

基于第一性原理研究三氧化二钇本征点缺陷的热动力学性质

王炳佳, 刘廷禹, 姚君涛

(上海理工大学 理学院, 上海 200093)

摘要: 通过第一性原理计算软件 VASP 和晶格动力学软件 GULP 对氧化钇晶体中的晶格常数、振动熵、热力学跃迁能级和本征点缺陷形成能进行模拟计算, 在考虑晶格振动熵贡献的情况下, 得到空位、填隙以及反位的缺陷形成能与温度和氧偏压之间的变化关系。计算结果表明, 当压强一定时, 随着温度的不断升高, 价带顶附近最稳定的缺陷为 $Y_i^{\bullet\bullet\bullet}$, 导带底附近最稳定的缺陷由 $V_Y^{\bullet\bullet\bullet}$ 过渡到 $O_i^{\bullet\bullet}$ 。计算结果还表明, 可利用改变温度和控制氧偏压来调节氧空位的类型和浓度。给出了点缺陷随环境条件变化的二维、三维分布图, 可为晶体生长和退火环境的选取提供理论依据。

关键词: Y_2O_3 ; 密度泛函理论; 点缺陷; 热动力学

中图分类号: O 469 **文献标志码:** A

Analysis thermodynamic properties of intrinsic point defects in Y_2O_3 crystal based on the First-Principle

WANG Bingjia, LIU Tingyu, YAO Juntao

(College of Science, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: The lattice constant, vibration entropy, thermodynamic transition energy level and intrinsic point defect formation energy in Y_2O_3 crystal were studied by computer simulations with VASP and GULP softwares. Considering the contribution of lattice vibration entropy, the formation energy of defects in the form of vacancies, interstitial and antisite with the changes in temperature and oxygen partial pressure was investigated. The results show that with the increase of temperature and oxygen partial pressure, the most stable defects near the top of the valence band is $Y_i^{\bullet\bullet\bullet}$, and the most stable defect near the bottom of the conduction band changes from $V_Y^{\bullet\bullet\bullet}$ to $O_i^{\bullet\bullet}$. The calculations also prove that the type and concentration of oxygen vacancies can be adjusted by varying the temperature and controlling the oxygen partial pressure. In addition, the point defects distribution varying with environmental conditions was clearly presented by using two and three dimensional diagrams, which provides the theoretical basis for crystal growth and annealing environment selection.

Keywords: Y_2O_3 ; density functional theory; point defects; thermodynamics

收稿日期: 2019-02-17

第一作者: 王炳佳(1990-), 男, 硕士研究生. 研究方向: 晶体点缺陷. E-mail: bingjia_wang@163.com

通信作者: 刘廷禹(1965-), 男, 教授. 研究方向: 晶体缺陷和第一性原理研究. E-mail: liutyxj@163.com

氧化钇(Y_2O_3)作为一种常见的稀土氧化物,由于其熔点高、透光性好、耐腐蚀等特点,常被用作高温红外材料及激光基质材料^[1-2],其禁带宽度大,为6 eV,当掺杂不同稀土离子时可改变材料的物理性能,例如,将5%的 Eu^{3+} 掺杂在氧化钇材料中,能获得具有高强度荧光的发光材料,被广泛应用在固态激光器件和照明行业^[3-5]。由于氧化钇的介电常数大,在半导体器件中也被用作栅极氧化材料^[6]。制备氧化钇晶体及粉末时需要在持续高温的环境下完成,这将容易产生大量点缺陷,而带电荷的点缺陷会与掺杂离子交换能量,从而降低材料的发光效率,影响光学和介电性质^[7-10]。文献[11]指出,当研究 ODS(oxide dispersion strengthened)铁素体钢时,空位型缺陷可能是影响氧化钇抗辐射性的关键因素。因此,深入研究氧化钇晶体本征点缺陷的基本性质十分必要。

文献[12-13]研究了氧化钇的电子结构及光学性质。Zheng 等^[14]利用第一性原理计算了氧化钇中的点缺陷形成能,缺陷形成能作为温度和氧偏压的函数,Zheng 等只考虑了富氧和缺氧两种极端条件下的缺陷形成能,而未给出一般环境条件下的缺陷的基本情况,且未考虑振动熵的贡献。本文通过第一性原理计算,研究氧化钇晶体中的本征点缺陷随温度、氧分压和费米能级的变化规律,以揭示当外部环境发生变化时,点缺陷的类型及稳定性的基本变化规律。

