

非金属空位对 TiN_x 电子结构及导电性能影响的第一性原理研究

赵蒙, 周晖, 何延春, 贵宾华, 汪科良

(兰州空间技术物理研究所 真空技术与物理重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

摘要: TiN 涂层因良好的耐腐蚀、导电性能在金属双极板改性领域被广泛应用。 TiN 沉积过程中易受制备条件影响而形成非金属空位, 进而影响涂层性能。因此, 本研究利用第一性原理方法计算了含有不同非金属空位量的 TiN_x 体系的电子结构, 展开了非金属空位对各 TiN_x 体系的晶体结构、能带结构、态密度、自由电子相对浓度及电荷布居影响研究。分析结果表明, 随着非金属空位的形成, 各 TiN_x 体系稳定性逐渐下降, 非金属空位形成能逐渐升高。经计算, 各 TiN_x 体系的自由电子相对浓度大小排序如下: $TiN_{0.25} > TiN > TiN_{0.5} > TiN_{0.75}$ 。 TiN_x 体系的导电能力主要由 Ti 原子 3d 轨道状态的金属化、N 原子 2p 轨道贡献的减少以及 N 原子缺失导致晶胞体积减小等 3 个因素共同影响。

关键词: TiN_x ; 非金属空位; 第一性原理; 电子结构; 导电性能

中图分类号: TQ174.75+8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)11-3205-06

近年来, 质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 因其高能量转换率、低工作温度、零排放等特点在“双碳”背景下备受关注, 在航空航天、固定电站、交通工具等领域具有十分广阔的应用前景^[1-3]。双极板作为 PEMFC 中重要的组成部分, 要求同时具备耐腐蚀性、导电性、疏水性等性质。Ti 具有优良的机械加工性能和良好的电导率, 是制作金属双极板的常用材料, 但燃料电池内部的高温、酸性环境仍会使 Ti 极板表面生成氧化膜, 导致电池性能严重减退。为提高金属双极板的服役性能, 科研人员开始通过 PVD、CVD 等技术对金属双极板进行表面改性, 其中 TiN 涂层因其具有良好的耐腐蚀、导电性能而被广泛应用^[4-7]。研究表明, TiN 涂层沉积过程中, 容易产生非金属空位从而形成非化学计量比的 TiN_x 涂层^[8-9]。王强^[10]利用第一性原理的方法, 计算研究了非金属空位对 TiN_x 晶格常数、体模参量等参数的影响。Jhi 等^[11]利用模拟计算证明了非金属空位对 IVB 族氮化物的机械强度有显著影响。Xu 等^[12]利用放电等离子体烧结技术制备了不同非金属空位含量的 TiN_x 粉末, 并研究了非金属空位对 TiN_x 粉末致密度、硬度及晶粒尺寸的影响。虽然对于 TiN_x 体系的非金属空位效应已经有了不少研究, 但研究多偏向 TiN_x 的机械性能, 而针对非金属空位对 TiN_x 导电性能的研究却鲜有报道。基于燃料电池金属双极板

表面改性的迫切需求, 有必要对 TiN_x 涂层体系导电性能展开相关机理研究, 故本研究通过第一性原理的方法, 计算研究了非金属空位对 TiN_x 电子结构和导电性能的影响, 为 TiN_x 涂层的制备提供理论基础。

1 实验

1.1 晶胞模型

TiN 属于 NaCl 型面心立方结构(空间群为 Fm-3m)。为了平衡计算量和准确性, 构建了 $2 \times 2 \times 2$ 的 TiN 超晶胞模型。由于 TiN 在低温环境中非金属空位的形成能较低, 因此很容易形成由非金属原子缺失而导致的空位缺陷, 且能在较宽的范围内保持其结构稳定^[13]。通过对 TiN 二元相图的研究可以得出, TiN_x 体系维持稳定 NaCl 结构的 N 含量范围为 0.26~1.16^[14]。因此, 随机在 $2 \times 2 \times 2$ 的 TiN 超晶胞模型中引入 25%、50%、75% 的非金属空位, 构建 $TiN_{0.75}$ 、 $TiN_{0.5}$ 、 $TiN_{0.25}$ 模型。利用 Materials Studio 软件对每个 TiN_x 模型生成 8384 个构型, 通过对称性筛选后, 每个 TiN_x 模型构型数缩减为 20 个, 最后通过能量最低原则对各 TiN_x 模型的 20 个构型进行筛选, 选取最优模型进行下一步计算。

