

压力对 Ni₃Pt 电子结构和力学性能的影响：第一性原理研究

齐 雷¹，靳玉春¹，赵宇宏¹，侯 华¹，杨晓敏¹，韩培德²

(1. 中北大学，山西 太原 030051)

(2. 太原理工大学，山西 太原 030024)

摘 要:采用基于第一性原理的平面波赝势方法，研究了压力对 γ' -Ni₃Pt 电子结构和力学性能的影响。本研究在 0~50 GPa 压力范围内每隔 5 GPa 对 γ' -Ni₃Pt 进行一次加压计算。计算结果表明：0 GPa 压力下的平衡晶格常数与他人的实验研究和理论计算结果十分一致；不同压力下的总态密度和分波态密度表明化合物表现出金属特性，且随着压力的增大，体系稳定性先增强后减弱；此外，根据 Voigt-Reuss-Hill (VRH) 法计算了 Ni₃Pt 的体积模量 (B)、剪切模量 (G)、杨氏模量 (E) 和泊松比 (ν)，发现随着压力的增大，Ni₃Pt 晶体的硬度提高，延性和塑性增强。研究表明，压力对 Ni₃Pt 电子结构和力学性能的影响很大。

关键词: γ' -Ni₃Pt；第一性原理；电子结构；力学性能

中图分类号：TG146.1+5

文献标识码：A

文章编号：1002-185X(2015)11-2751-06

Ni-Pt 系金属间化合物由于其磁性和催化作用而受到人们的广泛关注^[1-5]。据报道^[6]，Ni 和 Pt 可在任意浓度下互溶，当 Ni:Pt 原子比为 3:1、1:1 和 1:3 时形成有序化合物，即 Ni₃Pt、NiPt 和 NiPt₃ 等。

Ni₃Pt 具有多种结构，如 L1₂ 型、D0₁₉ 型、D0₂₂ 型等。据报道^[7-10]，Ni₃Pt 的基态是 L1₂ 型 γ' 相。关于 γ' -Ni₃Pt 的研究有许多：Y. Benguedouar^[11] 等人的 XRD 研究表明 Ni₃Pt 是面心立方结构；Uday Kumar^[12] 等人用 X 射线衍射的方法研究发现 Ni₃Pt 具有铁磁性；C. E. Dahmani^[8] 等人研究 Ni-Pt 相图，验证了 Ni₃Pt 的铁磁性；A. Pisanty^[6] 等人计算了 γ' -Ni₃Pt 的能带结构；A. Kashyap^[13] 等人研究了 γ' -Ni₃Pt 的电子性能和费米面，证明 Ni₃Pt 的铁磁态最稳定；S. L. Shang^[14] 等人对 Ni₃Pt 的相稳定性进行了研究。然而，这些研究都是在零压力下进行的，关于外加压力对 γ' -Ni₃Pt 性能的影响尚未见报道。众所周知，压力可促使材料微观结构中原子与原子之间的电子交互作用发生变化，从而使得材料的相结构乃至物理性质出现变化^[15,16]。J. Kang^[17] 等人研究发现，随着压力的增大，HfO₂ 逐渐由单斜结构转变为正交 I 型结构(3.8 GPa 压力下)和正交 II 型结构(10.6 GPa 压力下)；J. D. Zhang^[18] 等人发现压力对 Re₃N 的电子性质特别是费米能级处的 DOS 影响很大；H. Z.

Wang^[19] 等人研究发现压力可以改善 AlY₂ 的延展性。由此可见，压力对材料的性能具有重要影响，研究压力对 Ni₃Pt 电子结构和力学性能的影响，对深入了解 Ni₃Pt 的微观结构与材料性能之间的关系具有重要意义。因此，就此方面进行了研究。

1 计算方法

计算采用的是基于密度泛函理论 (DFT) 的第一性原理平面波赝势方法——CASTEP^[20] (Cambridge Serial Total Energy Package) 程序包。所有结构优化和性能计算都是在外加压力下进行的，在 0~50 GPa 压力范围内每隔 5 GPa 对 γ' -Ni₃Pt 施加一次压力并进行计算。电子交换关联能函数取广义梯度近似^[21] (The Generalized Gradient Approximation, GGA) 的 PBE 形式，势函数采用倒空间表述的 Cepeley-Alder 超软 (Ultrasoft) 赝势^[22]。平面波截断能 E_{cut} 取 400 eV， k 点网格取 $6 \times 6 \times 6$ 。自洽收敛条件设为：总能量小于 2.0×10^{-5} eV/atom，每个原子上的力低于 0.5 eV/nm，公差偏移小于 0.0002 nm，应力偏差低于 0.1 GPa。所有计算都是在自旋极化近似下进行的。