1 研究方法

1.1 电子结构计算

氧化钇具有铁锰矿结构,属于立方晶系,空间群为 $\text{Ia}\bar{3}(\text{No.206})$,原胞中包含40个原子,其中,钇离子 Y^{3+} 的配位数为6,存在2个不等的Wyckoff位置和空间坐标:Y1位于8b位置,其坐标为(0.25,0.25,0.25);Y2位于24d位置,坐标为(0.967 07,0,0.25);对于氧离子 O^{2-} ,位于48e位置,坐标为(0.389 5,0.150 9,0.382 0)^[15]。图1是氧化钇的晶体结构,选取含80个原子的超胞用于计算。

计算选取氧和钇的价带电子分别为 $4s^2 4p^6 5s^6 4d^1$ 和 $2s^2 2p^4$ 。本文应用密度泛函理论(DFT)的VASP软件计算时,采用了投影缀加波(PAW)方法描述原子实与价电子的相互作用^[16-17]。交互关联泛函应用广义梯度近似(GGA)下的PW91公式^[18]。K点取样采用 $7\times 7\times 7$ 的Monkhorst-Pack网格。经

过收敛性测试,在精度达到10 meV的标准时,氧化钇(Y_2O_3)平面波的截断能为520 eV。

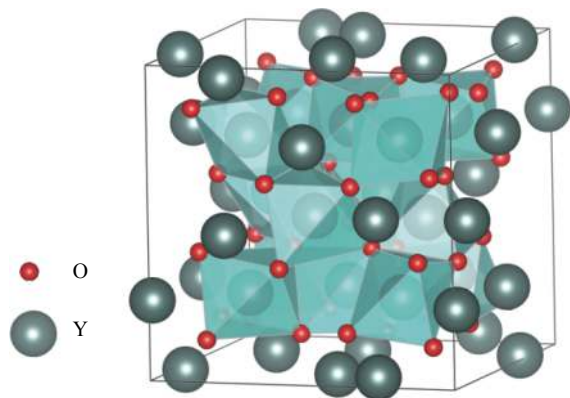


图1 氧化钇晶体结构(灰色原子代表24d和8b位置上的钇原子,红色原子代表48e位置上的氧原子)

Fig.1 Crystal structure of Y_2O_3 (Gray atoms represent yttrium atoms at 24d and 8b, and red atoms represent oxygen atoms at 48e)

1.2 势参数选取及振动熵计算

计算时选择恰当的相互作用势可准确地描述出粒子间的相互作用,氧化钇的相互作用势中库仑相互作用是主要部分,库仑相互作用中的长程势

$$U_{ij}(r_{ij}) = \frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}} \tag{1}$$

式中: Z_i, Z_j 分别为原子 i, j 的有效电荷; e 为电荷量; r_{ij} 为原子 i, j 之间的距离。

本文电子壳模型的短程作用选用Buckingham势描述,短程势

$$U_{ij}(r_{ij})_{\text{B}} = b_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho}\right) - \frac{C}{r_{ij}^6} \tag{2}$$

式中: $b_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho}\right)$ 代表短程势中的排斥项; $\frac{C}{r_{ij}^6}$ 是短程势中的吸引项; b_{ij}, ρ, C 是需要拟合的原子间势参数,具体数值如表1所示^[19]。

表1 GULP软件中两体势的参数

Tab.1 Two-body potentials parameters in the GULP software

Buckingham 势	b_{ij}/eV	ρ/nm	$C/(\text{eV}\cdot\text{m}^{-6})$	参考文献
$\text{Y}^{3+}-\text{O}^{2-}$	1 345.1	0.349 1	0	[20]
$\text{O}^{2-}-\text{O}^{2-}$	22 764.3	0.149 0	20.37	[21]

晶体中的缺陷浓度在热力学平衡状态下保持平衡,亥姆霍兹自由能

$$A = U - TS_{\text{vib}} \tag{3}$$

式中: U 为内能; S_{vib} 为振动熵; T 为温度。

内能和振动熵对自由能的贡献是相反的, 当温度极低时, 振动熵的值很小, 可忽略不计。温度升高, 振动熵逐渐成为主要影响因素。在高温情况下, 尤其要考虑振动熵对缺陷形成能量的影响。本文使用 GULP 程序来计算晶格振动熵, 计算时可采用式(4)^[19]。

$$\begin{cases} Z_{\text{vib}} = \sum_K \omega_k \sum \left(1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) \right)^{-1} \\ S_{\text{vib}}(T) = Nk \ln Z_{\text{vib}} + NkT \left(\frac{\partial \ln Z_{\text{vib}}}{\partial T} \right) \end{cases} \quad (4)$$

