

稀土元素掺杂 AgSnO_2 的电子结构与弹性常数研究

张颖, 王景芹*, 康慧玲

(河北工业大学 省部共建电工装备可靠性与智能化国家重点实验室, 天津 300130)

摘要: AgSnO_2 触头材料中的 SnO_2 是一种高硬度并且近乎绝缘的宽禁带半导体材料, 使得触头材料的电阻增大, 加工成型困难, 用稀土元素 La、Ce、Y 掺杂 SnO_2 可以改善触头材料的性能。基于密度泛函理论的第一性原理, 运用平面波超软赝势法, 对 SnO_2 和掺杂稀土元素的 SnO_2 进行电子结构和弹性常数的计算。结果表明, 掺杂可以提高导电性能、降低 SnO_2 的硬度, 其中添加稀土元素 La 的 SnO_2 的硬度最小; Y 掺杂 SnO_2 的硬度较小、导电性最高且普适弹性各向异性的指数最小。

关键词: 触头材料; 第一性原理; 稀土掺杂; 导电性; 弹性常数

中图分类号: TM501 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2018)01-0030-07

Study on Elastic Constant and Electronic Structure of AgSnO_2 Doped with Rare Earth Elements

ZHANG Ying, WANG Jingqin*, KANG Huiling

(State Key Laboratory of Reliability and Intelligence of Electrical Equipment,
Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

Abstract: SnO_2 in AgSnO_2 contact material is a kind of wide band gap semiconductor with high hardness and almost insulation. This makes the resistance of contact materials increase and cause them processing difficult. SnO_2 doped rare earth element La, Ce, Y can improve the performance of contact materials. According to the first principles of density functional theory, the electronic structure and elastic constants of SnO_2 and SnO_2 doped with rare earth elements are calculated by plane wave super soft pseudo-potential method. The results show that the doping can improve the conductivity and reduce the hardness of SnO_2 . SnO_2 doped La has the smallest hardness, while the SnO_2 doped Y has the highest conductivity and the smallest index of universal elastic anisotropy.

Key words: contact material; first principle; doped with rare earth; electrical conductivity; elastic constant

AgSnO_2 触头材料具有抗熔焊性、耐电弧侵蚀、环保等优良的开关特性, 已经在国内外得到广泛的研究和应用^[1]。但是 AgSnO_2 材料具有两个缺点: 一是 SnO_2 是一种宽禁带半导体材料^[2], 使得触头材料的接触电阻增大, 导电性能变差; 二是由于 SnO_2 是高硬度的脆性增强相^[3-4], 使得触头材料加工和复合材料成型变得异常困难。这些缺点限制了触头材料的广泛应用。改善 SnO_2 的导电性和机械性能是解决这些问题的关键。

弹性常数对于分析固体的机械性质和动力学性质具有重要意义。由弹性常数可以得到杨氏模量、体弹模量、剪切模量、泊松比和普适弹性各向异性指数等, 进而可以预测材料的稳定性、硬度、脆性和塑性、裂纹等力学性质。较高的杨氏模量容易造成表面膜的破坏, 有助于降低表面膜电阻; SnO_2 具有脆性, 故材料的抗熔焊性能好^[5]; 裂纹容易使触头表面形成很小的凹坑或气孔, 进而恶化触头的表面状况, 易造成电弧对触头表面侵蚀^[6], 裂纹的

收稿日期: 2017-08-19

基金项目: 国家自然科学基金(51777057)。

第一作者: 张颖, 女, 硕士研究生, 研究方向: 电器电接触材料。E-mail: 13512474229@163.com

*通讯作者: 王景芹, 女, 教授, 博导, 研究方向: 电器电接触材料。E-mail: jqwang@hebut.edu.cn

产生降低了触头材料的电寿命。于力等^[7]对真空断路器触头熔焊性能的研究表明, 材料的韧性越好、抗拉强度越高, 则熔焊力越大、抗熔焊越差; 材料的硬度越小、导电性越高, 抗熔焊越好。说明材料的导电性和机械性能对熔焊性能有一定的影响。

