

CuTi₂ 固态反应界面原子脱溶断键的电子理论研究

李彦菊^{1,2}, 陈永翀¹, 张喜凤^{1,2}, 任雅琨¹, 张艳萍^{1,2}, 王秋平², 杜志伟³

(1. 中国科学院 电工研究所 储能技术研究组, 北京 100190;

2. 北京好风光储能技术有限公司, 北京 100085;

3. 北京有色金属研究总院 国家有色金属及电子材料分析测试中心, 北京 100088)

摘要: 运用固体与分子经验电子理论(EET)研究固态反应界面系数与原子脱溶所需断裂的共价键之间的关系: 同类原子脱溶所需的共价键断键能越高, 界面系数越小。以 CuTi₂ 固态反应基体为例, 计算 CuTi₂ 固态反应基体中(101)、(100)、(001)、(110)和(013)等低指数晶面上原子脱溶所需的共价键断键能。计算结果表明, 不同晶体取向的原子脱溶所需的共价键断键能不同。通过 Cu 原子和 Ti 原子的界面系数由大到小的顺序均为(101)、(100)、(001)、(110)、(013), 该结果对于 CuTi₂/Zn 反应体系及其他 CuTi₂ 反应体系固态反应区的结构演变分析具有重要价值。

关键词: CuTi₂; 界面系数; 固态反应; 价电子结构; 键能

中图分类号: TG111.6

文献标志码: A

Electron theory investigation on broken bonds during atomic dissolution at solid-state reaction interface of CuTi₂

LI Yan-ju^{1,2}, CHEN Yong-chong¹, ZHANG Xi-feng^{1,2}, REN Ya-kun¹,
ZHANG Yan-ping^{1,2}, WANG Qiu-ping², DU Zhi-wei³

(1. Energy Storage Technology Research Group, Institute of Electrical Engineering,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

2. Beijing HAWAGA Power Storage Technology Co. Ltd., Beijing 100085, China;

3. National Analysis and Testing Center for Nonferrous Metals and Electronic Materials,
General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China)

Abstract: Based on the empirical electron theory (EET) of solids and molecules, the relationship between the interface coefficient and the broken bonds during the atomic dissolution of the same kind of atoms was discussed: the larger the energies required to break bonds are, the smaller the interface coefficients are. Then, the bond breaking energies of Cu and Ti atoms at the low index crystal planes of CuTi₂, e.g., (101), (100), (001), (110) and (013) were calculated. The calculated results indicate that the bond breaking energies change with the crystal orientations, and the order of the interface coefficients of Cu and Ti atoms from large to small is determined as follows: (101), (100), (001), (110), (013), which is valuable to analyze the morphology evolution in the CuTi₂/Zn solid-state reaction system or other systems using CuTi₂ substrate.

Key words: CuTi₂; interface coefficient; solid state reaction; valence electron structure; bond energy

1982 年, OSINSKI 等^[1]首次在 Zn/Fe₃Si 扩散偶中发现了固态反应周期层片型结构。目前已知可出现周

期层片结构的反应体系有 Zn/Co₂Si、Zn/Ni₃Si、Mg/SiO₂、Pt/SiC、Co/SiC 以及本文作者最新发现的

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51041008, 51271038); 国家高技术研究发展计划资助项目(2012AA052203); 科技部创新方法工作专项(2009IM031900); 中国科学院电工所创新人才计划基金项目(O960131C41)

收稿日期: 2012-03-21; 修订日期: 2012-11-26

通信作者: 陈永翀, 副研究员, 博士; 电话: 010-82547182; E-mail: ycchen@mail.iee.ac.cn

$\text{Zn}/\text{Cu}_x\text{Ti}_y$ 反应体系^[2-6]。研究发现, 其中有些反应体系形成的周期层片结构形貌对基体晶粒的取向很敏感, 如 $\text{Zn}/\text{Co}_2\text{Si}$ 和 $\text{Zn}/\text{Cu}_x\text{Ti}_y$ 反应体系。固体互扩散生长理论指出^[7-8]: 扩散偶基体与反应扩散区之间的界面系数对于固态反应区的结构演变可能具有重要影响。基于固体互扩散生长理论推导的扩散应力模型阐明了周期层片结构的形成机理, 并得到了很好的实验验证^[4,9]。同时, 该模型表明, 层片结构对晶体取向敏感是因为扩散偶基体的界面系数远远小于反应扩散区的扩散系数, 且界面系数具有各向异性。因此, 了解不同晶体取向界面系数之间的关系对于深入研究各向异性反应扩散现象具有重要意义。