式中: Z_{vib} 为振动熵的配分函数; h 为普朗克常数; ν 为频率; ω_k 为角频率; N 为阿伏伽德罗常数; k 为玻尔兹曼常数。

1.3 缺陷形成能的计算

氧化钇的缺陷形成能 $\Delta G_f(\alpha, q, P, T)$ 是 α 原子的缺陷、价态 q 、氧偏压 P 和温度 T 的函数。在考虑振动熵贡献后, 缺陷形成能量

$$\Delta G_f(\alpha, q, T, P) \cong E_{\text{tot}}(\alpha, q) - E_{\text{tot,p}} + \sum_i n_\alpha \mu_\alpha(T, P) + q\varepsilon_f - T\Delta S_{\text{vib}}(T), \quad \varepsilon_f = E_{\text{VBM}} + E_f + \Delta V \quad (5)$$

式中: $E_{\text{tot}}(\alpha, q)$ 是带电量为 q 的 α 原子的缺陷的总能量; $E_{\text{tot,p}}$ 为完整晶体的总能量; n_α 是相比较于完整晶体原子或者离子的增减数量, 当 $n_\alpha > 0$ 时, 代表 α 的空位型缺陷, 当 $n_\alpha < 0$ 时, 代表 α 的填隙型缺陷; ε_f 为费米能级; $\mu_\alpha(T, P)$ 为 α 原子的化学势; E_{VBM} 为完整晶体价带顶能量; E_f 为电子相对于价带顶的费米能级; ΔV 为完整超晶胞和含有缺陷的超晶胞之间的平均静电势差值^[22]; $\Delta S_{\text{vib}}(T)$ 为含缺陷的振动熵与完整晶体振动熵的差, 是温度的函数。

当温度和氧偏压变化时, 氧的化学势

$$\begin{aligned} \mu_O(T, P) &= \frac{1}{3} [\mu_{\text{Y}_2\text{O}_3} - 2\mu_Y(T, P) - \Delta G_{f,\text{Y}_2\text{O}_3}] + \\ &\Delta\mu_O(T) + \frac{1}{2} k_B T \left(\frac{P}{P_0} \right) \end{aligned} \quad (6)$$

式中: $\mu_{\text{Y}_2\text{O}_3}$ 和 $\mu_Y(T, P)$ 为完整氧化钇晶体及钇单质的化学势, 可通过 VASP 计算得到; $\Delta G_{f,\text{Y}_2\text{O}_3}$ 为标准状态下每摩尔氧化钇的吉布斯形成能; $\Delta\mu_O(T)$ 是同参考温度相比较时, 氧的化学势变化值^[23]。

2 结果和讨论

2.1 晶格结构参数

计算得到氧化钇中氧原子的位置坐标 (x, y, z)

和晶格常数 a , 如表 2 所示。对比实验值可知, 本文的计算结果比文献[24]应用 LDA 赝势模拟的数据更接近实验值, 且相对误差小于 1%。由此可知, 本文计算电子结构时所选参数可为下文的点缺陷研究提供合理的计算基础。

表 2 第一性原理计算氧化钇晶体结构数据与实验值对比
Tab.2 Calculated and experimental results of Y_2O_3 crystal structure based on the first-principle

方法	x/nm	y/nm	z/nm	a/nm	参考文献
LDA	0.390 7	0.151 4	0.379 7	1.051 5	[24]
GGA	0.390 8	0.151 6	0.379 9	1.070 0	[24]
实验值	0.389 0	0.150 0	0.377 0	1.060 4	[25]
GGA	0.390 8	0.151 5	0.379 8	1.070 0	本文计算

2.2 振动熵计算结果

利用 GULP 软件得到了空位、填隙和反位缺陷的振动熵随温度的变化规律, 结果如图 2 所示。在常温条件下 ($T < 300\text{ K}$), 点缺陷振动熵 ($T\Delta S_{\text{vib}}$) 的绝对值变化在 $0.015 \sim 0.39\text{ eV}$ 之间, 其对缺陷形成能的影响有限。温度增高会导致振动熵的攀升, 在 $1\,200\text{ K}$ 时, Y_i 的振动熵增加到 2.06 eV , 而振动熵降低最明显的阳离子空位 V_Y 振动熵减少了 0.67 eV 。与 300 K 温度下 V_Y 振动熵减少 0.043 eV 相比, 可知其变化趋势明显。由此可知, 高温时振动熵对这类缺陷的贡献是不容忽视的。

