71, 73, 74, 76, 81–87, 89, 90, 97, 98, 103, 113} В ре-

зультате выяснилось, что углерод-азотные пленки обладают высокой твердостью, большим упругим последствием, хорошей адгезией к различным материалам (в первую очередь к кремнию) и другими ценными свойствами. Так, на поверхности нитрида титана твердость углерод-азотной пленки соответствует твердости алмаза и превышает таковую кубического нитрида бора.⁶⁶ Упругое последствие пленок достигает $84–85\%$.^{64, 76} При индентации пленок микротрещины (как у нитрида титана) не образуются, а происходит пластическая деформация. На поверхности карбида вольфрама твердость пленки по Кнупу достигает $6500\text{ кг}\cdot\text{мм}^{-2}$ (см.⁹⁷). Как отмечают авторы, пленки такой твердости при толщине 1 мкм ранее получить не удавалось.

В ряде работ измерены плотности пленок. Найдены величины 2.2 и $2.30\text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ (см. соответственно^{59, 65}). Получена¹⁰² пленка с плотностью $3.4\text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, что приближается к теоретическому для $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ значению $3.47\text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$.

Изучались и другие свойства углерод-азотных пленок. Поскольку они прямого отношения к проблеме получения нитрида углерода не имеют, мы лишь кратко их упомянем. В работе¹¹³ методом ЭПР изучен парамагнетизм пленок. Найдено, что спиновая плотность варьирует в пределах $1.1\cdot 10^{18}–1.1\cdot 10^{19}\text{ см}^{-3}$. Сделан вывод, что ЭПР-активные центры находятся на атомах углерода. Они отнесены к неупорядоченной фазе с sp^2 -гибридизацией углерода. Азот, входящий в пленку, уменьшает концентрацию этой фазы и, возможно, увеличивает концентрацию фазы с sp^3 -гибридизацией углерода.

В исследованиях^{58–60, 80, 87, 91, 94, 96, 106, 113} определялась и анализировалась электропроводность углерод-азотных пленок, а в работах^{70, 73, 80, 87, 91, 94, 98, 104, 113} — оптические свойства (коэффициенты преломления, отражения, поглощения, ширина оптической запрещенной зоны). Отмечена⁹⁶ высокая теплопроводность таких пленок (напомним, что это свойство было предсказано теоретически). В некоторых случаях определялась термическая устойчивость. Согласно⁶³, пленки устойчивы при 350°C в течение 30 мин , а согласно⁸⁵, выдерживают нагрев до 800°C .

Подробное исследование свойств углерод-азотных пленок предопределило обсуждение в ряде работ их эксплуатационных характеристик и перспективы практического использования. Отмечена возможность их применения в качестве полупроводников с варьруемой запрещенной зоной⁶¹ и износостойких покрытий.^{61, 87} Указано,¹⁰⁵ что такие пленки удобны как защитные покрытия в системах магнитной регистрации. В этом отношении они превосходят чисто углеродные пленки.

Сведения о процессах, протекающих при пленкообразовании, крайне скудны. В сущности, можно говорить лишь о типах частиц, участвующих в процессе.

Поскольку азот, вступающий во взаимодействие с углеродом, предварительно подвергался энергетическому воздействию (радиочастотный разряд, электрическая дуга, электронный циклотронный резонанс, лазерное излучение и др.), он всегда находился в ионизованном или атомизованном состоянии, причем соотношение различных активных частиц и их энергии зависели от условий проведения эксперимента. Так, в опытах по ионной имплантации ионы азота имели энергию 160 кэВ ,¹²³ в аналогичных опытах^{37, 118, 121} ионная пушка продуцировала ионы N_2^+ с энергией 500 эВ , а в плазме электронного циклотронного резонанса получены низкоэнергетические ионы азота с энергией $20–30\text{ эВ}$.¹⁰⁰ В исследовании⁶⁵ ионный пучок состоял из атомарного азота и ионов N^+ , причем последних было от 2.5 до 25% , в работе¹⁰² ионный пучок на 80% состоял из N_2^+ , а в работе¹¹⁶ — на 96% из N_2^+ и на 4% — из N^+ .

Углерод в процессе пленкообразования также находится в ионизованном и атомизованном состоянии. В работах^{114, 115} использованы пучки C^+ . При испарении в электрической дуге образуются атомы и кластеры углерода, а также

C^+ , C_2^+ и электроны.^{58, 82} В опытах по лазерной абляции графита образуются атомарный углерод, C_2 и другие кластеры углерода.⁸⁹ Авторами статьи¹³³ безотносительно к проблеме получения нитрида углерода изучено лазерное испарение графита и продемонстрировано образование атомарного углерода, а также кластеров C_2 , C_3 и C_4 .

В плазме над субстратом присутствуют не только индивидуальные углерод и азот. Возможно также образование радикалов CN .⁷⁷ Присутствие этих частиц в реакционной системе важно для понимания образования упомянутых выше нитрильных соединений.