2 结果与讨论

收稿日期：2014-11-20

基金项目：科技部国际科技合作项目 (2011DFA50520)；国家自然科学基金 (51204147, 51274175)；山西省回国留学人员科研资助项目 (2011-重点 6, 2013-81)；山西省国际科技合作项目 (2013081017, 2012081013)

作者简介：齐 雷，男，1989 年生，硕士生，中北大学材料科学与工程学院，山西 太原 030051，E-mail: qllq12@163.com

2.1 结构性质

γ' -Ni₃Pt 为面心立方 L1₂ 型有序结构, Ni 原子占据晶胞的面心, 而 Pt 原子位于顶角位置, 其原子空间排布如图 1 所示。晶格常数 $a_0 = 0.3750$ nm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。空间群为 PM-3M。

计算所得的平衡晶格常数列表 1。显然, 计算结果与实验值^[11]十分吻合, 与其他理论计算值^[9,14]也十分接近。这说明本研究的计算方法是可行的, 计算的结果也是可靠的。此外, 计算的平衡晶格常数 a 与 a_0 有一定差异, 这可能是由于后者是在常温下测定的, 而本研究是在 0 K 温度且理想状态下计算的。

为了解 γ' -Ni₃Pt 的化学稳定性, 需计算其结合能。晶体的结合能是由自由原子结合为晶体所释放的能量, 即晶体分解成单个原子时外界所做的功, 它关系到晶体的强度和结构稳定性。Ni₃Pt 的结合能的计算公式如下^[23]:

$$H_{\text{coh}} = \frac{1}{4}(E_{\text{tot}} - 3E_{\text{atom}}^{\text{Ni}} - E_{\text{atom}}^{\text{Pt}}) \quad (1)$$

式中, E_{tot} 为晶胞总能, $E_{\text{atom}}^{\text{Ni}}$ 和 $E_{\text{atom}}^{\text{Pt}}$ 分别表示 Ni、Pt 自由原子的能量。计算结果列在表 1。Ni₃Pt 的结合能是负值, 说明该结构是稳定的^[24]。

为了研究外加压力对 Ni₃Pt 晶体结构的影响, 计算了 Ni₃Pt 的晶格常数和晶胞体积随压力的变化关系, 如图 2 所示。

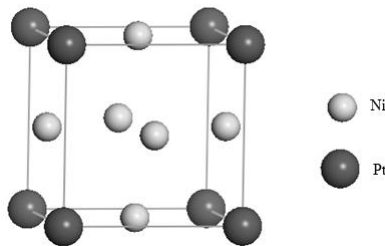


图 1 γ' -Ni₃Pt 的晶格结构模型
Fig.1 Structure of γ' -Ni₃Pt

表 1 0 GPa 压力下 Ni₃Pt 的平衡晶格常数 a 、平衡体积 V_0 、体积模量 B_0 、体积模量的压力偏导 B_0' 和结合能 H_{coh}

Table 1 Structure data of the Ni₃Pt compound under zero pressure, including lattice parameters a , volume V_0 , bulk modulus B_0 , bulk modulus' pressure derivatives B_0' and formation enthalpy H_{coh}

	a/nm	$V_0/\times 10^{-3} \text{ nm}^3$	B_0/GPa	B_0'	$H_{\text{coh}}/\text{eV atom}^{-1}$
This work	0.3680	49.84	212.9	5.13	-7.067
Exp. ^[11]	0.366	-	-	-	-
Cal. ^[9]	-	-	201.7	4.99	-
Cal. ^[14]	0.3663	-	201.7	-	-

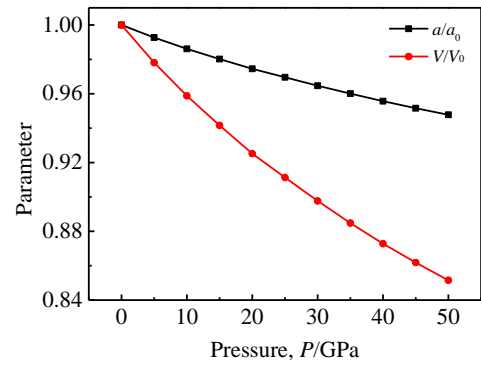


图 2 Ni₃Pt 的晶格常数和晶胞体积随压力的变化曲线
Fig.2 Variations of lattice parameter and cell volume of Ni₃Pt with pressure

