

文章编号: 1004-0609(2005)04-0546-06

Mg₁₇Al₁₂相 Ca 合金化结构稳定性的第一原理研究^①

周惦武, 彭 平, 庄厚龙, 胡艳军, 刘金水
(湖南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410082)

摘 要: 采用第一原理赝势平面波方法, 计算了 Mg₁₇Al₁₂相 Ca 合金化前后的能态与电子结构。计算结果显示: 当 Ca 分别置换 Mg₁₇Al₁₂相中 Mg(I)、Mg(II)和 Mg(III)原子时, (Mg_{17-x}Ca_x)Al₁₂相 ($x=0, 1, 4, 12$) 的负生成热逐渐升高、结合能逐渐增大, 表明 Ca 置换 Mg₁₇Al₁₂相中 Mg(III)原子时其 Ca 合金化能力最强, 合金化后形成的(Mg₅Ca₁₂)Al₁₂相结构稳定性最高。电子态密度(DOS)分析结果表明: Ca 合金化后 Mg₁₇Al₁₂相结构稳定性升高的主要原因是由于合金化后来自 Al(p)和 Ca(s)的价电子使其在低能区的成键电子数增多。

关键词: Mg₁₇Al₁₂相; 赝势平面波方法; 结合能; 电子结构

中图分类号: TG 146.2

文献标识码: A

First-principle study on structural stability of Ca alloying Mg₁₇Al₁₂ phase

ZHOU Dian-wu, PENG Ping, ZHUANG Hou-long, HU Yan-jun, LIU Jin-shui

(School of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: Using the first-principle pseudopotential plane-wave method, the energy and electronic structures of Ca alloying Mg₁₇Al₁₂ phase were investigated. The results show that the negative formation heat and the cohesive energy of (Mg_{17-x}Ca_x)Al₁₂ ($x=0, 1, 4, 12$) phases gradually increase when the Mg atoms at I, II, III positions of Mg₁₇Al₁₂ phase are substituted by Ca respectively, which indicates that for the alloying ability of (Mg_{17-x}Ca_x)Al₁₂ ($x=0, 1, 4, 12$) phase the replacement of Ca for Mg(III) atoms is the strongest among the above three substitutions, and the (Mg₅Ca₁₂)Al₁₂ phase formed by this manner has the highest structural stability. After compared the densities of states (DOS) of (Mg_{17-x}Ca_x)Al₁₂ phases, it is found that the increase of the structural stability of Mg₁₇Al₁₂ phase alloyed by Ca attributes to an increase in the bonding electron numbers at lower energy level below Fermi level, which mainly originates from the contribution of valence electron numbers of Al(p) and Ca(s) orbitals.

Key words: Mg₁₇Al₁₂ phase; pseudopotential plane-wave method; cohesive energy; electronic structure

镁合金材料广泛应用于航空、航天和汽车等行业。应用在汽车上的镁合金零部件大多是压铸件, 而 Mg-Al 系合金占压铸镁合金用量 90% 以上。该合金系主要由 α Mg 固溶体与 β Mg₁₇Al₁₂ 沉淀相组成^[1], 由于 β Mg₁₇Al₁₂ 相在高温下易软化, 不能有效钉扎晶界和抑制高温晶界转动, 导致高温强度、蠕变性能下降, 因此限制了 Mg-Al 系合金的应用。为提高镁合金的高温蠕变性能, 通常采用降低铝含

量以减少低熔点、易软化与粗化 Mg₁₇Al₁₂ 的相含量^[1], 或通过添加合金元素如 RE、Ca、Sr、Si 等以生成较高稳定性的新金属间化合物弥散相, 其中 Ca 元素由于成本低而备受关注^[2], Mg-Al-Ca 合金系近期成为研究热点^[3-5]。

实验发现^[6]: 当在 Mg-Al 耐热合金中加入少量 Ca 时, Ca 基本上都溶入了 Mg₁₇Al₁₂ 相中, 并且使 Mg₁₇Al₁₂ 相的熔点从合金化前的 449 °C 升高到了

① 基金项目: 教育部博士点基金资助项目(20020530012); 教育部科技重点资助项目(104139)

