

논문 15-6-14

고전압 방전 플라즈마에 의한 질화탄소 박막 증착 시 플라즈마 영역에 가한 레이저 애블레이션의 효과

Effect of a Laser Ablation on High Voltage Discharge Plasma Area for Carbon Nitride Film Deposition

김종일
(Jong-Il Kim)

Abstract

Carbon nitride films have been deposited on Si(100) substrate by a high voltage discharge plasma combined with laser ablation in a nitrogen atmosphere. The films were grown both with and without the presence of an assisting focused Nd:YAG laser ablation. The laser ablation of the graphite target leads to vapor plume plasma expanding into the ambient nitrogen arc discharge area. X-ray photoelectron spectroscopy and Auger electron spectroscopy were used to identify the binding structure and the content of the nitrogen species in the deposited films. The nitrogen content of the films was found to increase drastically with an increase of nitrogen pressure. The surface morphology of the films was studied using a scanning electron microscopy. Data of infrared spectroscopy and x-ray photoelectron spectroscopy indicate the existence of carbon nitrogen bonds in the films. The x-ray diffraction measurements have also been taken to characterize the crystal properties of the obtained films.

Key Words : Carbon nitride, High voltage discharge plasma, Laser ablation

1. 서 론

1989년 Liu와 Cohen[1]이 질소와 탄소가 β -C₃N₄의 형태로 결합하면 강도가 다이아몬드보다 더 단단한 결합이 될 것이라는 양자역학적 이론 계산 결과를 발표한 이래, 초경재료인 질화탄소의 합성연구가 활발하게 진행되었다. 질화탄소 합성은 레이저나 플라즈마 기술을 가장 많이 사용하고 있으며, 합성 방법은 크게 레이저 애블레이션과 이온 주입 또는 스퍼터링 등의 두 가지 방법 이상을 효율적으로 결합 [2-4]; dc/rf 마그네트론 스퍼터링[5,6]; 플라즈마 화

학 기상 증착 [7,8]등으로 분류할 수 있다. 거의 모든 연구자들은 비정질 상태의 질화탄소를 성장시키는데 머물러 있으며[6], 몇 그룹만이 결정질 질화탄소의 합성을 보고하고 있다[3,4,7,8]. 질화탄소의 구조적 해석연구는 X선 회절분석을 이용하여 합성물 내의 결정질 질화탄소의 존재를 증명할 수 있다[6,9]. X선 광전자 분광법(XPS)과 Auger 전자 분광법(AES) 등으로 합성물 내에 존재하는 탄소와 질소원자들의 화학적 결합 구조와 상태를 결정할 수 있도록 한다.

본 연구에서는 고전압 방전 플라즈마 장치를 이용해 결정질 질화탄소 즉, β -C₃N₄상이 존재하는 박막을 합성하였고, 레이저 빔 조사에 의한 흑연 타킷으로부터의 애블레이션 불꽃이 방전 플라즈마 영역에 혼합될 때의 박막의 구조와 결정성장에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다. XPS의 C1s와 N1s의 결합에너지 값에 대응하는 화학적 결합 구조와 상태에 대

한국기술교육대학교 정보기술공학부 BK교수
(충남 천안시 병천면 가전리 307,
Fax : 041-564-3261
E-mail : kim_jongil@hotmail.com)
2002년 4월 10일 접수, 2002년 5월 3일 1차 심사 완료
2002년 5월 21일 최종 심사 완료

해 참고문헌과 비교하여 토의와 결론을 제시했다. 전자현미경(SEM)을 이용해 샘플의 표면 상태를 관찰했고, 적외선 분광법(IR)으로 질소와 탄소의 결합 진동 에너지를 확인하였으며, 박막의 결정 구조상태를 X선 회절분석(XRD)으로 해석하였다.