固体互扩散生长理论虽然指出了固态反应界面系数的重要性, 但还没有给出界面系数的定量表达方式。由扩散的一般原理出发, 可初步给出与体相扩散系数类似的界面系数的经验表达式^[10]:

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right) \quad (1)$$

式中: k 为基体原子跨越界面的界面系数; k_0 为界面系数常数; ΔE 为扩散活化能; R 为摩尔气体常数; T 表示反应温度。

固体互扩散生长理论认为^[7-8], 固态反应界面(区)由消耗相(扩散偶基体)边界(c 边界)、生成相边界(f 边界)以及一个宽度 δb 约为几个原子层厚度的无序过渡区 a 构成, 如图 1 所示。同类原子由 c 边界跨越界面到达 f 边界(c→a→f)与由 f 边界跨越界面到达 c 边界(f→a→c)是两个相反过程。在非平衡状态下, 这两个过程的扩散活化能不同, $\Delta E_{ca} < \Delta E_{fa}$, 因此, 两个过程中原子的界面系数也不同。本文作者以 c 边界原子跨越界面的界面系数为研究对象。扩散活化能 ΔE 等于活化态的能量与原子脱溶所需克服的束缚能之差^[11]。在消耗相 c 边界处, 基体界面反应原子的束缚能包含两部分: 来自基体内部原子以及来自无序过渡区原子分别对其形成的共价键束缚。因此, 扩散活化能可表示为

$$\Delta E = E_a - E_c = E_a - E_t - \delta E \quad (2)$$

式中: E_a 为无序过渡区原子活化态的能量; E_c 为 c 边界消耗相的能量; E_t 为原子脱溶所需克服的基体内部原子的束缚能(称为共价键断键能), $E_t < 0$; δE 为原子脱溶所需克服的界面原子的束缚能, $\delta E < 0$ 。

不同取向上原子的背键结构及配位环境均存在差异, 因此原子脱溶所需的共价键断键能 E_t 也会有差别。无序过渡区中原子无规则排列且具有较高能量, 从统计学出发, 可以假定反应界面无序过渡区原子对任何

晶面上原子的束缚能 δE 都相等。因此, 为了比较不同晶体取向上原子界面系数的大小, 只需分别计算出不同取向的 E_t 。本文作者利用 EET 理论计算 CuTi_2 基体的价电子结构和共价键键能, 并以(101)、(100)、(001)、(110)和(013)等低指数晶面为例, 计算原子脱溶所需的共价键断键能 E_t , 据此比较 CuTi_2 基体不同晶体面上原子界面系数的大小。

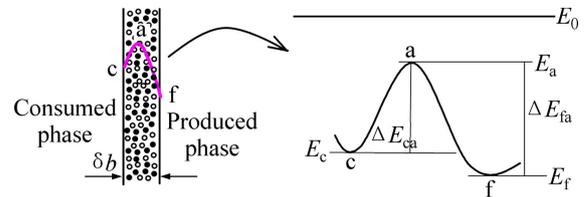


图 1 固态反应界面(区)示意图

Fig. 1 Schematic diagram of solid-state reaction interface (zone)

1 理论计算

1.1 价电子结构计算

1978 年, 余瑞璜^[12]结合能带理论、价键理论和电子浓度理论, 提出了固体与分子经验电子理论(EET)^[12]。该理论已被广泛用于计算金属间化合物的价电子结构和共价键键能^[13-14]。EET 理论的优势在于描述简单明确、计算量小、适用范围广、计算结果与经验值较为符合, 尤其是计算复杂晶体的价电子结构时优势明显(因为晶体结构复杂并且晶胞中原子数越多, 以密度泛函为核心的第一原理计算就越困难)。虽然用 EET 理论计算键距差时存在多解问题, 但是改进的程式理论已证明这种多解问题是较为合理的^[15]。EET 理论的核心是原子的杂化状态和键距差法(BLD), BLD 利用已知的晶格参数求得晶体中各原子的杂化状态及其共价电子分布, 获得晶体或分子的价电子结构。进行 BLD 计算的前提是必须已知研究对象的晶体结构, 即要知道晶体结构类型、晶格常数和原子坐标参数的数值。

CuTi_2 是一种道尔顿型金属间化合物, 其空间结构为 C11_b 型体心正方结构(图 2), 空间群为 $I4/mmm$, Cu 原子占据 $2a(0, 0, 0)$ 位, Ti 原子占据 $4e(0, 0, u)$ 位。晶格常数为 $a=0.294\ 38\ \text{nm}$, $c=1.078\ 61\ \text{nm}$ 。

