文章编号: 1004-0609(2007)02-0216-06

MoSi₂价电子结构分析及结合能计算

彭 可¹, 易茂中¹, 陶辉锦², 冉丽萍¹

(1. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室,长沙 410083;2. 中南大学 材料科学与工程学院,长沙 410083)

摘 要:根据固体与分子经验电子理论,通过键距差(BLD)方法,计算了金属间化合物 MoSi₂的价电子结构和理论结合能。结果表明,MoSi₂理论结合能为1677.1 kJ/mol,与实验值吻合。由于 Si 原子偏移,沿〈001〉方向分布的 Si—Si 原子键共价电子数最多,n_D=0.402 04。MoSi₂晶体中含有较高密度的晶格电子,使 MoSi₂具有良好的导电性。MoSi₂晶体中键络分布不均匀性是导致晶体脆性的主要原因。

关键词:二硅化钼;价电子;结合能;脆性

中图分类号: TG 148 文献标识码: A

Valence electronic structure analysis and cohesive energy calculation of MoSi₂

PENG Ke¹, YI Mao-zhong¹, TAO Hui-jin², RAN Li-ping¹

(1. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: According to the empirical electron theory of solid and molecule, the valence electron structure and theoretical cohesive energy of $MoSi_2$ were calculated by the BLD method. The results show that the theoretical cohesive energy of $MoSi_2$ is 1 677.1 kJ/mol, which agrees well with the experimental data. Because of a shift in Si positions, the valence electrons between Si—Si atoms along <001> direction are the most ($n_D = 0.402$ 04). There are lattice electrons with higher densities in $MoSi_2$, which accounts for the good conductivity of $MoSi_2$. Also, it is speculated that the brittleness of $MoSi_2$ can be explained primarily by a heterogeneity of bond distribution.

Key words: molybdenum disilicide; valence electron; cohesive energy; brittleness

金属间化合物 MoSi₂ 以其高熔点(2 030 ℃)、较低 密度(6.24 g/cm³)、优异的高温抗氧化性和耐蚀性、良 好的导电导热性而成为新型高温结构材料和微电子领 域的研究热点之一^[1-2]。但 MoSi₂在 900 ℃以下断裂韧 性仅为 2~4 MPa·m^{1/2},低温脆性妨碍了它的实际应用。 从价电子结构的层次去理解 MoSi₂的一些重要性能, 对于有效改善材料的性能和更好的进行材料设计具有 重要意义。

MoSi₂是一种道尔顿型金属间化合物,1900 ℃以

下为 C11_b型体心正方结构(如图 1 所示),空间群为 I4/mmm, Mo 原子占据 2a(0,0,0)位,Si 原子占据 4e(0,0,u)位。MoSi₂的理论研究已有较多工作涉及, 以前研究认为,尽管沿<001>方向 Mo、Si 原子层并非 交替堆垛,但在(001)面的面间距相等,即 u=c/3^[3]。但 是,通过 X 射线粉末衍射的 Rietveld 精修^[4]和单晶体 衍射法^[5]测定 MoSi₂ 晶体结构,发现在<001>方向上 Si 原子向相邻的 Si 原子偏移,偏离 c/3 位置。 Bhattacharyya 等^[6]利用自洽赝势电子理论计算了

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50472078); 教育部博士点基金资助项目(20040533006)

收稿日期: 2006-07-25; 修订日期: 2006-11-29

通讯作者:易茂中,博士,教授;电话: 0731-8830894; E-mail: yimaozhong@126.com



图 1 C11_b型 MoSi₂的晶体结构

Fig.1 Crystal structure of $MoSi_2$ with $C11_b$ structure

MoSi₂的电子结构和理论结合能,发现当 Si 原子偏离 c/3 位置时,MoSi₂总能量减小,但理论结合能与实验 值存在较大误差,且没有确切给出 MoSi₂金属间化合 物金属键与共价键含量。而应用固体与分子经验电子 理论,可直接讨论金属间化合物中原子所处价态并半 定量给出原子键中共价键的相对贡献。周飞^[7]用固体 与分子经验电子理论分析了 MoSi₂的价电子结构,但 没有考虑 Si 原子的偏移对实验键距的影响,而实验键 距是确定原子杂化状态的重要参数。