根据 Birch-Murnaghan 状态方程拟合 P - V 曲线为

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4}(B_0' - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\} \quad (2)$$

式中, P 为压力, V 为体积变量, V_0 和 B_0 分别为 0 GPa 压力下的平衡体积和体积模量, B_0' 是体积模量 B_0 对压力的一阶偏导数。拟合得到的基态性质有平衡体积 V_0 , 体积模量 B_0 以及压力偏导 B_0' , 如表 1 所示, Ni₃Pt 的 P - V 曲线如图 3 所示。

从图 2 和图 3 可以看出, 在 0~50 GPa 压力范围内, 随着外加压力的增大, a/a_0 和 V/V_0 不断减小, 然而, 随着压力的逐渐增大, 在原子间距离减小的情况下, 由于原子间的相互排斥作用, 这种变化趋势减缓。

2.2 电子结构

2.2.1 能带

图 4 是 Ni₃Pt 在 0 GPa 压力下沿布里渊区高对称点方向的能带结构图。X、R、M 和 G 是布里渊区的

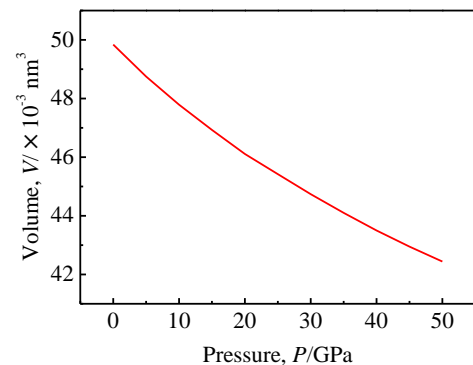


图 3 Ni₃Pt 的 Birch-Murnaghan 状态方程, 包含压力 P 和体积 V
Fig.3 Birch-Murnaghan equation of state for Ni₃Pt, including

pressure P and volume V

对称点，费米能级位于 0 eV 处。从图 4 可以看出，多数自旋 (majority spin) 和少数自旋 (minority spin) 能带结构的曲线十分相近，且费米能级穿过导带，说明了 Ni₃Pt 具有金属性。

2.2.2 态密度

众所周知，材料的性能与其结构和电子态具有密切关系，为了解 Ni₃Pt 的电子结构和化学键合，计算了其总态密度 (TDOS) 和分波态密度 (PDOS)。图 5 是 Ni₃Pt 在 0 GPa 压力下的自旋分辨总态密度，这与文献报道结果^[6,9,12]相一致。从图 5 可以看出，自旋向上和自旋向下的态密度曲线在费米能级处相似但不对称，说明 Ni₃Pt 二元金属间化合物具有较弱的磁性。

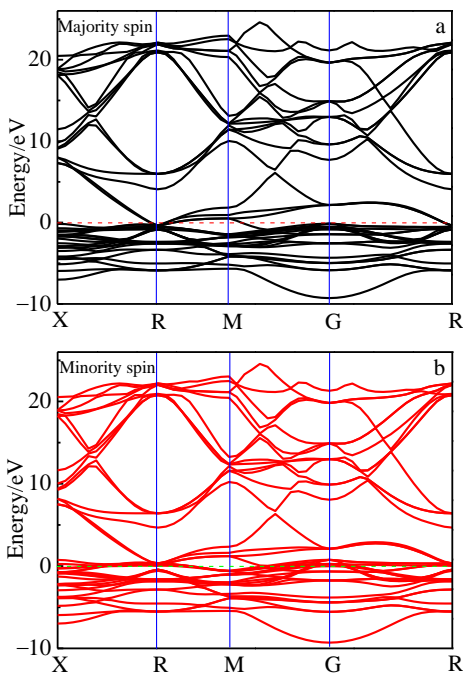


图 4 Ni₃Pt 在 0 GPa 压力下的多数自旋和少数自旋能带结构图
Fig.4 Majority spin (a) and minority spin (b) band structure of Ni₃Pt at 0 GPa

