

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2018.01.026

# 铕掺杂氧化钇的密度泛函第一性原理研究

熊晓玲<sup>1</sup>, 杨玉青<sup>1</sup>, 雷轶松<sup>1</sup>, 邹宇<sup>2</sup>, 王虎<sup>3</sup>, 展长勇<sup>2</sup>, 伍建春<sup>2</sup>

(1. 中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 绵阳 621999;

2. 四川大学原子核科学技术研究所教育部辐射物理与技术重点实验室, 成都 610064;

3. 中国科学院上海光学精密机械研究所强激光材料重点实验室, 上海 201800)

**摘要:** 基于第一性原理密度泛函, 开展了氧化钇( $Y_2O_3$ )的晶体结构和电子性质的计算研究, 对比实验结果验证了计算方法的可行性. 通过超元胞模型的密度泛函计算, 探究了氧化钇主要本征点缺陷和不同格点阳离子铕(Eu)取代掺杂的形成能. 结果表明, 富氧条件有利于Eu杂质原子掺入氧化钇晶格, 低费米能条件下, Eu原子易于取代周围6个O原子具有中心反演对称性的钇原子; 在高费米能条件下, 杂质原子对两种格点钇原子取代几率相等. 本研究对于提升Eu掺杂氧化钇的发光效率具有一定的指导意义.

**关键词:** 缺陷; 氧化钇; 铕; 密度泛函

中图分类号: O474

文献标识码: A

文章编号: 0490-6756(2018)01-0159-06

## Study of Eu-doped yttria by density functional theory calculations

XIONG Xiao-Ling<sup>1</sup>, YANG Yu-Qing<sup>1</sup>, LEI Yi-Song<sup>1</sup>, ZOU Yu<sup>2</sup>,

WANG Hu<sup>3</sup>, ZHAN Chang-Yong<sup>2</sup>, WU Jian-Chun<sup>2</sup>

(1. Institute of Nuclear Chemistry and Physics, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China;

2. Key Laboratory of Radiation Physics and Technology of Education Ministry, Institute of Nuclear Science and Technology,

Sichuan University, Chengdu 610064, China; 3. Key Laboratory of Materials for High Power Laser,

Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Shanghai 201800, China)

**Abstract:** The structural and electronic properties of yttria are studied by density functional theory calculations. The results agree well with the experimental ones. Based on the supercell method, the intrinsic and Eu-doped defects are investigated. Analyzing the formation energies of various defects, we find that the Eu atom substitutes for the cations more easily under the O-rich condition. The b-site as an inversion center is preferred with the lower Fermi energy, while the probability of the d-site with lower symmetry is equal to that of b-site. The results are instructive to improve the luminous efficiency.

**Keywords:** Defect; Yttria; Eu; Density functional theory

## 1 引言

氧化钇( $Y_2O_3$ )材料在核工业、高温超导、光电

器件、光学、微电子以及显示器等重要领域有着广泛的应用<sup>[1]</sup>. 由于氧化钇中的钇离子半径与稀土元素氧化物中的稀土离子半径接近, 氧化钇材料成为

收稿日期: 2016-04-29

基金项目: 国家自然科学基金(11247276, 11405111, 11205107)

作者简介: 熊晓玲(1981-), 女, 四川攀枝花人, 助理研究员, 主要从事核燃料循环与材料研究.

通讯作者: 伍建春. E-mail: jcwu@scu.edu.cn

一种重要的稀土离子掺杂基质. Eu 掺杂的氧化钇 ( $\text{Eu} : \text{Y}_2\text{O}_3$ ) 材料主要是发射 611 nm 的红光, 以粉末或薄膜的形式, 广泛应用在场发射平板显示器、荧光氙灯以及生物分子材料的光学探针等方面<sup>[2-4]</sup>.