利用式(3)可计算原子间的键距:

$$D_a^{u-v} = \{(x_u - x_v)^2 a^2 + (y_u - y_v)^2 b^2 + (z_u - z_v)^2 c^2\}^{1/2} \quad (3)$$

式中: u 和 v 表示成键的两个原子, 其坐标参数分别

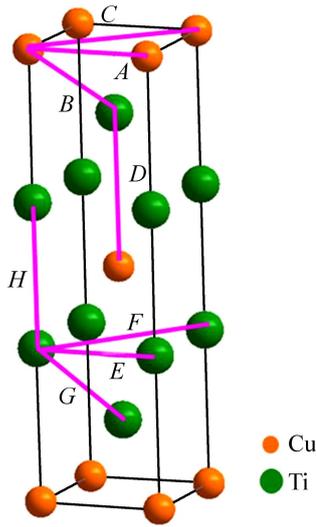


图 2 C11_b 型 CuTi₂ 的晶体结构
Fig. 2 Crystal structure of CuTi₂ with C11_b structure

为 (x_u, y_u, z_u) 和 (x_v, y_v, z_v) ; a 、 b 和 c 为晶格常数。
通过分析 CuTi₂ 的晶体结构可知, 位于中心结点的 Cu 原子和 8 个顶角的 Cu 原子为同类原子, 位于体心的 Ti 原子和其他结点位置的 Ti 原子也为同类原子。

通常单键半距只有 0.1 nm 左右, 当原子间距比两个原子的单键半距之和大很多时, 两者不会形成共价键。经验上, 一般两个原子间距超过 0.4 nm 就只有近于忽略的键了, 为谨慎起见, 可计算到 0.45 nm 左右^[16]。所以, 在 CuTi₂ 的 C11_b 相结构中有 8 种不可忽略的键(如图 2 所示)。利用式(3), 计算各键的实验键距。

根据式(4)可计算键序为 α 的共价键的等同键数 I_α ^[17]:

$$I_\alpha = i_M i_S i_K \tag{4}$$

式中: i_M 表示在一个分子或一个晶体结构单元内包含的参考原子的数目; i_S 表示对于一个参考原子来说, 形成的 α 键的等同键的数目; i_K 是一个参数, 为同类原子时其值为 1, 当成键的两原子为不同原子时其值为 2。求出图 2 中各键的等同键数为 $I_A=8, I_B=32, I_C=8, I_D=8, I_E=16, I_F=16, I_G=16, I_H=4$ 。

EET 理论在计算晶体电子结构时采用 BLD 法^[18]。BLD 计算中所用的基本理论工具是 EET 给出的共价键键距公式:

$$D_{uv}(n_\alpha) = R_u(l) + R_v(l) - \beta \lg n_\alpha \tag{5}$$

式中: $D_{uv}(n_\alpha)$ 表示 u 和 v 两个原子间的共价键距; n_α 表示 u 和 v 两个原子间的共价电子对数; α 表示键序的标号, 标记为 A, B, C, \dots, H ; $R_u(l)$ 和 $R_v(l)$ 分别表

示 u 和 v 原子的单键半距; β 是一个参数, 其取值取决于所讨论的分子或晶体中最强键的值^[16]。

以 A 键为基准, 则任两键的键距差为

$$D_{uv}(n_A) - D_{st}(n_\alpha) = R_u(l) + R_v(l) - R_s(l) - R_t(l) + \beta \lg(n_\alpha / n_A) \tag{6}$$

设 $\gamma_\alpha = n_\alpha / n_A$, CuTi₂ 中有 8 种不可忽略的键, 则得到一个包含 7 个 γ 方程的方程组。对于同一种元素有多种杂化态, 且每种杂化态有不同的单键半距 R , 因此, 每个杂化态组合对应 8 个 γ 值, 其中 $\gamma_A = 1$ 。将所得 γ 值代入式(7), 计算基准键的 n_A ^[14]:

$$n_A = \frac{\sum n_c}{\sum I_\alpha \gamma_\alpha} \tag{7}$$

式中: n_c 表示晶体中原子的共价电子数。

用所得 n_A 和 γ_α 分别计算每种键的共价电子对数 n_α , 然后代入式(5)计算每种键的理论键距 $\bar{D}(n_\alpha)$, 其中取 $\beta=0.06$ 。当所选杂化态符合原子所处的实际状态时, 实验键距 $D(n_\alpha)$ 应与理论键距 $\bar{D}(n_\alpha)$ 一致, 根据经验, 在一级近似下, 两者之差的绝对值小于 0.005 nm 即可认为所选杂化态组合是合理的。