1.2 计算方法

基于密度泛函理论的第一性原理方法, 采用 Material

收稿日期: 2023-11-27

基金项目: 甘肃省青年科技基金 (22JR5RA786); 甘肃省自然科学基金 (23JRRA1353)

作者简介: 赵蒙, 男, 1993 年生, 博士生, 兰州空间技术物理研究所真空技术与物理重点实验室, 甘肃 兰州 730000, E-mail: zhaomeng930507@163.com

Studio 软件中的 Castep 模块计算。计算采用广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 交换关联泛函及修正泛函的计算方法 (Perdew-Burke-Ernzerhof, PBE)。相较于局域密度近似 (local-density approximation, LDA), GGA 方法在计算材料体系时, 更好地考虑了电荷分布及原子间相互作用。因此, 能够更好地计算体系的电子密度分布及成键, 使得 GGA 方法在进行第一性原理计算时得到更加准确的晶体结构、电荷分布及电子传输特性。PBE 泛函方法在求解 Kohn-Sham 方程时, 未考虑体系的激发态, 因此会导致带隙低估的问题。在本计算中, 通过对比不同 TiN_x 模型的带隙值研究非金属空位对 TiN_x 导电性能的影响, 计算的重点在各模型之间的带隙差值, 因此在计算参数设置相同的情况下, 该误差不会对研究结果造成影响。

本研究先对筛选后的各个模型进行几何结构优化, 几何结构优化过程中, 设置原子应力为 0.1 eV/nm、晶格应力为 2×10² GPa、原子位移为 1×10⁻⁴ nm, 能量为 1×10⁻⁵ eV/atom。完成几何优化后, 各超晶胞模型达到最稳定状态, 在此基础上对各超晶胞进行能带结构、态密度、差分电荷密度、电荷布居等性质的计算和分析。经截断能及 K 点收敛性测试, 计算选取截断能为 500 eV, 布里渊区 K 点网格为 3×3×3, 电子能量收敛标准为 1×10⁻⁶ eV/atom。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构与稳定性分析

经计算, 本征 TiN 及形成非金属空位后各 TiN_x 体系的晶胞参数、形成能及非金属空位形成能如表 1 所示。通过分析表 1 数据可得, 本征 TiN 的晶格参数与实验数据基本一致, 与其他文献中的计算结果相差很小, 说明计算结果可靠^[15]。以本征 TiN 超晶胞为基础, 引入不同数量的非金属空位, 对比各模型可以看出, 在 a、b、c 3 个方向上, 晶格参数变化趋势并不一致, 这主要与 3 个方向上非金属空位引入的数量有关。如图 1 所示, 以 TiN_{0.75} 模型为例, 当模型为 Ti-N-Ti 时, 2 个 Ti 原子的距离为 0.4164 nm, 随着非金属空位引入, 当模型变为 Ti-空位-Ti 时, 2 个 Ti 原子的距离为 0.4424 nm。综上分析可得, 晶格参数的变化主要由各方向上引入的非金属空位数决定, 当 N 原子被空位取代后, 两 Ti 原子间原有的 Ti-N 键消失, 约束减少, 使得两 Ti 原子距离增大, 从而改变模型的晶格常数。进一步对比各 TiN_x 体系的晶胞体积可以看出, 虽然晶格常数在各方向的变化趋势不同, 但晶胞体积变化趋势一致, 随着非金属空位增多, 各模型晶胞体积逐渐下降。这是由 N 原子缺失引起的“塌陷”造成的。