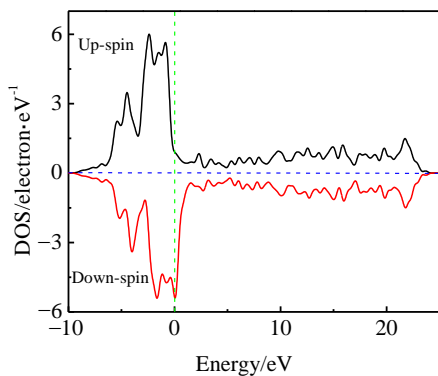


图 5 Ni₃Pt 在 0 GPa 压力下的自旋分辨总态密度

Fig.5 Spin-resolved TDOS of the Ni₃Pt at 0 GPa

为研究压力对 Ni₃Pt 电子结构的影响，比较了 0, 15, 30 和 45 GPa 压力下 Ni₃Pt 的 TDOS 和 PDOS，如图 6 所示。显然，Ni₃Pt 在费米能级 E_F 处的态密度值是非零，这说明 Ni₃Pt 具有金属特性。从图 6 可以看出，0, 15, 30 和 45 GPa 压力下 Ni₃Pt 的态密度曲线相似，这说明在 0~50 GPa 压力范围内 Ni₃Pt 的结构保持稳定，并且没有发生相转变。此外，在 0, 15, 30 和 45 GPa 压力下费米能级 E_F 处的态密度值分别是 6.27, 5.92, 5.75 和 5.88 electron/eV，一般地，费米能级 E_F 越靠近能隙或赝能隙谷底，即 E_F 处态密度值越小体系越稳定^[25]。由此可知，随着压力的增大，Ni₃Pt 体系的稳定性先增强后减弱，这可能是由于随着压力的增大，原子间电子的交互作用增强，原子间结合力增大，因此体系稳定性增强，但当压力过大时相结构就可能逐渐遭到破坏，体系稳定性相应就会减弱。

为更好地了解 TDOS 随压力的变化情况，计算了 Ni 和 Pt 的 PDOS。从图 6 中可以看到，随着压力的增大，TDOS 在 -6~-4 eV 区间出现了凹陷，而在 -3~-0 eV 区间范围内有 1 个波峰逐渐消失。分析 PDOS 发现：-6~-4 eV 区间 Pt-d 的贡献最大，且随着压力的增大 Pt-d 在该区间分裂形成了 1 个波峰；-3~0 eV 区间 Ni-d 的贡献最大，且随着压力的增大 Ni-d 在该区间的 1 个波峰逐渐消失。总的来说，Ni₃Pt 的成键电子主要分布在 -10~25 eV 区间，其中 -10~5 eV 区间主要由 Ni 3d 和 Pt 5d 的价电子贡献，5~25 eV 区间主要由 Ni 4s 和 Pt 6s 的价电子贡献。

2.3 力学性能

弹性常数是表征晶格对外加压力反应的重要参数，对于了解材料的结构稳定性和强度等性能具有重要的作用。对于立方晶系，有 3 个独立的弹性常数 C_{11} , C_{12} 和 C_{44} 。计算了 γ' -Ni₃Pt 的弹性常数 C_{11} , C_{12} 和 C_{44} ，如表 2 所示。

根据立方结构的弹性稳定性准则^[26]：

$$C_{11} - C_{12} > 0 \tag{3}$$

$$C_{11} > 0 \tag{4}$$

$$C_{44} > 0 \tag{5}$$

$$C_{11} + 2C_{12} > 0 \tag{6}$$

可以看出，在 0 GPa 压力下计算得到的弹性常数满足以上准则，这说明 Ni₃Pt 在 0 GPa 压力下是力学稳定的。

利用弹性常数 C_{11} , C_{12} 和 C_{44} ，其他弹性性质如体积模量 (B)、剪切模量 (G)、杨氏模量 (E) 和泊松比 (ν) 就可以根据 Voigt-Reuss-Hill (VRH)^[27]方法直接计算得到。计算公式如下：

