

稀土氮化物 ScN、YN 微晶的制备与表征

丛日东^{1,2}, 崔航¹, 张健¹, 崔启良¹

(1. 吉林大学 物理学院与超硬材料国家重点实验室, 长春 130012; 2. 河北大学 河北省光电信息材料重点实验室, 保定 071002)

摘 要: 利用直流电弧等离子体方法制备出稀土氮化物 ScN、YN 微晶, 这是一种快速、低成本、高产量的新方法, 可用来制备稀土金属氮化物。结构物性表征和能谱成分分析结果表明, 所制备的 ScN 晶体为满足化学计量比的单晶, 而 YN 晶体为非化学计量比的多晶, 其中 Y 的含量高于 N。综合 XRD、EDS、HRTEM 和 PL 结果分析表明, YN 晶体主要由大量随机取向的单晶颗粒组成, 单晶颗粒间分布着一些非晶的金属 Y, 光谱结果分析表明 YN 中存在大量的 N 空位。此外, 对样品的微观结构形成机理进行了系统分析, 由于 Y 族金属氮化物中有限组分较高的解离压力以及产物在生长过程中经历较高的淬火速率(10^3 K/s), 导致 YN 解离而形成的 Y 金属团簇的无序排列, 进而使其在冷却过程中形成了非晶结构。

关 键 词: 直流电弧等离子体方法; ScN、YN 微晶; 化学计量比; 非晶金属 Y

中图分类号: Q469 文献标识码: A

Synthesis and Characterization of Rare Earth Nitride ScN and YN Microcrystalline

CONG Ri-Dong^{1,2}, CUI Hang¹, ZHANG Jian¹, CUI Qi-Liang¹

(1. College of Physics and State Key Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130012, China; 2. Hebei Key Laboratory of Optic-electronic Information Materials, Hebei University, Baoding 071002, China)

Abstract: Rare earth nitride ScN and YN crystals were synthesized through direct nitridation of Sc and Y metals with nitrogen using plasma assisted direct current arc discharge method. This new method is fast, low cost and high yield for preparing rare earth metal nitrides. Structural and elemental characterization indicate that the as-synthesized ScN crystals are stoichiometric single crystalline and YN crystals are nonstoichiometric polycrystalline with random orientation single crystal particles. Considering XRD, EDS, HRTEM, and PL results of YN crystals, non-crystalline phase of metal Y is deduced to be formed in YN which contributes to the high contents of Y in EDS results. PL spectrum shows that the presence of large amounts of N vacancy in YN crystals. In addition, the microstructure formation mechanism of YN and ScN samples is analyzed. The difference between them is attributed to the high dissociation pressure of yttrium-group metal nitrides of limiting compositions as well as the high quench rate (10^3 K/s) that would result in the disordered arrangements of the clusters of Y atoms and then forming non-crystalline structure upon quenching.

收稿日期: 2016-02-02; 收到修改稿日期: 2016-04-11

基金项目: 国家自然科学基金(51172087); 高等学校博士学科点专项科研基金(20110061110011); 吉林大学研究生创新基金资助项目(2015140); 河北省高等学校科学研究项目自筹资金项目(Z2015121)

National Natural Science Foundation of China (51172087); Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (20110061110011); Graduate Innovation Fund of Jilin University (2015140); College Science Research Project of Hebei Province (Z2015121)

作者简介: 丛日东(1986-), 男, 博士. E-mail: congdr@126.com

通讯作者: 崔航, 博士. E-mail: cuihang@jlu.edu.cn

Key words: plasma assisted direct current arc discharge method; ScN, YN microcrystalline; stoichiometric; non-crystalline metal Y