根据原子杂化双态表^[19], 分别计算 Cu 原子和 Ti 原子的杂化态。其中, Cu 原子有 18 种 A 型杂化态和 18 种 B 型杂化态, Ti 原子有 18 种 A 型杂化态和 18 种 B 型杂化态。每一个杂化态就称作原子的一个杂阶 (σ)。将 Cu 原子的 18 种 A 型杂阶和 18 种 B 型杂阶与 Ti 原子的 18 种 A 型杂阶和 18 种 B 型杂阶进行组合试算, 根据 EET 判据: $|D(n_\alpha) - \bar{D}(n_\alpha)| < 0.005$ nm, 符合条件的杂阶组合就是晶体中可能存在的原子状态。价电子结构计算采用 VB 语言编程, 并经计算机计算, 得到晶体中每个不可忽略的共价键的理论键距、共价电子数和键距差。计算结果中, 满足键距差判据的杂阶组合共有 240。

由于对 CuTi₂ 金属间化合物研究较少, 实验数据缺乏, 因此, 通过计算 CuTi 化合物的价电子结构, 并根据多重解的选取原则^[15], 确定 CuTi₂ 中 Cu/Ti 的杂阶组合如下: Cu 的杂阶为 A15, Ti 的杂阶为 B6, 原子状态参数列于表 1。其中: l, m, n 和 l', m', n' 分别表示 h 态和 t 态 s、p、d 共价电子数和晶格电子数; τ 和 τ' 是参数, 当 s 电子是晶格电子时 τ 和 τ' 取 0, 否则 τ 和 τ' 取 1; $C_{t\sigma}$ 表示原子 σ 杂阶中 t 态的成分; $C_{h\sigma}$ 表示原子 σ 杂阶中 h 态的成分; $n_{T\sigma}$ 表示原子在 σ 杂阶时的总价电子数; $n_{c\sigma}$ 表示原子在 σ 杂阶时的共价电子数; $R(l)$ 表示原子在 σ 杂阶时的单键半距。

表 1 原子状态参数

Table 1 State parameters of atoms

Atom	<i>l</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	τ	<i>l'</i>	<i>m'</i>	<i>n'</i>
Cu	1	2	2	0	1	3	3
Ti	1	2	1	0	1	1	2
τ'	C_{hs}	C_{ls}	$n_{T\sigma}$	$n_{c\sigma}$	$R(l)/nm$		
0	0.069 0	0.931 0	6.862 0	5.862 0	0.113 90		
1	0.856 0	0.144 0	4	3.144 0	0.130 98		

计算所得符合键距差条件的杂阶组合的 n 最大值位于 0.3~0.7 之间, 表明 β 值的选取是正确的。

1.2 键能计算

对于同种原子共价键的键能计算, 按照 EET 理论, 其共价键键能计算式为

$$E_{\alpha} = bf \frac{n_{\alpha}}{D_{\alpha}} \quad (8)$$

式中: D_{α} 表示 α 键的键距; n_{α} 表示 α 键上共价电子对的数目; b 是一个参数, 其物理意义是电子对核电荷的屏蔽作用系数, 其取值可由文献[16]给出; f 表示原子成键能力, 其计算式为

$$f = \sqrt{\alpha'} + \sqrt{3\beta'} + g\sqrt{5\gamma'} \quad (9)$$

式中: g 反映 d 电子的自旋-轨道耦合效应对成键能力的贡献。对于第 4、5 和 6 周期的元素, g 的取值分别是 1、1.35 和 1.70。而 α' 、 β' 和 γ' 分别表示 s 、 p 和 d 电子在共价键中的百分含量, 其计算式分别为

$$\alpha' = (l\tau C_{hs} + l'\tau' C_{ls}) / n_{T\sigma} \quad (10)$$

$$\beta' = (mC_{hs} + m' C_{ls}) / n_{T\sigma} \quad (11)$$

$$\gamma' = (nC_{hs} + n' C_{ls}) / n_{T\sigma} \quad (12)$$

表 2 CuTi₂ 价电子结构及键参数Table 2 Valence electron structure and bond parameters of CuTi₂

Bond order	Atom pair	I_{α}	n_{α}	$D(n_{\alpha})/nm$	$\bar{D}(n_{\alpha})/nm$	$E_{\alpha}/(kJ \cdot mol^{-1})$
A	Cu—Cu	8	0.077 67	0.294 38	0.294 39	5.79
B	Cu—Ti	32	0.365 80	0.271 08	0.271 09	42.37
C	Cu—Cu	8	0.000 72	0.416 32	0.416 33	0.04
D	Cu—Ti	8	0.009 71	0.365 65	0.365 66	0.83
E	Ti—Ti	16	0.288 13	0.294 38	0.294 39	43.97
F	Ti—Ti	16	0.002 67	0.416 32	0.416 33	0.29
G	Ti—Ti	16	0.442 84	0.283 18	0.283 19	70.25
H	Ti—Ti	4	0.037 79	0.347 31	0.347 32	4.89