本文作者利用固体与分子经验电子理论,考虑了 Si 原子的偏移,对 MoSi₂进行价电子结构分析,并用 徐万东等^[8]提出的过渡金属化合物晶体结合能公式计 算了 MoSi₂的理论结合能,分析了 Si 原子偏移对价电 子结构的影响和 MoSi₂晶体脆性产生的主要原因。

1 理论键距的计算

固体与分子经验电子理论的核心是原子的杂化状

表1 从实验和理论计算获得的 MoSi2 晶胞结构参数

Table 1 Structure parameters of MoSi2 obtained from experiments and calculations

态和键距差法(Bond Length Difference, BLD)。键距差 法利用已知的晶格参数求得晶体中各原子的杂化和它 们之间的共价电子分布,建立起晶体或分子的价电子 结构^[9]。进行 BLD 计算的前提条件是必须知道其晶体 结构,即要知道晶体结构类型、晶格常数和原子坐标 参数的具体数值。从实验和理论计算获得的 MoSi₂ 晶 胞结构参数列于表 1。本文作者采用文献[5]的晶胞结 构参数来计算实验键距,即 *a*=0.320 56 nm, *c*=0.78450 nm, *u*=0.263 03 nm。

利用式(1)可计算原子间键距。

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

式中 *u、v* 表示成键的两个原子,其坐标参数分别为 (*x_u*, *y_u*, *z_u*)和(*x_v*, *y_v*, *z_v*); *a、b、c* 为晶格常数。

通过分析 MoSi₂ 的晶体结构,位于中心结点的 Mo 原子和 8 个顶角的 Mo 原子为同类原子,位于体心 的 Si 原子和其他结点位置的 Si 原子也为同类原子。 所以,在 MoSi₂的 Cl1_b相结构具有 6 种不可忽略的键, 如图 1 所示,计算各键的实验键距为

 $D_{\rm A}$ =0.260 92 nm, $D_{\rm B}$ =0.263 22nm, $D_{\rm C}$ =0.263 03 nm,

 $D_{\rm D}$ =0.258 44 nm, $D_{\rm E}$ =0.320 56 nm, $D_{\rm F}$ =0.320 56 nm.

根据公式 Ia=IMISIK^[8]可求出各键的等同键数为

$$I_{\rm A}$$
=32, $I_{\rm B}$ =16, $I_{\rm C}$ =8, $I_{\rm D}$ =4, $I_{\rm E}$ =16, $I_{\rm F}$ =8.

EET 理论在计算晶体电子结构时采用键距差 (BLD)法。

由键距方程可知:

$$D_{uv}(n_{a})=R_{u}(l)+R_{v}(l)-\beta \lg n_{a}$$
因此任两键键距差为
(2)

$$D_{uv}(n_a) - D_{st}(n_{a'}) = R_u(l) + R_v(l) - R_s(l) + R_t(l) -\beta \lg(n_{a'}/n_a)$$
(3)

Deres al mothed	Lattice par	ameter/nm	Si atomic	Deferreres	
Research method	а	С	c/a	u	Reference
Powder method	0.320 0	0.786 1	2.457	0.333 <i>c</i>	[3]
LAPW	0.322 2	0.788 3	2.447	0.335 5 <i>c</i>	[10]
Pseudo-potential	0.320 2	0.785 2	2.452	0.337 4 <i>c</i>	[6]
Retrieved refinement	0.320 64	0.784 78	2.448	0.335 3 <i>c</i>	[4]
Single-crystal X-ray diffraction	0.320 56	0.784 50	2.447	0.335 3 <i>c</i>	[5]

令 $r_{\alpha} = n'_{\alpha} / n_{\alpha}$,则得到一个包含 N-1 个方程的方 程组,称为 r_{α} 方程。

计算 MoSi₂的价电子结构时将各键实验键距 $D(n_a)$ 和单键半距 $R_{Mo}(l)$ 、 $R_{Si}(l)$ 代入 r_a 方程。其中, $R_{Mo}(l)$ 、 $R_{Si}(l)$ 分别由 Mo 和 Si 的杂化表提供。取 β =0.060,由 r_a 方程计算得到各 r_a 值。

将 r_{α} 值代入 n_{α} 方程: $n_{\alpha} = \sum n_{c} / \sum (I_{\alpha}r_{\alpha})$, 求 出 n_{α} 值。根据 EET 理论,将所得 n_{α} 代入理论键距方 程,计算理论键距 $\overline{D}(n_{\alpha})$ 。