过渡金属氮化物是将 N 元素嵌入过渡金属晶格中而形成的一类金属间充型化合物。N 元素的引入会导致过渡金属原子的间距增大, 晶格体积发生膨胀, 金属原子间的相互作用力被削弱, 从而使其相应的 d 带收缩修饰, Femi 能级附近态密度的重新分布以及价电子数目增加。这些调制使得过渡金属氮化物具有独特的物理和化学性能, 同时具备共价化合物、离子晶体和过渡金属等多种性质。稀土氮化物 ScN、YN 作为典型的过渡金属氮化物, 不仅具有高硬度、高机械强度、高温稳定性以及优异的电子输运性能等特点^[1-4], 而且还是具备半导体特性的材料^[5-7]。ScN 的晶格常数与 IIIA 族氮化物的晶格常数接近, 常被视为理想的缓冲层材料或者基底材料, 用来生长高质量的 GaN 晶体、GaN/ScN 异质结构以及 ScGaN 合金等^[8-10]。此外, ScN 和 YN 还被应用于其他氮化物系统中, 常被用来制备 $Y_xAl_yGa_{1-x-y}N$ 合金、 $Sc_{1-x}Ti_xN$ 涂层、YN/ScN、ZrN/ScN 以及 HfN/ScN 超晶格等, 以期在光电及热电装置中能发挥其应用^[11-15]。最近, 理论研究结果表明, ScN 和 YN 还可以作为磁性过渡金属的载体, 通过在 ScN、YN 中掺杂磁性过渡金属离子, 使其获得稀磁半导体材料^[16-17]。随着人们对稀土氮化物的形成机制、制备手段以及性能的深入研究, 稀土氮化物展示出重要的理论研究和广阔的潜在应用前景。

在过去的数十年中, 关于 ScN 和 YN 的研究工作主要集中在通过控制各种工艺过程, 在不同基底上生长多种取向、多种外延形式的 ScN 和 YN 薄膜^[1,3,7,18-20]。但是, 在这些制备方法中, 都需要外加的基片作为基底。由于薄膜与基底材料之间存在晶格失配问题, 使得在薄膜样品中极易产生位错和残余应力等缺陷, 导致制备的薄膜样品质量下降, 从而限制其进一步应用^[7,18]。与传统薄膜结构材料不同, 晶体材料的位错密度比薄膜结构材料的位错少很多。但是, 仅有少数研究小组报道过 ScN 和 YN 晶体材料的制备工作。在 20 世纪的早期, 研究者们利用纯稀土金属与 N_2 和 NH_3 直接反应的方法, 对稀土氮化物的制备进行了初步探索; 或者先利用稀土金属制备稀土金属氢化物, 然后再将其置于 NH_3 氛围中, 通过高温加热的方法来制备稀土氮化物^[21-24]。但由于稀土金属 Sc、Y 与 N_2 或 NH_3 的动力学反应过程极为缓慢, 使得反应产物中存在大量的 N 空位, 并且 N 空位在产物中所占的比重与温度存在依赖关系^[24]。在早期研

究中, 人们还通过 C 还原法, 在 N_2 的氛围中以 C 粉还原 Sc_2O_3 来制备 ScN, 但在最终产物中依然会残留大量未完全反应的氧化物或 C 杂质^[25]。直到近些年, Niewa 等^[26]通过以下三种不同的方法: 直接氮化金属 Sc、分解 $Li_3[ScN_2]$ 及高温氮化金属间化合物 Sc-In 才成功制备出高质量低氧含量的 ScN 晶体。Zheng^[27]和 Li^[28]等利用先升华再凝聚的方法, 以 W 箔为基片来制备 ScN 和 YN 晶体, 并且就温度和气体压强对晶体生长的影响进行了系统研究。上述制备方法通常都需要经历较为复杂的过程, 有些反应还需要生长基片, 并且反应持续的时间也较长。而且在某些情况下, 还需要复杂昂贵的加热系统以及消耗大量的能量来维持长时间的高温生长。这些问题制约了使用该类方法合成稀土氮化物的效率。本工作探索一种快速、低成本、高产量的方法来合成稀土氮化物 ScN 和 YN 晶体。