收稿日期: 2004-10-27; 修订日期: 2005-01-13

作者简介: 周惦武(1971-), 男, 讲师, 博士研究生。

通讯作者: 彭 平, 博士; 电话: 0731-8822663; E-mail: ppeng@hnu.cn

合金化后的 468 °C。通常, 金属间化合物由于存在金属键, 还具有共价键与离子键, 因此原子间结合力较强, 具有高熔点、高硬度的特性, 但 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相的熔点却较低, Ca 合金化能使其熔点较大幅度提高, 研究其作用机制将是一个非常有意义的工作。最近, 闵学刚等^[6]通过经验电子理论(EET)从价键结构上对其进行了探讨, 他们的工作主要是计算了 Ca 对 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相中第三类 Mg 原子(见图 1) 置换后价电子结构特性的变化, 认为 Ca 提高 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相稳定性的主要原因是 Ca 合金化提高了 Al-Mg(III) 原子间的共价键与非共价键强度, 并且使共价电子在主键和整个结构中的分配更加均匀。但是, 他们仅尝试性地考虑了对其 Mg(III) 原子的置换, 没有从能量的角度对其不同位置 Ca 合金化的形成能力和合金化后相结构稳定性等方面来进行研究。为此, 本文作者进一步采用基于密度泛函理论的第一原理赝势平面波方法, 比较系统地研究了 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相 Ca 合金化前后的能量与电子结构, 以期探讨 Ca 合金化对 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相结构稳定性的影响及其电子作用机制。

1 计算模型与方法

1.1 计算模型

A12 型 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相的晶体结构如图 1(a) 所示, 晶格常数 $a = b = c = 10.5797 \text{ \AA}$ 。空间群为 $\bar{1}43m$, 最高对称型为 T_d^3 。晶胞中原子总数为 58, 各原子坐标为

$$\begin{aligned} &+ 2\text{Mg(I)}: (0, 0, 0), (1/2, 1/2, 1/2); \\ &+ 8\text{Mg(II)}: (x, x, x), (-x, -x, x), x = \end{aligned}$$

0.32;

$$\begin{aligned} &+ 24\text{Mg(III)}: (x, x, z), (-x, -x, z), \\ &(-x, x, -z), (x, -x, -z), x = 0.36, z = 0.04; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &+ 24\text{Al}: (x, x, z), (-x, -x, z), (-x, x, \\ &-z), (x, -x, -z), x = 0.09, z = 0.28. \end{aligned}$$

计算采用原胞模型, 原胞结构如图 1(b) 所示, 原子总数为 29, 包含 12 个 Al 原子和 17 个 Mg 原子(分别为 1 个 Mg(I)、4 个 Mg(II) 和 12 个 Mg(III) 原子)。考虑到 Ca 原子与 Mg 原子大小更接近, 因此 Ca 合金化时, 分别用 1 个 Ca 置换 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 原胞中的 1 个 Mg(I), 4 个 Ca 置换 4 个 Mg(II), 12 个 Ca 置换 12 个 Mg(III), 相应得到 $(\text{Mg}_{16}\text{Ca})\text{Al}_{12}$ 、 $(\text{Mg}_{13}\text{Ca}_4)\text{Al}_{12}$ 与 $(\text{Mg}_5\text{Ca}_{12})\text{Al}_{12}$ 原胞模型。

1.2 计算方法

本文采用的计算程序是 Castep(Cambridge Serial Total Energy Package) 总能计算软件包^[7, 8], 其总能量包括动能、静电能和交换关联能 3 部分, 交换关联能采用广义梯度近似(GGA)中的 Perdew-Burke-Ernzerhof 形式^[9, 10], 赝势为倒易空间中的超软(ultrasoft)赝势^[11], 经测试 K 点网格数取 $6 \times 6 \times 6$, 动能截断点取 330.0 eV 较合理。总能量计算采用自洽迭代(SCF)方法, 自洽计算应用 Pulay 密度混合法^[12]。总能计算时, 使用了基集修正。在进行各项计算之前, 都用 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) 方法进行了几何优化, 以求得它们的局域最稳定结构。自洽计算时, 体系总能量的收敛值取 $5.0 \times 10^{-6} \text{ eV/原子}$, 每个原子上的力低于