计算所得符合键距差条件的杂阶组合的 n_{α} 的最大值为 0.3~0.7,表明 β 值选取正确。

2 键能和理论结合能的计算

Mo一Mo 和 Si-Si 原子间共价键键能可用式(4) 计算:

$$E_a = bf \frac{n_a}{D_{(n_a)}} \tag{4}$$

Mo-Si原子间共价键键能可用式(5)计算,

$$E'_{a} = \overline{B}_{a} \overline{F}_{a} \frac{n_{a}}{D_{(na)}}$$
⁽⁵⁾

式中 b 为电子对核电荷的屏蔽作用系数, $\overline{B}_a = \sqrt{b_u b_v}$ 。f为原子成键能力, $\overline{F}_a = (f_u + f_v)/2$ 。

过渡金属化合物晶体结合能经验理论计算公式如下^[8]:

$$\overline{E}_c = I - Y - \overline{E}_c^0 \tag{6}$$

式中 *I* 是在晶体中不同种类的原子间相互成键时, 多为键提供共价电子的原子的类离化能; *Y* 是当不同 种类原子成键时,少提供共价电子的原子的类亲和能。

$$I = 23.061 \ 8[a(\Delta n_c)^3 + b(\Delta n_c)^2 + c(\Delta n_c)] \cdot \exp[-(\Delta n_c + 0.693)]$$
(7)

$$Y = 23.0618 y \Delta n'_c \exp[-(\Delta n'_c + 0.693)]$$
(8)

式中
$$\Delta n_c$$
 是多提供电子的原子"输出"的电子数; $\Delta n'_c$

 Table 2
 Hybridization state parameters of Mo and Si atoms

表2 Mo和Si原子杂化状态参数

是少提供电子的原子"输入"的电子数; a、b、c为由 电离能实验数据确立的实验参数^[11]; exp[$-(\Delta n_c+0.693)$] 为衰变因子; y是原子亲合能;

 \overline{E}_{c}^{0} 是与元素晶体类似的晶体结合能,其具体表达式为

$$\overline{E}_{c}^{0} = \sum_{a} \overline{B}_{a} \frac{I_{a} n_{a}}{\overline{D}_{(n_{a})}} \overline{F}_{a} + \overline{B}_{l} \frac{n_{l}}{\overline{D}} f' + b_{u} a m^{3d} + b_{u} C W \quad (9)$$

式中 $\overline{B}_{l} = (m+n) \overline{b}_{u} \overline{b}_{v}$, m, n为分子式中包含的 $u \approx v$ 原子数及 $u_{m} v_{n} \circ n_{l}$ 为晶格电子数, $f' = \sqrt{2n_{l}/n_{T}}$ 称 为晶格电子的成键能力, n_{T} 为总价电子数。 \overline{D} 为等效 键距, $\overline{D} = \sum I_{a} D(n_{\alpha}) / \sum I_{a} \circ a = 0.154$ 2, m^{3d} 为原 子磁电子数。C = 4.535, $W = (m_{T} = T + K = T) / M$ 壳 电子总数。

3 MoSi₂的价电子结构计算结果

根据 Mo 和 Si 的杂化表,将有关数据代入经验键 距公式和过渡金属化合物晶体结合能经验理论计算公 式,计算出各键距理论值和 MoSi₂的理论结合能,再 结合实验键距及结合能实验值确定最佳组合杂阶 态^[9,12-13],即可确定 Mo 和 Si 所在杂阶。

通过编程计算, MoSi, 晶体的 Mo 处于丙种杂化第 3 阶, Si 处于第1 阶。利用式(4)和(5)计算各键键能。 计算过程中所需的 Mo 原子和 Si 原子的杂化状态参数 如表 2 所示。表中 σ 表示杂阶的顺序, R(l)表示单键半 距; l、m、n和l'、m'、n'分别表示原子杂化h态和t态中的 s、p、d 共价电子数和晶格电子数; τ、τ'是参数, 当 s 电子是共价电子时, $\tau=\tau'=1$, 当 s 电子是晶格电子 时, $\tau=\tau'=0$; $C_{h\sigma}$ 与 $C_{t\sigma}$ 分别表示第 σ 杂阶中h态和t态 的成分; $n_{T\sigma}$ 、 $n_{l\sigma}$ 、 $n_{c\sigma}$ 分别表示第 σ 杂阶的总价电子数、 晶格电子数和共价电子数。计算得到的 MoSi₂ 的价电 子结构和各键键能值列于表 3, MoSi2 晶体结合能计算 结果列于表4。MoSi2晶体理论结合能为1677.1kJ/mol, 与 MoSi₂ 结 슴 能 实 验值(1681.2 kJ/mol^[6])仅相差 0.24%,比用自洽赝势电