在触头材料中添加稀土元素可以细化晶粒和提高再结晶温度, 从而降低接触电阻同时提高材料的稳定性和抗熔焊能力^[6]。本文基于密度泛函理论^[8]的第一性原理计算方法, 将 La、Ce 或 Y 掺杂到触头材料 SnO₂ 中, 计算掺杂体系的电子结构和弹性常数, 并对其结果进行分析, 从理论上计算得到掺杂稀土元素 La、Ce 或 Y 的触头材料的导电性和物理特性, 为 AgSnO₂ 触头材料的研发提供参考。

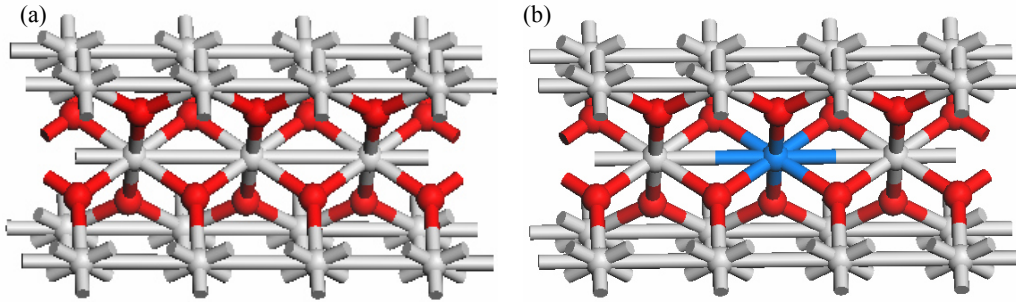
1 SnO₂ 晶胞模型和计算方法

1.1 晶胞模型与计算

本文采用 Materials Studio 软件, 由 CASTEP 模

块完成计算, 计算过程采用周期性边界条件, 初始参数使用软件数据库提供的数据, 基于密度泛函理论的平面波超软赝势方法^[9]。由于广义梯度近似 (GGA) 不仅考虑了电子密度还引入了电荷梯度来修正局域变化, 能够较好地改正了少电荷密度区域的指数形式, 在几何优化、能带、态密度计算中都取得很好的结果^[10]。局域密度近似 (LDA) 在对弹性常数的计算中和实验结果符合较好。因此几何优化过程采用 GGA 下的 PBE 方法; 在优化的基础上进行机械性质中弹性常数的计算时采用 LDA 下的 CA-PZ 方法^[11]。

SnO₂ 是四方相金红石结构, 属四方晶系^[12]。本文构建了 1×1×3 的 SnO₂ 超晶胞模型, 如图 1(a) 所示。每个 SnO₂ 包含 2 个 Sn 原子和 4 个 O 原子, 采用原子替代的方法, 用一个稀土元素 La、Ce 或 Y 替换其中的一个 Sn 原子, 掺杂浓度比例为 12.5%, 掺杂后的 SnO₂ 超晶胞模型如图 1(b) 所示。



(a). SnO₂ 超晶胞 (SnO₂ supercell); (b). 掺杂 SnO₂ 的超晶胞 (Doped SnO₂ supercell)

图 1 晶胞模型 Fig.1 Model of unit cell

当系统总能量变化稳定在 5×10^{-6} eV 以内, 晶胞剩余内应力不大于 0.02 GPa、公差偏移小于 5×10^{-5} nm, 则认为是收敛的, 在此基础上进行弹性常数的计算。计算考虑的价电子组态为: Sn 5s5p、O 2s2p、La 5p5d、Ce 5p4f、Y 5s4d。

1.2 弹性常数计算方法

Voigt 和 Reuss 模型下的体弹模量 (B_V 及 B_R)、剪切模量 (G_V 及 G_R) 与弹性常数 C_{ij} ($i, j=1-6$) 之间的关系如下^[13-14]:

$$B_V = \frac{1}{9}(2C_{11} + C_{33}) + \frac{2}{9}(2C_{13} + C_{12}) \quad (1)$$

$$B_R = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \quad (2)$$

$$G_V = \frac{1}{15}(2C_{11} + C_{33} - C_{12} - 2C_{13}) + \frac{1}{5}(2C_{44} + C_{66}) \quad (3)$$

$$G_R = 15 \left(\frac{18B_V}{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2} + \frac{6}{C_{13} - C_{12}} + \frac{6}{C_{44}} + \frac{3}{C_{66}} \right)^{-1} \quad (4)$$