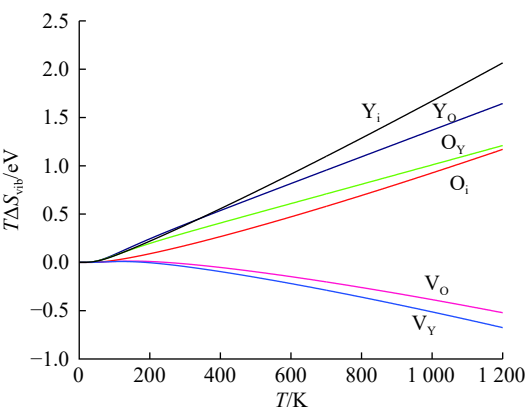


图 2 不同缺陷的振动熵 ($T\Delta S_{\text{vib}}$) 随温度的变化
Fig.2 Vibration entropy ($T\Delta S_{\text{vib}}$) of different defects with the change of temperature

2.3 热力学跃迁能级

热力学跃迁能级 $\varepsilon_{(q_1/q_2)}$ 描述的是同一类型的缺陷带不同电量、具有相同的缺陷形成能时所对应的费米能级。

$$\varepsilon(q_1/q_2) = \frac{\Delta G(\alpha, q_1, \varepsilon_f=0) - \Delta G(\alpha, q_2, \varepsilon_f=0)}{q_2 - q_1} \quad (7)$$

式中：原子类型为 α ； q_1, q_2 为电荷。

图3为热力学跃迁能级示意图，其中，空心点和实心点分别代表此类受主缺陷和施主缺陷可带电荷数。由图3可知，阳离子空位 $V_Y(-1/-2)$ 的热力学跃迁能级位于价带顶附近0.078 eV位置， $O_i(0/-1)$ 位于0.156 eV，这两种缺陷能级靠近价带顶，属于浅受主缺陷，且缺陷容易发生热力学跃迁进行价态转化。而阳离子填隙 $Y_i^{\times}$ 以及反位缺陷 $Y_o^{\times}$ 作为施主缺陷靠近导带底。其中， Y_o 只存在一个处于4.127 eV的跃迁能级，可知 $Y_o^{\times}$ 是不稳定且不易形成的。另外，两种点缺陷：氧空位 V_o 和反位 O_Y 处在带隙中间，属于不容易电离的深能级，应用于半导体器件中时，这两类缺陷不容易提供载流子，对导电性贡献不大，但有利于电子-空穴对复合，可作为复合中心，从而有效减少载流子的存在时间。以上热力学跃迁能级还可以从点缺陷的缺陷形成能量在价态突变的交点处读取。

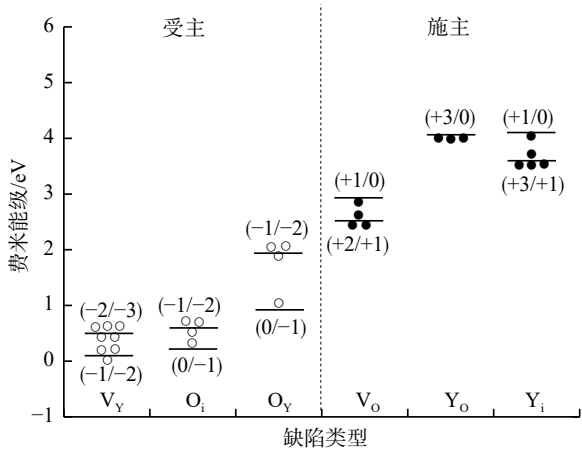


图3 氧化钇本征点缺陷的热力学跃迁能级示意图
Fig.3 Schematic diagram of the thermodynamics defect transition levels of Y_2O_3 crystal

2.4 缺陷形成能

在研究氧化钇的缺陷形成能时，温度和氧偏压作为自变量，任意改变其中一个变量时，材料的缺陷形成能随之改变，组合出不同的变化规律。图4是在选取3种典型温度：300，800，1 200 K，及3种不同的氧偏压： $p(O_2)=10^3$ Pa， $p(O_2)=10^{-3}$ Pa， $p(O_2)=10^{-9}$ Pa后，经过排列组合后得出的9种不同的环境状态。其中，横图代表相同温度下，改变氧偏压为 $10^3, 10^{-3}, 10^{-9}$ Pa的情形。纵图代表相同氧偏压条件下，温度分别为300，