Неоднократно измерялась скорость роста пленок.^{53, 55–60, 62, 64–66, 68, 70, 71, 74, 75, 81, 84, 88, 92, 96, 99, 100, 105, 107, 113}

Она варьирует в весьма широких пределах — от $1 \text{ \AA} \cdot \text{мин}^{-1}$ (см.⁵³) до $5 \text{ нм} \cdot \text{с}^{-1}$ (см.⁶⁴). Это важная характеристика не только производительности процесса, но и механизма его протекания. В работах^{92, 96} показано, что скорость роста пленки определяет содержание в ней азота. Отсюда следует, что ключевой стадией роста пленки является не процесс в газовой фазе, а реакция между углеродом и азотом на растущей поверхности. Этой реакции может предшествовать диссоциация N_2^+ при столкновении с поверхностью.^{102, 118}

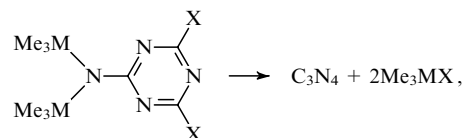
Подводя итог сказанному, можно констатировать, что углерод-азотные пленки обладают рядом ценных качеств и представляют несомненный практический интерес. Что касается возможности получения кристаллического нитрида углерода путем непиролитического пленкообразования (в частности, в виде индивидуального вещества, а не микрофазы), то, несмотря на некоторые успехи, мы относимся к этому весьма пессимистически. Главная трудность, по нашему мнению, состоит в том, что в процессе получения пленок энергия частиц значительно превышает энергию химической связи в предполагаемом нитриде углерода. Ведь даже при использовании низкоэнергетических ионов азота их энергия составляет 20–30 эВ, тогда как самые прочные химические связи имеют энергию диссоциации 10 эВ, а в случае нитрида углерода она (судя по величинам энергии когезии, см. таблицу), не превышает 4 эВ. Если же используются более высокоэнергетические частицы, соответствующие энергии различаются на порядки. Высокая энергия участвующих в реакции частиц может обусловить большую скорость процесса, а это приведет к тому, что энергия будет не успевать диссипировать и станет расходоваться на разрушение только что образованных связей углерод–азот. Некоторые связи, тем не менее, успевают образоваться, но в свете сказанного выше благоприятнее образование не одинарных связей углерод–азот, как в нитриде углерода, а более прочных двойных и тройных связей, что и наблюдалось экспериментально. По той же причине, вероятно, кристаллиты нитрида углерода, даже если и образуются, тем не менее весьма малы.

IV. Пиролиз

Пиролитические процессы лежат в основе синтеза многих материалов, поэтому их использование для синтеза нитрида углерода представляется вполне естественным. Ясно, что в качестве предшественников нитрида углерода предпочтительно использовать высокоазотистые вещества. В зависимости от условий проведения процесса конечный продукт может получаться в виде объемной массы (например, порошка) либо в форме тонкой пленки. Последний случай был реализован¹³⁴ при пиролизе 3,3'-диаминобензидина и меламина. Реакции длились 1 ч при 800°C (до 800°C нагревание проводили со скоростью $10 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$). Продукты разложения упомянутых выше веществ содержали соответственно 11.7 и 39 мас.% азота, а также небольшие количества водорода (0.8 и 2 мас.%). Летучими продуктами реакции были азот, аммиак и цианистый водород. Поскольку в

работе¹³⁴ задача получения нитрида углерода не ставилась, какие-либо упоминания о нем отсутствуют. Однако в следующей работе тех же авторов¹³⁵ такая задача уже стояла. В этом случае объектами пиролиза были меламина, 1,2,4-триазол, диаминомалеонитрил, полимеризованный цианистый водород, дицианоимидазол, тетрацианэтилен, его смесь с аммиаком и гексаазатрифенилгексакарбонитрил. Реакции также проводили при 800°C , и в результате получали твердый остаток, содержащий от 25 до 45 мас.% азота. Получить нитрид углерода, однако, не удалось: данные рентгеновского анализа свидетельствовали об аморфности продукта, а его пикнометрическая плотность составила $1.71 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, что значительно меньше, чем предполагается для $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$. Судя по данным спектроскопии КР и ЯМР ^{13}C , углерод синтезированного продукта имеет sp^2 -, а не sp^3 -гибридизацию, а сам продукт, по-видимому, характеризуется графитоподобной структурой, в которой некоторые атомы углерода заменены на азот.

Интересные результаты получены в работах^{135, 137}. Объектами пиролиза были производные триазины, а реакции протекали по схеме



где X — хлор или фтор, а M — кремний¹³⁶ или олово.¹³⁷

Процесс можно представить как конденсацию, когда группа Me_3M одной молекулы субстрата взаимодействует с X другой молекулы. В результате выделяется соответствующий силан или станнан, а два триазиновых цикла соединяются друг с другом азотным мостиком. Такое объединение должно приводить к появлению структуры, изображенной на рис. 1, теоретически предсказанной для графитоподобного нитрида углерода (см. выше). Наличие такой структуры было доказано спектральными измерениями.^{136, 137} К сожалению, полученный в этих работах продукт оказался аморфным. Термолит проводили при $400\text{--}500^\circ\text{C}$, причем производное олова оказалось термически менее устойчивым, чем кремниевое соединение. Продукты получены в виде пленок толщиной до 0.5 мкм. Скорость осаждения достигала $300 \text{ \AA} \cdot \text{мин}^{-1}$. Из производного олова (но не кремния) продукт можно также получить в виде порошка, проводя реакцию при 200°C . В зависимости от условий эксперимента продукт может содержать небольшие количества примесей. Так, при пиролизе кремниевого производного получена пленка состава $\text{C}_3\text{N}_4\text{O}_{0.3}\text{Si}_{0.02}\text{F}_{0.05}$. Авторы статей^{136, 137} справедливо отмечают, что найденный ими материал может оказаться удобным предшественником для синтеза на его основе кристаллического нитрида углерода (хотя бы графитоподобного). Основанием для оптимизма является не только стехиометрический состав продукта, но и то, что, в отличие от других предшественников нитрида углерода, он содержит исключительно связи углерод–азот (без учета примесей).