氧化钇单晶材料在常温常压下的稳定结构是一种立方相, 其基本晶体结构是方铁锰矿. 方铁锰矿可以被认为是萤石的一种氧缺陷体, 晶格常数被放大两倍, 而其中四分之一的氧缺失掉. 由于氧原子的排列取向, 氧化钇有两种不等价的阳离子, 用 Wyckoff 坐标表示就是 8b 与 24d 点, 前者具有中心反演对称性 (记为  $S_6$ ), 后者不具备中心反演对称性 (记为  $C_2$ )<sup>[5]</sup>. Eu 离子的掺入主要以阳离子替位的形式存在, 有两种可能的取代格点. 大量阴极射线发光与光致发光实验表明, 发射光谱对于取代格点位置具有非常明显的依赖性. 611 nm 的红光主要来自于电子在  $C_2$  格点处稀土离子发生的  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  能级跃迁<sup>[6]</sup>. 由于中心反演对称性导致的宇称禁戒, 在  $S_6$  格点处不能发生电偶极跃迁, 跃迁主要发生在  $C_2$  格点. 顺磁共振实验表明, 三价的 Eu 离子以几乎相等的几率同时占据  $S_6$  格点与  $C_2$  格点. 在低浓度掺杂下, 杂质离子之间的相互作用可以忽略, 两个格位处杂质离子的发光特性相对比较独立, 此时  $\text{Eu} : \text{Y}_2\text{O}_3$  的发光效率主要取决于占据  $C_2$  格点的稀土离子的比重. 此外, 实验研究还表明, 高浓度掺杂下,  $S_6$  格点与  $C_2$  格点之间还会发生由  $S_6$  格点向  $C_2$  格点的能量转移. 最近的研究成果表明, 本征缺陷钇空位也会相应 Eu 离子的格位占据<sup>[2]</sup>. 因此, 利用密度泛函的第一性原理研究 Eu 掺杂的氧化钇材料电子结构性和缺陷形态, 对于明确稀土离子在氧化钇材料中的格点占据情况以及进一步提高  $\text{Eu} : \text{Y}_2\text{O}_3$  材料的发光效率都具有重要的指导意义. 然而, 当前关于 Eu 掺杂的氧化钇的研究主要以实验制备表征为主, 应用密度泛函第一性原理研究其电子结构性质的工作还比较少, 此外, 基于形成能研究 Eu 掺杂氧化钇晶体的缺陷形态也鲜有报道.

本文以  $\text{Y}_2\text{O}_3$  作为基质材料, 稀土元素 Eu 作为掺杂原子, 利用密度泛函第一性原理和缀加平面波赝势方法 (PAW), 对稀土 Eu 掺杂  $\text{Y}_2\text{O}_3$  的形成能进行了研究, 分析讨论了 Eu 原子掺入氧化钇晶体并提高发光性能的条件, 为实验工作提供了理论参考.

## 2 模型构建及计算方法

$\text{Y}_2\text{O}_3$  晶体结构在常温常压下的热力学稳定结构是方铁锰矿结构, 其空间群是  $\text{Ia}\bar{3} (\text{T}_d^7)$ , 空间群号为 206, 实验测量的晶格常数为 10.60 Å, 相应的单胞体积为  $V_m$ .  $\text{Y}_2\text{O}_3$  晶体单胞包含 80 个原子, 由 16 个基本的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  分子单元组成, 包含两种不等价晶格环境的阳离子, 前者在 8b 点, 后者在 24d 点, O 原子占据在 48e 点, 晶体结构如图 1 所示. 每个阳离子位于小立方体的中心, 氧原子占据立方体的六个顶角, 形成稍微变形的八面体<sup>[5]</sup>. 对于第一种钇原子, 周围的 6 个 O 原子具有中心反演对称性 ( $S_6$ ), 记为  $\text{Y}_1$ , Y-O 键都相同, 键长为 2.26 Å, 缺失的两个 O 原子位于体对角线的两端. 对于第二种钇  $\text{Y}_2$  原子, 周围的 6 个 O 原子位于两个相对的面上, 一个面上有 4 个 O 原子, 另一个相对的面上有两个 O 原子, 缺失的 O 原子位于面对角线的两个端点上, 有三种不同的 Y-O 键, 键长分别为 2.25, 2.28, 2.34 Å, 这三种键长的平均值与第一种钇 (半径为 1.80 Å) 原子的 Y-O 键长接近. 研究 Eu 掺杂  $\text{Y}_2\text{O}_3$  时, 所选择的基质体系是在优化好的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  单胞的基础上进行的. 目前已有的研究工作表明, Eu 离子的掺入主要以阳离子替位的形式存在于晶格, 由于氧化钇晶格中存在两种不同的阳离子, 因此建立 Eu (半径为 1.85 Å) 杂质取代阳离子模型时可以有两种选择.