800，1 200 K的情形。在考虑了振动熵修正后的缺陷形成能示意图如图4所示。

处于常温且富氧状态下(图4(a))，此时最稳定的点缺陷依次是 $O_i^{\times}-O_i^{\times}-O_i^{\times}-V_Y^{\times}$ ，保持温度不变，当氧偏压逐渐减小(图4(b))，在费米能级处于价带顶附近时， $V_o^{\times}$ 容易形成，以上两种结果在形成趋势上与文献[14]中常温富氧及常温特定氧偏压的结果相似。但在缺氧条件下(图4(c))，费米能级在0~0.19 eV时，氧空位 $V_o^{\times}$ 最稳定。0.19~0.36 eV区域， $O_i^{\times}$ 相对稳定。在0.36~2.73 eV时，最稳定的点缺陷变为 $O_i^{\times}$ ，在2.73~6.00 eV时， $V_Y^{\times}$ 是形成能最低的缺陷。上述结果与Zheng等[14]得到的结果不同，原因除了计算参数设置的不同外(K点设置更加精确)，还可能是氧偏压的设定，Zheng等并未考虑环境条件变化的过程。

图4中纵向自上而下的(b)，(e)，(h)代表在同一种氧偏压条件下($p(O_2)=10^{-3}$ Pa)，温度逐渐升高的情形。高温使氧原子在晶体中加速扩散，抑制了氧空位型缺陷的形成，费米能级处于价带顶附近的氧空位很难形成。图4(e)中费米能级在0.54~4.01 eV的区域，温度升高到1 200 K后(图4(h)中)费米能级在1.11~5.91 eV区域，稳定的缺陷都是 $O_i^{\times}$ 。在氧偏压 $p(O_2)=10^{-3}$ Pa时，费米能级在0~6 eV区域，随着温度的升高，稳定的点缺陷分布从 $Y_i^{\times}-V_o^{\times}-O_i^{\times}-V_Y^{\times}$ 逐步变为 $Y_i^{\times}-O_i^{\times}-V_Y^{\times}$ 。

图4的(c)，(f)，(i)表明，氧偏压降低到 $p(O_2)=10^{-9}$ Pa，随着温度的升高，费米能级在价带顶附近的阳离子填隙 $Y_i^{\times}$ 形成能从2.21 eV变化至-3.92 eV， $Y_i^{\times}$ 相对更容易形成，且温度越高， $Y_i^{\times}$ 的稳定性越强。这也说明阳离子 Y^{3+} 由于原子半径大，其填隙形成需要特定的高温。反位缺陷同样对温度变化很敏感。通过掺杂改变材料物理性能时，阳离子填隙的存在同样会影响其他阳离子的掺杂比例。

图5选取了几个典型的费米能级，并借助二维图将在外界环境(温度和氧偏压)条件下最稳定的点缺陷分布清晰地描述出来。在费米能级为0.2 eV的位置上，最稳定的缺陷是 $Y_i^{\times}$ ， $V_o^{\times}$ 和 $O_i^{\times}$ 。其中， $V_o^{\times}$ 的形成区域由阳离子填隙和阴离子填隙围成，且大部分处于常温区域。这说明要有效控制氧空位的形成可通过升温或改变压强等方式。当费米能级为0.5 eV时， $Y_i^{\times}$ 和 $O_i^{\times}$ 分别位于分界线的两侧，其中，绝大部分空间被 $O_i^{\times}$ 占据，