1 实验方法

通过直流电弧等离子体方法制备稀土氮化物 ScN、YN 晶体^[29]。两种样品的合成方法相同, 反应初始原料均为纯度 99.99% 的 Sc、Y 粉压制成的 $\phi 0.6\text{ cm} \times 0.2\text{ cm}$ 的金属锭, 将其置于石墨坩埚中作为阳极。阴极采用 $\phi 0.5\text{ cm} \times 30\text{ cm}$ 的高纯钨杆 (纯度为 99.99%)。反应气体采用纯度为 99.999% 的 N_2 , 经多次探索后确定最佳实验条件的气体压强为 40 kPa, 这一压强既能保证提供过量 N 源, 又能实现稀土金属的完全氮化。首先用机械泵将反应室抽真空至 2 Pa, 然后通入 40 kPa 的 N_2 , 之后进行排气以除去反应室内的杂质气体和吸附在反应室器壁上的水蒸气。重复上述操作多次后, 向反应腔室充入 40 kPa 的 N_2 。调整阳极金属锭与阴极钨杆之间的距离, 维持电压为 20~30 V, 输出电流为 100 A, 放电反应持续时间为 15 min。放电反应结束后将残余的气体抽出, 然后向反应腔室中充入 20 kPa 的 Ar 气钝化 5 h。最终收集到具有金属性灰色光泽或蓝绿色光泽的粉末样品, 将所得样品置于真空干燥密封的环境中保存以备测试。

2 结果与讨论

图 1 给出了稀土氮化物 ScN 和 YN 晶体的 X 射线衍射图谱。从图 1(a) 可以看到, 在 $2\theta=20^\circ\sim 100^\circ$ 的范围内有 8 个清晰尖锐的衍射峰, 利用 Materials

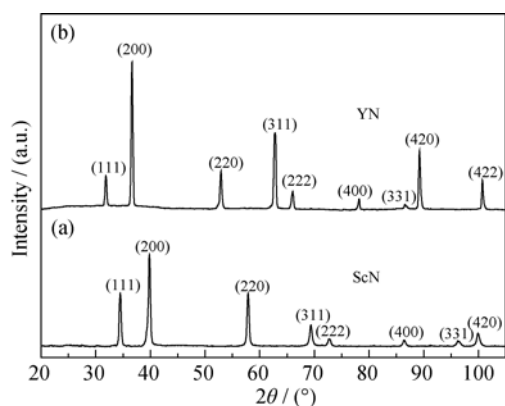


图 1 ScN(a)和 YN(b)晶体的 XRD 图谱

Fig. 1 Typical XRD patterns of (a) ScN and (b) YN samples

Studio 软件中的反射模块, 它们都可以被指认为面心立方晶格结构的 ScN 的(111)、(200)、(220)、(311)、(222)、(400)、(331)、(420)衍射面, 对应于 ScN 的标准卡片(JCPDS 45-0978)。通过计算得到 ScN 的晶格常数 $a=0.4498$ nm, $V_0=0.09101$ nm³。图 1(b)给出了 YN 晶体的 X 射线衍射峰, 同 ScN 晶体结构相同, YN 晶体也是面心立方晶体结构, 各衍射峰与标准卡片(JCPDS 35-0779)相符合。计算得到 YN 的晶格常数 $a=0.4894$ nm, $V_0=0.11721$ nm³。在 XRD 图谱中没有发现其它相或者杂质峰, 证实实验制备的样品具有较高的纯度。

图 2 是电弧法制备的 ScN 和 YN 晶体的 SEM 照片。从图 2(a)可以看到, ScN 晶体的形貌主要呈正方形和长方形的块体状, 表面光滑, 其中一部分晶体趋向于沿着边缘的位置合并在一起, 晶体的平均尺寸为 5 μ m。图 2(a)插图给出了 ScN 晶体的 EDS 能谱图, EDS 分析表明, ScN 晶体中 N:Sc 的比例约为 1:1.03, 说明 Sc 稍过量, 基本满足化学计量比。图 2(b)给出了 YN 晶体的形貌图, YN 晶体的形貌、尺寸总体上均与 ScN 晶体接近, 仅有少部分不完整的块体镶嵌于各 YN 大块晶体的边缘位置。YN 晶体的 EDS 能谱分析显示, 在 YN 晶体中 N:Y 的比例约为 1:1.21, Y 的含量明显大于 N, 远远偏离了 1:1 的化学计量比。YN 晶体的 EDS 能谱分析结果还显示, 除了 N、Y 两种元素外, 还存在少量 O 元素, 原子比大约为 2.8%, O 元素的存在可归结于 YN 晶体的表面氧化。并且, 由于 YN 晶体在潮湿空气中很不稳定, 极易与空气中少量的水蒸气反应, 进而导致 YN 晶体表面被腐蚀。