Voigt 和 Reuss 模型可分别计算体弹模量 B 和剪切模量 G 的最大、最小值, Hill 证明了两者的平均值更接近实验结果^[15], 其公式为:

$$B = (B_V + B_R)/2 \quad G = (G_V + G_R)/2 \quad (5)$$

杨氏模量 E 和泊松比 σ 与由 Hill 计算的体弹模量和剪切模量的关系如下:

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad \sigma = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (6)$$

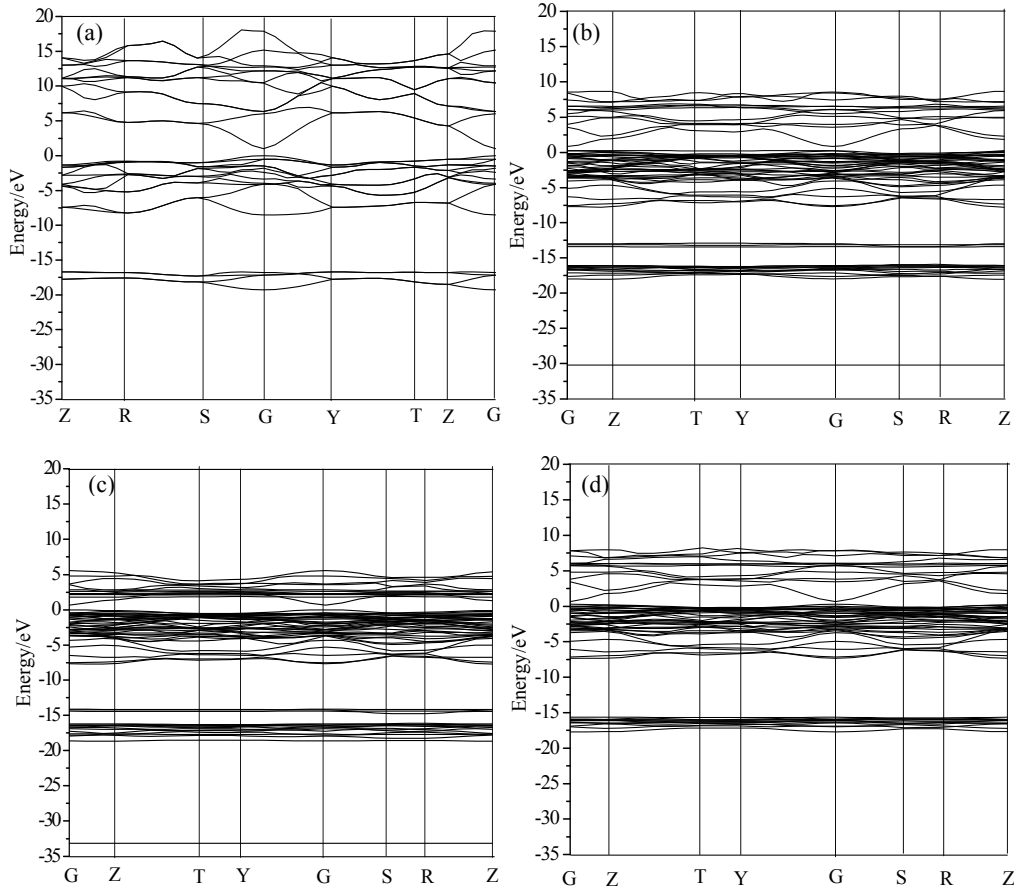
为了定量研究单晶的各向异性, Ranganathan 等^[16]引用了适用于所有晶体的普适弹性各向异性指数 A^U :

$$A^U = 5 \frac{G_V + B_V}{G_R + B_R} - 6 \quad (7)$$

2 计算结果与分析

2.1 能带的电子结构分析

SnO₂ 以及掺杂稀土元素 SnO₂ 的仿真能带结构



(a). SnO₂; (b). SnO₂-La; (c). SnO₂-Ce; (d). SnO₂-Y

图 2 仿真能带结构图 Fig.2 Simulation of band structure

表 1 能带结构参数的计算值

Tab.1 Calculated value of band structure parameters

能带	SnO ₂	SnO ₂ -La	SnO ₂ -Ce	SnO ₂ -Y
导带底/eV	1.011	0.812	0.678	0.629
导带底下移/eV	/	0.199	0.333	0.382
价带顶/eV	0	0.213	0	0.275
价带顶上移/eV	/	0.213	0	0.275
带隙宽度/eV	1.011	0.599	0.678	0.354