对于不同原子所形成的共价键键能, 只要将成键两原子的屏蔽作用系数 b 和成键能力 f 进行几何平均修正处理, 即可重新应用式(8)计算不同原子形成的共价键键能^[20]。对于不同原子 u 和 v 所成共价键的屏蔽系数(\bar{b})和成键能力(\bar{f})可分别表示为

$$\bar{b} = \sqrt{b_u b_v} \quad (13)$$

$$\bar{f} = \sqrt{f_u f_v} \quad (14)$$

Cu 和 Ti 均为第 4 周期元素, 所以 $g=1$; Cu 原子和 Ti 原子的电子对核电荷的屏蔽作用系数分别为 $b_{Cu}=8.625 00 kJ \cdot nm/mol$ 和 $b_{Ti}=19.143 29 kJ \cdot nm/mol$, 则有 $\bar{b}_{Cu-Ti} = \sqrt{b_{Cu} \cdot b_{Ti}} = 12.849 55 kJ \cdot nm/mol$; Cu 原子和 Ti 原子的原子成键能力分别为 $f_{Cu}=2.544 1$ 、 $f_{Ti}=2.346 6$, 则有 $\bar{f}_{Cu-Ti} = \sqrt{f_{Cu} f_{Ti}} = 2.443 4$ 。计算得到 CuTi₂ 的价电子结构和各键键参数列于表 2。

1.3 原子脱溶所需的共价键断键能 E_t 的计算

原子脱溶所需的共价键断键能包括两部分: 1) 克服基体原子束缚的共价键断键能 E_t ; 2) 克服反应界面无序过渡区原子束缚的共价键断键能 δE 。由于无序过渡区中原子无规则排列, 所以假定无序过渡区原子对任何晶面上原子的束缚能 δE 都相等。因此, 为了比较不同晶体取向上原子界面系数的大小, 只需分别计算出不同晶面取向上原子脱溶所需克服基体原子束缚的共价键断键能 E_t , 也就是计算反应基体相邻原子对脱溶原子的束缚能。因此, 本文作者基于 CuTi₂ 基体的理想晶体结构计算不同晶面上原子脱溶克服基体原子束缚所需的共价键断键能 E_t , 计算结果可以为理论研究界面扩散反应提供一定的参考。

以 CuTi_2 晶体的(101)、(100)、(001)、(110)和(013)等低指数晶面为例(图3),分别计算 Cu 原子和 Ti 原子脱溶所需的共价键断键能 E_t 。

CuTi_2 晶体结构中沿 $\langle 101 \rangle$ 和 $\langle 001 \rangle$ 方向 Cu 和 Ti 原子层并非交替堆垛, Cu 原子层位于两个 Ti 原子层之间,两个 Cu 原子层之间则有两个 Ti 原子层。当(101)为反应晶面时,两层 Ti 原子沿 $\langle 101 \rangle$ 和 $\langle \bar{1}0\bar{1} \rangle$ 方向脱溶时所需断裂的共价键种类和数量不同,因此,在表3中分两种情况分别列出。同样地,当(001)为反应晶面时,Ti 原子沿 $\langle 001 \rangle$ 和 $\langle 00\bar{1} \rangle$ 方向脱溶时所需断裂的共价键种类和数量也不同,因此也分两种情况列于表3中。

共价键断键能与共价键键能大小相等,符号相反,因此,各个晶面原子脱溶所需的总的共价键断键能 E_t 等于各个所需断裂的共价键断键能 $-E_{\alpha}$ 之和,计算式可表示为

$$E_t = \sum(-E_{\alpha}) \quad (15)$$

利用式(15)计算所得 Cu 原子和 Ti 原子脱溶所需的共价键断键能 E_t 列于表4。

从表4中可以看出,不同取向上同类原子脱溶所需的共价键断键能 E_t 不同。同时,对于任一晶面, Cu 原子扩散溶出所需的共价键断键能均低于 Ti 原子的共价键断键能。