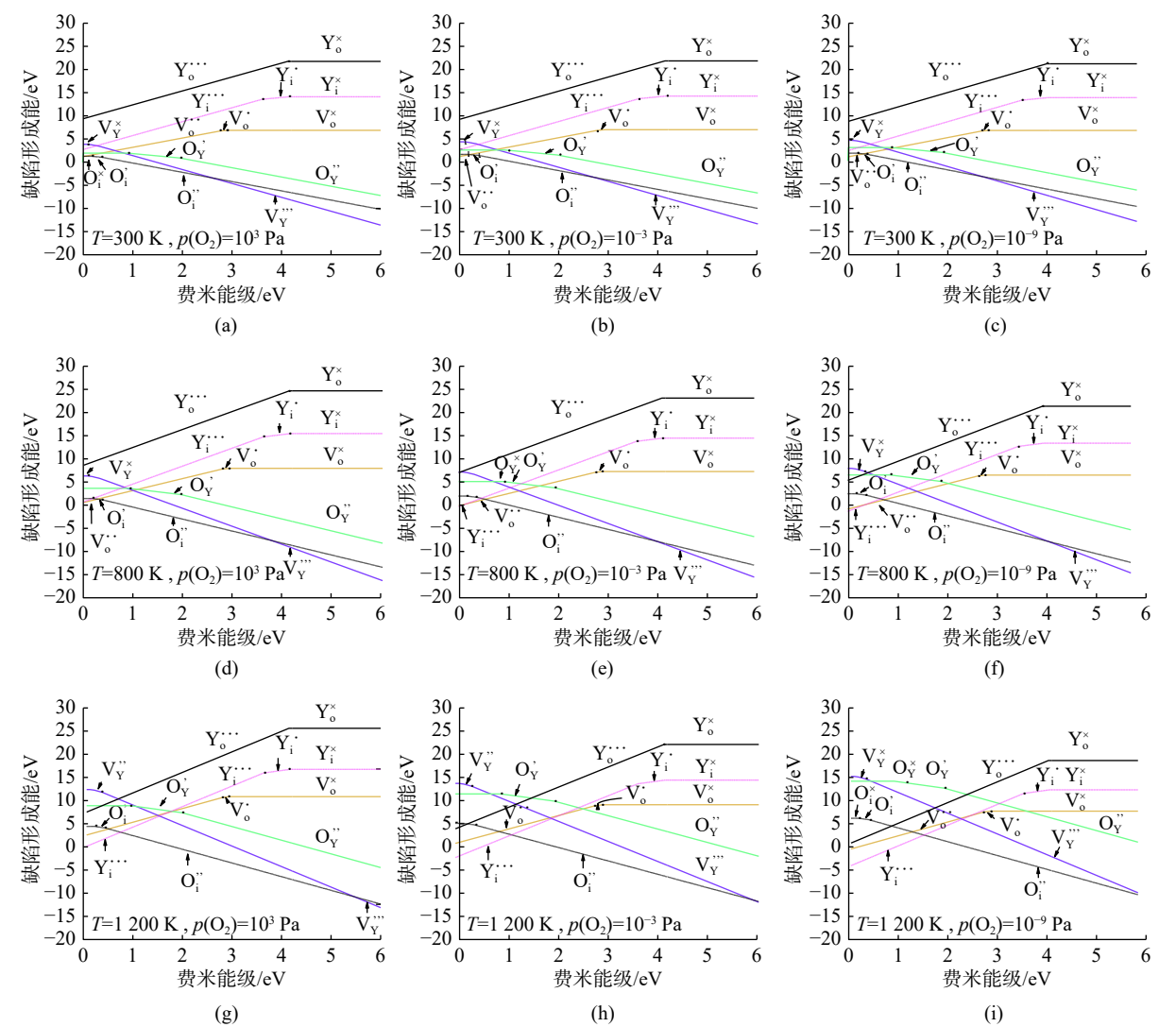


图4 在考虑振动熵影响后氧化钇的点缺陷形成能变化示意图

Fig.4 Schematic diagram of the point defect formation energy of Y_2O_3 considering the influence of vibration entropy

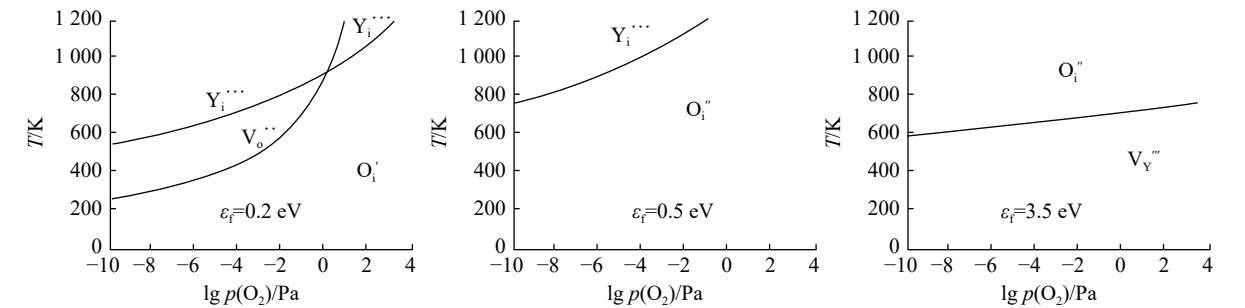


图5 不同费米能级下最稳定的本征缺陷与温度和氧偏压之间的二维关联图

Fig.5 Two-dimensional diagram of the most stable intrinsic defect under varying temperature and oxygen partial pressure at different Fermi levels

形成主要的点缺陷。只有当温度升高到 768 K 以上时,在低氧偏压状态下, $\text{Y}_i^{\bullet\bullet}$ 才会作为稳定的点缺陷存在。