2. 실험

다결정질 질화탄소 박막은 순수 그라파이트 타깃 표면에 레이저를 조사해 생긴 에블레이션 불꽃을 그라파이트 전극사이의 고전압 방전 질소 플라즈마 영역에 서로 동시에 혼합 되도록 설계된 장치를 이용해 합성하였다. 박막을 증착하는 동안 플라즈마 영역에 자장을 걸어 로렌즈 법칙의 작용으로 플라즈마 영역에서의 원자들의 충돌 전리 확률과 여기 확률을 증대시키고, 진행 방향성을 주어 증착 속도의

향상을 시도하였다. 고순도 질소 가스로 채워진 진공챔버 내에 약 40 mm 간격의 두 그라파이트 전극 사이에 고전압을 인가함과 동시에 Nd:YAG 레이저(파장 532 nm, 피크 에너지 5 mJ, 반복주파수 1 Hz)를 초점거리 68cm인 렌즈를 사용하여 타깃에 조사했다. 진공챔버는 4×10^{-5} [Torr]로 진공을 4시간 정도 펌프로 뽑아 낸 다음 순수질소로 다시 채워 챔버 내의 압력이 0.08~0.7[Torr]일 때 증착하였다. 질화탄소의 합성은 두께 0.3 mm인 Si(100) 기판 위에 2시간 동안 증착 하였으며, 증착전 Si(100) 목적물 표면 세척은 아세톤으로 30 분 동안 초음파로 세척했다.

합성된 시료의 결정질 구조 연구는 40 kV, 200 mA에서 파장 $\lambda=1.540562$ nm(Cu- K_{α})인 ARON-2 X선 회절(XRD) 장비를 사용하여 2θ 가 10° 에서 88° 범위의 피크를 측정하였다. 질화탄소 시료의 표면 상태학적 분석은 전자 빔 전압이 20 kV인 JEOL JSM-35CF 전자 현미경(SEM)으로 분석하였다. 박막 두께 측정과 질소 함유량 성분 분석은 PHI5400 (Perkin Elmer) ESCA장비를 이용 박막의 딥스 프로파일링과 XPS 스펙트럼을 기록해 가우스 커브로 분해해서 각각 결합 에너지 피크에 대응하는 결합 구조와 상태를 참고문헌과 비교 분석하였다. ESCA 장비의 광전자 피크들의 결합에너지 값의 측정 정밀도는 ± 0.15 eV 였다. 측정전의 샘플 표면의 오염물질 제거를 위한 스퍼터링에 의한 에칭은 ESCA 시스템에 부착된 2.5 kV Ar^{+} 이온 건으로 수초간 에칭한 후 데이터를 기록했다. 또 전자 빔 전압 3 kV, 빔 전류 5-10 mA인 JEOL JAMP-10 Auger 전자 분광기(AES)를 이용하여 샘플 내에 질소함유량을 측정하여 XPS의 값과 비교하였다.

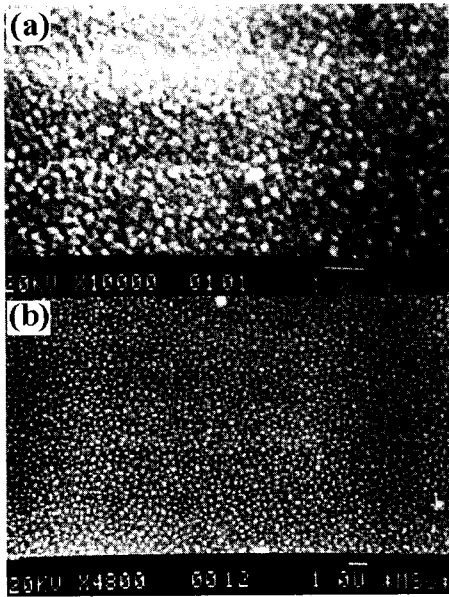


그림 1. 레이저의 도움 무(a)와 도움 유(b) 일 때 0.1 Torr와 4.0 kV에서 Si(100) 상에 증착한 시료 표면의 SEM 이미지. 흰색 바의 크기는 1 μ m이다.

Fig. 1. SEM micrographs of the surface of the carbon nitride films deposited at 0.1 Torr, 4.0 kV on Si(100), (a) without; (b) with laser ablation assistance. The white bar corresponds to 1 μ m.

3. 결과 및 토의

3.1 질화탄소 표면형태 분석

그림 1에 레이저의 도움이 없는 경우(a)와 있는 경우(b) 모두, Si(100) 기판 상에 성장시킨 질화탄소 시료의 표면 SEM 사진에서 볼 수 있듯이, 크랙과 주름이 전혀 없는 비교적 미끈한 구조의 일정크기의 수많은 알갱이들이 목적물 전체에 고르게 성장 분포되어 있는 상태를 관찰할 수 있었다. 성장된 질화탄소 박막은 Si(100) 목적물과 접착력이 대단히 우수했으며, 레이저 도움을 가지고 제조한 시료가 표면 거칠기가 더 조밀하게 성장했다.