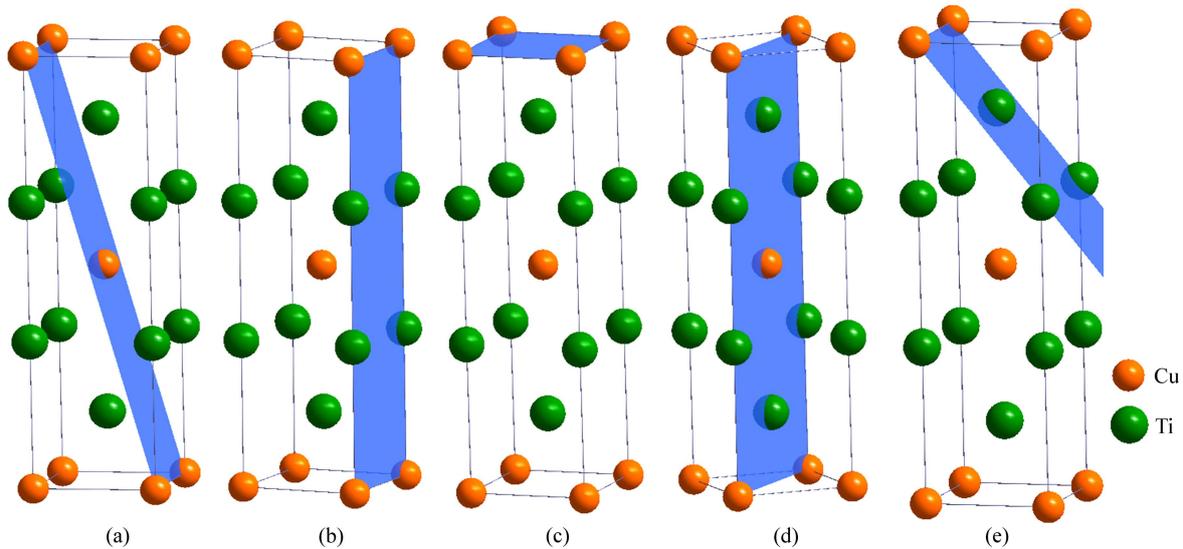


图3 CuTi_2 晶体的晶面结构

Fig. 3 Crystal plane structures of CuTi_2 : (a) (101)=(011); (b) (100)=(010); (c) (001); (d) (110); (e) (013)

表3 反应晶面的键络分布

Table 3 Bond nets of active crystal planes

Reaction atom	Atom pair	Bond length/Å	Number of broken bonds for atomic dissolution				
			(101)	(100)	(001)	(110)	(013)
Ti	Ti—Ti	2.943 8	3, 3	3	4, 4	2	3
	Ti—Ti	2.831 8	2, 2	2	4, 0	3	4
	Cu—Ti	2.710 8	2, 2	2	0, 4	3	2
	Ti—Ti	3.473 1	1, 0	1	0, 1	1	0
	Ti—Ti	4.163 2	2, 2	2	4, 4	3	2
	Cu—Ti	3.656 5	0, 1	1	1, 0	1	1
Cu	Cu—Ti	2.710 8	4	4	4	6	6
	Cu—Cu	2.943 8	3	3	4	2	3
	Cu—Cu	4.163 2	2	2	4	3	2
	Cu—Ti	3.656 5	1	2	1	2	1

表 4 Cu 原子和 Ti 原子脱溶所需的共价键断键能 E_t Table 4 Bond breaking energy E_t during dissolution of Cu and Ti atoms

Reaction crystal plane	$E_t(\text{Ti})/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$E_t(\text{Cu})/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
(101)	-362.6, -358.5	-187.7
(100)	-363.4	-188.6
(001)	-458.8, -351.4	-193.6
(110)	-432.4	-267.6
(013)	-499.0	-272.5

2 不同取向上原子界面系数的比较

三元固态反应过程中消耗相基体界面原子活化后都用于形成生成相中的另一种晶相, 因此, 可以认为无论来自哪个晶面的同种原子, 其活化态的能量都是相等的, 即 E_a 为一定值。同时, 在相同反应条件下, k_0 可看作常数。因此, 为了比较相同反应条件下不同取向原子界面系数的大小, 引入一个界面扩散因子 η :

$$\eta_i = \frac{k_i}{k_s} = \frac{k_0 \exp\left[\frac{-(E_a - E_t^i - \delta E)}{RT}\right]}{k_0 \exp\left[\frac{-(E_a - E_t^s - \delta E)}{RT}\right]} = \exp\left[\frac{(E_t^i - E_t^s)}{RT}\right] \quad (16)$$