表 1 晶胞参数、空位形成能及相形成能

Table 1 Cell parameters, vacancy formation energy and phase formation energy

Model	a/nm	b/nm	c/nm	Experiment/nm	Other reference/nm	Cell volume/nm ³	Phase formation energy/eV	Vacancy formation energy/eV
TiN	0.4249	0.4249	0.4249	0.424 ^[15]	0.4246 ^[16]	0.076 697	-1.73	-
TiN _{0.75}	0.4293	0.4225	0.4225	0.423 (TiN _{0.8}) ^[17]	0.4164 ^[10]	0.076 624	-1.61	2.48
TiN _{0.5}	0.4167	0.4355	0.4174	-	0.4133 ^[18]	0.075 744	-1.28	3.04
TiN _{0.25}	0.4274	0.4142	0.4142	-	0.4162 ^[18]	0.073 329	-0.73	3.56

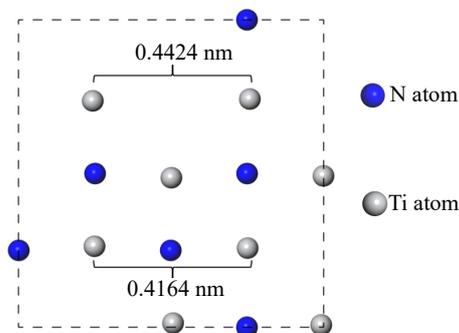


图 1 TiN_{0.75} 体系(200)晶面示意图

Fig.1 (200) surface of TiN_{0.75}

材料相形成能 (E_f) 是判断各 TiN_x 体系相形成难易程度的依据。若形成能为正值时, 说明该相不存在; 形成能为负值时, 说明该相可能存在。同时, 相形成能越低说明该体系越稳定^[19]。空位形成能 (E_v) 常被用于判断体系内空位缺陷形成的难易程度^[20]。利用公式 (1)、(2) 分别计算了各 TiN_x 体系的相形成能及其非金属空位形成能, 具体公式如下:

$$E_f = \frac{E(TM_m X_n) - mE(TM) - nE(X)}{n + m} \quad (1)$$

$$E_v = [E_{tot}(TiN_{1-x}) - E_{tot}(TiN) + xE(N)/x] \quad (2)$$

其中, E_f 为各 TiN_x 体系形成能; $E(TM)$ 为金属原子化学势; $E(X)$ 为非金属原子化学势; E_v 为空位形成能; E_{tot}

为各模型总能量。

E_v 、 E_f 计算结果如表 1 所示，随着非金属空位的数量不断增加，空位形成能逐渐增加，形成空位缺陷取代 N 原子难度增大。同时，随着非金属空位的引入，各 TiN_x 体系的形成能也逐渐增大，体系稳定性降低。

2.2 能带结构和态密度

图 2 是本征 TiN 及形成非金属空位后各 TiN_x 体系的能带结构图。分析能带结构图可以看出，本征 TiN 及各 TiN_x 体系的部分能带均存在由价带穿越费米能级进入导带的现象，因此各 TiN_x 体系均呈现出金属性质。能量范围小于 -10 eV 的能带部分主要由 N 原子的 2s 轨道贡献，该区域的能带结构及态密度对各体系导电能力几乎没有影响。通过分析 $-9 \sim -3$ eV 区间的能带结构可以看出，对于本征的 TiN ，Ti 原子的 3d 轨道 (Ti 3d) 和 N 原子的 2p 轨道 (N 2p) 在此区间强烈杂化，形成共价键。随着非金属空位的形成，体系中的 N 原子逐渐被空位取代，使得该区域内杂化峰强度逐渐下降。Ti-N-Ti 键逐渐变为 Ti-空位-Ti 键，具体键合形式在 2.3 节中详细分析。同时，随着非金属空位的形成，该区域能带逐渐变窄，能带曲率下降，说明电子局域化程度加大。随着 N 原子减少，Ti 原子的 3d 轨道开始展现出金属 Ti 的 3d 轨道的特征。费米能级处的能带主要由 Ti 3d 和少量的 N 2p 道贡献，随着非金属空位的形成量增加，N 原子减少，N 2p 贡献逐渐减少，在空位量达到 75% 时，N 2p 贡献几乎为零。