3.2 IR 해석

IR(Karl Zeiss Specord M-80 Spectrometer)로 분

석한 레이저의 도움이 있는 경우(실선)와 없는 경우(점선)에 제조된 시료들에 대한 질소와 탄소의 진동 에너지 피크를 그림 2에 보였다. 3개의 뚜렷한 피크 밴드 스펙트럼을 나타내고 있으며, 참고문헌들과 비교하여 다음과 같이 명명하였다: 피크 중심이 3300 cm^{-1} 인 것은 NH_2 와 N-H 의 진동 모드[10]이고, 2200 cm^{-1} 은 $\text{C}\equiv\text{N}$ (sp^1 결합된 탄소) 진동 모드[11, 12], 1600 cm^{-1} 과 1300 cm^{-1} 에서의 두 종류의 결합상태가 겹쳐진 밴드는 각각 $\text{C}=\text{N}$ [11, 12]과 $\text{C}-\text{N}$ (sp^3 결합된 탄소)[10]의 진동 모드이다. 레이저의 도움이 있는 경우에 있어서 3300 cm^{-1} 에서와 $1300, 1600\text{ cm}^{-1}$ 에서의 피크 강도가 더 증가함을 보이는 것 외에는, 두 경우 모두 피크 중심의 위치가 일치하였다.

3.3 질화탄소 박막의 두께와 화학적 구성

박막 두께는 PHI5400 ESCA 장비를 이용하여 증

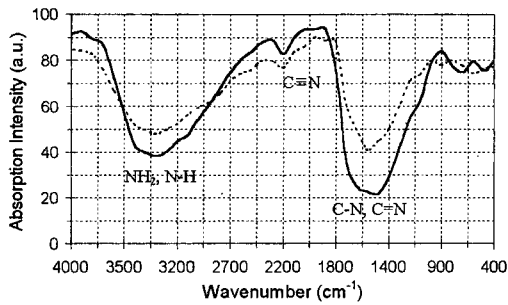


그림 2. 0.1 Torr와 4.0kV에서 증착한 질화탄소 박막의 IR 스펙트럼 : (점선) 레이저 도움 무; (실선) 레이저 도움 유.

Fig. 2. IR spectra of carbon nitride films deposited at 0.1 Torr and 4.0kV : (dash line) without laser ; (solid line) with laser.

표 1. 질화탄소 박막의 화학 성분 함량.

Table 1. Chemical composition of the carbon nitride films.

화학성분	레이저 도움 유	레이저 도움 무
C	57.9 (%)	67.6 (%)
N	35.1 (%)	27.0 (%)
Si	1.6 (%)	1.2 (%)
O	5.4 (%)	4.2 (%)

착한 박막 시료를 딥스 프로파일링하여 레이저의 도움이 있는 경우; 평균 $1.41\text{ }\mu\text{m}$ (증착비 $0.70\text{ }\mu\text{m/h}$)이고, 레이저 도움이 없는 경우; 평균 $1.1\text{ }\mu\text{m}$ (증착비 $0.55\text{ }\mu\text{m/h}$)임을 보였으며, 레이저의 도움이 있을 때 더 빠르게 증착하는 것을 확인할 수 있었다.

성장된 질화탄소 시료의 화학적 구성을 XPS에 의해 분석하였다. 표 1에 Si(100) 기판 상에 성장시킨 질화탄소의 화학적 구성을 레이저 도움의 유·무에 따른 성분 함유량을 대비하여 보였다. 이 데이터들은 성장된 질화탄소 샘플 내에 레이저 도움의 유·무에 관계없이 C와 N 성분이 존재하고 있으며, Si와 O 역시 작은 양이 존재하고 있음을 확인할 수 있다. 적은 양의 Si는 Ar^+ 건에 의한 에칭시 또는 레이저 방전 플라즈마 법으로 증착시 목적물로부터 애블레이션 되어 혼합된 것이며, O는 공기 중으로부터 유입된 것이다[13]. 그림 3에 챔버내의 압력 변화에 따른 박막의 질소함유량의 변화를 보여주는 것으로 질소의 압력의 증가(질소를 많이 투입하면 압력은 감소)에 따라 질소함유량도 증가하는 경향을 나타냈다. 그림에서 보는 바와 같이 레이저의 도움을 가진 시료들(실선) 내의 질소 함량이 레이저의 도움 없이 증착된 시료들의 질소 함량과 비교해 적게는 3%부터 많게는 약 8% 정도 증가한 값들을 나타내고 있어, 레이저의 도움이 박막의 질소 함량에 미치는 영향은 매우 큰 것으로 나타났다. 또 AES를 사용하여 박막내의 질소함유량을 측정하여 XPS의 값과 비교하여 보았지만 차이가 무시할 정도로 작아서, 본 연구 논문에는 그것의 결과를 제시하지 않았다. 박막