式中: k_i 为晶面 i 的界面系数; k_s 为选定的基准晶面的界面系数。若 $\eta_i > 1$, 则晶面 i 的界面系数大于基准晶面的界面系数; 若 $\eta_i < 1$, 则 i 晶面的界面系数小于基准晶面的界面系数; 若 $\eta_i = 1$, 则 i 晶面的界面系数等于基准晶面的界面系数。

由指数函数性质可知, 当 $(E_t^i - E_t^s) > 0$ 时, $\eta_i > 1$, 且随着差值的增大而增大; 当 $(E_t^i - E_t^s) < 0$ 时, $\eta_i < 1$, 且随着差值的增大而增大; $(E_t^i - E_t^s) = 0$ 时, $\eta_i = 1$ 。

例如, 利用式(16), 假设反应温度为 663 K, 以(013)面为基准面, 对(100)和(013)面的 Cu 原子界面系数进行比较, 可以计算 η 值:

$$\eta_{(100)} = \frac{k_{(100)}}{k_{(013)}} = \frac{k_0 \exp\left[\frac{-(E_a - E_t^{(100)} - \delta E)}{RT}\right]}{k_0 \exp\left[\frac{-(E_a - E_t^{(013)} - \delta E)}{RT}\right]} = \exp\left[\frac{(E_t^{(100)} - E_t^{(013)})}{RT}\right] = \exp\left[\frac{-188.6 - (-272.5)}{8.314 \times 10^{-3} \times 663}\right] = 4.08 \times 10^6 \quad (17)$$

从计算结果可知, (100)面的 Cu 原子界面系数远大于(013)面。利用表 4 中数据, 以(013)面为基准面, 依次分别比较不同取向 Cu 原子和 Ti 原子的界面扩散因子 η 的相对大小。对于 Ti 原子脱溶存在两种情况的晶面, 取两种共价键断键能的算术平均值。比较得出: 对于 Cu 原子不同取向界面系数由大到小的顺序为(101)、(100)、(001)、(110)、(013); Ti 原子界面系数同样也遵循此顺序。

3 结论

1) CuTi₂ 晶体中 Cu 原子处于 A 种杂化第 15 阶, 共价电子数为 5.862 0; Ti 原子处于 B 种杂化第 6 阶, 共价电子数为 3.144 0。结构中键能最大的共价键为键长 $D=0.28318 \text{ nm}$ 的 Ti—Ti 键, 键能为 70.25 kJ/mol, 这导致晶体中 Cu 原子脱溶所需的共价键断键能低于 Ti 原子脱溶所需的共价键断键能。

2) 分别计算了 CuTi₂ 基体中 Cu 原子和 Ti 原子脱溶所需的共价键断键能。在此基础上, 引入一个界面扩散因子 η 来比较不同取向上原子界面系数的相对大小。以(013)面为基准, Cu 原子和 Ti 原子界面系数由大到小的顺序为(101)、(100)、(001)、(110)、(013)。研究结果对于 CuTi₂/Zn 反应体系及其他 CuTi₂ 反应体系固态反应区的结构演变分析具有重要价值^[21]。

3) 通过对计算结果分析可以预测: 如果 CuTi₂ 基体参与的固态反应为界面系数控制, 那么晶面反应速率由快到慢的顺序为(101)、(100)、(001)、(110)、(013)。这有待采用扩散实验以及电子背散射衍射分析技术进行进一步的验证。

REFERENCES

- [1] OSINSKI K, VRIEND A W, BASTIN G F, van LOO F J J. Periodic formation of FeSi in diffusion couples Fe (15 wt.% Si)-Zn[J]. Zeitschrift Fur Metallkunde, 1982, 73(4): 258-261.
- [2] 陈永翀, 其 鲁, 张永刚, 陈昌麒. 固态反应周期层片型结构分析[J]. 金属学报, 2005, 41(3): 235-241.
CHEN Yong-chong, QI Lu, ZHANG Yong-gang, CHEN Chang-qi. The analysis of periodic layer formation during solid state reaction[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2005, 41(3): 235-241.
- [3] HE M, SU X P, YIN F C, WANG J H, LI Z. Periodic layered structure in Ni₃Si/Zn diffusion couples[J]. Scripta Materialia, 2008, 59(4): 411-413.
- [4] CHEN Y C, XU J, FAN X H, ZHANG X F, HAN L, LIN D Y, LI