В результате совместного пиролиза пиридина и хлора при 800°C получен продукт с примерным составом C_5N .¹³⁵ Судя по данным электронной дифракции, он имеет слоистую структуру; возможно, что это, как в ряде рассмотренных выше случаев, графитоподобный продукт, в котором часть атомов (один из шести) углерода заменены на азот.

В заключение упомянем работу¹³⁹, в которой процесс имел не термический характер и продукт получен не в виде пленки. В результате травления алмаза или графита микроволновой азотной плазмой получен пористый низкоплотный мягкий углерод-азотный материал, имеющий структуру, подобную турбостратной структуре графита или гексагонального нитрида бора. Этот материал разлагается при 900°C или даже при более низких температурах.

V. Высокие давления

Синтез многих углеродных материалов (в том числе алмаза) происходит под действием высокого давления, и представляется естественным, что повышение давления будет благоприятствовать получению нитрида углерода. На целесообразность использования высоких давлений при синтезе нитрида углерода указывалось в ряде публикаций (см., например,^{9, 11, 135}).

Авторами работы¹⁴⁰ осуществлен пиролиз 1,3,5-триазина и тетрацианэтилена при температуре 1400°C и давлении 5 ГПа. Реакцию проводили в течение 30 мин. Продукт пиролиза триазина вообще не содержал азота, а при пиролизе тетрацианэтилена был получен графитоподобный продукт состава $C_{4.66}N$. Судя по данным спектроскопии электронных потерь, углерод в этом продукте имел исключительно sp^2 -гибридизацию. Вероятно, как и в ряде других рассмотренных выше случаев, был получен графитоподобный материал, в котором часть атомов углерода заменена на азот.

В работе¹³⁵ опыты проводились не только при низких, но и при высоких (225 МПа) давлениях, пиролизу при 700°C в течение 70 ч подвергали гексаазатрифениленгексакарбонитрил и тетрацианэтилен. Однако и в этом случае получены аморфные продукты с содержанием азота соответственно 36.1 и 39.3 мас.%. Авторы, впрочем, отмечают, что данные продукты (имеющие такую же структуру, как и в опытах при низких давлениях) могут быть удобными предшественниками для синтеза нитрида углерода.

В результате пиролиза парациана в течение 75 ч при температуре 725°C и давлении 0.3 ГПа синтезирован продукт, содержащий лишь графитоподобный углерод.¹²⁸ Авторы отмечают, что парациан неудобен для синтеза нитрида углерода, так как способен разрушиться при относительно невысоких температурах.

Насколько нам известно, лишь в единственном случае для синтеза нитрида углерода использовался метод ударного сжатия.²⁶ Объектами ударного воздействия были продукт пиролиза меламинаформальдегидной смолы и продукты низкотемпературного горения тетразола и его натриевой соли. Указанные материалы ударно сжимались в условиях, типичных для синтеза алмаза и вюрцитоподобного нитрида бора, когда давления, по-видимому, достигали 60–250 ГПа. Получить нитрид углерода, однако, не удалось; был обнаружен алмаз, структура которого оказалась гораздо упорядоченнее структуры алмаза, синтезированного из углеродистых предшественников. Высказано мнение,¹³⁹ что причиной неудачных попыток²⁶ получить нитрид углерода является присутствие водорода в исходных веществах. На целесообразность использования безводородных веществ указывается также в работе¹³⁵. По нашему мнению, это — не единственная причина. Другие причины будут рассмотрены ниже.

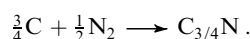
Мы уже видели, что при различных попытках синтеза нитрида углерода конечный продукт, как правило, содержал азот в количествах, меньших требуемых 57.1 ат.%. С целью преодоления этого дефицита рекомендуется¹⁴¹ в качестве источника азота использовать азид лития (или азид другого металла) и его смесь с неалмазной формой углерода подвергать ударному сжатию при давлениях порядка 100 кбар. Для контроля эксперимент предлагается проводить таким образом, чтобы в одной части реакционного сосуда имел место синтез нитрида углерода, а в другой (отделенной от первой) — аналогичный синтез нитрида кремния (можно проводить синтез и в единой смеси). Помимо прочего, это может позволить получить новую фазу нитрида кремния (можно также добавить в систему бор с целью получения «неуловимой» фазы BCN). Обоснованием предлагаемого подхода является то, что при ударном сжатии смеси бора с азидом лития удастся синтезировать кубический нитрид бора.

Интересные результаты приведены в статье¹⁴². Реакция углерода с азотом была осуществлена при температурах 2000–2500 К и давлении 30 ± 5 ГПа. Источниками углерода были графит, аморфный углерод и фуллерен C_{60} . В результате получена кристаллическая фаза, имеющая кубическую симметрию. Рентгеновская дифракционная картина этой фазы не соответствует таковой для β - C_3N_4 , но знаменательным является сам факт получения кристаллической углерод-азотной фазы.

VI. Термодинамика

То обстоятельство, что до сих пор не удалось синтезировать кристаллический нитрид углерода, в частности в пиролитическом режиме, во многом обусловлено скудостью наших знаний об области его термодинамической стабильности. В результате остается в значительной мере неясным, на какие параметры процесса (температура, давление) следует «нацеливаться» для обеспечения успешного синтеза. Несмотря на очевидную актуальность термодинамического анализа условий синтеза нитрида углерода, работ на эту тему выполнено немного.