从图 2 的能带结构图中看出纯 SnO₂ 以及掺杂稀土元素 La、Ce、Y 的 SnO₂ 导带底和价带的最高点均在布里渊区的 G 点, 可知纯 SnO₂ 和掺杂稀土元素后的 SnO₂ 都是直接带隙半导体材料。从表 1 能带结构参数中得到, 计算得到的 SnO₂ 禁带宽度为 1.011 eV, 与实验值 3.6 eV^[17]相比小很多, 这是

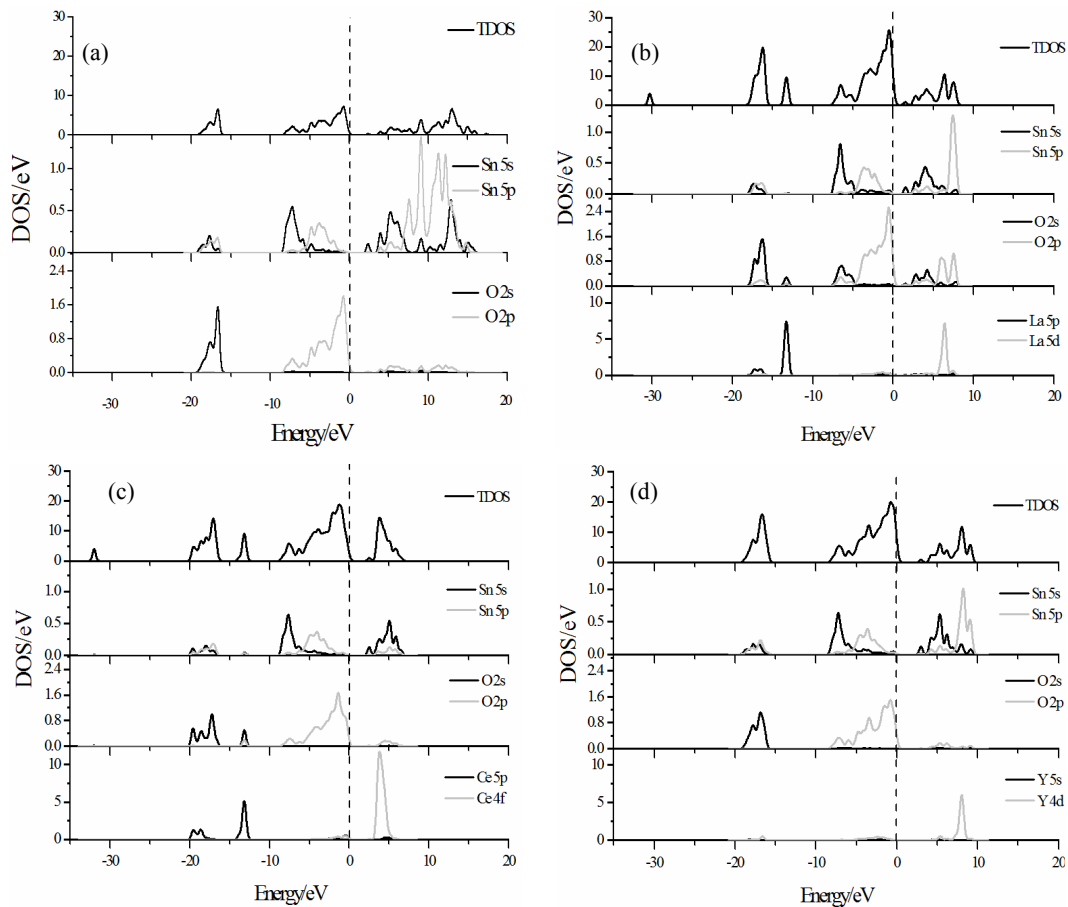
图如图 2 所示。为了更清楚地看到费米能级(0 eV)附近导带和价带的变化情况, 本文计算得到了 SnO₂ 和稀土元素 La、Ce 或 Y 掺杂 SnO₂ 的能带结构参数, 如表 1 所列。