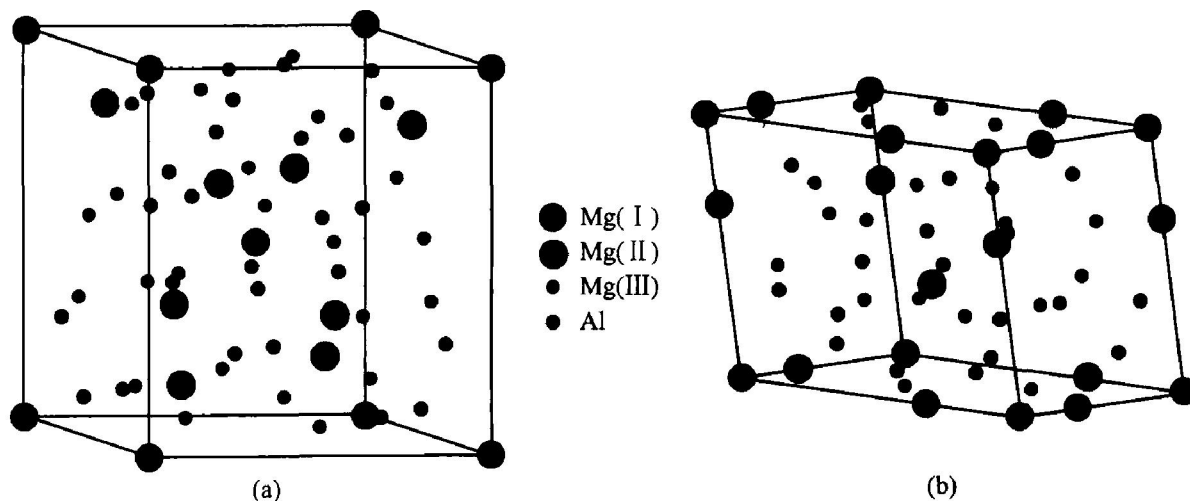


图 1 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相的晶胞(a)与原胞(b)结构

Fig. 1 Modes of cell(a) and primitive cell(b) of $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ phase

0.01 eV/Å, 公差偏移小于 5.0×10^{-4} Å, 应力偏差小于 0.02 GPa。

2 结果与讨论

2.1 平衡晶格常数

$\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 、 $(\text{Mg}_{16}\text{Ca})\text{Al}_{12}$ 、 $(\text{Mg}_{13}\text{Ca}_4)\text{Al}_{12}$ 、 $(\text{Mg}_5\text{Ca}_{12})\text{Al}_{12}$ 原胞的平衡晶格常数值如表 1 所示。结果显示, $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 原胞的平衡晶格常数为 9.057 Å, 与实验值 9.145 Å (注: 其值由 $\text{Al}_{12}\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 晶胞晶格常数实验值 10.56 Å^[6] 换算得到) 很接近, 误差为 0.962%; Ca 合金化后, 晶体原胞的平衡晶格常数增大, 当 Ca 依次置换 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相中的 Mg(I)、Mg(II) 和 Mg(III) 原子时, 相应的 $(\text{Mg}_{16}\text{Ca})\text{Al}_{12}$ 、 $(\text{Mg}_{13}\text{Ca}_4)\text{Al}_{12}$ 、 $(\text{Mg}_5\text{Ca}_{12})\text{Al}_{12}$ 平衡晶格常数依次增大, 表明 Ca 合金化使 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相的晶胞体积膨胀, 此结果与文献[6]报道的 $\text{Mg}_{16.5}\text{-Ca}_{0.5}\text{Al}_{12}$ 晶胞的晶格常数(约 10.608 Å)比 $\text{Mg}_{17}\text{-Al}_{12}$ 大的结果一致。

表 1 Ca 合金化前后 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相的平衡晶格常数(a)和合金生成热(ΔH)

Table 1 Equilibrium lattice constant (a) and formation heat (ΔH) of $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ phase with and without Ca addition