图 3 为本征 TiN 及形成非金属空位后各 TiN_x 体系的总态密度 (total density of state, TDOS)、分波态密度 (partial density of state, PDOS) 及不同配位数 Ti 原子的局域态密度 (local density of state, LDOS)。分析 TDOS 图可以得出，在 $-9 \sim -3$ eV 范围内，Ti 3d 和 N 2p 发生强烈杂化，2 个轨道杂化产生能量较高的反键轨道和能量较低的成键轨道。这种杂化随着非金属空位的形成而逐渐减弱，结合 PDOS 观察 Ti 3d，可以进一步看出随着 Ti 3d 和 N 2p 杂化程度的减弱，Ti 3d 中本来用于和 N 2p 成键的电子更多聚集在费米能级以下 $-3 \sim 0$ eV 的区域，反键轨道逐渐向费米能级处移动。此外，随着 N 原子逐渐被空位取代，也使得 N 2p 在费米能级处及费米能级以上区间内的贡献逐渐减少。

综上所述，非金属空位的形成使得材料内部的电子结构及数量发生明显改变，为进一步分析非金属空位对材料导电性能的影响，对本征 TiN 及形成非金属空位后各 TiN_x 体系的 TDOS 图进行积分，积分区域设定为自由电子所占据部分，然后将利用积分值除以各晶胞体积，计算各体系的自由电子相对浓度 (n_f)^[21-22]。经计算， TiN 、 $TiN_{0.75}$ 、 $TiN_{0.5}$ 、 $TiN_{0.25}$ 的自由电子相对浓度分别为 1083、1071、1078、1101 nm^{-3} ，通过 n_f 判断各 TiN_x 体系的导电性能排序为 $TiN_{0.25} > TiN > TiN_{0.5} > TiN_{0.75}$ ，之后对各体系 Ti 3d 的 PDOS 进行相同计算，分析 Ti 3d 对各体系自由电子相对浓度的贡献，计算结果排序如下， $TiN_{0.25} > TiN_{0.5} > TiN_{0.75} > TiN$ ，随着非金属

