

# Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>、Al<sub>2</sub>Ca、Al<sub>2</sub>Nd、Al<sub>2</sub>Er 金属间化合物稳定性与电子结构关系的第一性原理研究

崔晓明, 白朴存, 候小虎, 刘飞, 王欣心, 赵玲玲, 陈梦洋

(内蒙古工业大学, 内蒙古 呼和浩特 010051)

**摘要:** 采用基于密度泛函理论的 Castep 程序软件包, 优化了 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>、Al<sub>2</sub>Nd、Al<sub>2</sub>Er 及 Al<sub>2</sub>Ca 等相的晶胞结构, 计算了化合物的形成热、结合能和态密度等, 分析了化合物结构稳定性与其电子结构的内在联系。结果表明: 4 种化合物的形成热和结合能均为负值, 且化合物的合金化能力和结构稳定性强弱顺序依次为 Al<sub>2</sub>Er、Al<sub>2</sub>Nd、Al<sub>2</sub>Ca、Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>。态密度结果表明, Al<sub>2</sub>Er 和 Al<sub>2</sub>Nd 具有较强结构稳定性的主要原因是: (1) 在费米面低能级区, Al 3p 轨道分别与 Nd 4f、5d 和 Er 4f、5d 轨道价电子发生强烈杂化作用; (2) Al<sub>2</sub>Nd 和 Al<sub>2</sub>Er 成键电子数较多; (3) 这 2 种化合物的电子参与成键能力较大。电荷密度结果表明: Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>、Al<sub>2</sub>Ca、Al<sub>2</sub>Nd 和 Al<sub>2</sub>Er 中均存在金属键、离子键、共价键, 4 种化合物中 Al<sub>2</sub>Er、Al<sub>2</sub>Nd 共价键较强, Al<sub>2</sub>Ca 离子键最强, Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 中以较强的金属键为主。

**关键词:** Mg-Al 系合金; C15Laves 相; 电子结构; 第一性原理

**中图分类号:** TG146.2\*2

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2016)04-1045-06

镁合金是最轻的工程结构材料, 具有密度小, 比强度和比刚度高, 导热性好, 电磁屏蔽性和抗辐射能力强等优点, 因此被广泛应用于汽车、电子、3C 等相关行业<sup>[1-3]</sup>。但镁合金较差的高温力学性能及耐腐蚀性能, 制约了其进一步应用与发展。合金化是改善镁合金性能的有效手段之一。程素玲等<sup>[4]</sup>研究了 Ca 元素对镁合金组织及性能的影响, 当 Ca 含量为 1%时,  $\beta$  相 (Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>) 减少, 并且在晶界上形成了网状分布的 Al<sub>2</sub>Ca 相, 室温抗拉强度和延伸率较 AZ91D 提高了 8.2%和 29.3%。R. Arrabal 等<sup>[5]</sup>研究了 Nd 对 AZ91 镁合金腐蚀行为的影响, 当 Nd 含量为 0.7%时, 相组成为  $\alpha+\beta+\text{Al}_2\text{Nd}$ , 合金耐蚀性随 Nd 含量增加而提高。Ma Yutao 等<sup>[6]</sup>研究了 Er 对 AZ31 镁合金组织和性能的影响, 当 Er 含量为 0.12%时, 生成 Al<sub>2</sub>Er 相, 合金延伸率提高。

在利用第一性原理计算合金化后 Mg-Al 系合金中化合物结构稳定性方面, 国内外学者已经开展了一些研究工作。杨晓敏等<sup>[7]</sup>计算了 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>、Al<sub>2</sub>Y 及 Al<sub>2</sub>Ca 相的稳定性与弹性性能。L. Lin 等<sup>[8]</sup>计算了 Ca 合金化 AZ91 镁合金中 Al<sub>2</sub>Ca、Mg<sub>2</sub>Ca 相的结构稳定性与电子结构的关系。Liling Jin 等<sup>[9,10]</sup>进行了 Al-Nd、Al-La、Al-Ce 等体系热力学的计算和优化。王文静等<sup>[11]</sup>计算了 Mg-Er 金属间化合物的稳定性与电子结构。目前, 对 Mg-Al 系镁合金

添加 Ca、Nd、Er 元素后形成 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>、Al<sub>2</sub>Ca、Al<sub>2</sub>Nd 和 Al<sub>2</sub>Er 化合物的结构稳定性与电子结构关系的研究较少。本文利用第一性原理构建并优化了这 4 种化合物的晶胞结构, 计算了该 4 种化合物的形成热、结合能、态密度、电荷密度及电荷差分密度, 分析了化合物结构稳定性与电子结构、成键方式之间的关系。