由于用密度泛函理论的交换和相关能近似处理, 采用广义梯度近似(GGA)的方法普遍存在带隙偏小的情况。本文比较的是它们带隙的相对变化, 因此计算值偏小并不影响理论分析。对比分析图 2, 发现 3 种稀土元素掺杂后费米能级(0 eV)附近的价带增宽, 分布的电子能级增多, 使得导电性增强; 能带间起伏变得平缓, 说明掺杂后局域性增强。从表 1 可以看出掺杂稀土元素的 SnO₂ 的带隙宽度都比 SnO₂ 要窄很多。其中 SnO₂-La 带隙减小主要是由于价带顶上移和导带底下移相互作用的结果; SnO₂-Ce 只有导带底的下移而价带顶并没有上移, 说明是导带起作用。对比其它 2 种稀土元素, 掺杂 Y 的 SnO₂ 的导带底下移和价带顶上移的都是最大的且导带底的下移更多, 因此 SnO₂-Y 的禁带宽度最小、导电性最好。

2.2 态密度的电子结构分析

图 3 为计算得出的 SnO₂ 以及稀土元素 La、Ce

和 Y 掺杂 SnO₂ 的仿真态密度图。



(a). SnO₂; (b). SnO₂-La; (c). SnO₂-Ce; (d). SnO₂-Y

图 3 仿真态密度图 Fig.3 Simulation of states density

费米能级附近的态密度对导电性能影响最为显著。从图 3(a)的 SnO₂ 态密度图得知，在价带顶费米能级附近(-8 ~ -5 eV)，是 Sn 的 5p 态和 O 的 2p 态贡献；在导带处(0~20 eV)，导带底的态密度主要来自 Sn 的 5s 和 5p 态构成。

掺杂稀土元素 La、Ce 或 Y 后的态密度图如图 3(b)、(c)和(d)所示。掺杂后费米能级附近(0~10 eV)区域的导带部分，除了 Sn 的 5s 和 5p 态贡献之外，还有分别与 La 的 5d 态、Ce 的 4f 态、Y 的 4d 态轨道电子相互之间杂化的结果，这与能带分析中导带底下移一致。La 的 5p 态和 Ce 的 5p 态在-15 ~ -10 eV 引起一个新峰，距离费米能级较远，故对价带顶影

响很小。稀土元素 Y 在这个价带区域并没有引起新峰，稀土元素 Y 主要是 Y 的 4d 态对导带起作用。3 种掺杂稀土元素的 SnO₂ 的价带顶附近仍旧主要是 O 的 2s 态的贡献。从能隙角度来说，能隙直接反映了模型成键的共价性强弱：能隙越窄，共价性越弱。从图 3(b)、(c)和(d)中可看出掺杂后两尖峰之间宽度变窄，表明共价性减弱，离子性增强。

2.3 晶体稳定性分析

表 2 为 SnO₂ 以及稀土元素 La、Ce 或 Y 掺杂 SnO₂ 仿真计算得到的优化后的晶格常数和焓。其中焓变值为焓终值与焓初值的差值($\Delta H = H_{\text{End}} - H_{\text{ini}}$)。计算所得弹性常数如表 3 所列。

表 2 晶格常数的仿真值以及焓变

Tab.2 Simulation value of lattice constant and enthalpy change

模型	晶格常数/nm			焓/eV		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	H_{Ini}	H_{End}	ΔH
SnO ₂	0.4737	0.4737	0.3186	-1938.147	-1938.159	-0.012
SnO ₂ -La	0.4983	0.4983	0.3419	-6576.854	-6584.320	-7.466
SnO ₂ -Ce	0.4947	0.4947	0.3342	-6783.151	-6786.699	-3.548
SnO ₂ -Y	0.4991	0.4991	0.3368	-5907.065	-5914.647	-7.582