	-										_				
Atom	σ	R(l)/nm	l	т	п	τ	l'	<i>m'</i>	n'	τ'	$C_{h\sigma}$	$C_{t\sigma}$	$n_{T\sigma}$	$n_{l\sigma}$	$n_{c\sigma}$
Мо	C3	0.108 01	1	0	5	0	0	0	4	1	0.949 2	0.050 8	5.898 4	0.949 2	4.949 2

第17卷第2期 彭 可,等: MoSi ₂ 价电子结构分析及结合能计算											219				
Si	1	0.117 00	2	2	0	0	1	3	0	1	1	0	4	2	2
表 3 MoSi	2价电	子结构													
Table 3Va	lence e	lectron str	ucture	of MoS	Si ₂										
Bond	1	Bonde	d atom		Ia	1		n_{α}		$D(n_{a})$)/nm	$\overline{D}(n$	$_{\alpha})/nm$	$E_{\alpha}/(\mathbf{k}$	$J \cdot mol^{-1}$)
А		Мо	-Si		32	2		0.258 88		0.26	0 92	0.2	60 22	26	5.420
В		Si-	-Si		16	6		0.334 66		0.26	3 22	0.2	62 52	21	.488
С		Мо	-Si		8			0.238 74		0.26	3 03	0.2	62 33	24	4.169
D		Si-	-Si		4			0.402 04		0.25	8 44	0.2	57 74	26	5.293
Е		Si-	-Si		16	6		0.037 06		0.32	0 56	0.3	19 86	1	.953
F		Mo-	-Mo		8			0.018 59		0.32	0 56	0.3	19 86	2	.278
		β=0.0)60 nm				ΔD =	$ D_a - \overline{D}_a $	_a = 6.9	96×10 ⁻²	nm				

子理论计算的结果(E_{MoSin}=1847.8 kJ/mol^[6])要好得多。

4 分析与讨论

4.1 Si 原子偏移对共价电子的影响

余氏分子经验电子理论(EET)认为:共价电子对是 原子间结合的主要基础,原子间结合力的大小取决于 共价电子数。两原子之间结合键的共价电子数越多, 原子间结合力越大。由于 Si 原子从 u=c/3 的位置偏移 到 u=0.335 3c 的位置,使得沿 c 轴方向的分布的最近 邻 Si—Si 原子键(D键)键距最短。由表 3 可见,D 键上共价电子对数最多, $n_D=0.402$ 04,其键能仅次于 A 键, $E_D=26.293$ kJ/mol。Harad 等^[4]利用离散变分 Xa 原子簇方法计算出,由于 Si 原子的偏移,Si—Si 原子 结合键之间的电子密度增加,键能增加,该键的电子 密度最高,具有强的共价相互作用。用最大熵值法 (MEM)^[14]可以得到相同的结论。

4.2 MoSi₂熔点与价电子结构的关系

表 4	MoS ₁₂	晶体结合	言能1	オ昇	致 据	给果	
T . 1. 1 .	4 0	1. 1.4	1.4.	1		. C C . 1	

MoSi₂具有高熔点(2 030 ℃),在氧化性气氛下能 长期使用到 1 600 ℃而不致破坏。其高熔点的成因可 以从其价电子结构特点去加以分析。根据 EET 理论 ^[10],晶体熔化只需使晶体中维持原子呈三维周期排列 的主干键络破坏。随着温度升高,固态晶体的原子热 振动振幅增加。当温度升至熔化温度时,原子热振动 振幅大到足以破坏近邻原子之间的结合键,即原子振 动动能达到主干键络的键能,主干键络结合被破坏, 晶体发生熔化。根据键能计算结果,在 MoSi₂晶体中, 沿<331>位向分布的 A 键的键能最大, E_A =26.420 kJ/mol,且有 32 个等同键数,是晶体中维持原子呈三维 周期排列的主干键络。要使 MoSi₂相熔化,必须破坏 A 键,需要较高能量,因而宏观上就表现为高熔点。