Авторы работы²³, проанализировав известные данные по энергиям диссоциации одинарных связей углерод–азот ($286\text{--}305$ кДж·моль^{–1}), приняли, что энергия когезии в нитриде углерода должна составлять $E_k = 858\text{--}915$ кДж·(моль C_3N_4)^{–1}. Выше отмечалось, что в энергию кристалла нитрида углерода заметный вклад должно вносить отталкивание неподеленных электронных пар атомов азота.¹⁴ С учетом этого отталкивания получается уточненный интервал значений энергии когезии $E_k = 806\text{--}863$ кДж·(моль C_3N_4)^{–1}. Энергия когезии непосредственно связана с тепловым эффектом реакции



Термодинамический анализ этой реакции позволяет рассчитать стандартную энтальпию образования нитрида углерода. Найдено²³ $\Delta H_f^\circ = 147\text{--}204$ кДж·(мономерное звено C_3N_4)^{–1}. Энтропия C_3N_4 рассчитана по правилу Латимера и составила 19 Дж·(К·моль $C_{3/4}N$)^{–1}, т.е. 77 Дж·(К·мономерное звено C_3N_4)^{–1}. Отсюда для упомянутой реакции найдено $\Delta S_f^\circ = -78$ Дж·(К·моль $C_{3/4}N$)^{–1}; при 298 К $T\Delta S = -23$ кДж·(моль $C_{3/4}N$)^{–1}, $\Delta G_f^\circ = 171\text{--}227$ кДж·(моль $C_{3/4}N$)^{–1}.

Знание термодинамических свойств нитрида углерода позволило проследить зависимость термодинамического потенциала его образования от давления.¹³ Это было сделано с помощью уравнения Гиббса–Дюгема с использованием уравнения состояния Берча–Мурнагана. В результате для изотермических условий (298 К) были найдены зависимости удельного объема нитрида углерода от давления. При этом в термодинамически неблагоприятном случае ($\Delta G_f^\circ = 227$ кДж·(моль $C_{3/4}N$)^{–1} при нормальном давлении) $\Delta G_f^\circ = 0$, т.е. реакция становится возможной при давлении 150 ГПа, а в оптимальном случае (при $\Delta G_f^\circ = 171$ кДж·(моль $C_{3/4}N$)^{–1}) реакция становится возможной при 75 ГПа. Нужно также учесть, что для обеспечения протекания реакции с достаточной скоростью (именно малые времена превращения при ударном сжатии могли быть причиной того, что нитрид углерода не был получен²⁶) необходимы достаточно высокие температуры, а это требует дополнительного повышения давления. Так, если взять температуру 1300 К (характерную для синтеза алмаза при высоком давлении), то чтобы реакция была возможной, потребуется повысить давление еще на 30 ГПа. Такие давления значительно выше тех, которые были реализованы в попытках синтеза нитрида углерода (кроме ударного сжатия). Тем не менее отмечается,²³ что, поскольку в настоящее время достижимы

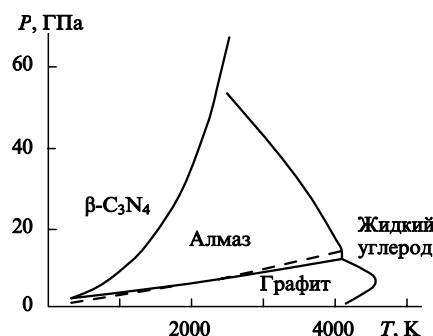


Рис. 2. Линия конденсации $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ на фазовой диаграмме углерода по Банди.¹⁴³

Штриховая линия — расчет равновесия графит — алмаз.¹⁴⁴

статические давления до 200 ГПа, принципиальная возможность синтеза нитрида углерода сохраняется. В работе²³ проведен термодинамический анализ нитрида углерода состава C_4N_3 , в котором наряду со связями углерод — азот имеются связи углерод — углерод.

Авторами статьи²² проведен термодинамический расчет зависимости давления образования $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ от температуры в системе, состоящей только из углерода и азота. При оценке стандартной энтальпии образования нитрида углерода предполагалось (на основании равенства длин связей), что энергия диссоциации связи углерод — азот в нем такая же, как в метиламине — $80 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$. В результате для энтальпии образования $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ получено значение $18.6 \text{ кДж} \cdot (\text{мономер } \text{C}_3\text{N}_4)^{-1}$, что значительно меньше значений, использованных в работе²³. Результаты расчетов приведены на рис. 2. Эти результаты были использованы для выяснения возможности синтеза нитрида углерода при детонации взрывчатых веществ. Известно, что при детонации может образовываться алмаз, но не нитрид углерода, ибо давление продуктов детонации значительно ниже давления конденсации нитрида углерода. Возможно, именно поэтому при ударном сжатии ряда субстратов²⁶ получен не нитрид углерода, а алмаз.

В работе²² проанализирован еще один подход к синтезу нитрида углерода. Он основан на адиабатическом взрыве с последующим изохорическим охлаждением образующихся продуктов. Оказалось, что при изохорическом остывании система сначала смещается в область термодинамической стабильности алмаза, а затем — в область стабильности нитрида углерода. Таким образом, в рассмотренном режиме образование нитрида углерода должно происходить путем испарения углерода из алмаза и конденсации этих паров с азотом.