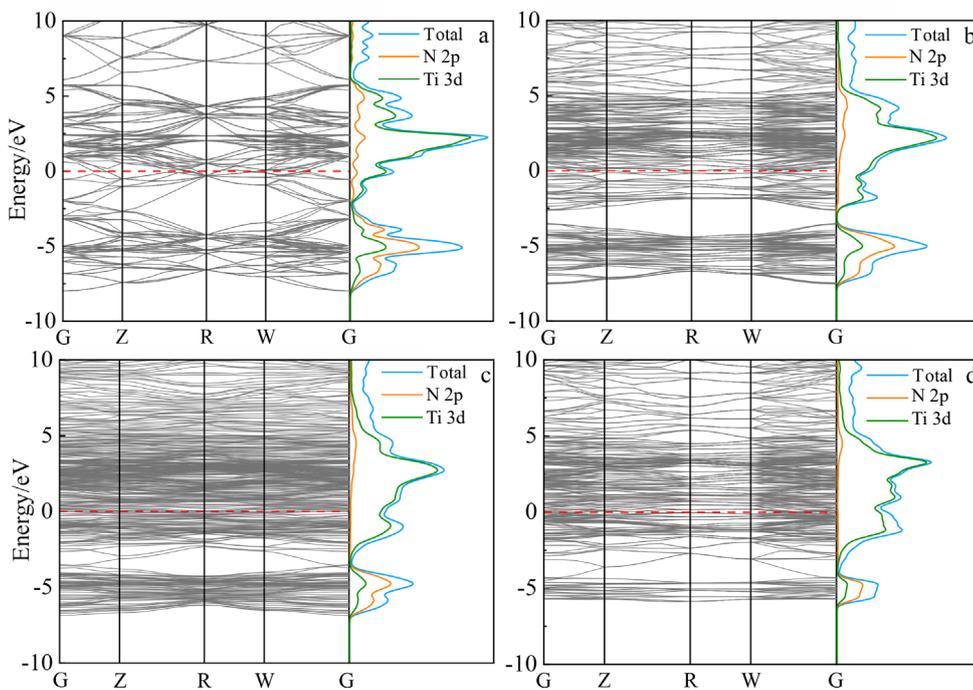
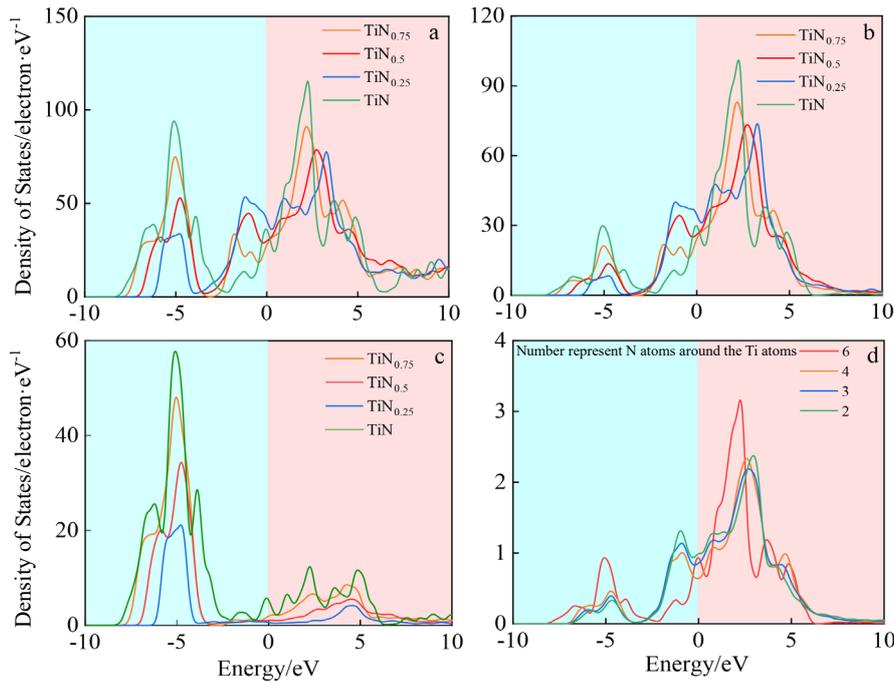


图 2 TiN_x 能带结构图

Fig.2 Band structure of TiN_x : (a) TiN , (b) $TiN_{0.75}$, (c) $TiN_{0.5}$, and (d) $TiN_{0.25}$

图 3 TiN_x 的态密度和分波态密度Fig.3 DOS and PDOS of TiN_x : (a) TDOS of TiN_x , (b) PDOS of Ti 3d, (c) PDOS of N 2p, and (d) LDOS of Ti