## 1 模型与计算方法

计算采用密度泛函理论的 cambridge serial total energy package (Castep)<sup>[12]</sup> 软件包, 交换关联能采用广义梯度近似 GGA (generalized gradient approximation) 下的 PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof)<sup>[13]</sup> 方法, 所选赝势为超软赝势 USP (ultrasoft pseudopotentials)。几何优化时选用 BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno)<sup>[14]</sup> 方法, 体系总能收敛条件为  $1.0 \times 10^{-5}$  eV/atom, 作用在每个原子上的力低于 0.03 eV/nm, 公差偏移小于 0.0001 nm, 应力偏差低于 0.05 GPa。平面波截断能  $E_{\text{cut}}$  取 360.0 eV, 布里渊区 k 点均取  $4 \times 4 \times 4$ , Al<sub>2</sub>Nd 和 Al<sub>2</sub>Er 计算时选取自旋极化处理, 对 Nd、Er 的 f 电子层进行 Hubbard U 设置, 测试后确定 U 值取 6。

## 2 结果与讨论

### 2.1 晶体结构和晶格常数

收稿日期: 2015-04-09

基金项目: 教育部春晖计划 (2011061); 内蒙古自治区自然科学基金 (2015MS0526, 2013MS0801)

作者简介: 崔晓明, 男, 1981 年生, 博士生, 讲师, 内蒙古工业大学材料科学与工程学院, 内蒙古 呼和浩特 010051, 电话: 0471-6575752, E-mail: cuixiaoming2010@qq.com

以  $Mg_{17}Al_{12}$ 、 $Al_2Nd$ 、 $Al_2Er$  和  $Al_2Ca$  4 种化合物为研究对象, 其对应晶体结构参数见表 1, 这 4 种化合物的晶胞模型如图 1 所示。对这 4 种化合物的晶格常数、晶胞体积及原子位置进行全优化, 优化后的平衡晶格常数与晶胞总能见表 2。从表 2 可见,  $Mg_{17}Al_{12}$ 、 $Al_2Ca$ 、 $Al_2Nd$ 、 $Al_2Er$  相的平衡晶格常数与文献报道的计算值和实验值都符合得较好, 误差在 2.2% 以内, 说明本工作优化计算结果可靠。

2.2 形成热计算

合金形成热 ( $\Delta H$ ) 是不同类原子从其单质状态生成化合物所释放或吸收的能量, 形成热为负值且绝对值越大, 表示形成该金属间化合物越容易, 合金化能力越强。反之, 越差。合金形成热 ( $\Delta H$ ) 的计算公式如下:

$$\Delta H = \frac{1}{x + y} (E_{tot} - xE_{solid}^A - yE_{solid}^B) \quad (1)$$

式中,  $x$ 和 $y$ 分别表示金属间化合物晶胞结构模型中A和B的原子个数,  $E_{tot}$ 为金属间化合物结构优化后的总能量,  $E_{solid}^A$ 和 $E_{solid}^B$ 分别表示A和B晶体单原子能量。

采用与金属间化合物晶胞总能量相同的计算条件, 分别计算组成A 和 B 固态单质的平均原子能量。计算得到的Mg、Al、Ca、Nd和Er晶体单原子能量分别为-973.946, -56.462, -1001.459, -1564.856和-5225.588 eV。 $Mg_{17}Al_{12}$ 、 $Al_2Nd$ 、 $Al_2Er$ 和 $Al_2Ca$ 合金形成热计算结果见图2, 对比计算结果可以看出,  $Mg_{17}Al_{12}$ 、 $Al_2Nd$ 、

$Al_2Er$ 和 $Al_2Ca$ 合金形成热均为负值, 说明化合物结构稳定, 4种金属间化合物合金化形成能力由强到弱顺序依次为 $Al_2Er$ 、 $Al_2Nd$ 、 $Al_2Ca$ 和 $Mg_{17}Al_{12}$ 。