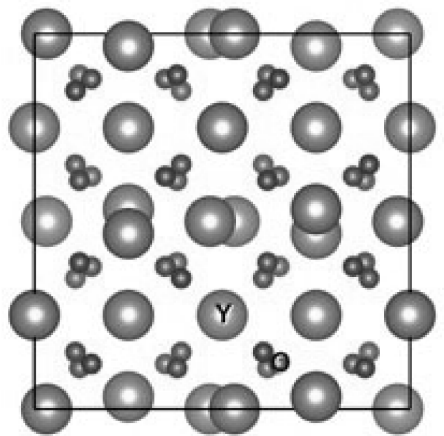


图 1 沿着 [001] 方向的氧化钇晶体结构示意图

Fig. 1 Schematic of yttria along [001]

文中所有的计算都是由基于密度泛函理论 (DFT) 的 Vienna ab initio Simulation Package (VASP) 软件包完成的, 利用缀加平面波赝势方法 (PAW) 处理体系的价电子与离子实之间的相互作用<sup>[7]</sup>. 电子之间的交换关联能采用 Perdew-Burke-

Ernzerhof(PBE)形式的广义梯度近似的泛函(GGA)描述. 经过截断能收敛性测试, 计算过程中平面波截断能设置为 500 eV, 布里渊区用 Monkhorst-Pack 方法自动生成的  $2 \times 2 \times 2$  网格描述, 自洽收敛的精度设置为电子能量变化小于, 每个原子能量变化小于, 计算都在倒易空间中进行<sup>[8,9]</sup>. 基于优化好的氧化钇晶格结构, 分别考虑两种不同格位的 Y 离子被 Eu 取代, 建立掺杂超元胞结构. Eu 离子的价电子主要是位于内层的 4f 电子, 由于外层 5s 与 5p 壳层电子的屏蔽, Eu 离子的电子结构性质主要是取决于 f 壳层未填满的电子之间相互作用. f 层电子之间的强库仑相互作用使得单电子近似下的密度泛函理论无法直接表示, 利用加  $U$  的 Hubbard 近似处理方法可以在物理上部分的修正 GGA 泛函对强关联体系的处理误差. 根据 Eu 氧化物离子已有的研究, 所选  $U$  值为 6.4,  $J$  值为  $1.0^{[10]}$ . 掺杂缺陷形成能的其他计算参数设置与氧化钇晶胞完全相同.

本征缺陷和 Eu 掺杂缺陷的形成能计算表达式为<sup>[11]</sup>:

$$\Delta H_f = E_{\text{defect}} - E_{\text{perfect}} + \sum_i n_i \mu_i + q(E_{\text{VBM}} + E_f) \quad (1)$$

这里  $E_{\text{defect}}$  为含缺陷氧化钇超元胞的总能,  $E_{\text{perfect}}$  为不含缺陷超元胞的总能,  $n_i$  为产生缺陷移去(+)或添加(-)的原子数量,  $\mu_i$  为元素的化学势.  $E_f$  为费米面能量,  $E_{\text{VBM}}$  为体系荷电态参考面的修正值. 文中氧元素的化学势是以氧气为标准, Y 和 Eu 的化学势是以对应的单质金属为标准,  $E_{\text{VBM}}$  是以远离缺陷 O 离子的 s 电子能量为参考进行修正.