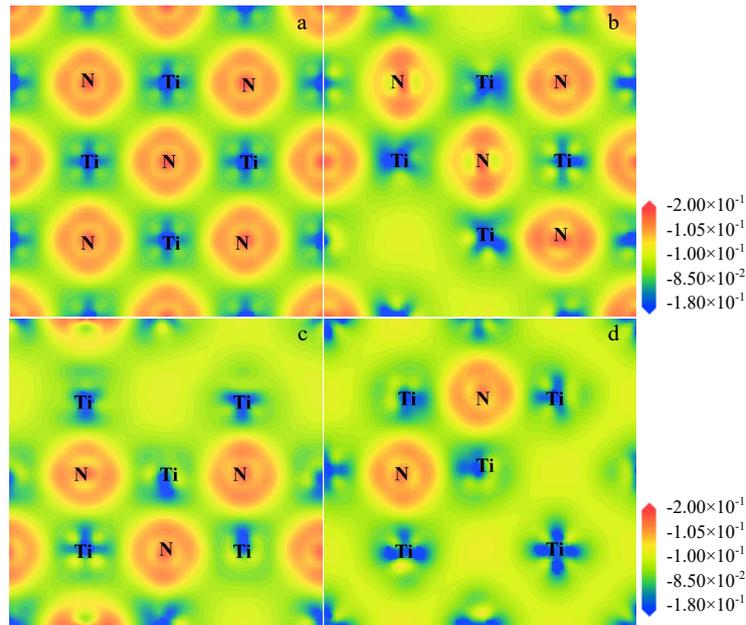
空位数量的增加,体系内 Ti 3d 对自由电子相对浓度的贡献增大。综合计算结果分析可得,以下 3 种效应共同影响 TiN_x 体系的自由电子相对浓度:(1)随着非金属空位的形成,N 原子逐渐被代替,Ti-N-Ti 键逐渐变为 Ti-空位-Ti 键,Ti 3d 用于成键的电子从“束缚”中被解放出来,提高了体系的自由电子数量。对 $\text{TiN}_{0.5}$ 模型中不同配位数 Ti 原子的 LDOS 图中自由电子占据部分进行积分计算(图 3d 中 6 表示 Ti 原子周围有 6 个 N 原子),6 配位、4 配位、3 配位、2 配位的 Ti 原子积分值分别为 8.24、8.94、9.15、9.27。可以得出,随着 Ti 原子周围的 N 原子逐渐减少,Ti 原子为整个体系提供的自由电子数量逐渐增加,再次证实非金属空位可以使体系中的 Ti 原子提供更多的自由电子。(2)由于 N 原子的缺失,使得体系中 N 2p 提供的自由电子减少。(3)由于 N 原子的缺失,导致晶胞“塌陷”,晶胞体积减小。以上 3 种效应共同影响体系的自由电子相对浓度。通过 n_i 判断,最终各体系导电性能排序为: $\text{TiN}_{0.25} > \text{TiN} > \text{TiN}_{0.5} > \text{TiN}_{0.75}$ 。值得注意的是,虽然 $\text{TiN}_{0.25}$ 的导电性能最好,但其相形成能最高,结构不稳定,非金属空位形成能最高,在实际实验中难以实现有效控制备。

2.3 差分电荷密度及布居分析

差分电荷密度图是一种用于描述分子或晶体内部电子转移和变化的图像。它显示了电荷密度在空间上的变化,用于研究化学键、电子云的分布以及电子共享等相

关性质^[23]。各 TiN_x 体系(200)面的差分电荷密度图如图 4 所示,其中红色部分为得电子区域,蓝色部分为失电子区域。从图中可以看出本征 TiN 体系中,各 Ti 原子蓝色区域形状、颜色一致,Ti 原子在各个方向电子变化趋势相同。对比各体系中的 Ti 原子区域,随着非金属空位形成,Ti 原子蓝色区域形状改变,说明 Ti 原子周围的电子结构发生改变。随着 Ti 原子周围非金属空位逐渐增多,其蓝色区域形状变得不规则,说明电子的分布因 Ti-N 键减少而变得不规则。同时,随着非金属的增多,Ti 原子周边区域颜色由绿色逐渐变浅并逐渐转为黄色,相比于本征 TiN,整个表面得到了更多的电子,这是因为 Ti 原子对体系自由电子数贡献增多。相比于 Ti 原子区域,N 原子区域在非金属空位形成之后没有明显变化。