2.3 结合能计算

结合能 ( $E_{coh}$ ) 是原子由自由状态形成化合物所释放的能量, 且结合能绝对值越大, 表示该化合物晶体结构越稳定。 $E_{coh}$ 的计算公式如下:

$$E_{coh} = \frac{1}{x + y} (E_{tot} - xE_{atom}^A - yE_{atom}^B) \quad (2)$$

式中,  $E_{tot}$ 为金属间化合物结构优化后的总能量,  $E_{atom}^A$

和  $E_{atom}^B$  分别表示固态元素A和B的自由原子能量,  $x$ 和

$y$ 分别表示金属间化合物晶胞结构模型中A和B的原子个数。Mg、Al、Ca、Nd和Er自由原子能量值分别为-972.590, -52.784, -999.653, -1563.751, -5224.882 eV。由于晶体的结构稳定性与其结合能密切相关, 结合能的绝对值越大, 则形成晶体越稳定。结合4种化合物结合能计算结果(见图2), 可知这4种金属间化合物结构稳定性由强到弱顺序依次为 $Al_2Er$ 、 $Al_2Nd$ 、 $Al_2Ca$ 和 $Mg_{17}Al_{12}$ 。综上所述, 合金化能力和结构稳定性 $Al_2Er$ 最好,  $Mg_{17}Al_{12}$ 最差。Nd、Er和Ca与Al元素形成的 $Al_2Nd$ 、 $Al_2Er$ 和 $Al_2Ca$  3种C15型Laves相均提高Mg-Al系合金的结构稳定性, 此结果与文献[20-22]报道的实验结论相符。

表 1  $Mg_{17}Al_{12}$ 、 $Al_2Ca$ 、 $Al_2Nd$  和  $Al_2Er$  相的晶体结构参数

Table 1 Crystal structure parameters of  $Mg_{17}Al_{12}$ ,  $Al_2Ca$ ,  $Al_2Nd$  and  $Al_2Er$  phases

Phase	Atom number in cell	Space group	Structure type	Pearson sign	Atom site
$Mg_{17}Al_{12}$	58	I-4 3 m (217)	A12	CI58	Mg:2a(0,0,0) 8c(0.32440,0.32440, 0.32440) 4g(0.35622,0.35622,0.03925) Al:24g(0.08996,0.08996,0.27681)
$Al_2Ca$	24	FD-3m (227)	C15	CF24	Al:16d(0.625,0.625,0.625) Ca:8a(0,0,0)
$Al_2Nd$	24	FD-3m (227)	C15	CF24	Al:16d(0.625,0.625,0.625) Nd:8a(0,0,0)
$Al_2Er$	24	FD-3m (227)	C15	CF24	Al:16d(0.625,0.625,0.625) Er:8a(0,0,0)

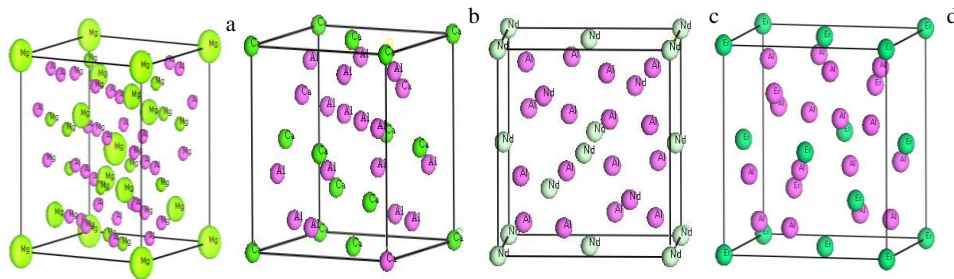


图 1  $Mg_{17}Al_{12}$ 、 $Al_2Ca$ 、 $Al_2Nd$  和  $Al_2Er$  相的晶胞模型

Fig.1 Cell models of  $Mg_{17}Al_{12}$  (a),  $Al_2Ca$  (b),  $Al_2Nd$  (c), and  $Al_2Er$  (d)

## 2.4 电子特性分析

Al 分别与 Mg、Ca、Nd、Er 形成化合物的结构稳定性与其电子结构密切相关。 $Mg_{17}Al_{12}$ 、 $Al_2Nd$ 、 $Al_2Er$  和  $Al_2Ca$  化合物的总态密度 (DOS) 和分态密度 (PDOS) 的计算结果如图 3 所示。由图 3e 4 种化合物总态密度可以看出, 费米能级处态密度值不为零, 说明化合物具有金属特性。大部分 Al-RE 化合物具有磁性, 由图 3f、3g 的  $Al_2Nd$ 、 $Al_2Er$  自旋极化态密度可以看出, 上旋与下旋态密度不对称, 且在费米能级处都

表 2  $Mg_{17}Al_{12}$ 、 $Al_2Ca$ 、 $Al_2Nd$  和  $Al_2Er$  平衡晶格常数与晶胞总能 ( $E_{tot}$ )

Table 2 Equilibrium lattice constants and total cell energy ( $E_{tot}$ ) of  $Mg_{17}Al_{12}$ ,  $Al_2Ca$ ,  $Al_2Nd$  and  $Al_2Er$