### 3 计算结果及分析

#### 3.1 氧化钇晶体结构及电子结构性质

根据  $Y_2O_3$  单晶材料的实验晶格数据建立结构模型, 保持单胞形状与对称性不变, 针对指定的晶格常数  $a$  (或者单胞体积  $V$ ) 对晶格内所有原子进行弛豫, 优化各原子的坐标, 使体系总能  $E$  最低. 经过反复指定不同晶格常数可以获得平衡晶格总能与单胞体积之间的关系, 如图 2 所示. 利用 Birch-Murnaghan 状态方程对  $E-V$  曲线做拟合, 可以求出平衡晶格常数  $a_0$  及其相应的体模量  $B_0$  和模量一阶微分  $B'$ , 如表格 1 所示. 为了反映出相对变化, 图 2 中总能已经相对于曲线的极小值设置为零. 平衡位置处晶胞体积相对于实验值而言增大了约 1.5%, 晶格常数增大了约 0.5%, 而文献中采

用局域密度近似(LDA)计算的晶格常数低估了 2%. 从表格 1 中可以看出, 由状态方程得到的体模量与模量一阶微分与文献中采用局域密度近似计算的结果非常接近, 并且更接近实验值.

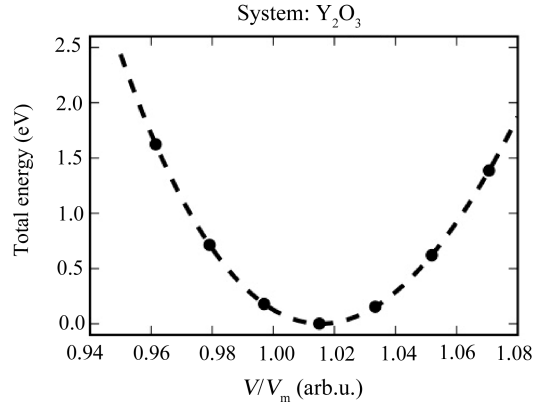


图 2 计算的总能与晶胞体积之间的关系(虚线为状态方程拟合曲线)  
Fig. 2 Total energy calculated as a function of volume

表 1 密度泛函计算的氧化钇晶格常数体模量和带隙宽度比较

Tab. 1 The lattice constants, bulk moduli and band gaps of yttria calculated by DFT

	$a_0$ (Å)	$B_0$ (GPa)	$B'$	$E_g$ (eV)
GGA-PBE	10.66	139.42	4.13	4.26
GGA-PBE <sup>a</sup>	10.71	136.81		4.3
LDA <sup>b</sup>	-2%	183	4.01	4.54
Exp. <sup>c</sup>	10.60	$149.5 \pm 1.0$		
Exp. <sup>d</sup>				5.5

a: Ref. [12], b: Ref. [5], c: Ref. [13], d: Ref. [14].

优化后的氧化钇晶胞通过能带结构与电子态密度性质的计算进行分析. 理想  $Y_2O_3$  单晶是一种典型的体心立方格子, 倒空间布里渊区中高对称点的路径为  $\Gamma \rightarrow H \rightarrow N \rightarrow P \rightarrow \Gamma \rightarrow N$ , 沿着该路径计算的能带结构如图 3 所示. 除了最低的单条导带, 所有的能带都显得窄而平坦, 在  $\Gamma$  点附近可以看出是一个直接带隙绝缘体, 带隙约为 4.26 eV, 与实验值相比较略微偏低, 这是由于 GGA 方法自身的局限性. 价带顶非常的平坦, 表明空穴载流子的有效质量非常大, 有关本征  $Y_2O_3$  的传导输运性质主要由电子决定. 能带计算过程中虽然考虑了电子自旋, 但由于自旋向上的子能带与自旋向下的子能带完全相同, 这里只给出了自旋向上的子能带.