为了进一步研究 ScN、YN 晶体的微观结构, 对得到的样品进行研磨, 并利用 TEM 对其进行细致研究, 如图 3 所示。图 3(a)是一块 ScN 碎片的明场图像, 通过指标化 SAED 图像, 可以确认其对应的

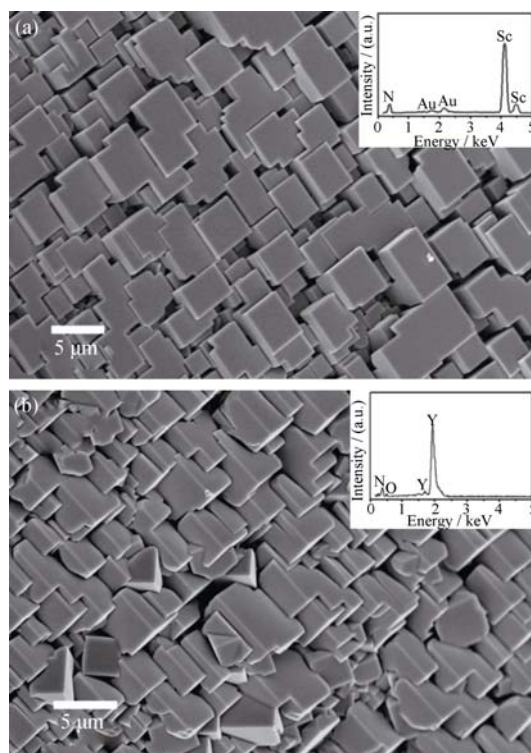


图 2 (a) ScN 和(b) YN 晶体的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of as-prepared (a) ScN and (b) YN. Insets are their corresponding EDS images

是面心立方晶格结构的 ScN, 这与前面的 XRD (图 1(a))分析结果一致。图 3(c)是 ScN 碎片中红色圆圈区域对应的 HRTEM 图像, 通过高分辨图像可以清晰地看到 ScN 晶体的晶格条纹, 证实 ScN 晶体为单晶, 相邻晶格条纹间距为 $d=0.23$ nm, 对应于面心立方结构 ScN 的(200)晶面。图 3(b)插图是 YN 碎片中红色圆圈区域的 SAED 图案, 其中四个清晰的衍射环分别对应面心立方结构 YN 的(111)、(200)、(220)、(311)晶面, 这也与 XRD(图 1(b))分析结果一致。根据 XRD 与 SAED 结果, YN 晶体为多晶结构。对该 YN 碎片进行 HRTEM 的分析, 图 3(d)是图 3(b)中红色圆圈对应的高分辨图像, 从图中可以观察到, YN 晶体由众多的小晶粒组成, 各晶粒间晶界清晰, 不同晶粒表现出不同的晶面取向。图 3(d)中给出了两种典型晶面的晶面间距, 分别为 $d=0.28$ nm 以及 $d=0.24$ nm, 对应面心立方结构 YN 的(111)和(200)晶面。在图 3(d)插图中给出红色箭头指示区域的傅里叶变换图(FFT)图, 对应于(111)晶面。通过对 YN 的 HRTEM 分析, 证实了 YN 确为多晶结构。采用同样的制备手段, 得到了两种不同微观晶体结构的材料。