4.3 MoSi2 电阻率与价电子结构的关系

按 EET 理论, 晶格电子数目的增加意味着晶体导 电性的增加。由文献[9, 15], 纯 Mo 晶体的杂阶为 A3, Si 的杂阶为 4。在 Mo 与 Si 反应前, Mo 原子有 1.238 6 个晶格电子, 具有较好的导电性; Si 原子在 4 阶形 成 sp³ 共价键, 由于较强的共价键, 其电子不易脱离

Table 4 Calculation	data and result	s of Cohesive E	Energy of MoSi ₂					
Atom	b_n		f	f'	[<i>n</i> _l /	$\overline{D}(n_l)] \cdot f'$	Δn_c	
Мо	45.73		2.048	0.567		0.194	-2.326	
Si	32.89		1.225	1.000		0.720	+1.163	
Atom	а	b	С	Ι	у	Y	E_u^{cE}	
Мо	0.31 71	0.31 71 3.582 6		145.17	-	_	658	
Si	_	_	_	_	1.390	48.74	446	
E _c	H_{f}^{θ}		\overline{E}_{c}^{0}	\overline{E}_{c}	\overline{E}_{c}		$\Delta E_c / E_c$	
1 681.2	-131.2		1 773.5	1 677.1	1 677.1 4.1		0.24%	

1) Unit of *I*, *Y*, E_u^{cE} , E_c , H_f^{θ} , \overline{E}_c^0 , \overline{E}_c and ΔE_c is kJ·mol⁻¹

晶格的束缚而参与导电,仅有 0.336 个晶格电子。由 表 2 可知,Mo 与 Si 反应形成 MoSi₂后,MoSi₂晶体 Mo 原子处于丙种杂化第 3 阶,有 0.949 2 个晶格电子; 而 Si 原子处于第 1 阶,有 2 个晶格电子。虽然 Mo 原 子的晶格电子数有所减少,但 Si 原子的晶格电子数大 幅增加,MoSi₂的平均晶格电子数为(*n*_{Mo}+2*n*_{ISi})/3= (0.949 2+2×2)/3=1.649 7,其晶格电子数大于反应前 参与导电的晶格电子数。由此可以推断,MoSi₂晶体 具有较好的导电性。实验结果表明,其室温电阻率为 21.5 μΩ·cm^[16]。EET 理论计算与实验结果吻合。

4.4 MoSi₂价电子结构与脆性

尽管影响脆性的因素是多方面的,但某些合金(特别是金属间化合物)的脆性可与其价电子结构特点直接联系^[17-18]。MoSi₂ 晶胞空间键络在(100)面上的投影如图 2 所示。由计算结果可知 MoSi₂ 的(100)面之间分布着最强键 A 键和较强键 B 键,分别有 32 和 16 个等同键数;而(100)面上各键共价电子数相对较少,虽然次强键 D 键和较强键 C 键分布其上,但等同键数分别为 4 和 8,且分布不对称,而其他键的键强又很弱。因此,C11_b型晶体对称性差,MoSi₂ 晶体中价电子结构的分布不均匀,晶体中强弱键交错是导致晶体脆性的主要原因。在应力作用下容易因弱键断开而产生微裂纹,故造成 MoSi₂具有较高的本征脆性。



图 2 MoSi₂ 晶胞各键在(100)面上的投影

Fig.2 Projection draws of every bonds in $MoSi_2$ cell on (100) Plane: \bigcirc —Mo(on 0a); \bigcirc —Mo(on 0.5a); \square —Si(on 0a); \blacksquare —Si(on 0.5a)

5 结论

 MoSi₂ 晶体 Mo 原子处于丙种杂化第 3 阶,其 中晶格电子为 0.949 2,共价电子为 4.949 2;而 Si 原 子处于第 1 阶,晶格电子为 2,共价电子为 2。理论结 合能为 1 677.1 kJ/mol,与实验值吻合。

2) 由于 Si 原子偏移,沿 *c* 轴方向的分布的最近 邻 Si—Si 原子键键距最短,共价电子数最多, *n*_D= 0.402 04。

3) MoSi₂ 晶体良好的导电性主要来自于 Mo—Si 成键时,Si 的杂阶向较低的杂阶方向移动,大幅增加 了 MoSi₂晶体中的晶格电子数,使 MoSi₂中晶格电子 数比反应前 Mo,Si 原子的晶格电子数之和大。