Phase	Lattice constant/nm			$E_{tot}/eV$
	Present	Cal.	Exp.	
$Mg_{17}Al_{12}$	1.059	1.056 <sup>[7]</sup>	1.055 <sup>[15]</sup>	-17235.820
$Al_2Ca$	0.802	0.802 <sup>[7]</sup>	0.802 <sup>[18]</sup>	-1115.462
$Al_2Nd$	0.8176	0.8049 <sup>[19]</sup>	0.8003 <sup>[16]</sup>	-1679.594
$Al_2Er$	0.7893	0.7782 <sup>[19]</sup>	0.7808 <sup>[17]</sup>	-5341.155

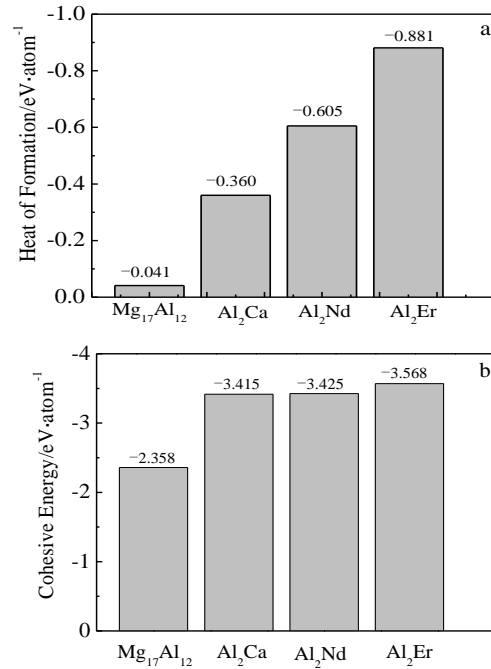


图 2  $Mg_{17}Al_{12}$ 、 $Al_2Ca$ 、 $Al_2Nd$  和  $Al_2Er$  的形成热和结合能  
Fig.2 Heat of formation (a) and cohesive energy (b) of  $Mg_{17}Al_{12}$ ,  $Al_2Ca$ ,  $Al_2Nd$  and  $Al_2Er$

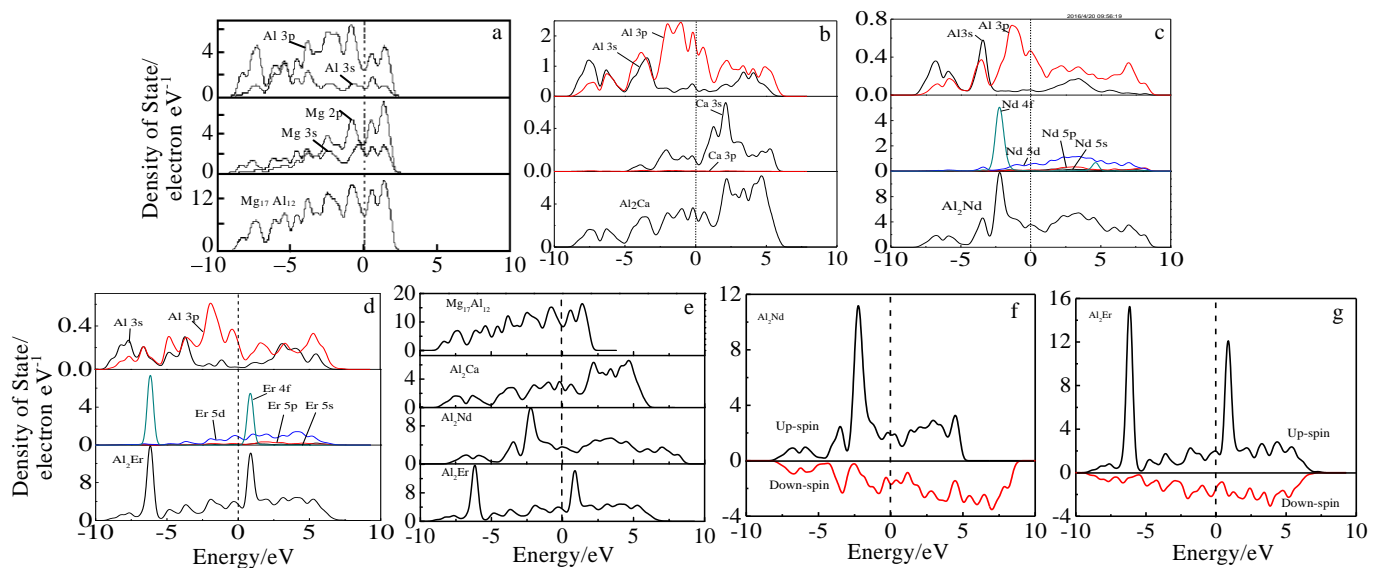


图 3  $Mg_{17}Al_{12}$ 、 $Al_2Ca$ 、 $Al_2Nd$  和  $Al_2Er$  的分态密度和总态密度及  $Al_2Nd$ 、 $Al_2Er$  的自旋态密度