3 样品微观结构的形成机理

从 ScN、YN 晶体的 XRD 图谱可以看到 ScN、

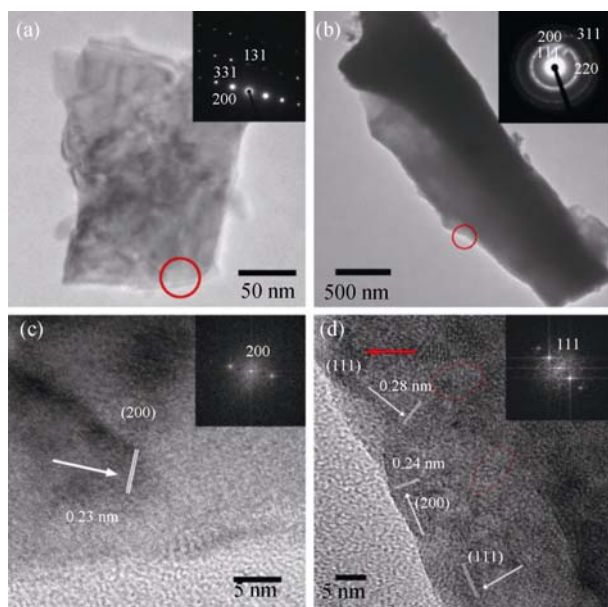


图3 研磨后 ScN、YN 细粉的 TEM 照片、SAED 图案以及 HRTEM 照片

Fig. 3 Typical TEM analysis images of the finely ground ScN and YN

(a, b) The insets are the corresponding SAED patterns of the regions marked in red circles. The circle marked regions are also correspondingly to for HRTEM characterization (c, d) showing ScN single crystalline structure corresponding to the (200) base plane, and YN polycrystalline structure composed of small single crystals with random crystallographic orientations

YN具有较高的结晶质量,而在EDS分析显示偏离化学计量比的原子比例应该归咎于存在各种各样的点缺陷。可能出现的点缺陷主要包括金属原子(M)占据N原子位置的反位缺陷(M_N)和金属原子(M)的填隙缺陷,但是这种点缺陷形式会导致在ScN、YN的晶体结构中出现局部的金属键结合不同于ScN、YN晶体的结构(例如Sc、Y金属均为六角相结构),进而造成面心立方的NaCl型晶体结构的退化。在实测的XRD数据中发现,即使是在Y金属含量很高的YN晶体中也没有观察到任何的杂质峰。因此,对于偏离化学计量比的最合理的解释应该是ScN、YN晶体中存在N空位。大量针对稀土金属氮化物形成条件的研究证实,对于Y族金属氮化物,无论使用 N_2 还是 NH_3 作为N源,所制备的最终产物中均会存在N空位,很难达到满足化学计量比的原子比例,实际产物中N的含量比理论值低8%~10%^[23]。造成这种现象的主要原因是由于Y族金属氮化物中有限组分较高的解离压力,进而使得该类氮化物只有在很高的 N_2 压力下才有可能制备出来^[23]。虽然实验提供了过量的 N_2 作为氮源,但根据EDS能谱分析结果,YN晶体中Y的含量依然远远高于ScN晶体中Sc的含量,

这说明YN中存在大量的N空位。图4为激发波长为325 nm时YN样品的光致发光光谱,从图中可以看出在400~750 nm之间有一个较宽的发射峰,发射峰中心位于560 nm,应该为N空位引起的发光^[30-31]。

通常,NaCl结构的过渡金属氮化物具有大的单相场,可以维持较大的空位浓度^[7]。例如,研究表明,当TiN中N/Ti比处于0.6~1.2时,TiN仍保持稳定的NaCl结构^[32]。这种现象可以依据一种空位稳定机制来解释,它强调围绕在N空位周围的金属原子之间形成的金属与金属的相互作用^[33]。Huisman指出^[34],由于在空位周围某一种组分原子形成团簇进而使得Fermi能级下出现了一个空位诱导的缺陷态,因此空位的存在可能会使得体系的总能降低(即键合强度增强)。在NaCl结构的过渡金属氮化物中,移走一个N原子会使得围绕在其附近、与其临近的六个金属原子形成加强的金属键结合,同时削弱共价键结合^[33]。在这种情况下,由于产生了新的金属键,系统获得了能量,但是由于要抑制系统中N与金属(M)之间共价键的作用,获得的能量需要补充抑制共价键消耗的能量,最终的效果就是系统的总能降低以及这种有N空位的复合物的结构稳定性增强^[34]。通过对比ScN、YN之间共价键的键长以及金属键的相互作用能之间的差异,可以很明显地看出,同样都是从晶体结构中移走一个N原子,ScN消耗的能量要高于YN消耗的能量,这是因为ScN中的Sc-N共价键键长要小于YN中Y-N共价键的键长(参考键长:Sc-N~0.225 nm, Y-N~0.245 nm),但是ScN中Sc-Sc金属键的相互作用能量与YN中Y-Y金属键的能量接近,甚至还要低一些^[6,35-39]。两种材料中金属键与非金属键相互作用的竞争机制揭示了YN中N空位的浓度高于ScN中N空位浓度的原因。图3(d)为YN晶体的高分辨图像,进一步观察可以发