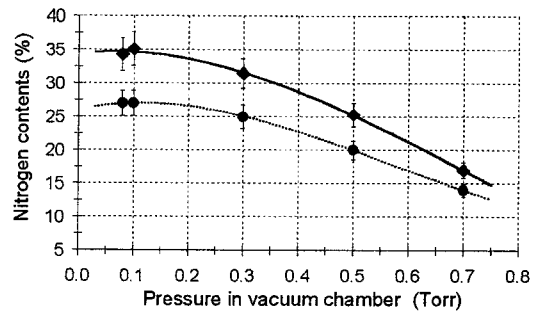


그림 3. 진공 챔버내의 압력에 따른 질화탄소 박막내의 질소함유량.

Fig. 3. Nitrogen contents in the carbon nitride films as a function of pressure in vacuum chamber.

내 최고 질소 함유량은 35 % 이었으며, 이것은 단순히 함량만으로 결합구조를 생각해 보면 C₂N에 대응한다 할 수 있다. 이러한 C₂N 구조는 다른 저자들에 의해 스퍼터링 방법으로 박막을 제조하였던 결과와 같다[4].

3.4 XPS 스펙트럼 해석

레이저 도움의 유·무 따른 질화탄소 박막의 XPS C1s와 N1s의 스펙트럼을 각각 그림 4와 그림 5에 보였다. ESCA 장비의 커브 피팅 소프트웨어를 이용해 XPS C1s와 N1s의 스펙트럼을 4개와 3개의 피크로 각각 분해하였다. 그림 4에 레이저 도움 없이

제조한 시료의 XPS C1s와 N1s 스펙트럼의 분해된 결합 에너지 값들이 각각 284.3, 283.2, 288.1, 289.9 eV와 398.8, 400.1, 401.6 eV를 보이고있다. 레이저 도움을 가지고 제조한 박막을 측정된 XPS C1s와 N1s의 스펙트럼을 그림 5에 각각 보였다. 역시 XPS 피크를 C1s와 N1s의 스펙트럼을 4개와 3개의 피크, 즉 285.5, 286.5, 288.5, 290.9 eV와 398.9, 400.3, 401.8 eV로 각각 분해하였다. 피크 중심이 284.1 eV와 285.5 eV인 결합에너지는 박막에 존재하는 많은 양의 다이아몬드상의 탄소에 의한 것이며, 이것은 표 1에서 보였던 많은 탄소의 양과 일치하는 결과이다 분해하여 보여준 XPS C1s와 N1s 스펙트럼결과들은

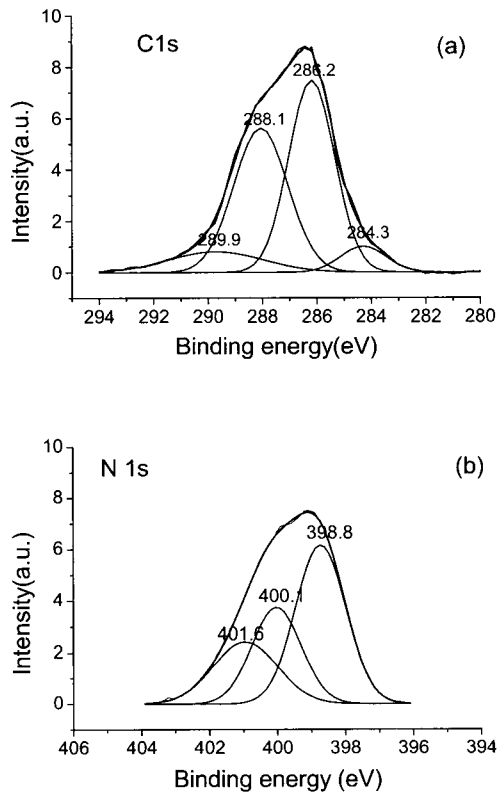


그림 4. 레이저 도움 없이 증착한 질화탄소 박막의 XPS 스펙트럼: (a) C1s, (b) N1s.
 Fig. 4. XPS spectrum of the carbon nitride film deposited without laser ablation ; (a) C1s and (b) N1s.