VII. Заключение

Свойства, теоретически предсказанные для кристаллического нитрида углерода, делают этот продукт чрезвычайно привлекательным. По нашему мнению, современная ситуация с нитридом углерода, напоминает положение, сложившееся несколько лет тому назад с явлением высокотемпературной сверхпроводимости, а за несколько десятилетий до этого — с синтетическими алмазами: отсутствуют какие-либо теоретические запреты, но экспериментальные усилия до определенного этапа не приводят к успеху. Основные затруднения, по-видимому, связаны с недостаточностью знаний об оптимальных условиях синтеза нитрида углерода и возможностью протекания многих конкурирующих процессов, приводящих к образованию различных углеродных фаз и углерод-азотных соединений, в данных конкретных условиях термодинамически более стабильных, чем нитрид углерода. Тем не менее изложенный материал позволяет относиться к

проблеме синтеза кристаллического нитрида углерода с оптимизмом. В этом обзоре мы лишь кратко коснулись возможности получения нитрида углерода иного стехиометрического состава, чем C_3N_4 . Однако такая возможность существует и должна учитываться при проведении исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 96-03-3210а/410).

Литература

1. Г.В.Самсонов. *Неметаллические нитриды*. Металлургия, Москва, 1969
2. W. Schnick. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **32**, 806 (1993)
3. Н.С.Зефирова, Д.И. Махоньков. *Успехи химии*, **49**, 637 (1980)
4. R.P.Subrayan, P.G.Rasmussen. *Trends Polym. Sci.*, **3**, 165 (1995)
5. E.C.Franklin. *J. Am. Chem. Soc.*, **44**, 486 (1922)
6. M.L.Cohen. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **32**, 7988 (1985)
7. M.L.Cohen. *Solid State Commun.*, **92**, 45 (1994)
8. A.Y.Liu, M.L.Cohen. *Science*, **245**, 841 (1989)
9. A.Y.Liu, M.L.Cohen. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **41**, 10727 (1990)
10. A.Y.Liu, R.M.Wentzcovitch. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **50**, 10362 (1994)
11. D.M.Teter, R.J.Hemley. *Science*, **271**, 53 (1996)
12. M.L.Cohen. *Science*, **261**, 307 (1993)
13. M.L.Cohen. *Nature (London)*, **338**, 291 (1989)
14. T.Hughbanks, Y.Tian. *Solid State Commun.*, **96**, 321 (1995)
15. Y.Guo, W.A. Goddard III. *Chem. Phys. Lett.*, **237**, 72 (1995)
16. A.Yeganeh-Haei, D.J.Weidner, J.Parise. *Science*, **257**, 650 (1992)
17. N.R.Keskar, J.R.Chelikowsky. *Nature (London)*, **358**, 222 (1992)
18. N.R.Widany, F.Weich, Th.Kohler, D.Porezag, Th.Freuenheim. *Diam. Relat. Mater.*, **5**, 1031 (1996)
19. J.Ortega, O.F.Sankey. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **51**, 2624 (1995)
20. J.L.Corkill, M.L.Cohen. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **48**, 17622 (1993)
21. H.Yao, W.Y.Ching. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **50**, 11231 (1994)
22. В.В.Одинцов, В.И.Пепекин. *Докл. АН*, **343**, 210 (1995)
23. J.V.Badding, D.C.Nesting. *Chem. Mater.*, **8**, 535 (1996)
24. A.R.Merchant, D.G.McCulloch, D.R.McKenzie, Y.Yin, L.Hall, E.G.Gerstner. *J. Appl. Phys.*, **79**, 6914 (1996)
25. M.L.Cohen. *Mater. Sci. Eng. A*, **209**, 1 (1996)
26. M.R.Wixom. *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 1973 (1990)
27. M.Iwaki, K.Takahashi, A.Sekiguchi. *J. Mater. Res.*, **5**, 2562 (1990)
28. I.Sugai, M.Oyaizu, T.Hattori, K.Kawasaki, T.Yano, H.Muto, Y.Takahashi, K.Yamamoto. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, **303**, 59 (1991)
29. J.Mort, M.A.Machonkin, K.Okumura. *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 3148 (1991)
30. D.F.Franceschini, C.A.Achete, F.L.Freire Jr. *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 3229 (1992)
31. G.A.J.Amaratunga, V.S.Veerassamy, C.A.Davis, W.I.Milne, D.R.McKenzie, Y.Yuan. *J. Non-Cryst. Solids*, **164–166**, 1119 (1993)
32. V.S.Veerassamy, N.Yuan, G.A.J.Amaratunga, W.I.Milne, K.W.R.Gilkes, M.Weiler, L.M.Brown. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **48**, 17954 (1993)
33. D.R.McKenzie, Y.Yin, N.A.Marks, C.A.Davis, B.A.Pailthorpe, C.A.Amaratunga, V.S.Veerassamy. *Diam. Relat. Mater.*, **3**, 353 (1994)
34. J.Robertson, C.A.Davis. *Diam. Relat. Mater.*, **4**, 441 (1995)
35. C.Ronning, U.Griesmeier, M.Gross, H.C.Hofsass, R.G.Downing, G.P.Lamaze. *Diam. Relat. Mater.*, **4**, 666 (1995)
36. S.Glenis, A.J.Nelson, M.M.Labes. *J. Appl. Phys.*, **80**, 5404 (1996)
37. A.Hoffman, R.Brener, I.Gouzman, C.Cytermann, H.Gebler, L.Levin, M.Kenny. *Diam. Relat. Mater.*, **4**, 292 (1995)
38. H.-X.Han, B.J.Feldman. *Solid State Commun.*, **65**, 921 (1988)
39. J.Viehland, S.Lin, B.J.Feldman, J.Feldman, K.Kilgore, M.T.Jones. *Solid State Commun.*, **80**, 597 (1991)