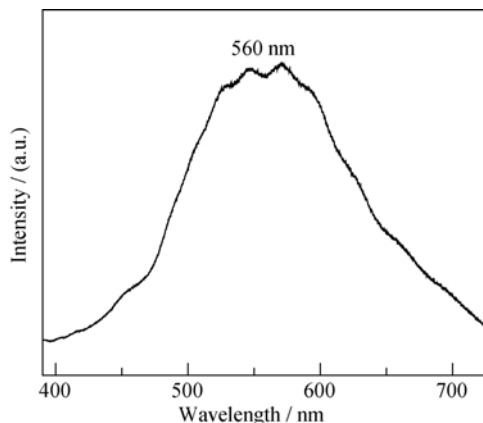


图4 YN的光致发光光谱(激发波长325 nm)图

Fig. 4 Photoluminescence spectrum of the as-synthesized YN crystals

现, YN 晶体除了由众多随机取向的小晶粒单晶组成外, 在各晶粒的晶间区域还存在一部分的非晶区域, 如图中用红色虚线指示。根据 XRD 以及 EDS 的分析可以推断, 在 YN 的晶体中有非晶金属 Y 生成, 这是直接导致 EDS 分析中 Y 金属含量高于 N 含量的原因。在 NaCl 结构的晶体中, 当我们移去一个 N 原子引入一个 N 空位后, 这个 N 空位周围临近的六个金属原子会形成一个类似团簇的结构, 这个团簇的对称性与一个具有六角密堆晶格结构的纯金属 Y 中单个 Y 金属原子周围局部的对称性相似, 因此, 可以把这个团簇近似地看成是在 YN 晶体中的一片 Y 金属(忽略团簇与剩下晶体之间的相互作用)^[33]。然而, 由于直流电弧等离子体系统的温度梯度大^[40-41], 产物在该系统中生长通常会经历很高的淬火速率 (10^3 K/s), 高淬火速率会导致 Y 金属团簇的无序排列, 因此在冷却过程中形成了非晶的结构。在一些对非晶相的 Au-Si 系统和其它非晶合金系统的研究中同样证实, 对于某些甚至是全部的金属以及合金而言, 只要让它们从熔融态足够快速的淬火, 就可以获得它们的非晶结构^[42-44]。

4 结论

利用直流电弧等离子体方法成功制备出 ScN、YN 微晶。结构表征以及 EDS 成分分析表明所制备的 ScN 晶体为满足化学计量比的单晶, 而 YN 晶体为非化学计量比的多晶, 其中 Y 的含量远远高于 N 的含量, 综合 EDS、HRTEM 及 PL 光谱结果分析表明 YN 中存在大量的 N 空位, YN 晶体主要由大量随机取向的单晶颗粒组成, 单晶颗粒间分布着一些非晶的金属 Y。由于 Y 族金属氮化物中有限组分较高的解离压力使得该类材料中容易存在较多的 N 空位, 同时由于直流电弧等离子体系统的较大的温度梯度, 产物在该系统中生长通常经历很高的淬火速率 (10^3 K/s), 这种高速淬火速率导致 YN 中因 YN 解离而形成的 Y 金属团簇的无序排列, 进而在冷却过程中形成非晶结构。

参考文献:

- [1] BURMISTROVA P V, MAASSEN J, FAVALORO T, *et al.* Thermoelectric properties of epitaxial ScN films deposited by reactive magnetron sputtering onto MgO(001) substrates. *Journal of Applied Physics*, 2013, **113**(15): 153704–1–8.
- [2] TAKEUCHI N. First-principles calculations of the ground-state properties and stability of ScN. *Physical Review B*, 2002, **65**(4): 045204–1–5.
- [3] GREGOIRE J M, KIRBY S D, SCOPELIANOS G E, *et al.* High mobility single crystalline ScN and single-orientation epitaxial YN on sapphire via magnetron sputtering. *Journal of Applied Physics*, 2008, **104**(7): 074913–1–8.
- [4] HOLEC D, FRIAK M, NEUGEBAUER J, *et al.* Trends in the elastic response of binary early transition metal nitrides. *Physical Review B*, 2012, **85**(6): 064101–1–10.
- [5] AL-BRITHEN H A, SMITH A R, GALL D. Surface and bulk electronic structure of ScN(001) investigated by scanning tunneling microscopy/spectroscopy and optical absorption spectroscopy. *Physical Review B*, 2004, **70**(4): 045303–1–9.
- [6] STAMPFL C, MANNSTADT W, ASAH I R, *et al.* Electronic structure and physical properties of early transition metal mononitrides: Density-functional theory LDA, GGA, and screened-exchange LDA FLAPW calculations. *Physical Review B*, 2001, **63**(15): 155106–1–12.
- [7] SMITH A R, AL-BRITHEN H A H, INGRAM D C, *et al.* Molecular beam epitaxy control of the structural, optical, and electronic properties of ScN(001). *Journal of Applied Physics*, 2001, **90**(4): 1809–1816.
- [8] LITTLE M E, KORDESCH M E. Band-gap engineering in sputter-deposited $\text{Sc}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. *Applied Physics Letters*, 2001, **78**(19): 2891–2892.
- [9] PERJERU F, BAI X, ORTIZ-LIBREROS M I, *et al.* ScN/GaN heterojunctions: fabrication and characterization. *Applied Surface Science*, 2001, **175**(1): 490–494.
- [10] MOUSTAKAS T D, DISMUKES J P, PEARTON S J. Proceedings of the first symposium on III-V nitride materials and processes. *Journal of the Electrochemical Society*, 1996, **96**(11): 111.
- [11] SHIMADA K, ZENPUKU A, FUJIWARA K, *et al.* Spontaneous polarization and band gap bowing in $\text{Y}_x\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys lattice-matched to GaN. *Journal of Applied Physics*, 2011, **110**(7): 074114–1–6.
- [12] GALL D, PETROV I, GREENE J E. Epitaxial $\text{Sc}_{1-x}\text{Ti}_x\text{N}$ (001): Optical and electronic transport properties. *Journal of Applied Physics*, 2001, **89**(1): 401–409.
- [13] GREGOIRE J M, KIRBY S D, TURK M E, *et al.* Structural, electronic and optical properties of (Sc,Y)N solid solutions. *Thin Solid Films*, 2009, **517**(5): 1607–1609.
- [14] SAHA B, ACHARYA J, SANDS T D, *et al.* Electronic structure, phonons, and thermal properties of ScN, ZrN, and HfN: A first-principles study. *Journal of Applied Physics*, 2010, **107**(3): 033715–1–9.
- [15] SAHA B, SANDS T D, WAGHMARE U V. Thermoelectric properties of HfN/ScN metal/semiconductor superlattices: a first-principles study. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 2012, **24**(41): 2733–2737.
- [16] JIA X T, YANG W, QIN M H. Magnetism in Mn doped yttrium nitride: First-principles calculations, *Applied Physics Letters*, 2008,