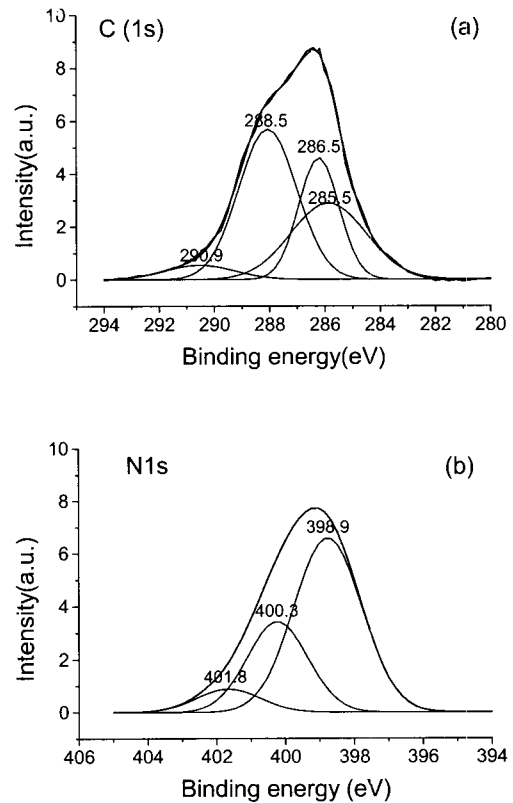


그림 5. 레이저의 도움을 가지고 증착한 질화탄소 박막의 XPS 스펙트럼:(a) C1s, (b) N1s.
 Fig. 5. XPS spectrum of the carbon nitride film deposited with laser ablation : (a) C1s and (b) N1s.

표 2. 질화탄소 박막의 XPS C1s 피크 중심 위치에 따른 결합종류 (참고문헌의 결과와 비교).

Table 2. XPS C1s peak position (in eV) for the carbon nitride films (Literature values are also listed for comparison).

실험결과 C1s (eV)		참고문헌에 보고됐던 결과 C1s (eV)		
레이저 도움 유	레이저 도움 무	중심 위치	결합 종류	참고문헌
	284.3	283.7	C-C	[14]
285.5		285.1	C-C	[15]
		285.8	DLC	[8]
286.5	286.2	286.2	α -CNx:H[14]	
		286.6	C-N(β -C ₃ N ₄)	[2]
		286.8	C-N(β -C ₃ N ₄)	[15]
288.5	288.1	288.1	C=N	[2]
290.9	289.9	289.0	C-O	[15]
		289.6	O-C=N	[2]

표 3. 질화탄소 박막의 XPS N1s 피크 중심 위치에 따른 결합종류 (참고문헌의 결과와 비교).

Table 3. XPS N1s peak position (in eV) for the carbon nitride films (Literature values are also listed for comparison)

실험결과 N1s (eV)		참고문헌에 보고됐던 결과 N1s (eV)		
레이저 도움 유	레이저 도움 무	중심 위치	결합 종류	참고문헌
398.9	398.8	398.6	C-N(β -C ₃ N ₄)	[16]
		398.9	C-N(β -C ₃ N ₄)	[8]
400.3	400.1	400.25	C=N	[17]
		400.8	C=N	[2]
401.8	401.6	401.5	N-N,N=N,N=O	[13]
		402.0	N-O	[7]

제조한 질화탄소 박막내에 C와 N 원자들의 결합이 존재하고 있음을 확인하여 주는 것이며, 또 이것은 박막내에 몇몇 타입의 화학 결합구조와 상태가 존재하고 있음을 증명하는 것이기도 하다. 표 2와 3에 학술지에 발표된 결정질 질화탄소의 화학적 구조 상

태 연구에 대한 결합 에너지 값들을 우리가 얻은 결합에너지 값과 비교하여 제시하였으며, 제조한 박막내에 β -C₃N₄ 상태로 결합한 탄소와 질소가 존재하고 있음을 보여주고 있다. 레이저의 도움이 있는 경우, N1s의 스펙트럼의 피크 중심은 거의 변동이 없

표 4. 질화탄소 박막의 격자상수 비교.