Phase	$a/\text{Å}$	E_{tot}/eV	$\Delta H/(\text{eV} \cdot \text{atom}^{-1})$
$\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$	9.057	-17 311.643 9	-0.034 0
$(\text{Mg}_{16}\text{Ca})\text{Al}_{12}$	9.094	-17 338.338 7	-0.059 0
$(\text{Mg}_{13}\text{Ca}_4)\text{Al}_{12}$	9.260	-17 417.477 5	-0.102 3
$(\text{Mg}_5\text{Ca}_{12})\text{Al}_{12}$	9.887	-17 625.337 9	-0.108 5

2.2 合金生成热

采用如下公式计算了 $(\text{Mg}_{17-x}\text{Ca}_x)\text{Al}_{12}$ 原胞模型平均每个原子的生成热(ΔH)^[13, 14]:

$$\Delta H = \frac{1}{29} [E_{\text{tot}} - (17-x)E_{\text{solid}}^{\text{Mg}} - xE_{\text{solid}}^{\text{Ca}} - 12E_{\text{solid}}^{\text{Al}}] \quad (1)$$

式中 E_{tot} 表示原胞的总能量, $E_{\text{solid}}^{\text{Mg}}$ 、 $E_{\text{solid}}^{\text{Ca}}$ 、 $E_{\text{solid}}^{\text{Al}}$ 分别表示固态 hcp-Mg、fcc-Ca、fcc-Al 平均每个原子的能量, x 表示被置换 Mg 原子或 Ca 合金化原子的个数。晶态单原子能量计算时, 采用与计算原胞总能量相同的赝势, Mg、Al、Ca 晶体单原子能量的计算值分别为: -977.87 eV、-57.24 eV、-1003.83 eV。计算得到的 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 、 $(\text{Mg}_{16}\text{Ca})\text{-Al}_{12}$ 、 $(\text{Mg}_{13}\text{Ca}_4)\text{Al}_{12}$ 、 $(\text{Mg}_5\text{Ca}_{12})\text{Al}_{12}$ 的合金生成

热如表 1 所示。从表 1 可见, 置换前后晶体的合金生成热均为负值, 表明 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相 Ca 合金化能形成稳定结构^[15]; 当 Ca 依次置换体系中 Mg(I)、Mg(II) 和 Mg(III) 原子时, 合金负生成热依次增大, 表明随着 Ca 合金化浓度增加, $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相中 Ca 合金化能力增强, 相比较而言, Ca 置换 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相中 Mg(III) 原子具有比置换 Mg(I) 和 Mg(II) 原子更强的合金化形成能力。

2.3 结合能

为了探讨 Ca 合金化对 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相结构稳定性的影响, 采用如下公式计算了 $(\text{Mg}_{17-x}\text{Ca}_x)\text{Al}_{12}$ 原胞的结合能(E_{coh})^[14]:

$$E_{\text{coh}} = \frac{1}{29} [E_{\text{tot}} - (17-x)E_{\text{atom}}^{\text{Mg}} - xE_{\text{atom}}^{\text{Ca}} - 12E_{\text{atom}}^{\text{Al}}] \quad (2)$$

式中 $E_{\text{atom}}^{\text{Mg}}$ 、 $E_{\text{atom}}^{\text{Ca}}$ 、 $E_{\text{atom}}^{\text{Al}}$ 分别表示原胞点阵中 Mg、Ca、Al 自由原子的能量。Mg、Al、Ca 自由原子能量的计算值分别为: -976.39 eV、-53.46 eV、-1001.84 eV, 计算得到 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相 Ca 合金化前后的结合能如图 2 所示。从图 2 可见, Ca 合金化前、分别置换体系中的 Mg(I)、Mg(II) 和 Mg(III) 原子后, $(\text{Mg}_{17-x}\text{Ca}_x)\text{Al}_{12}$ 原胞体系的结合能依次增大。由于晶体的结合强度通常用结合能来表示^[16], 而结合能就是将自由原子结合为晶体所释放的能量, 也就是把晶体分解成单个原子所需要做