4) MoSi2 晶体中价电子结构的分布不均匀,晶体 中强弱键交错是导致晶体脆性的主要原因。

REFERENCES

- Sharif A A, Misra A, Petrovic J J, et al. Alloying of MoSi₂ for improved mechanical properties[J]. Intermetallics, 2001, 9(10/11): 869–873.
- [2] Petrovic J J. Toughening strategies for MoSi₂-based high temperature structural silicides[J]. Intermetallics, 2000, 8(9/11): 1175–1182.
- Zachariasen W. The crystal structure of MoSi₂ and WSi₂[J]. Physik Chem, 1927, 128: 39–48.
- [4] Harada Y, Morinaga M, Saso D, et al. Refinement in crystal structure of MoSi₂[J]. Intermetallics, 1998, 6(6): 523–527.
- [5] Tanaka K, Nawata K, Inui H, et al. Refinement of crystallographic parameters in refractory metal disilicides[J]. Mater Res Soc, 2001, 646: 4.
- [6] Bhattacharyya B K, Bylander D M, Leonard Kleinman. Comparison of fully relativistic energy bands and cohesive energies of MoSi₂ and WSi₂[J]. Phys Rev B, 1985, 32(12): 7973–7978.
- [7] 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(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(5): 462-464.
- [8] 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, 1988, 18(3): 323-330.
 XU Wang-dong, ZHANG Rui-lin, YU Rui-huang. Calculation cohesive energy of transition metal compounds[J]. Science in China A, 1988, 18(3): 323-330.
- [9] 张瑞林. 固体与分子经验电子理论[M]. 吉林: 吉林科学技

术出版社, 1993.

ZHANG Rui-lin. Empirical Electron Theory of Solid and Molecules[M]. Jilin: Jilin Science and Technology Press, 1993.

- [10] Mattheiss L F. Calculated structural properties of CrSi₂, MoSi₂, and WSi₂[J]. Physical Review B, 1992, 45(7): 3252–3259.
- [11] Kittel C. Solid State Physics [M]. New York: John Wiley and Sons Inc, 1976.
- [12] 陈舜麟, 顾 强, 王天民. Co₃Ti 与 CoTi 的晶体结构与结合能的计算及其脆性[J]. 物理学报, 1995, 44(6): 936-942.
 CHEN Shun-lin, GU Qiang, WANG Tian-ming. Constants of the intermetallic compounds Co₃Ti and CoTi and their brittleness [J]. Acta Physica Sinica, 1995, 44(6): 936-942.
- [13] 贾 堤,董治中,于申军,等. TiMe 合金的价电子结构分析 及结合能计算[J]. 稀有金属材料与工程, 1998, 27(3): 152–155. JIA Di, DONG Zhi-zhong, YU Shen-jun, et al. Calculation of cohesive energies and analysis of valence electronic structures of TiMe alloys[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 1998, 27(3): 152–155.
- [14] Takata M. The influence of the completeness of the data set on the charge density obtained with the maximum-entropy method.

A Re-examination of the Electron-Density Distribution in Si[J]. Acta Cryst A, 1996, 52: 287–290.

 [15] 殷景华,郑 馥,李 雪,等. PtSi 的价电子结构[J]. 材料研 究学报, 2000, 6: 643-646.
 YIN Jin-hua, ZHENG Fu, LI Xue, et al. PtSi valence electronic

structures[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2000, 6: 643–646.

- [16] Shackelford J F, Alexander W. CRC Materials Science and Engineering Handbook [M]. Boca Raton: CRC Press LLC, 2001.
- [17] 王沿东,孙祖庆,蔡 军,等. TiAl 金属间化合物价电子结构 即脆性[J]. 科学通报, 1991, 24: 1899-1902.
 WANG Yan-dong, SUN Zu-qing, CAI Jun, et al. Valence electron structure of TiAl and its brittleness[J]. Chin Sci Bull, 1991, 24: 1899-1902.
- [18] 杜晓东,丁厚福,宣天鹏. CrB 价电子结构对其性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2005, 12: 1980–1985.
 DU Xiao-dong, DING Hou-fu, XUAN Tian-peng. Effect of valence electron structure on property of CrB[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 12: 1980–1985.

(编辑 何学锋)