Table 4. The comparison of lattice parameters for a carbon nitride film.

격자상수	실험결과 [Å]		참고문헌 18 결과 [Å]		참고문헌 19 결과 [Å]	
	β -C ₃ N ₄	α -C ₃ N ₄	β -C ₃ N ₄	α -C ₃ N ₄	β -C ₃ N ₄	α -C ₃ N ₄
a=	6.398	6.422	6.419	6.425	6.402	6.467
c=	2.421	4.707	2.425	4.715	2.404	4.710
c/a=	0.3784	0.7329	0.3778	0.7338	0.3755	0.7283

었으나 C1s 스펙트럼의 피크 중심이 높은 에너지 쪽으로 약간 이동한 결과를 얻었다. 이것은 질소량의 증가로 인한 C-C 결합에서 C-N 결합으로 전환된 부분이 증가하여 생긴 결과이다.

3.5 XRD 해석

1996년에 Teter와 Hemley에 의해 행해진 양자 역학적 이론계산 즉, β -C₃N₄에 대하여 격자상수가 a=6.402 Å과 c=2.404 Å이고, α -C₃N₄에 대하여 격자상수가 a=6.467 Å과 c=4.710 Å인 결과를 우리의 XRD 결과와 비교하여 표 4에 보였다. XRD 피크는 레이저 도움의 유·무에 관계없이 동일한 피크를 얻었으며, β -C₃N₄에 대한 격자상수의 c/a비를 우리의 XRD 결과인 c/a= 0.3784와 양자 역학적 계산 결과인 c/a= 0.3755와 실험논문 결과인 c/a=0.3778들을 비교하여 보면 매우 잘 맞고(0.8 % 이내) 있다. 표 4에서 볼 수 있듯이 그간 학술지에 보고되었던 실험 결과인 참고문헌 18과도 매우 잘 맞고 있으며, 피크 각으로부터 계산한 결합거리를 비교하여 분석해보면 우리의 샘플은 α 와 β 상이 동시에 혼합하여 존재하는 다결정 질화탄소 박막임을 알 수 있다.

4. 결론

순수 흑연 타겟의 레이저 에블레이션 불꽃을 흑연 전극사이에 형성된 고전압 질소 방전 플라즈마 영역과 동시에 혼합 되도록 하여 박막을 제조할 때의 효과에 대하여 고찰하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. XPS와 XRD 해석에 의하면 레이저 도움의 유·무에 관계없이 박막 내에는 α -C₃N₄, β -C₃N₄상이 혼합하여 존재한다. 그러나 레이저의 도움이 있을 때, β -C₃N₄상이 차지하는 부분이 증가함

을 XPS 분석으로 알 수 있다.

2. SEM 해석에 의하면 레이저 도움이 있을 경우의 박막이 표면 거칠기의 정도가 더 안정되게 성장한다. 타겟에 조사된 레이저에 의해 생성되고 에너지를 가진 탄소 분자 종류들은 박막이 성장할 Si(100) 기판 표면에 충격을 가하게 되어 그것을 가열하게 되고, 표면의 온도가 상승할 때, 증착 성장 중에 있는 박막 내에서 원자의 이동에 도움을 주게 되어, 질화 탄소 박막의 결정 크기와 결정립 구조 성장에 차이의 결과를 낳았다고 생각한다.
3. 레이저를 결합하여 박막 제조 시, 증착속도는 약 1.4배 빠르며, 박막내의 질소함유량도 3~8% 향상된다.
4. 레이저 도움이 있는 경우 XPS N1s의 스펙트럼의 피크 중심은 거의 변동이 없었으나 C1s 스펙트럼의 피크 중심이 높은 에너지 쪽으로 이동했다.
5. IR 스펙트럼의 피크중심의 위치는 레이저 도움의 유·무에 관계없이 일정했다.