通过布居分析可以进一步了解体系内各原子得失电子及各原子间的成键情况^[24-25]。本研究计算了各体系的 Mulliken 布居数,结果如表 2 所示。分析表中数据可得,N 原子的布居数没有明显改变,说明其得失电子的状态没有明显改变,非金属空位的形成只是减少了体系中 N 原子的数量,并没有对 N 原子的电子结构产生影响,进一步分析 Ti-N 键的布居数可以看出,其数值为 1 且没有随着非金属空位的增多而改变。Ti-N 键表现出强烈的共价键倾向,键的强度没有随着 N 原子的减少而减弱,结合 Ti-N 键的布居数也可以得出,2.2 节中 Ti、N 杂化区域峰位的下降不是 Ti-N 键强度减弱的原因,而是 Ti-N

图 4 TiN_x 差分电荷密度图Fig.4 Charge density differences for TiN_x : (a) TiN , (b) $\text{TiN}_{0.75}$, (c) $\text{TiN}_{0.5}$, and (d) $\text{TiN}_{0.25}$ 表 2 TiN_x 的 Mulliken 布居数Table 2 Mulliken populations of TiN_x

Model	Atom charge		Band populations
	N	Ti	Ti-N
TiN	-0.72	0.72	1
$\text{TiN}_{0.75}$	-0.72/-0.71/-0.70	0.58/0.48	1
$\text{TiN}_{0.5}$	-0.71/-0.69	0.47/0.35/0.31	1
$\text{TiN}_{0.25}$	-0.7	0.21/0.14	1

键数量减少导致的。Ti 原子的布居数随着非金属空位的增多而逐渐减小, 说明其失去的电子数量逐渐减少, 即 Ti 原子中用于成键的电子减少, 与 TiN_x 体系能带结构分析结论相一致。通过以上分析可知, 用于成键的电子减少, 这部分电子失去原本键的“束缚”, 提升了体系的自由电子数。

3 结 论

1) 在本文设定的空位缺陷引入范围内 (25%~75%), 随着非金属空位的增加, TiN_x 体系的晶胞体积逐渐减小, 体系稳定性下降, 并且随着非金属空位的增多, 空位形成能增大, 每形成一个非金属空位的难度增大。

2) 非金属空位对 TiN_x 体系电子结构及导电性能的影响主要有 3 个方面: Ti-N 键减少使体系中 Ti 原子逐渐表现出金属 Ti 的特性, 体系中自由电子增多, 这部分自由电子主要由 Ti 3d 贡献; N 原子缺失使得 N 2p 对体

系的自由电子贡献减少; N 原子缺失导致的各体系晶胞体积减小。以上 3 种效应共同决定了 TiN_x 体系的导电能力。

3) 非金属空位对 TiN_x 体系中 Ti 原子的电子结构影响明显, 空位使 TiN_x 体系中的 Ti 原子用于成键的电子数量减少, 其 3d 轨道的特性逐渐展现出金属 Ti 特征。空位对 N 原子及体系中的 Ti-N 键几乎没有影响。

参考文献 References

- [1] Asri N F, Husaini T, Sulong A B *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2017, 42(14): 9135
- [2] Zhao Meng(赵 蒙), Zhou Hui(周 晖), Gui Binhua(贵宾华) *et al.* *Surface Technology*(表面技术)[J], 2023, 11: 182
- [3] Yi P Y, Zhang D K, Qiu D, *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2019, 44(13): 6813
- [4] Lee J B, Oh I H. *Metals and Materials International*[J], 2014, 20(4): 629
- [5] Liu Ruixuan, Jia Qian, Zhang Bin *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2022, 47(54): 22915
- [6] Hao Juan, Jiang Bailing, Yang Chao *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2020, 49(9): 2991
- [7] Li H T, Sun P F, Cheng D H *et al.* *Ceramics International*[J], 2021, 47(24): 34909
- [8] Claudia L, Marco S R, Armando F *et al.* *Materials Chemistry and Physics*[J], 2023, 306: 127981
- [9] Boulat L, Fréty N, Sans P *et al.* *Journal of Physics Condensed Matter*[J], 2016, 29(7): 075501