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (7)$$

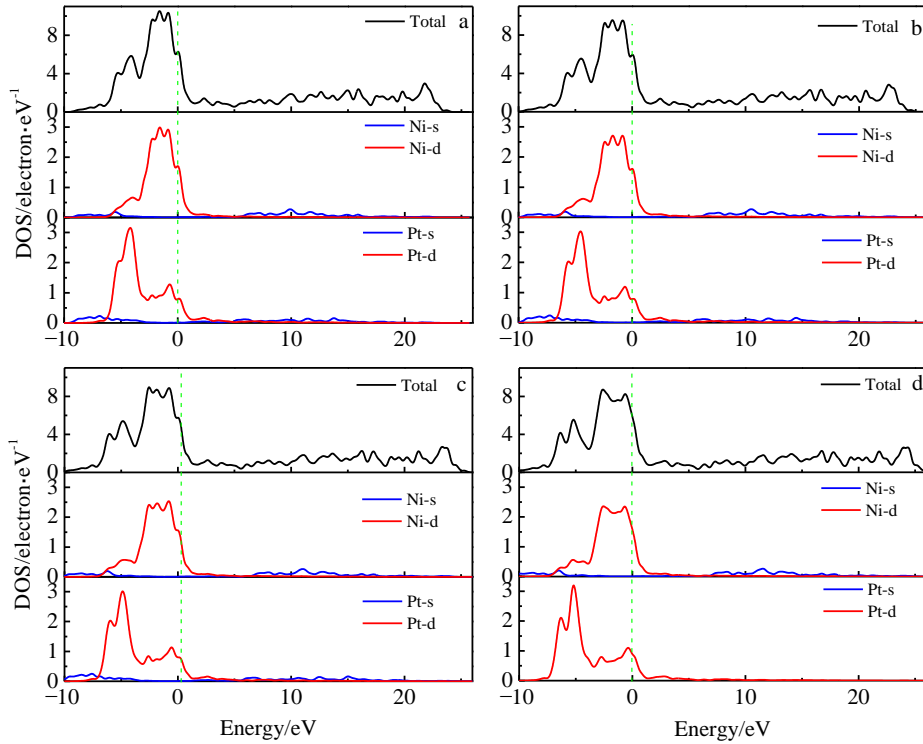


图 6 Ni₃Pt 在 0, 15, 30 和 45 GPa 外加压力下的 TDOS 和 PDOS

Fig.6 TDOS and PDOS plots of the Ni₃Pt binary compound at 0 GPa (a), 15 GPa (b), 30 GPa (c), and 45 GPa (d)

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (8)$$

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{3(C_{11} - C_{12}) + 4C_{44}} \quad (9)$$

$$G = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (10)$$

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (11)$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (12)$$

表 2 列出了计算的 0 GPa 压力下的弹性常数和体积模量以及他人的理论计算数据。显然, 计算的结果与黄志伟^[28]的理论计算值基本一致。从表 2 可以看出, 第一性原理计算的体积模量与 Birch-Murnaghan 状态方程得到的值十分一致, 这说明本研究的计算方法是可行的。

表 2 Ni₃Pt 在 0 GPa 压力下的弹性常数 C_{ij} 和体积模量 B

Table 2 Calculated elastic constants C_{ij} and bulk modulus B of the Ni₃Pt binary compound (at the external pressure of 0 GPa) (GPa)

C_{11}	C_{12}	C_{44}	B
----------	----------	----------	-----

This work	298.4	170.1	131.3	212.9
Cal. ^[28]	291	184	115	220

Ni₃Pt 的体积模量 B 、剪切模量 G 和杨氏模量 E (GPa) 随压力的变化曲线如图 7 所示。从图中可以看出, 在 0~50 GPa 的压力范围内, 体积模量、剪切模量和杨氏模量都随着压力的增加而增大。由于材料的硬度与其杨氏模量 (E) 和剪切模量 (G) 密切相关^[29], 一般来说, E 和 G 的值越大, 材料的硬度越高^[30], 因此可以说, 外加压力的增加提高了 Ni₃Pt 晶体的硬度。体积模量与剪切模量的比值 B/G 可以预测材料的

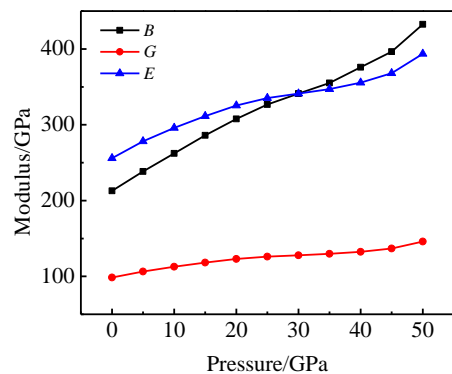


图 7 Ni₃Pt 的体积模量 B 、剪切模量 G 和杨氏模量 E 随压力的

变化曲线

Fig.7 Calculated bulk modulus B , shear modulus G and Young's modulus E as a function of pressure ranging from 0 to 50 GPa for Ni₃Pt