为了更清楚地将氧化钇晶体中的本征点缺陷的类型表示出来,图 6 给出了缺陷形成能随氧分

压、温度、费米能级变化的三维分布图。曲面代表两种最稳定的点缺陷转变的界面(即界面上的两种点缺陷形成能是相等)。三维空间分为 4 个区域,分别用①,②,③,④来代表,其区域的主要点缺陷分别为 $\text{Y}_i^{\bullet\bullet}$, $\text{V}_o^{\bullet\bullet}$, $\text{O}_i^{\bullet\bullet}$, $\text{V}_Y^{\bullet\bullet}$ 。如图 6 所

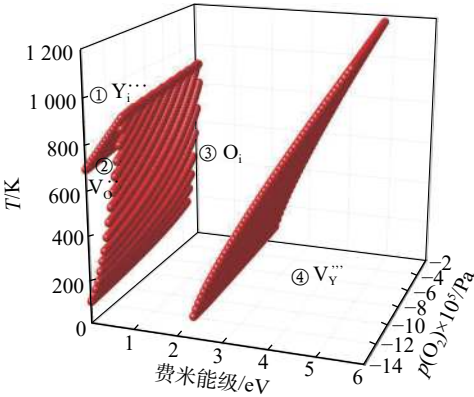


图 6 本征点缺陷形成能随氧偏压、温度、费米能级变化的三维分布图（空间被划分成 4 个区域）

Fig. 6 Three-dimensional diagram of intrinsic point defect formation according to the oxygen partial pressure, temperature, and Fermi level (The space is divided into four regions)

示，带 3 个电子态的阳离子填隙 $Y_i^{\bullet\bullet\bullet}$ 形成的条件是：温度高于 692 K，在费米能级的 0~0.84 eV 范围内出现。当温度低于 692 K 时，在价带附近的各类点缺陷中最稳定的是二价态的 $V_O^{\bullet\bullet}$ 。以 $O_i^{\bullet}$ 为主的带有不同电子态的氧填隙占据了空间中的中心位置，当费米能级在 2.28~6.00 eV 时，主要是③和④区域的缺陷类型占主导。因此，可以确定 $O_i^{\bullet}$ 和 $V_Y^{'''}$ 为氧化钇的主要本征点缺陷。

3 结 论

基于第一性原理计算软件 VASP 和晶格动力学软件 GULP 研究了氧化钇(Y_2O_3)本征点缺陷的基本性质，在考虑振动熵以及环境条件温度、氧偏压的情况下，可得出结论：

- a. 在费米能级很大的变化范围内， $O_i^{\bullet}$ 和 $V_Y^{'''}$ 为氧化钇的主要本征点缺陷。
- b. 随着温度和氧偏压的升高，费米能级处于价带附近时，主要缺陷依次为 $O_i^{\bullet}$ - $V_O^{\bullet\bullet}$ - $Y_i^{\bullet\bullet\bullet}$ ，而 $V_Y^{'''}$ 易存在于费米能级靠近导带底的位置， $V_O^{\bullet\bullet}$ 的存在则与温度关系密切。
- c. 制备氧化钇时，若要排除氧空位缺陷对晶体本身的影响，应采用高温或低氧偏压的环境，以适合晶体的生长。

参考文献：

[1] NIU D, ASHCRAFT R W, CHEN Z, et al. Electron energy-loss spectroscopy analysis of interface structure of

yttrium oxide gate dielectrics on silicon[J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 81(4): 676–678.

[2] PETERMANN K, HUBER G, FORNASIERO L, et al. Rare-earth-doped sesquioxides[J]. *Journal of Luminescence*, 2000, 87(5): 973–975.

[3] MITRA R N, MERWIN M J, HAN Z C, et al. Yttrium oxide nanoparticles prevent photoreceptor death in a light-damage model of retinal degeneration[J]. *Free Radical Biology and Medicine*, 2014, 75: 140–148.

[4] RAY S, PRAMANIK P, SINGHA A, et al. Optical properties of nanocrystalline $Y_2O_3: Eu^{3+}$ [J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, 97(9): 094312.

[5] XIA J J, LIANG W P, MIAO Q, et al. The effect of energy and momentum transfer during magnetron sputter deposition of yttrium oxide thin films[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 439: 545–551.

[6] KWO J, HONG M, KORTAN A R, et al. High ϵ gate dielectrics Gd_2O_3 and Y_2O_3 for silicon[J]. *Applied Physics Letters*, 2000, 77(1): 130–132.