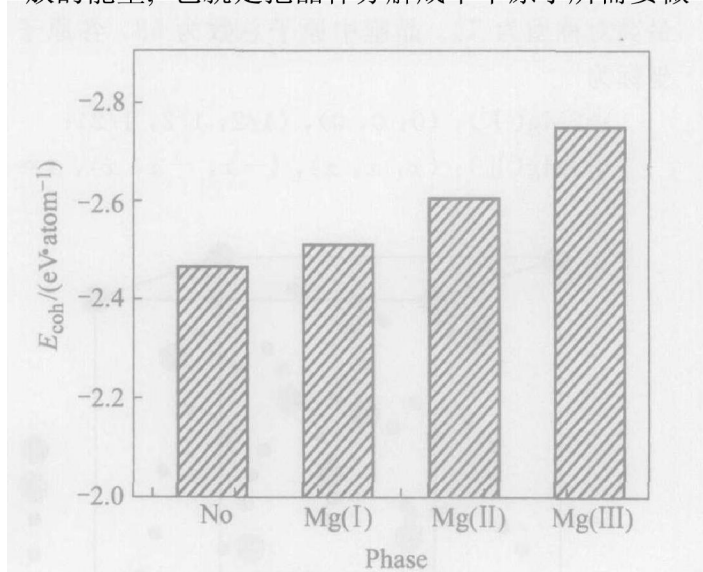


图 2 Ca 合金化前后 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相的结合能(E_{coh})

Fig. 2 Cohesive energy (E_{coh}) of $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ phase with and without Ca addition (No, Mg(I), Mg(II) and Mg(III) denote $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, $(\text{Mg}_{16}\text{Ca})\text{Al}_{12}$, $(\text{Mg}_{13}\text{Ca}_4)\text{Al}_{12}$ and $(\text{Mg}_5\text{Ca}_{12})\text{Al}_{12}$ phases, respectively)

的功, 结合能越大, 形成的晶体越稳定。对于 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 这种网络结构相^[6], 合金化后形成 $(\text{Mg}_{16}\text{Ca})\text{Al}_{12}$ 、 $(\text{Mg}_{13}\text{Ca}_4)\text{Al}_{12}$ 、 $(\text{Mg}_5\text{Ca}_{12})\text{Al}_{12}$, 其分解成自由原子所需要的能量越多, 表明 Ca 合金化后 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 体系的结构稳定性增强^[17, 18], 其中, Ca 置换 Mg(III) 原子时晶体结构最稳定。这样, 就从合金能量学观点说明了为什么会出现 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相熔点从 Ca 合金化前的 449 °C 升高到了合金化后的 468 °C 的实验结果^[6] 的原因。

2.4 态密度

为了分析 Ca 合金化后 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相结构稳定性

增加的电子机制, 计算了 Ca 合金化前后 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 原胞的态密度及相应原子的分波态密度, 计算结果见图 3。在此选取 Ca 置换 Mg(I) 和 Mg(III) 原子作为研究对象进行了分析。置换前(图 3(a)), 在 0~ - 10 eV 范围内, $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 晶体相的主要成键电子是 Mg(s)、Al(s) 和 Al(p) 的价电子贡献; Ca 置换 Mg(I) 原子后(见图 3(b)), 在 0~ - 10 eV 范围内, $(\text{Mg}_{16}\text{Ca})\text{Al}_{12}$ 相的主要成键电子仍来自 Mg(s)、Al(s)、Al(p) 价电子的贡献, 但在 - 20~ - 25 eV 的范围内, 出现了一个来自 Al(p) 价电子贡献的新成键峰; Ca 置换 Mg(III) 原子后(图 3(c)), 在 0~ - 10 eV 范围内, $(\text{Mg}_5\text{Ca}_{12})\text{Al}_{12}$ 相的主要成键