脆性和延性。如果 B/G 的值大于临界值 1.75, 那么材料是延性的, 否则是脆性的^[31]。如表 3 所示, 在 0~50 GPa 压力范围内 B/G 的值都是大于 1.75 的, 所以 γ' -Ni₃Pt 是延性材料。根据 S. F. Pugh^[32]的经验判据: B/G 值越大, 材料的延性越好, 反之, 材料越脆。从表 3 可以看出, B/G 的值随着外加压力的增加而增大, 这说明较高的压力可以改善 Ni₃Pt 金属间化合物的延性。此外, 泊松比 ν ($-1 < \nu < 0.5$) 也可以用来判断材料的塑性和脆性, 泊松比越大, 材料的塑性越好^[31]。计算的 0 GPa 下的泊松比 (ν) 是 0.301, 说明 Ni₃Pt 有较好的塑性。并且, 随着外加压力的增大, 泊松比也逐渐增大, 塑性也相应地提高, 这与 B/G 的计算结果是一致的。

表 3 Ni₃Pt 在不同压力下 (0~50 GPa) 的体积模量 B 、剪切模量 G 、杨氏模量 E 、 B/G 和泊松比 ν

Table 3 Calculated bulk modulus B , shear modulus G , Young's modulus E , B/G and Poisson's ratio ν of Ni₃Pt (the external pressure ranges from 0 GPa to 50 GPa)

Pressure/GPa	B /GPa	G /GPa	E /GPa	B/G	ν
0	212.9	98.5	256.0	2.16	0.301
5	238.5	106.5	278.1	2.24	0.306
10	262.2	112.8	296.0	2.32	0.312
15	286.0	118.1	311.4	2.42	0.319
20	307.8	122.9	325.4	2.50	0.324
25	326.7	126.1	335.2	2.59	0.329
30	341.2	127.9	341.1	2.67	0.333
35	355.1	129.8	347.1	2.74	0.337
40	375.9	132.4	355.5	2.84	0.342
45	396.4	136.8	368.1	2.90	0.345
50	432.5	146.0	393.7	2.96	0.348

3 结 论

1) 在 0 GPa 时计算所得的平衡晶格常数与他人的实验研究和理论计算结果十分一致, 而且随着压力的增大, a/a_0 和 V/V_0 不断减小。

2) γ' -Ni₃Pt 具有金属特性, 而且随着压力的增大, DOS 曲线发生了一些变化, Ni₃Pt 体系的稳定性先增强后减弱。

3) 根据立方结构的弹性稳定性准则, 可判断 Ni₃Pt 在 0 GPa 压力下的力学稳定性, 通过 Voigt-Reuss-Hill (VRH) 法计算 Ni₃Pt 的体积模量 (B)、剪切模量

(G)、杨氏模量 (E) 和泊松比 (ν), 在 0~50 GPa 的压力范围内, 随着压力的增大, G 和 E 增大, 说明 Ni₃Pt 晶体的硬度提高; B/G 和 ν 也随压力的增加而增大, 说明延性和塑性增强。