- Q H, UHER C. The mechanism of periodic layer formation during solid-state reaction between Mg and SiO₂[J]. *Intermetallics*, 2009, 17(11): 920–926.
- [5] RIJNDERS M R, KODENTSOV A A, CSERHÁTI C, van den AKKER J, van LOO F J J. Periodic layer formation during solid state reactions[J]. *Defect & Diffusion Forum*, 1996, 129/130: 253–268.
- [6] CHEN Y C, ZHANG X F, HAN L, DU Z W. Periodic layer formation during solid state reaction between Zn and CuTi[J]. *Materials Letters*, 2012, 76: 151–154.
- [7] CHEN Y C, ZHANG Y G, CHEN C Q. General theory of interdiffusion growth in diffusion couples[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2004, 368(1/2): 1–9.
- [8] 陈永翀, 其鲁, 张永刚, 陈昌麒. 固体互扩散生长的唯象理论[J]. *北京大学学报: 自然科学版*, 2006, 42(2): 168–174.
CHEN Yong-chong, QI Lu, ZHANG Yong-gang, CHEN Chang-qi. Phenomenological theory of interdiffusion growth of solid phase[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis: Natural Science*, 2006, 42(2): 168–174.
- [9] CHEN Y C, ZHANG Y G, CHEN C Q. Quantitative description of periodic layer formation during solid state reactions[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2003, 362(1/2): 135–144.
- [10] 闻立时. 固体材料界面研究的物理基础[M]. 北京: 科学出版社, 1991: 158–161.
WEN Li-shi. *Physical fundamentals of solid-material interface*[M]. Beijing: Science Press, 1991: 158–161.
- [11] KIKUCHI R, SATO H. Substitutional diffusion in an ordered system[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1969, 51(1): 161–181.
- [12] 余瑞璜. 固体与分子经验电子理论[J]. *科学通报*, 1978, 23(4): 217–224.
YU Rui-huang. Empirical electron theory of solid and molecules[J]. *Chinese Science Bulletin*, 1978, 23(4): 217–224.
- [13] 彭可, 易茂中, 陶辉锦, 冉丽萍. MoSi₂ 价电子结构分析及结合能计算[J]. *中国有色金属学报*, 2007, 17(2): 216–222.
PENG Ke, YI Mao-zhong, TAO Hui-jin, RAN Li-ping. Valence electronic structure analysis and cohesive energy calculation of MoSi₂[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2007, 17(2): 216–222.
- [14] 蒋淑英, 李世春. Au-Cu 系金属间化合物价电子结构及晶体结合能计算[J]. *中国有色金属学报*, 2010, 20(4): 743–748.
JIANG Shu-ying, LI Shi-chun. Calculation of valence electron structures and cohesive energies of intermetallic compounds in Au-Cu system[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(4): 743–748.
- [15] 刘志林. 合金价电子结构与成分设计[M]. 吉林: 吉林科学技术出版社, 1990: 1–13.
LIU Zhi-lin. *Alloy valence electron structures and composition design*[M]. Jilin: Jilin Science and Technology Press, 1990: 1–13.
- [16] 付宝勤. 基于固体与分子经验电子理论的表面能分析及计算[D]. 北京: 北京化工大学, 2010: 13–17, 104.
FU Bao-qin. *Analysis and calculation of surface energy with the empirical electron theory of solid and molecule*[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2010: 13–17, 104.
- [17] 周飞. MoSi₂ 和 WSi₂ 相结构和性能的电子理论研究[J]. *硅酸盐学报*, 2000, 28(5): 462–464.
ZHOU Fei. Study on the structure and properties for MoSi₂ and WSi₂ phases by electron theory[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2000, 28(5): 462–464.
- [18] 余瑞璜. 固体与分子经验电子理论—等效价电子假设[J]. *科学通报*, 1981, 26(4): 206–209.
YU Rui-huang. The empirical electron theory of solids and molecules—Equivalent valence electron hypothesis[J]. *Chinese Science Bulletin*, 1981, 26(4): 206–209.
- [19] 刘志林, 李志林, 刘伟东. 界面电子结构与界面性能[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 223–238.
LIU Zhi-lin, LI Zhi-lin, LIU Wei-dong. *Valence electron structures and properties of interface*[M]. Beijing: Science Press, 2002: 223–238.
- [20] 徐万东, 张瑞林, 余瑞璜. 过渡金属化合物晶体结合能计算[J]. *中国科学: A 辑*, 1988, 18(3): 323–330.
XU Wan-dong, ZHANG Rui-lin, YU Rui-huang. Calculation of cohesive energy of transition metal compounds[J]. *Science in China: Series A*, 1988, 18(3): 323–330.
- [21] CHEN Y C, ZHANG X F, LI Y J, REN Y K, LIN D Y, WANG Q P. Featherly structure discovered in the reaction zone of diffusion couple Zn/CuTi₂[J]. *Materials Letters*, 2012, 85: 142–145.

(编辑 陈卫萍)