[7] MUDAVAKKAT V H, ATUCHIN V V, KRUCHININ V N, et al. Structure, morphology and optical properties of nanocrystalline yttrium oxide (Y_2O_3) thin films[J]. *Optical Materials*, 2012, 34(5): 893–900.

[8] IKESUE A, KAMATA K, YOSHIDA K. Synthesis of transparent Nd-doped HfO_2 - Y_2O_3 ceramics using HIP[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1996, 79(2): 359–364.

[9] LU J R, LU J H, MURAI T, et al. $Nd^{3+}: Y_2O_3$ ceramic laser[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2001, 40(12A): L1277–L1279.

[10] JOLLET F, NOGUERA C, GAUTIER M, et al. Influence of oxygen vacancies on the electronic structure of yttrium oxide[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1991, 74(2): 358–364.

[11] OU Y D, LAI W S. Vacancy formation and clustering behavior in Y_2O_3 by first principles[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2011, 269(14): 1720–1723.

[12] NIGARA Y, ISHIGAME M, SAKURAI T. Infrared properties of yttrium oxide[J]. *Journal of the Physical Society of Japan*, 1971, 30(2): 453–458.

[13] RASTOGI A C, DESU S B. Current conduction and dielectric behavior of high k- Y_2O_3 films integrated with si using chemical vapor deposition as a gate dielectric for metal-oxide-semiconductor devices[J]. *Journal of Electroceramics*, 2004, 13(1/3): 121–127.

[14] 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]. *Physical Review B*, 2006, 73(10): 104101.

- [15] HEIBA Z K, ARDA L. X-ray diffraction analysis of powder and thin film of $(\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x)_2\text{O}_3$ prepared by sol-gel process[J]. *Crystal Research & Technology*, 2008, 43(3): 282–288.
- [16] JONES S L, KUMAR D, SINGH R K, et al. Luminescence of pulsed laser deposited Eu doped yttrium oxide films[J]. *Applied Physics Letters*, 1997, 71(3): 404–406.
- [17] KRESSE G, JOUBERT D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method[J]. *Physical Review B*, 1999, 59(3): 1758–1775.
- [18] PERDEW J P, CHEVARY J A, VOSKO S H, et al. Erratum: atoms, molecules, solids, and surfaces: applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation[J]. *Physical Review B: Condensed Matter*, 1992, 46(11): 6671–6687.
- [19] GALE J D. General utility lattice program[M]. London: Royal Institution of GB and Imperial College, 1997.
- [20] LEWIS G V, CATLOW C R A. Potential models for ionic

oxides[J]. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1985, 18(6): 1149–1161.

- [21] CATLOW C R A. Point defect and electronic properties of uranium dioxide[J]. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1977, 353(1675): 533–561.
- [22] ZHANG S B, NORTHRUP J E. Chemical potential dependence of defect formation energies in GaAs: application to Ga self-diffusion[J]. *Physical Review Letters*, 1991, 67(17): 2339–2342.
- [23] NIST. The NIST Chemistry WebBook.2018[DB/OL]. [2018-10-26]. <https://www.nist.gov/programs-projects/nist-chemistry-webbook>.
- [24] MARSELLA L, FIORENTINI V. Structure and stability of rare-earth and transition-metal oxides[J]. *Physical Review B*, 2004, 69(17): 172103.
- [25] WYCKOFF R W G. Crystal structures[M]. New York: John Wiley, 1963.

(编辑: 石 瑛)

(上接第 114 页)

- [8] EBERT A, WU P, Mengersen K, et al. Computationally efficient simulation of queues: the R package queuecomputer[EB/OL]. (2008-10-16)[2018-11-02]. <https://cran.r-project.org/web/packages/queuecomputer/index.html>.
- [9] PRITCHARD J K, SEIELSTAD M T, PEREZ-LEZAYN A, et al. Population growth of human Y chromosomes: a study of Y chromosome microsatellites[J]. *Molecular Biology and Evolution*, 1999, 16(12): 1791–1798.
- [10] MALMBERG K J, ZEELENBERG R, SHIFFRIN R M. Turning up the noise or turning down the volume? on the

nature of the impairment of episodic recognition memory by Midazolam[J]. *Journal of Experimental Psychology: Learning, Memory, and Cognition*, 2004, 30(2): 540–549.

- [11] TURNER B M, VAN ZANDT T. A tutorial on approximate Bayesian computation[J]. *Journal of Mathematical Psychology*, 2012, 56(2): 69–85.
- [12] INSUA D R, RUGGERI F, WIPER M P. Bayesian analysis of stochastic process models[M]. Hoboken, N.J.: Wiley, 2012.

(编辑: 董 伟)