参考文献 References

- [1] Alberts H L, Beille J, Bloch D. *Phys Rev B*[J], 1974, 9(5): 2233
- [2] Parra R E, Cable J W. *Phys Rev B*[J], 1980, 21(12): 5494
- [3] Nakai Y, Tomeno I, Akimitsu J *et al.* *J Phys Soc Jpn*[J], 1979, 47(6): 1821
- [4] Cadeville M C, Dahmani C E, Kern F. *J Magn Magn Mater*[J], 1986, 54-57: 1055
- [5] Sedláček J, Hilaire L, Légaré P *et al.* *Surf Sci*[J], 1982, 115(3): 541
- [6] Pisanty A, Amador C, Ruiz Y *et al.* *Z Phys B-Condens Matter* [J], 1990, 80: 237
- [7] Nash P, Singleton M F. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*[J], 1989, 10(3): 258
- [8] Dahmani C E, Cadeville M C. *Phys Rev Lett*[J], 1985, 55(11): 1208
- [9] Che X L, Li J H, Dai Y *et al.* *Sci China Ser E-Tech Sci*[J], 2009, 52(9): 2681
- [10] Engelke M, Schonfeld B. *Acta Mater*[J], 2013, 61: 5087
- [11] Benguedouar Y, Kechouche N, Belloni J. *Mater Sci Eng B*[J], 2012, 177: 27
- [12] Kumar U, Mukhopadhyay P K, Sanyal B *et al.* *Phys Rev B*[J], 2006, 74: 064 401
- [13] Kashyap A, Nautiyal T, Auluck S. *Physica B*[J], 1994, 193: 248
- [14] Shang S L, Wang Y, Du Y *et al.* *Intermetallics*[J], 2010, 18(5): 962
- [15] Ma Y M, Oganov A R, Xie Y. *Phys Rev B*[J], 2008, 78: 014 102
- [16] Gao G Y, Oganov A R, Bergara A *et al.* *Phys Rev Lett*[J], 2008, 101: 107 002
- [17] Kang J, Lee E C, Chang K J. *Phys Rev B*[J], 2003, 68: 054 106
- [18] Zhang J D, Cheng X L, Li D H. *J Mater Sci*[J], 2013, 48: 311
- [19] Wang H Z, Zhan Y Z, Pang M J. *Comput Mater Sci*[J], 2012, 58: 17
- [20] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J *et al.* *J Phy: Condens Matter*[J], 2002, 14: 2717
- [21] Perdew J P. *Phys. B Condens Matter*[J], 1991, 172: 1
- [22] Vanderbilt D. *Phys Rev B*[J], 1990, 41: 7892

- [23] Huang Zhiwei(黄志伟), Zhao Yuhong(赵宇宏), Hou Hua(侯华) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 40(12): 2136
- [24] Tang P Y, Tang B Y, Su X P. *Comput Mater Sci*[J], 2011, 50: 1467
- [25] Zou J, Fu C L, Yoo M H. *Phil Mag*[J], 1915, 71: 145
- [26] Grimvall G. *Thermophysical Properties of Materials*[M]. North Holland: Elsevier, 1999: 27
- [27] Hill R. *Proc Phys Soc A*[J], 1952, 65: 349
- [28] Huang Zhiwei(黄志伟). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Taiyuan: North University of China, 2012
- [29] Chen K, Zhao L R, Rodgers J *et al. J Phys D: Appl Phys*[J], 2003, 36: 2725
- [30] Hu Yanjun(胡艳军), Peng Ping(彭平), Li Guifa(李贵发) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2006, 16(1): 47
- [31] Cao Y, Zhu J C, Liu Y *et al. Compt Mater Sci*[J], 2013, 69: 40
- [32] Pugh S F. *Philosophical Magazine*[J], 1954, 45(367): 823

Pressure Effects on the Electronic Structure and Mechanical Properties of Ni₃Pt: a First-Principles Study

Qi Lei¹, Jin Yuchun¹, Zhao Yuhong¹, Hou Hua¹, Yang Xiaomin¹, Han Peide²

(1. North University of China, Taiyuan 030051, China)

(2. Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: By the first-principles plane-wave pseudopotential method based on the density functional theory, the effects of pressure on the electronic structure and mechanical properties of γ' -Ni₃Pt were studied. The first-principles calculations have been carried out on γ' -Ni₃Pt as a function of pressure from 0 to 50 GPa with a step 5 GPa. The results indicate that the equilibrium lattice parameters under zero pressure are consistent with other experimental and theoretical data. The calculated total density of states and partial density of states under different pressures show that the compound exhibits metallic properties, and the stability of system increases first and then decreases with the increase of pressure. In addition, the bulk modulus (B), shear modulus (G), Young's modulus (E) and Poisson's ratio (ν) of Ni₃Pt were calculated by the Voigt-Reuss-Hill method (VRH). It's found that the hardness and ductility of crystal are improved as the pressure increases. In short, it's calculated that the pressure has a marked impact on the electronic structure and mechanical properties of Ni₃Pt.

Key words: γ' -Ni₃Pt; first-principles; electronic structure; mechanical properties

Corresponding author: Zhao Yuhong, Ph. D., Professor, College of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, P. R. China, E-mail: zyh388@sina.com