참고 문헌

- [1] A. Y. Liu and M. L. Cohen, "Prediction of new low compressibility", Science, Vol. 245, p. 841, 1989.
- [2] C. Jama, V. Rousseau, O. Dessaux, and P. Goudmand, "Carbon nitride CN_x film deposition assisted by IR laser ablation in a cold remote nitrogen plasma", Thin Solid Films, Vol. 302, p. 58, 1997.
- [3] 김종일, 배선기, "질화탄소 박막 증착 시 고전압 방전 플라즈마에 의한 자장의 영향", 전기전자재료학회논문지, 15권, 2호, p. 184, 2002.

- [4] Z. J. Zhang, P. Yang, and C. M. Lieber, "Growth and properties of carbon nitride thin films", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 388, p. 271, 1995.
- [5] 이성필, 강종봉, "반응성 스퍼터링으로 성장된 결정성 질화탄소막의 기계적 특성", *전기전자재료학회논문지*, 15권, 2호, p. 147, 2002.
- [6] N. Nakayama, Y. Tsuchiya, S. Tamada, K. Kosuge, S. Nagada, K. Takahiro, and S. Yamaguchi, "Structural properties of amorphous carbon nitride films prepared by reactive RF-magnetron sputtering", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 32, No. 10A, p. 1465, 1993.
- [7] D. Marton, K. J. Boyd, A. H. Al-Bayati, S. S. Todorov, and J. W. Ravalais, "Carbon nitride deposited using energetic species: A two-phase system", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 73, No. 1, p. 118, 1994.
- [8] H. W. Song, F. Z. Cui, X. M. He, W. Z. Li, and H. D. Li, "Carbon nitride films synthesized by NH_3 -ion-beam-assisted", *J. Phys. Condens. Matt.*, Vol. 6, p. 6125, 1994.
- [9] 김종일, 배선기, "결정질 질화탄소 박막의 합성과 그 특성해석", *전기전자재료학회논문지*, 14권, 10호, p. 835, 2001.
- [10] C. M. Lieber and Z. J. Zhang, "Carbon Nitride Solids: Potential Alternatives to Diamond?", *Chemistry and Industry*, p. 922, 1995.
- [11] X. A. Zhao, C. W. Ong, Y. C. Tsang, Y. W. Wong, and C. L. Choy, "Reactive pulsed laser deposition of CN_x films", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 66, No. 20, p. 2652, 1995.
- [12] Z. J. Zhang, S. Fan, and C. M. Lieber, "Growth and composition of covalent carbon nitride solids", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 66, No. 26, p. 3582, 1995.
- [13] L. C. Chen, D. M. Bhusan, C. Y. Yang, K. H. Chen, T. J. Chuang, M. C. Lin, C. K. Chen, and Y. F. Huang, "Si-containing crystalline carbon nitride derived from microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition", *Thin Solid Films*, Vol. 303, p. 66, 1997.
- [14] Z. M. Ren, Y. C. Du, Y. Qiu, J. D. Wu, Z. F. Ying, X. X. Xiong, and F. M. Li, "Carbon nitride films synthesized by combined ion-beam and laser-ablation processing", *Phys. Rev. B*, Vol. 51, No. 8, p. 5274, 1995.
- [15] R. Alexandrescu, F. Huisken, A. Crunteanu, S. Petcu, S. Cojocaru, S. Cireasa, and I. Morjan, "Preparation of carbon nitride film powder by laser induced gas-phase reaction", *Appl. Phys. A*, Vol. 65, p. 207, 1997.
- [16] M. Kohzaki, A. Matsumuro, T. Hayashi, M. Muramatsu, K. Yamaguchi, "Preparation of carbon nitride thin films by ion beam assisted deposition and their mechanical properties", *Thin Solid Films*, Vol. 308/309, p. 239, 1997.
- [17] P. Hammer, M. A. Baker, C. Lenardi, and W. Gissler, "Synthesis of carbon nitride films at low temperature", *J. Vac. Sci. Tech. A*, Vol. 15, No. 1, p. 107, 1997.
- [18] D. He, F. Zhang, X. Zhang, M. Zhang, R. Liu, Y. Xu, and W. Wang, "Synthesis of C_3N_4 crystals under high pressure and high temperature", *Science in China*, Vol. 41, No. 4, p. 405, 1998.
- [19] D. M. Teter and R. J. Hemley, "Low compressibility carbon nitride", *Science*, Vol. 271, p. 53, 1996.