40. A.Mansour, D.Ugolini. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **47**, 10201 (1993)
41. G.Mariotto, F.L.Freire (Jr), C.A.Achete. *Thin Solid Films*, **241**, 255 (1994)
42. F.L.Freire Jr, G.Mariotto, R.S.Brusa, A.Zecca, C.A.Achete. *Diam. Relat. Mater.*, **4**, 499 (1995)
43. R.Prioli, S.I.Zanette, A.O.Caride, D.F.Franceschini, F.L.Freire Jr. *J. Vacuum Sci. Technol. A*, **14**, 2351 (1996)
44. D.F.Franceschini, F.L.Freire Jr., C.A.Achete, G.Mariotto. *Diam. Relat. Mater.*, **5**, 471 (1996)
45. D.I.Jones, A.D.Stewart. *Philos. Mag.*, **46**, 423 (1982)
46. M.Nakayama, Y.Matsuba, J.Shimamura. *J. Vacuum Sci. Technol. A*, **14**, 2418 (1996)
47. A.Grill, V.Patel. *Diam. Films Technol.*, **2**, 61 (1992)
48. J.K.Walters, R.J.Newport, W.S.Howells. *J. Phys., Condens. Matter*, **8**, 4739 (1996)
49. J.H.Kaufman, S.Metin, D.D.Saperstein. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **39**, 13053 (1989)
50. R.Kalish, O.Amir, R.Brener, R.A.Spits, T.E.Derry. *Appl. Phys. A*, **52**, 48 (1991)
51. O.Amir, R.J.Kalish. *J. Appl. Phys.*, **70**, 4958 (1991)
52. N.Laidani, A.Miotello, J.Perriere. *J. Appl. Surface Sci.*, **99**, 273 (1996)
53. M.Diani, A.Mansour, L.Kubler, J.L.Bischoff, D.Bolmont. *Diam. Relat. Mater.*, **3**, 264 (1994)
54. L.C.Chen, C.Y.Yang, D.M.Bhusari, K.H.Chen, M.C.Lin, J.C.Lin, T.J.Chuang. *Diam. Relat. Mater.*, **5**, 514 (1996)
55. J.Feng, C.Long, Y.Zheng. *J. Cryst. Growth*, **147**, 333, (1995)
56. J.Feng, Y.Zheng, J.Xie. *Mater. Lett.*, **27**, 219 (1996)
57. H.W.Song, F.Z.Cui, X.M.He. *J. Phys., Condens. Matter*, **6**, 6125 (1994)
58. L.Wan, R.F.Egerton. *Thin Solid Films*, **279**, 34 (1996)
59. M.Y.Chen, X.Lin, V.P.Dravid, W.Chung, M.S.Wong, W.D.Sproul. *Surf. Coat. Technol.*, **54–55**, 360 (1992)
60. M.Y.Chen, D.Li, X.Lin, V.P.Dravid, J.-W. Chung, M.-S.Wong, W.D.Sproul. *J. Vacuum Sci. Technol. A*, **11**, 521 (1993)
61. D.Li, Y.-W. Chung, M.-S.Wong, W.D.Sproul. *J. Appl. Phys.*, **74**, 219 (1993)
62. N.Nakayama, Y.Tsuchiya, S.Tawada, K.Kosuge, S.Nagata, K.Takahiro, S.Yamaguchi. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2**, **32**, L1465 (1993)
63. D.Li, Y.-W.Chung, S.Yang, M.-S.Wong, F.Adibi, W.D.Sproul. *J. Vacuum Sci. Technol. A*, **12**, 1470 (1994)
64. H.Sjostrom, I.Ivanov, M.Johansson, L.Hultman, J.-E.Sundgren, S.V.Hainsworth, T.F.Page, L.R.Wallenberg. *Thin Solid Films*, **246**, 103 (1994)
65. F.Rossi, B.Andre, A. van Veen, P.E.Mijnarends, H.Schut, F.Labohm, M.P.Delplancke, H.Dunlop, E.Anger. *Thin Solid Films*, **253**, 85 (1994)
66. D.Li, X.Chu, S.-C.Cheng, X.-W.Lin, V.P.Dravid, Y.-W.Chung, M.-S.Wong, W.D.Sproul. *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 203 (1995)
67. S.Lopez, M.-S.Wong, W.D.Sproul. *J. Vacuum Sci. Technol.*, **13**, 1644 (1995)
68. T.Okada, S.Yamada, Y.Takeuchi, T.Wada. *J. Appl. Phys.*, **78**, 7416 (1995)
69. H.Sjostrom, S.Stafstrom, M.Boman, J.E.Sundergren. *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 1336 (1995)
70. X.Wang, P.J.Martin, T.J.Kinders. *Thin Solid Films*, **256**, 148 (1995)
71. S.A.Uglov, V.E.Shub, A.A.Beloglazov, V.I.Konov. *Appl. Surface Sci.*, **92**, 656 (1996)
72. N.Axen, G.A.Botton, R.E.Somekh, I.M.Hutchings. *Diam. Relat. Mater.*, **5**, 163 (1996)
73. V.Vorlicek, P.Siroky, J.Sobota, V.Perina, J.Hrdina. *Diam. Relat. Mater.*, **5**, 570 (1996)
74. H.Q.Lou, N.Axen, R.E.Somekh, I.M.Hutchings. *Diam. Relat. Mater.*, **5**, 1303 (1996)
75. Y.S.Gu, L.Q.Pan, X.R.Chang, Z.Z.Tian. *J. Mater. Sci. Lett.*, **15**, 1355 (1996)
76. H.Sjostrom, H.Hultman, J.-E.Sundgren, S.V.Hainsworth, T.F.Page, G.S.A.M.Theunissen. *J. Vacuum Sci. Technol. A*, **14**, 56 (1996)
77. O.Matsumoto, T.Kotaki, H.Shikano, K.Takemura, S.Tanaka. *J. Electrochem. Soc.*, **141**, L16 (1994)
78. C.A.Davis, D.R.McKenzie, Y.Yin, E.Kravtchinskaya, G.A.J.Amaratunga, V.S.Veerasingam. *Philos. Mag. B*, **69**, 1133 (1994)
79. T.-Y.Yen, C.P.Chou. *Solid State Commun.* **95**, 281 (1995)