表 3 弹性常数的仿真值

Tab.3 Simulation value of elastic constants

模型	/GPa								
	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	C_{12}	C_{13}	C_{23}
SnO ₂	246.8	246.8	446.7	112.0	112.1	112.1	151.3	131.5	131.5
SnO ₂ -La	236.2	175.3	237.7	50.4	81.7	33.7	-32.2	90.4	55.6
SnO ₂ -Ce	252.0	239.4	288.3	71.0	80.2	40.9	-25.4	93.1	69.3
SnO ₂ -Y	210.7	173.0	251.9	59.8	79.8	40.3	-33.9	66.6	42.4

从表 2 可看出, 加入稀土元素 La、Ce 或 Y 的 SnO₂ 和纯 SnO₂ 焓变都是负值, 表明这 4 种模型在热力学上都是稳定的, 加入 3 种稀土元素后的 SnO₂ 比纯 SnO₂ 稳定, 其中加入 Y 的 SnO₂ 最稳定。

从表 3 可以看出, 掺杂稀土元素的 SnO₂ 优化后的晶格常数比 SnO₂ 大, 这是由于 La、Ce 和 Y 的离子半径均比 Sn 的离子半径大, 因此认为优化是行之有效的, 可以进行弹性常数的计算。从优化的结构中计算焓变, 生成焓的负值越大表明该物质键能越大, 放出的能量越多, 该体系能量降得越低, 需要获得更多能量才能发生反应, 因此焓变的负值越大在热力学上越稳定。

对于四方晶系, 如果动力学稳定, 则弹性常数

要满足下列要求^[18]:

$$C_{11} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{66} > 0;$$

$$C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0;$$

$$2C_{11} + C_{33} + 2C_{12} + 4C_{13} > 0$$

将表 3 中 SnO₂、SnO₂-La、SnO₂-Ce 和 SnO₂-Y 的弹性常数代入计算, 全部满足该稳定性判据, 所以 SnO₂、SnO₂-La、SnO₂-Ce 和 SnO₂-Y 在动力学上是稳定的。

2.4 弹性常数分析

为了进一步从理论上预测稀土元素 La、Ce 或 Y 掺杂的 SnO₂ 的硬度、脆性和塑性、裂纹等机械和力学性质, 对各弹性常数进行了计算, 结果如表 4 所列。

表 4 杨氏模量(*E*)、体弹模量(*B*)、剪切模量(*G*)、泊松比(σ)、硬度(*HV*)和普适弹性各向异性指数(A^U)Tab.4 Calculated value of Young's modulus(*E*), bulk modulus(*B*), shear modulus(*G*), Poisson's ratio(σ), microhardness(*HV*) and universal elastic anisotropy index(A^U)

名称	<i>E</i> /GPa	$E[100]$ /GPa	$E[010]$ /GPa	$E[001]$ /GPa	<i>B</i> /GPa	<i>G</i> /GPa	<i>G</i> / <i>B</i>	σ	<i>HV</i>	A^U
SnO ₂	274.2	147.2	147.2	359.8	191.9	108.7	0.57	0.26	16.4	1.326
SnO ₂ -La	152.2	184.3	148.2	176.1	90.6	62.4	0.69	0.22	9.4	1.325
SnO ₂ -Ce	184.3	211.7	212.5	227.8	111.7	75.2	0.67	0.23	11.4	0.983
SnO ₂ -Y	160.5	180.9	155.4	214.1	81.4	68.5	0.84	0.17	10.3	0.914

材料的杨氏模量(*E*)被定义为线性应力和线性应变的比, 一般杨氏模量的数值越大硬度(*HV*)越大。表 4 中由计算得到的 $E[100]$ 、 $E[010]$ 和 $E[001]$ 分别为材料在[100]、[010]和[001]方向的杨氏模量。由表

4 数据可见, 掺杂稀土元素的 SnO₂ 的杨氏模量均减小, 其中 SnO₂-La 杨氏模量减少的更多, 因此它们的硬度最小, SnO₂-Y 杨氏模量减少的程度与 SnO₂-La 接近, 所以 SnO₂-Y 硬度也较小; 同时较高的杨