氧化钇的原子分辨态密度以及轨道分辨态密度如图 4 所示, 可以看出价带主要是由阴离子的 p

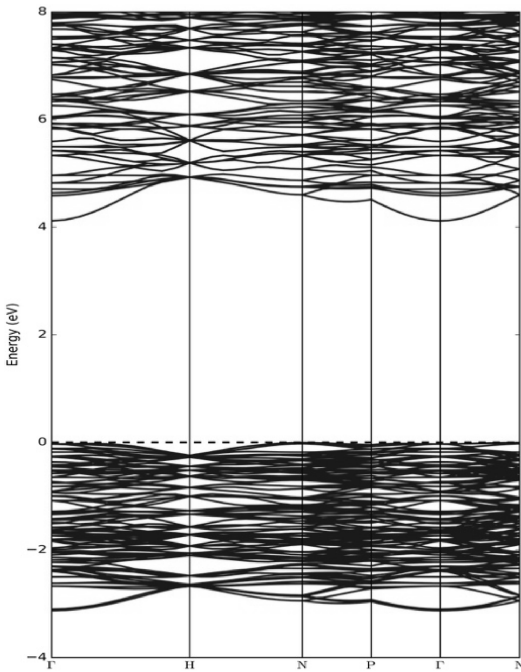


图 3 氧化钇单胞的能带结构  
Fig. 3 Band structure of yttria

轨道电子组成,同时与少量的阳离子的 d 轨道杂化而成,而空的导带则主要由阳离子的 d 轨道电子贡献,这与大多数金属氧化物的电子结构特征基本一致.这意味着氧化钇晶体受到外界条件激发时,价带中的来自 Y 原子的 d 轨道电子会跃迁到导带中去.因此,与 Y 原子 d 轨道电子有关的缺陷态通常会表现出导带电子特性,也就是施主缺陷态,比如氧空位、钇填隙;反之,与 O 原子 p 轨道电子有关的缺陷态通常会表现出价带电子特性,也就是受主缺陷态,比如钇空位、氧填隙.

### 3.2 Eu 掺杂 $Y_2O_3$ 的缺陷形成能分析

基于优化的单晶结构研究掺杂体系的缺陷形成能是一种非常普遍的方法,两种不同阳离子格位 Eu 杂质原子取代的氧化钇单胞的晶格弛豫结果如图 5 所示.由于两格点处周围氧原子分布的对称性差异,掺杂取代后原子局部构型也有很大差异.对于 b 点取代的 Eu 原子,其与周围 6 个氧原子的键长均为  $2.35 \text{ \AA}$ ,保持了原有的对称性,但比原有

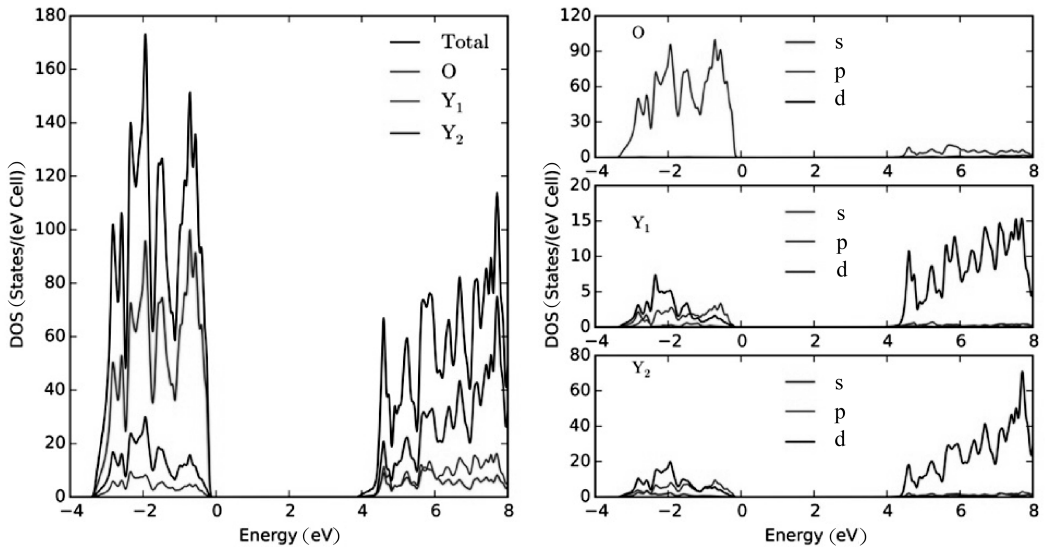


图 4  $Y_2O_3$  单晶的原子分辨态密度(左)以及轨道分辨态密度图(右)

Fig. 4 Atom-resolved partial density of states (left) and orbital-resolved partial density of states (right) for yttria

的 Y-O 键长.对于 d 点取代的 Eu 原子,其余周围 6 个氧原子的键长为  $2.29, 2.29, 2.32, 2.32, 2.38, 2.39 \text{ \AA}$ ,相对于理想晶体 d 点处的 Y-O 键整体有所增大,这与 Eu 氧化物较大的离子半径有关.