80. J.Szmids, A.Werbowy, K.Zdunek, A.Sokowska, J.Konwerska-Hrabowska, S.Mitura. *Diam. Relat. Mater.*, **5**, 564 (1996)
81. J.Koskinen, J.-P.Hirvonen, J.Levoska, P.Torri. *Diam. Relat. Mater.*, **5**, 669 (1996)
82. J.Peng, Y.Zhang, S.Yang, C.Chen. *Mater. Lett.*, **27**, 125 (1996)
83. K.W.R.Gilkes, J.Yuan, G.A.G.Amaratunga. *Diam. Relat. Mater.*, **5**, 560 (1996)
84. I.F.Husein, Y.Z.Zhou, F.Li, R.C.Allen, C.Chan, J.I.Kleiman, Yu.Gudimenko, C.V.Cooper. *Mater. Sci. Eng. A*, **209**, 10 (1996)
85. C.Niu, Y.Z.Lu, C.M.Lieber. *Science*, **261**, 334 (1993)
86. J.Narayan, J.Reddy, N.Biunno, S.M.Kanetkar, P.Tiwari, N.Parikh. *Mater. Sci. Eng. B*, **26**, 49, (1994)
87. J.Seth, R.Padiyath, S.V.Babu. *Diam. Relat. Mater.*, **3**, 210 (1994)
88. Ren Zhengmin, Xiong Xiaxing, Du Yuancheng. *Chinese Phys. Lett.*, **11**, 461 (1994)
89. Z.-M.Ren, J.-C.Du, Z.-F.Ying, Y.-X. Qiu, X.-X.Xiong, J.-D.Wu, F.-M.Li. *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 1361 (1994)
90. Z.-M.Ren, Y.-C.Du, Y.Qiu, J.-D.Wu, Z.-F.Ying, X.-X.Xiong, F.-M.Li. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **51**, 5274 (1995)
91. X.-A.Zhao, C.W.Ong, Y.C.Tsang, Y.W.Wong, P.W.Chan, C.L.Choy. *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 2652 (1995)
92. Z.J.Zhang, S.Fan, C.M.Lieber. *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 3582 (1995)
93. S.L.Wang, K.W.D.Ledingham, W.J.Jia, R.P.Singhal. In *The XVII International Conference on Photochemistry. (Book Abstr.)*. London, 1995. P. 8P51
94. C.W.Ong, X.-A.Zhao, Y.C.Tsang, C.L.Choy, P.W.Chan. *Thin Solid Films*, **280**, 1 (1996)
95. M.C.Polo, R.Aguir, P.Serra, L.Cleries, M.Varela, J.Esteve. *Appl. Surface Sci.*, **96–98**, 870 (1996)
96. Z.J.Zhang, J.Huang, S.Fan, C.M.Lieber. *Mater. Sci. Eng. A*, **209**, 5 (1996)
97. F.Fujimoto, K.Ogata. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2**, **32**, N 3B, L420 (1993)
98. K.Ogata, J.F.D.Chubaci, F.Fujimoto. *J. Appl. Phys.*, **76**, 3791 (1994)
99. A.Bousetta, M.Lu, A.Bensaoula, A.Schultz. *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 696 (1994)
100. A.Bousetta, M.Lu, A.Bensaoula. *J. Vacuum Sci. Technol. A*, **13**, 1639 (1995)
101. X.W.Su, H.W.Song, F.Z.Cui, W.Z.Li. *J. Phys., Condens. Matter*, **7**, L517 (1995)
102. J.P.Riviere, D.Textier, J.Delafond. *Mater. Lett.*, **22**, 115 (1995)
103. Z.He, G.Carter, J.S.Colligon. *Thin Solid Films*, **283**, 90, (1996)
104. C.J.Torng, J.M.Siversten, J.H.Judy, C.Chang. *J. Mater. Res.*, **5**, 2490 (1990)
105. T.-A.Yeh, C.-L.Lin, J.M.Siversten, J.H.Judi. *IEEE Trans. Magn.*, **27**, 5163 (1991)
106. S.Kumar, T.L.Tansley. *Solid State Commun.*, **88**, 803 (1993)
107. S.Kumar, T.L.Tansley. *J. Appl. Phys.*, **76**, 4390 (1994)
108. K.M.Yu, M.L.Cohen, E.Haller, W.L.Hansen, A.Y.Liu, I.C.Wu. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **49**, 5034 (1994)
109. S.Kumar, T.L.Tansley. *Thin Solid Films*, **256**, 44 (1995)
110. S.Kumar, T.L.Tansley, L.S.Wielunski. *J. Phys. D, Appl. 1, Phys.*, **28**, 2335 (1995)
111. Li Yin-an, Zheng Ze-bo, Xie Si-shen, Yang Guo-zhen. *Chem. Phys. Lett.*, **247**, 253 (1995)
112. Zhang Ze-bo, Li Yin-an, Xie Si-shen, Yang Guo-Zhen. *J. Mater. Sci. Lett.*, **14**, 1742 (1995)
113. F.Demichelis, X.F.Rong, S.Schreiter, A.Tagliaferro, C. De Martino. *Diam. Relat. Mater.*, **4**, 361 (1995)
114. D.Marton, A.H.Al-Bayati, S.S.Todorov, K.J.Boyd, J.W.Rabalais. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **90**, 277 (1994)
115. K.J.Boyd, D.Marton, S.S.Todorov, A.H.Al-Bayati, J.Kulik, R.A.Zuhr, J.W.Rabalais. *J. Vacuum Sci. Technol. A*, **13**, 2110 (1995)
116. J.A.Taylor. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **13**, 435 (1996)
117. S.S.Lin. *Carbon*, **31**, 509 (1993)
118. A.Hoffman, I.Gouzman, R.Brener. *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 845 (1994)
119. I.Gouzman, R.Brener, A.Hoffman. *Thin Solid Films*, **253**, 90 (1994)
120. I.Gouzman, R.Brener, C.Cytermann, A.Hoffman. *Surf. Interface Anal.*, **22**, 524 (1994)