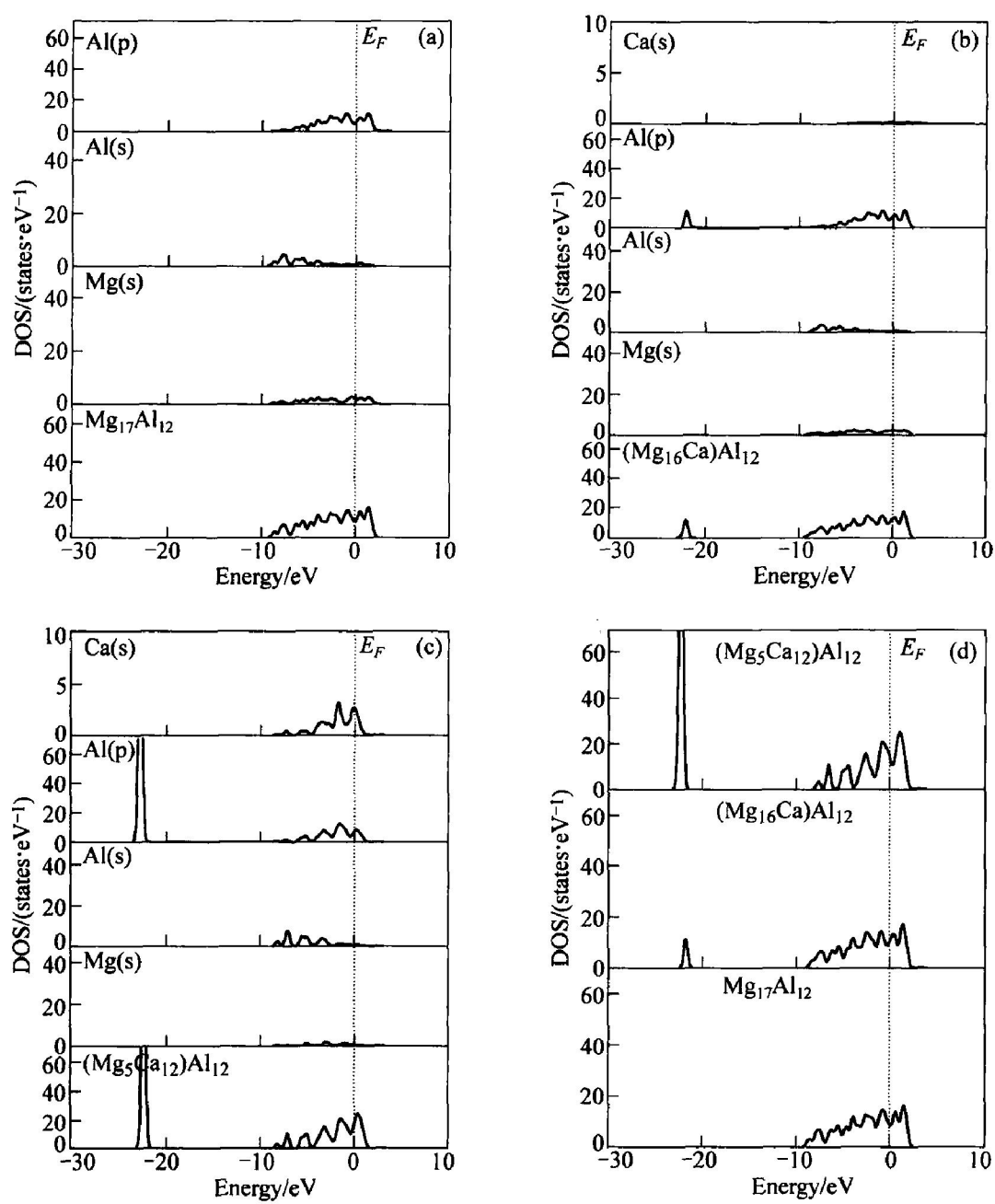


图 3 Ca 合金化前后 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 晶体相的总态密度与分波态密度
Fig. 3 Total and partial DOS of Ca alloying $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ phase
(a) — $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$; (b) — $(\text{Mg}_{16}\text{Ca})\text{Al}_{12}$; (c) — $(\text{Mg}_5\text{Ca}_{12})\text{Al}_{12}$; (d) — Total DOS

电子除 $\text{Mg}(\text{s})$ 、 $\text{Al}(\text{s})$ 、 $\text{Al}(\text{p})$ 价电子贡献外, 还有一部分来自 $\text{Ca}(\text{s})$ 价电子贡献, 而在 $-20 \sim -25 \text{ eV}$ 范围内, 虽然其成键电子仍然来自 $\text{Al}(\text{p})$ 价电子的贡献, 但出现的新成键峰的高度却明显增大。