杂质离子掺入晶格的浓度与缺陷状态直接取决于缺陷的形成能,同时也受到缺陷荷电态的影响.氧化钇本征缺陷(主要是氧空位与钇空位)在富氧和缺氧的生长条件下不同电荷态的形成能曲线

如图 6 所示.富氧条件表示在形成能计算过程中氧原子的化学势通过氧气分子的结合能  $\mu_o$  来计算,而钇原子的化学势由氧化钇分子的结合能与氧原子化学势之差来计算.缺氧条件表示在形成能计算过程中钇原子的化学势通过金属钇的结合能  $\mu_Y$  来计算,而氧原子的化学势由氧化钇分子的结合能与钇原子化学势之差来计算.

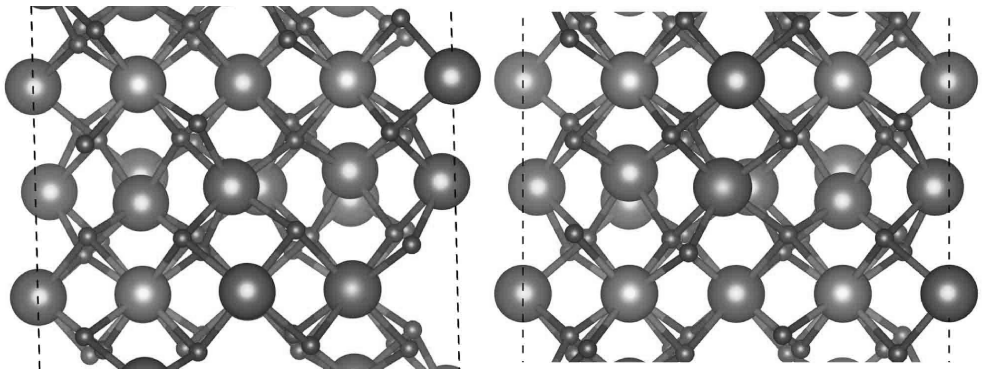


图 5 掺杂原子两种阳离子格位占据的原子构型:(左)b点,(右)d点

Fig. 5 Atomic configurations around the defects: (left) b-site, (right) d-site

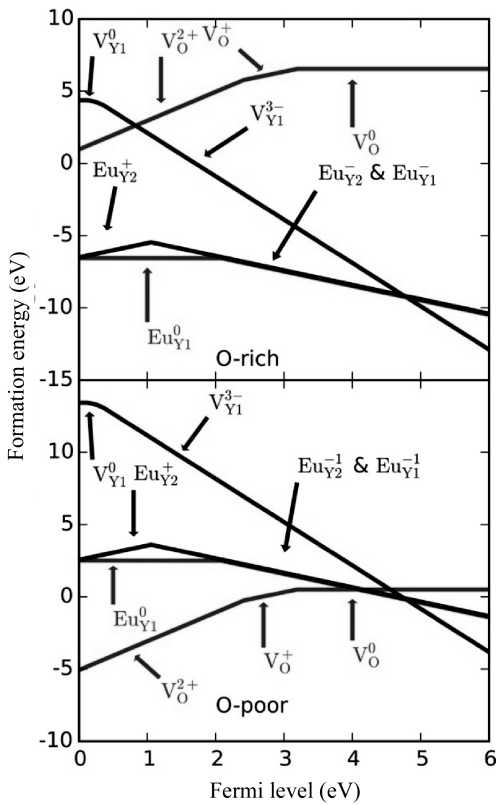


图 6 以费米能级为变量的本征缺陷与 Eu 替位缺陷形成能曲线:(上)富氧(下)缺氧

Fig. 6 Formation energy as a function of Fermi level: (up) O-rich (down) O-poor

从图 6 中可以看出在富氧条件下生长的氧化钇中氧空位的形成能非常高,因此在晶体中只有非常低的浓度.对于钇空位,形成能曲线表明当费米能级接近 0 eV 时,钇空位主要处于中性,其形成能非常低,对应的缺陷浓度非常高.当费米能大于 0.2 eV 时,钇空位转变为 3- 电荷态,并且形成能低于 0,随着费米能级趋于导带底,该种钇空位的形成能迅速降低.以上分析表明在富氧条件下,氧化钇晶体中的本征缺陷主要是带有 3- 电荷态的