氏模量容易造成表面膜的破坏, 从而降低膜电阻。

体弹模量(B)是在外力下对体积变化时的阻力, 剪切模量(G)代表对外力的剪切形变的阻力。由表 4 可见, SnO₂ 的体弹模量和剪切模量均比掺杂稀土元素的 SnO₂ 大, 因此, 外加压力下发生体积形变时掺杂稀土元素的 SnO₂ 的阻力小, 其中 SnO₂-Y 阻力最小, SnO₂ 对剪切形变的阻力大。由 Pugh 准则, 当 $G/B < 0.5$ 时^[19], 表现为塑性特征; 而 $G/B > 0.5$ 时, 材料表现为脆性, 而且比值越大, 脆性越明显。从表 4 中看出, 4 种晶体的 G/B 都大于 0.5, 均为脆性材料, 掺杂以后 G/B 的数值变大, SnO₂-Y 的脆性最大。

在 Pugh 比和 Teter 的线性关系式基础上, Chen 等^[20]提出多晶材料硬度的计算公式:

$$HV = 2(k^2G)^{0.585} - 3 \quad (8)$$

式中, $k = G/B$ 。式(8)表明硬度与体弹模量和剪切模量有关, 而且当材料呈现出脆性时, 提出了适用于任何化合物的统一经验公式, $HV = 0.151G$, 说明硬度与剪切模量成正比例关系。4 种材料都呈现为脆性, 根据表 4 给出的硬度计算值, 其中 SnO₂ 的硬度最大, SnO₂-La 的硬度最小, SnO₂-Y 的硬度与 SnO₂-La 接近, 这与由一般杨氏模量的数值越大硬度越大的结论相同。所以从理论分析认为 SnO₂-Y、SnO₂-La 和 SnO₂-Ce 比 SnO₂ 的抗熔焊性好。

泊松比(σ)反映的是材料在单轴形变时体积变化的大小。表 4 所列 4 者的泊松比都非常小, 说明它们对剪切形变相对稳定, SnO₂-Y 相对于 SnO₂-La 和 SnO₂-Ce 来说具有更小的泊松比, 表明材料形变时体积将发生较大的变化, 更小的泊松比的材料具有较高的稳定性, 因此 SnO₂-Y 具有较高的稳定性。

普适弹性各向异性的指数通常是产生裂纹的决定性因素。从表 4 中看到, SnO₂ 和 SnO₂-La 的 A^U 值几乎相同, SnO₂-La 和 SnO₂ 产生裂纹概率近似, 说明掺杂 La 的 SnO₂ 在产生裂纹的几率方面没有改进。SnO₂-Y 普适弹性各向异性的指数相对于 SnO₂-La 和 SnO₂-Ce 更小, 最不易形成微裂纹。

3 结论

采用基于密度泛函理论的第一性原理, 对 SnO₂ 和稀土元素 La、Ce、Y 掺杂的 SnO₂, 进行了能带、态密度和弹性常数的计算。结果表明:

1) 稀土元素 La、Ce、Y 掺杂 SnO₂, 在导带底和价带顶位置引入更多的能级, 能级增多, 带隙减

小, 导电性增强。其中 Y 掺杂 SnO₂ 的带隙最小, 导电性最好。

2) 加入稀土元素 La、Ce、Y 的 SnO₂ 和纯 SnO₂ 都具有脆性, 而且它们在动力学和热力学上都是稳定的。

3) SnO₂-Y 的普适弹性各向异性的指数最小, 产生裂纹的几率更小, 可以增加触头的电寿命。

4) SnO₂-Y 和 SnO₂-La 的硬度更小, 在一定条件下使得触头材料加工和复合材料成型变得容易。

5) 在 3 种掺杂体系中, SnO₂-Y 的硬度较小, 导电性最高, 抗熔焊最好, 产生裂纹的几率最小。

参考文献:

- [1] 曹曙光, 谢明, 陈力, 等. 稀土元素在银氧化锡触头材料中作用的研究[J]. 贵金属, 2005, 26(1): 17-20.
CAO S G, XIE M, CHEN L, et al. Study of the effects of rare earth element addition on the structure and properties for AgSnO₂ contact materials[J]. Precious metals, 2005, 26(1): 17-20.
- [2] 刘志勇. 纳米掺杂 AgSnO₂ 电接触材料的计算与研究[D]. 天津大学, 2007.
LIU Z Y. The study on nano-doped AgSnO₂ contact material[D]. Tianjin: Tianjin University, 2007.
- [3] 堵永国, 白书欣, 张家春, 等. AgSnO₂ 线材单轴拉伸变形特性研究[J]. 电工合金, 1995(1): 21-24.
DU Y G, BAI S X, ZHANG J C, et al. Study on uniaxial tensile deformation characteristics of AgSnO₂ wire[J]. Electrical alloy, 1995(1): 21-24.
- [4] 杜晔平, 陈敬超, 冯晶. 不同 SnO₂ 晶体结构的力学性能及电子结构[J]. 物理化学学报, 2009, 25(2): 278-284.
DU Y P, CHEN J C, FENG J. Mechanical properties and electronic structures of various SnO₂ crystal structures[J]. Acta physico-chimica sinica, 2009, 25(2): 278-284.
- [5] 马战红. 银氧化锡电接触材料组织性能研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2002.
MA Z H. Study on microstructure and properties of silver oxide contact materials[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2002.
- [6] 朱艳彩. 添加稀土氧化物的银氧化锡触头材料的研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2007.
ZHU Y C. Study on the AgSnO₂ contact materials with the addition of rare earth oxides[D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2007.
- [7] 于力, 刘志远, 王东, 等. 真空断路器触头熔焊性能的

- 研究综述[J]. 高压电器, 2008, 44(1): 64-68.
- YU L, LIU Z Y, WANG D, et al. Review of welding phenomena of vacuum circuit breaker contacts[J]. High voltage apparatus 2008, 44(1): 64-68.
- [8] GUO D, HU C. First-principles study on the electronic structure and optical properties for SnO₂ with oxygen vacancy[J]. Applied surface science, 2012, 258(18): 6987-6992.
- [9] SEGALL M D, LINDAN P J D, PROBERT M J, et al. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code[J]. Journal of physics: condensed matter, 2002, 14(11): 2717-2744.
- [10] GODINHO K G, WALSH A, WATSON G W. Energetic and electronic structure analysis of intrinsic defects in SnO₂[J]. The journal of physical chemistry C, 2008, 113(1): 439-448.
- [11] CEPERLEY D M, ALDER B J. Ground state of the electron gas by a stochastic method[J]. Physical review letters, 1980, 45(7): 566-569.
- [12] 朱艳彩, 王景芹, 安立强, 等. 添加稀土氧化物对 AgSnO₂ 电接触材料抗熔焊性能的影响[J]. 河北工业大学学报, 2014, 3: 16-20.
- ZHU Y C WANG J Q, AN L Q, et al. Influence of rare earth oxide on anti-welding performance of AgSnO₂ electrical contact materials[J]. Journal of Hebei University of Technology, 2014, 3: 16-20.
- [13] VOIGHT W. Lehrbuch der kristallphysik[M]: Teubner, leipzig, New York: Macmillan, 1908: 962.
- [14] REUSS A. Calculation of the flow limits of mixed crystals on the basis of the plasticity of monocrystals[J]. Z Angew math mech, 1929(9): 49-58.
- [15] HILL R. The elastic behaviour of a crystalline aggregate[J]. Proceedings of the physical society, 2002, 65(5): 349-354.
- [16] RANGANATHAN S I, OSTOJA-STARZEWSKI M. Universal elastic anisotropy index[J]. Physical review letters, 2008, 101(5): 055504.
- [17] DOLBEC R, KHAKANI M A E, SERVENTI A M, et al. Microstructure and physical properties of nanostructured tin oxide thin films grown by means of pulsed laser deposition[J]. Thin solid films, 2002, 419(1): 230-236.
- [18] 张富春, 张志勇, 张威虎, 等. In₂O₃ 电子结构与光学性质的第一性原理计算[J]. 化学学报, 2008, 66(16): 1863-1868.
- ZHANG F C, ZHANG Z Y, ZHANG W H, et al. The first-principle calculation of electronic structure and optical properties of In₂O₃ [J]. Acta chimica sinica, 2008, 66(16): 1863-1868.
- [19] WU Z, ZHAO E, XIANG H, et al. Crystal structures and elastic properties of superhard IrN₂ and IrN₃ from first principles[J]. Physical review B, 2007, 76(5): 054115.
- [20] CHEN X Q, NIU H, LI D, et al. Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses[J]. Intermetallics, 2011, 19(9): 1275-1281.