进一步比较图 3(d) 可见, $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 的主要成键峰分布在 $0 \sim -10 \text{ eV}$ 范围内, Ca 置换 $\text{Mg}(\text{I})$ 原子后, $(\text{Mg}_{16}\text{Ca})\text{Al}_{12}$ 主要成键峰仍在 $0 \sim -10 \text{ eV}$ 范围内, 且成键峰的高度变化不大, 但在 $-20 \sim -25 \text{ eV}$ 范围内, 出现了一个新成键峰, 峰值高度为 10.97 个电子状态/ eV , 即 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相 Ca 合金化后在低能级区成键电子数增多, 因此 Ca 置换 $\text{Mg}(\text{I})$ 原子后体系结构变得更加稳定^[19, 20]。而当 Ca 置换 $\text{Mg}(\text{III})$ 原子后, $(\text{Mg}_5\text{Ca}_{12})\text{Al}_{12}$ 相主要成键峰虽然仍然在 $0 \sim -10 \text{ eV}$ 范围内, 但成键峰的高度增大, 特别是在 $-20 \sim -25 \text{ eV}$ 的低能级范围内, 出现了一个更高的新成键峰, 峰值高度达 125.45 个电子状态/ eV 。与未置换以及 Ca 置换 $\text{Mg}(\text{I})$ 原子后的总态密度相比, 在 $0 \sim -10 \text{ eV}$ 和 $-20 \sim -25 \text{ eV}$ 的范围内, $(\text{Mg}_5\text{Ca}_{12})\text{Al}_{12}$ 相成键电子数显著增多。这样, 一方面, 成键电子数增多表明其价电子间相互作用增强, 另一方面, 更多的成键电子位于低能级区则使其体系结构变得更加稳定, 因此, Ca 置换 $\text{Mg}(\text{III})$ 原子后体系结构就成为了最稳定的结构。

3 结论

基于第一原理赝势平面波方法对 Ca 合金化 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相电子结构与总能量进行了计算与分析。结果表明, $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相 Ca 合金化后体系的负生成热升高、结合能增大, 并且存在下面的变化趋势: 当 Ca 分别置换 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相中 $\text{Mg}(\text{I})$ 、 $\text{Mg}(\text{II})$ 和 $\text{Mg}(\text{III})$ 原子时, $(\text{Mg}_{17-x}\text{Ca}_x)\text{Al}_{12}$ 的负生成热逐渐升高、结合能逐渐增大, 表明随着 Ca 合金化浓度的增加, $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相中 Ca 合金化能力增强, 并且合金化后形成的 $(\text{Mg}_{16}\text{Ca})\text{Al}_{12}$ 、 $(\text{Mg}_{13}\text{Ca}_4)\text{Al}_{12}$ 、 $(\text{Mg}_5\text{Ca}_{12})\text{Al}_{12}$ 相结构稳定性逐渐增加。 Ca 置换 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相中 $\text{Mg}(\text{III})$ 原子时, $(\text{Mg}_{17-x}\text{Ca}_x)\text{Al}_{12}$ 的形成能力最好, 生成的 $(\text{Mg}_5\text{Ca}_{12})\text{Al}_{12}$ 相结构稳定性最高。根据其合金化前后电子态密度的分析发现, Ca 合金化后 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相结构稳定性增加的主要原因是 Ca 合金化后 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相在低能级区成键电子数增多, 其来源主要是 $\text{Al}(\text{p})$ 和 $\text{Ca}(\text{s})$ 价电子。