- 93(22):** 222501–1–4.
- [17] HERWADKAR A, LAMBRECHT W R L. Mn-doped ScN: a dilute ferromagnetic semiconductor with local exchange coupling. *Physical Review B*, 2005, **72(23)**: 235207–1–6.
- [18] GALL D, PETROV I, HELLGREN N, *et al.* Growth of poly- and single-crystal ScN on MgO(001): role of low-energy N^{2+} irradiation in determining texture, microstructure evolution, and mechanical properties. *Journal of Applied Physics*, 1999, **84(11)**: 6034–6041.
- [19] PERJERU F, BAI X, ORTIZ-LIBREROS M I, *et al.* ScN/GaN heterojunctions: fabrication and characterization. *Applied Surface Science*, 2001, **175-176**: 490–494.
- [20] MORAM M A, NOVIKOV S V, KENT A J, *et al.* Growth of epitaxial thin films of scandium nitride on 100-oriented silicon. *Journal of Crystal Growth*, 2008, **310(11)**: 2746–2750.
- [21] LENGAUER W. The temperature gradient diffusion couple technique: an application of solid-solid phase reactions for phase diagram imaging. *Journal of Solid State Chemistry*, 1991, **91(2)**: 279–285.
- [22] CHARLES P K, KRIKORIAN N H, JOSEPH C M. The crystal structure of yttrium nitride. *Journal of Chemical Physics*, 1957, **61(1)**: 1237–1238.
- [23] LYUTAYA M D, GONCHARUK A B. Conditions of formation of lanthanum and samarium nitrides. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 1979, **18(8)**: 569–574.
- [24] LYUTAYA M D, GONCHARUK A B, TIMOFEEVA I I. Scandium nitride. *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, 1975, **48(4)**: 721–724.
- [25] SAMSONOV G V, LYUTAYA M D. Preparation of cerium nitrides. *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, 1962, **35**: 2359.
- [26] NIEWA R, ZHEREBTSOV D A, KIRCHNER M, *et al.* New ways to high-quality bulk scandium nitride. *Chemistry of Materials*, 2004, **16(25)**: 5445–5451.
- [27] GU Z, EDGAR J H, POMEROY J, *et al.* Crystal growth and properties of scandium nitride. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 2004, **15(8)**: 555–559.
- [28] DU L, EDGAR J H, PEASCOE-MEISNER R A, *et al.* Sublimation crystal growth of yttrium nitride. *Journal of Crystal Growth*, 2010, **312(20)**: 2896–2903.
- [29] LEI W W, LIU D, MA Y M, *et al.* Scandium-doped AlN 1D hexagonal nanoprisms: a class of room-temperature ferromagnetic materials. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2010, **49(1)**: 173–176.
- [30] LIU C, HU Z, WU Q, *et al.* Vapor-solid growth and characterization of aluminum nitride nanocones. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, **127(4)**: 1318–1322.
- [31] HE J H, YANG R S, CHUEH Y L, *et al.* Aligned AlN nanorods with multi-tipped surfaces-growth, field-emission, and cathodoluminescence properties. *Advanced Materials*, 2006, **18(5)**: 650–654.
- [32] SUNDGREN J E, JOHANSSON B O, ROCKETT A, *et al.* TiN_x ($0.6 < x < 1.2$): atomic arrangements, electronic structure and recent results on crystal growth and physical properties of epitaxial layers. *AIP Conference Proceedings*, 1986, **149**: 95–115.
- [33] PORTE L. Stoichiometric ScN and nitrogen deficient scandium nitride layers studied by photoelectron spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry: Solid State Physics*, 1985, **18(36)**: 6701–6709.
- [34] HUISMAN L M, CARLSSON A E, GELATT C D, *et al.* Mechanisms for energetic-vacancy stabilization: TiO and TiC. *Physical Review B*, 1980, **22(2)**: 991–1006.
- [35] GALL D, PETROV I, MADSEN L D, *et al.* Microstructure and electronic properties of the refractory semiconductor ScN grown on MgO(001) by ultra-high-vacuum reactive magnetron sputter deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 1998, **16(4)**: 2411–2417.
- [36] SAHA B, SANDS T D, WAGHMARE U V. Electronic structure, vibrational spectrum, and thermal properties of yttrium nitride: a first-principles study. *Journal of Applied Physics*, 2011, **109(7)**: 073720–1–7.
- [37] SCHIMKA L, GAUDOIN R, KLIMES J, *et al.* Lattice constants and cohesive energies of alkali, alkaline-earth, and transition metals: Random phase approximation and density functional theory results. *Physical Review B*, 2013, **87(21)**: 214102–1–9.
- [38] JANTHON P, KOZLOV S M, VINES F, *et al.* Establishing the accuracy of broadly used density functionals in describing bulk properties of transition metals. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2013, **9(3)**: 1631–1640.
- [39] YOUNG D A. Phase Diagrams of the Elements. University of California Press: Berkeley, CA, 1991.
- [40] HSU K C, ETEMADI K, PFENDER E. Study of the free-burning high-intensity argon arc. *Journal of Applied Physics*, 1983, **54(3)**: 1293–1301.
- [41] AITHAL S M, SUBRAMANIAM V V, PAGAN J, *et al.* Numerical model of a transferred plasma arc. *Journal of Applied Physics*, 1998, **84(7)**: 3506–3517.
- [42] JUN W K, WILLENS R H, DUWEZ P. Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys. *Nature*, 1960, **187(4740)**: 869–870.
- [43] LÖFFLER J F. Bulk metallic glasses. *Intermetallics*, 2003, **11(6)**: 529–540.
- [44] WANG W H, DONG C, SHEK C H. Bulk metallic glasses. *Materials Science and Engineering R*, 2004, **44(2/3)**: 45–89.