钇空位缺陷.类似的,在缺氧条件下生长的氧化钇中,只有当费米能靠近导带底时,才可能出现带有 3- 电荷态的钇空位缺陷.然而,氧空位缺陷在费米能低于 3.1 eV 时具有较低的形成能,根据具体费米能大小,以 2+ 与 1+ 电荷态的形式出现在氧化钇晶体中.富氧条件与缺陷条件下钇空位缺陷表现出受主态性质,而氧空位缺陷表现出施主态性质,这与 3.1 部分的态密度分析结论一致.此外,两种条件下本征缺陷(氧空位与钇空位)在价带顶与导带底以及形成能曲线各拐点值与文献中氧化钇本征缺陷分析结果基本一致<sup>[15]</sup>.

在氧化钇单胞中掺入 Eu 杂质,对两种阳离子格位的取代情况分别进行分析.由于 Eu 离子与 Y 离子等价替代,无法事先预测杂质是处于受主态还是施主态,需要考察两种取代方式下 Eu 缺陷 3+ 到 3- 的所有荷电态,计算结果如图 6 所示.无论是富氧还是缺氧条件,在费米能低于 2.1 eV 时 Eu 原子取代第一种 Y 原子的具有更低的形成能,并且处于中性,而 Eu 取代第二种 Y 原子则处于施主态(1+);当费米能高于 2.1 eV 时,两种取代方式的形成能几乎相等,并且均处于受主态(1-).对于富氧条件,在整个费米能变化范围内,形成能都很低,两种取代方式都可以发生;对于缺氧条件,只有在靠近导带底附近形成能才稍微小于 0,而在大部分的带隙中形成能普遍较高.这意味着富氧条件有利于 Eu 原子掺入氧化钇晶体,当费米能低于 2.1 eV 时, Eu 取代第一种 Y 原子的几率要大于第二种 Y 原子,这与分子动力学模拟掺杂能力与杂质离子半径之间的关系一致<sup>[16]</sup>.当费米能高于 2.1 eV 时,两种取代方式的几率相等.根据中心反演对称性导致的宇称禁戒,取代第一种钇原子的 Eu 原子具有中心反演对称性( $S_6$ ),晶格场对该点的影响

非常小,该格点处对实际的发光效率贡献很低.因此降低 Eu 原子取代第一种 Y 原子的几率、提升 Eu 原子取代第二种 Y 原子的几率对于提升 Eu 掺杂氧化钇晶体的发光效率具有非常重要的意义.根据形成能曲线分析,选在在富氧、费米能大于 2.1 eV 的条件下生长 Eu 掺杂氧化钇可以大大提升 Eu 原子取代第二种 Y 原子的比例,进而提高发光效率.基于缺陷形成能曲线,氧化钇晶体中本征缺陷与 Eu 杂质的电荷态转移能级如图 7 所示,清晰地表示了随着费米能的变化,各种缺陷在不同荷电状态之间的转变.