REFERENCES

- [1] Luo A, Pekguleryuz M O. Cast magnesium alloys for elevated temperature application [J]. J Mater Sci, 1994, 29(20): 5259 - 5271.
- [2] 宋海宁, 袁广银, 王渠东, 等. 耐热 Mg-Zr-Sr-Ca 合金的显微组织和力学性能 [J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(5): 956 - 960.
SONG Hai-ning, YUAN Guang-yin, WANG Qiu-dong, et al. Microstructure and mechanical properties of heat resistant Mg-Zr-Sr-Ca alloy [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(5): 956 - 960.
- [3] Min X G, Sun Y S, Xue F, et al. Analysis of valence electron structures (VES) of intermetallic compounds containing calcium in Mg-Al based alloys [J]. Mater Chem Phys, 2002, 78(1): 88 - 93.
- [4] Shaw C, Jones H. Structure and mechanical properties of two Mg-Al-Ca alloys consolidated from atomized power [J]. Mater Sci Tech, 1999, 15(1): 78 - 83.
- [5] DU Wen-wen, SUN Yang-shan, MIN Xue-gang, et al. Influence of Ca addition on valence electron structure of $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2003, 13(6): 1274 - 1280.
- [6] 闵学刚, 杜温文, 薛 锋, 等. Ca 提高 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相熔点的现象及 EET 理论分析 [J]. 科学通报, 2002, 47(2): 109 - 112.
MIN Xue-gang, DU Wen-wen, XUE Feng, et al. The melting point of $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ phase improved by alloyed with Ca and analysis based on the empirical electron theory (EET) [J]. Chinese Sci Bull, 2002, 47(2): 109 - 112.
- [7] Payne M C, Teter M P, Allan D C, et al. Iterative minimization techniques for Ab initio total energy calculations: Molecular dynamics and conjugate gradients [J]. Rev Mod Phys, 1992, 64(4): 1045 - 1097.
- [8] Lindan P J D, Segall M D, Probert M J, et al. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code [J]. J Phys: Condens Matter, 2002, 14(11): 2717 - 2743.
- [9] Marlo M, Milman V. Density-functional study of bulk and surface properties of titanium nitride using different exchange-correlation functionals [J]. Phys Rev B, 2000, 62(4): 2899 - 2907.
- [10] White J A, Bird D M. Implementation of gradient-corrected exchange-correlation potentials in car-parinello total-energy calculations [J]. Phys Rev B,

- 1994, 50(7): 4954 - 4957.
- [11] Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism[J]. Phys Rev B, 1990, 41(11): 7892 - 7895.
- [12] Hammer B, Hansen L B, Norkov J K. Improved adsorption energetics with density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals[J]. Phys Rev B, 1999, 59(11): 7413 - 7421.
- [13] Medvedeva M I, Gornostyrev Y N, Novikov D L, et al. Ternary site preference energies, size misfits and solid solution hardening in NiAl and FeAl[J]. Acta Mater, 1998, 46(10): 3433 - 3442.
- [14] Sahu B R. Electronic structure and bonding of ultralight LiMg[J]. Mater Sci Eng B, 1997, 49(1): 74 - 78.
- [15] Song Y, Guo Z X, Yang R, et al. First principles study of site substitution of ternary elements in NiAl[J]. Acta Mater, 2001, 49(9): 1647 - 1654.
- [16] Zubov V I, Tretiakov N P, Teixeira Rabelo J N, et al. Calculations of the thermal expansion, cohesive energy and thermodynamic stability of a Van der Waals crystal—fullerene C60 [J]. Phys Lett A, 1995, 198(5 - 6): 470.
- [17] Ishii Y, Fujiwara T. Electronic structures and cohesion mechanism of Cd-based quasicrystals[J]. Non-cryst Solids, 2002, 312 - 314(12): 494 - 497.
- [18] Fagan S B, Mota R, Baierle R J, et al. Stability investigation and thermal behavior of a hypothetical silicon nanotube[J]. J Molecular Struct, 2001, 539(1): 101 - 106.
- [19] Fu C L, Wang X D, Ye Y Y, et al. Phase stability, bonding mechanism, and elastic constants of Mo_5Si_3 by first-principles calculation [J]. Intermetallics, 1999, 7(2): 179 - 184.
- [20] Nylen J, Garcia F J, Mosel B D, et al. Structural relationships, phase stability and bonding of compounds $PdSn_n$ ($n=2, 3, 4$) [J]. Solid State Sci, 2004, 6(1): 147 - 155.

(编辑 袁赛前)