- [10] Wang Qiang(王 强). *The First Principle Research of Properties of TiN and TiC*(TiN 和 TiC 性质的第一性原理研究)[D]. Changchun: Jilin University, 2008
- [11] Jhi S H, Louie S G, Cohen M L *et al. Physical Review Letters*[J], 2001, 86(15): 3348
- [12] Xu S, Wang M, Qiao L *et al. Advances in Applied Ceramics*[J], 2015, 114(5): 256
- [13] Yan Lianwu(颜练武), Wu Enxi(吴恩熙), Huang Boyun(黄伯云). *Cemented Carbide*(硬质合金)[J], 2008, 25(4): 261
- [14] Skulev H, Drenchev B, Mechkarova T *et al. J Mater Process Technol*[J], 2014, 22: 57
- [15] Wang Bin, Liu Ying, Liu Yan *et al. Physica B Condensed Matter*[J], 2012, 407(13): 2542
- [16] Yang Y, Lu H, Yu C *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 485(1–2): 542
- [17] Höchst H, Bringans R D, Steiner P *et al. Physical Review B*[J], 1982, 25(12): 7183
- [18] Dridi Z, Bouhafis B, Ruterana P *et al. Journal of Physics: Condensed Matter*[J], 2002, 14(43): 10237
- [19] Hugosson H W, Korzhavyi P, Jansson U *et al. Physical Review B*[J], 2001, 63(16): 165116
- [20] Chatratin I, Sabino F P, Reunchan P *et al. Physical Review Materials*[J], 2019, 3(7): 074604
- [21] Zhang Zhe(张 哲), Wang Jingqin(王景芹), Zhu Yancai(朱艳彩). *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2023, 47(2): 265
- [22] Yan Zan, Li Tao, Wang Qian *et al. Coatings*[J], 2022, 12(4): 454
- [23] Wang Keliang, Zhou Hui, Zhang Kaifeng *et al. Diamond and Related Materials*[J], 2021, 111: 108188
- [24] Wang Keliang(汪科良), Zhou Hui(周 晖), Zhang Kaifeng(张凯锋) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(6): 2017
- [25] Reed A E, Weinstock R B, Weinhold F. *The Journal of chemical Physics*[J], 1985, 83(2): 735

Effect of Nonmetallic Vacancies on Electronic Structure and Conductivity of TiN_x : First-Principles Study

Zhao Meng, Zhou Hui, He Yanchun, Gui Binhua, Wang Keliang

(Science and Technology on Vacuum Technology and Physical Laboratory, Lanzhou Institute of Physics, Lanzhou 730000, China)

Abstract: TiN coatings are widely used in metal bipolar plate modification due to their good corrosion resistance and electrical conductivity. The TiN deposition process is susceptible to the preparation conditions to form non-metallic vacancies, thus affecting the coating properties. Therefore, in this study, the electronic structures of TiN_x systems containing different amounts of non-metallic vacancies were calculated using the first-principle method, and the effect of non-metallic vacancies on the crystal structure, energy band structure, density of states, relative concentration of free electrons, and charge spreading of each TiN_x system was investigated. The results show that with the formation of non-metallic vacancies, the stability of each TiN_x system gradually decreases and the non-metallic vacancy formation energy gradually increases. The relative concentration of free electrons of each TiN_x system is calculated to be in the following order: $\text{TiN}_{0.25} > \text{TiN} > \text{TiN}_{0.5} > \text{TiN}_{0.75}$. The electrical conductivity of the TiN_x system is mainly affected by the combination of three factors: the metallization of the 3d orbital state of the Ti atoms, the reduction of the contribution of the N atoms to the 2p orbital, and the decrease in the volume of the crystal cell due to the deletion of the N atoms.

Key words: TiN_x ; non-metallic vacancy; first-principles; electronic structure; electronic conductivity

Corresponding author: Zhou Hui, Ph. D., Professor, Science and Technology on Vacuum Technology and Physics Laboratory, Lanzhou Institute of Physics, Lanzhou 730000, P. R. China, E-mail: zhouhui201702@163.com