121. I.Gouzman, R.Brener, A.Hoffman. *Surface Sci.*, **331** – **333**, 283 (1995)
122. S.Evans. *Proc. R. Soc. London, A, Math. Phys. Sci.*, **370**, 107 (1980)
123. S.P.Withrow, J.M.Williams, S.Praver, D.Barbara. *J. Appl. Phys.*, **78**, 3060 (1995)
124. D.Marton, K.J.Boyd, A.H.Al-Bayati, S.S.Todorov, J.W.Rabalais. *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 118 (1994)
125. M.S.Wong, S.Lopez, W.D.Sproul. In *ICFS-7. The 7-th International Conference Solid Films and Surfaces*. Taiwan, Hsinchu, 1994. P. 61
126. P.H.Fang. *J. Mater. Sci. Lett.*, **14**, 536 (1995)
127. C.M.Lieber, Z.J.Zhang. *Chem. Ind.*, 922 (1995)
128. L.Maya. *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, **31**, 2595 (1993)
129. J.J.Cuomo, P.A.Leary, D.Yu, W.Reuter, M.Frisch. *J. Vacuum Sci. Technol.*, **16**, 299 (1979)
130. S.Veprek, J.Weidmann, F.Glatz. *J. Vacuum Sci. Technol. A*, **13**, 2914 (1995)
131. J.Shiao, R.W.Hoffman. *Thin Solid Films*, **283**, 145 (1996)
132. P.Hedvig, S.Kulcsar, L.Kiss. *Eur. Polym. J.*, **4**, 601 (1968)
133. J.J.Gaumet, A.El Ouachini, S.Peter, E.Millon, J.F.Muller. *J. Chem. Soc., Farad. Trans.*, **92**, 1831 (1996)
134. L.Maya, L.A.Harris. *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 1912 (1990)
135. L.Maya, D.R.Cole, E.W.Hageman. *J. Am. Ceram. Soc.* **74**, 1686 (1991)
136. J.Kouvetakis, A.Bandari, M.Todd, B.Wilkons, N.Cave. *Chem. Mater.*, **6**, 811 (1994)
137. M.Todd, J.Kouvetakis, T.L.Gray, D.Chandrasekhar, D.J.Smith. *Chem. Mater.*, **7**, 1422 (1995)
138. J.Kouvetakis, R.B.Kaner, M.L.Sattler, N.Bartlett. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1758 (1986)
139. A.Badzian, T.Badzian. *Diam. Relat. Mater.*, **5**, 1051 (1996)
140. T.Sekine, H.Kanda, Y.Bando, M.Yokoyama, K.Hojou. *J. Matter. Sci. Lett.*, **9**, 1376 (1990)
141. R.C.DeVries. *Diam. Relat. Mater.*, **4**, 1093 (1995)
142. J.H.Nguyen, R.Jeanloz. *Mater. Sci. Eng. A*, **209**, 23, (1996)
143. E.P.Bundy. *J. Geophys. Res.*, **85**, 6930 (1980)
144. С.А.Губин, В.В.Одинцов, В.И.Пепекин. *Хим. физика*, **5**, 111 (1986)

ON THE WAY TO CARBON NITRIDE

B.L.Korsounskii, V.I.Pepkin

*N.N.Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences
4, Ul. Kosygina, 117977 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)938–2156*

The data, nowadays accumulated on the problem of hypothetical crystalline carbon nitride, are considered. The information is given about the crystal structure, chemical bond nature, and physical properties of carbon nitride. The most interesting prognosed property of carbon nitride is very high hardness, that may be as high as that of diamond. The experiments, realised in order to synthesise the carbon nitride, are described, and materials obtained are characterised. The results of thermodynamical calculations of carbon nitride and its synthesis processes are considered.

Bibliography — 144 references.

Received 14th April 1997