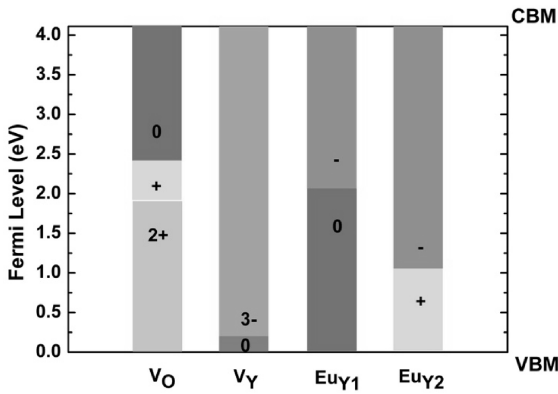


图 7 本征缺陷与杂质缺陷的电荷态转移能级

Fig. 7 Charge transfer levels of intrinsic and doped defects

## 4 结 论

基于第一性原理分析了氧化钇晶体的电子结构性质与本征缺陷的形成能曲线,氧空位与钇空位的电荷状态与氧化钇晶体的态密度分析基本一致,计算结果吻合文献中关于氧化钇晶体与本征缺陷形成能的报道.在此基础上开展了 Eu 杂质在氧化钇晶体不同阳离子格点取代情况.结果表明,富氧条件有利于 Eu 杂质原子掺入氧化钇晶格,低费米能条件下 Eu 原子对不同格点的占据几率与杂质离子半径的关系同分子动力学模拟结果一致,在高费米能条件下杂质原子对两种格点取代几率相等.结合氧化钇的发光机理,选在在富氧、费米能大于 2.1 eV 的条件下生长 Eu 掺杂晶体,可以提升 Eu 取代第二种 Y 原子的比例,进而提高发光效率.

### 参考文献:

[1] Jadhav A P, Pawar A U, Pal U, *et al.* Red emitting  $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  nanophosphors with > 80% down conversion efficiency [J]. *J Mater Chem C*, 2014, 2: 496.

[2] Shang C Y, Wang X Q, Kang H, *et al.* Charge transfer energy for  $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  nanophosphor [J]. *J Appl Phys*, 2011, 109: 104309.

[3] Cho K G, Kumar D, Lee D G, *et al.* Improved luminescence properties of pulsed laser deposited Eu :  $Y_2O_3$  thin films on diamond coated silicon substrates [J]. *Appl Phys Lett*, 1997, 71: 3335.

[4] Williams D K, Yuan H. Size dependence of the luminescence spectra and dynamics of  $Eu^{3+} : Y_2O_3$  nanocrystals [J]. *J Lumin*, 1999, 83: 297.

[5] Xu Y N, Gu Z, Ching W Y. Electronic, structural, and optical properties of crystalline yttria [J]. *Phys Rev B*, 1997, 56: 14993.

[6] Jones S L, Kumar D, Singh R K, *et al.* Luminescence of pulsed laser deposited Eu doped yttrium oxide films [J]. *Appl Phys Lett*, 1997, 71: 404.

[7] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 77: 3865.

[8] Monkhorst H J, Pack J D. Special points for Brillouin-zone integrations [J]. *Phys Rev B*, 1976, 13: 5188.

[9] 罗利霞, 王永. 氮化钒热力学性质的第一性原理计算 [J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2015, 52: 353.

[10] Setyawan W, Curtarolo S. High-throughput electronic band structure calculations: challenges and tools [J]. *Comp Mater Sci*, 2010, 49: 299.

[11] Van de Walle C G, Neugebauer J. First-principles calculations for defects and impurities: applications to III-nitrides [J]. *J Appl Phys*, 2004, 95: 3851.

[12] Ramzan M, Li Y, Chimata R, *et al.* Electronic, mechanical and optical properties of  $Y_2O_3$  with hybrid density functional (HSE06) [J]. *Comp Mater Sci*, 2013, 71: 19.

[13] Palko J W, Kriven W M, Sinogeikin S V, *et al.* Elastic constants of yttria ( $Y_2O_3$ ) monocrystals to high temperatures [J]. *J Appl Phys*, 2001, 89: 7791.

[14] Tomiki T, Tamashiro J, Tanahara Y, *et al.* Optical spectra of  $Y_2O_3$  single crystals in VUV [J]. *J Phys Soc Jpn*, 1986, 55: 4543.

[15] Zheng J X, Ceder G, Maxisch T, *et al.* Native point defects in yttria and relevance to its use as a high-dielectric-constant gate oxide material: first-principles study [J]. *Phys Rev B*, 2006, 73: 104101.

[16] Sarmadian N, Saniz R, Partoens B, *et al.* Ab initio study of shallow acceptors in bixbyite  $V_2O_3$  [J]. *J Appl Phys*, 2015, 117: 015703.