Fig.3 Partial DOS of  $Mg_{17}Al_{12}$  (a),  $Al_2Ca$  (b),  $Al_2Nd$  (c),  $Al_2Er$  (d); total DOS (e); spin-resolved DOS of  $Al_2Nd$  (f), and  $Al_2Er$  (g)

不为零, 说明体系具有磁性并体现金属性。4种化合物成键峰主要集中在费米能级附近区域 ( $-10\sim 0$  eV) 范围内。 $Mg_{17}Al_{12}$  成键电子主要由 Al 3s、Al 3p 和 Mg 3s、Mg 2p 轨道的价电子发生强烈杂化贡献, 见图 3a。 $Al_2Ca$  成键电子主要由 Al 3s、Al 3p 和 Ca 3s、Ca 3p 轨道的价电子贡献, 在费米能级处, Al 3p 轨道与 Ca 3s 轨道价电子发生强烈杂

化作用, 见图 3b。 $Al_2Nd$  与  $Al_2Er$  主要成键电子分别由 Al 3s、Al 3p 和 Nd 5d、Nd 4f, Al 3s、Al 3p 和 Er 4f、Er 5d 轨道贡献, 二者在费米能级处, Al 3p 轨道分别和 Nd 5d、Er 5d 轨道价电子发生强烈杂化作用, 见图 3c、3d, 而 Nd 5d、Er 5d 轨道电子对成键的贡献, 可能是由于 Nd、Er 的 6s、4f 轨道电荷转移使 5d 轨道被部分占据形成的<sup>[11]</sup>。

合金体系中平均每个原子的成键电子数能够反映合金体系的结构稳定性,平均成键电子数越多,电子之间相互作用越大,体系越稳定<sup>[7]</sup>。 $Mg_{17}Al_{12}$ 、 $Al_2Ca$ 、 $Al_2Nd$ 和 $Al_2Er$ 在 $-10\sim 0$  eV之间平均每个原子的成键电子数分别为 2.41, 2.65, 3.96, 4.33。因此, $Al_2Er$ 结构稳定性最好,之后依次是 $Al_2Nd$ 、 $Al_2Ca$ ,最差的是 $Mg_{17}Al_{12}$ 。此结论与前面结合能的计算结果一致。

底带宽度的大小能够反映出电子参与成键能力的强弱:底带宽度越大,电子离域程度越强,原子轨道扩展性越强,电子参加成键的能力越强;反之,电子参加成键的能力越弱。从化合物总态密度图可以看出, $Mg_{17}Al_{12}$ 、 $Al_2Ca$ 、 $Al_2Nd$ 和 $Al_2Er$ 在 $-10\sim 0$  eV之间,底带能级宽度分别为 $-9.62\sim 2.70$ ,  $-9.46\sim 6.83$ ,  $-8.84\sim 9.41$ ,  $-9.99\sim 8.21$  eV。化合物态密度计算结果表明,在Mg-Al系合金中添加Ca、Nd、Er合金化元素,相结构稳定性逐渐增强的主要原因是:(1)在费米面低能级成键区Al 3p轨道与Ca 3s、Nd 4f、Er 4f轨道价电子发生强烈杂化作用;(2)化合物成键电子数逐渐增多;(3)电子成键能力变大。

表 3 是  $Mg_{17}Al_{12}$ 、 $Al_2Ca$ 、 $Al_2Nd$  和  $Al_2Er$  的 Mulliken 电子占据数计算结果。可以看出,化合物中的 Mg、Ca、Nd、Er 分别向 Al 原子产生电荷转移。 $Mg_{17}Al_{12}$  中转移电荷总数大约为 5.86,平均原子转移电荷数约为 0.203。 $Al_2Ca$  中转移电荷总数大约为 1.84,平均原子转移电荷数约为 0.307。 $Al_2Nd$  中转移电荷总数大约为 1.08,平均原子转移电荷数约为 0.18; $Al_2Er$  中转移电荷总数大约为 0.3,平均原子转移电荷数约为 0.05。表明 4 种金属间化合物中离子键作用从强到弱顺序为: $Al_2Ca$ 、 $Mg_{17}Al_{12}$ 、 $Al_2Nd$ 、 $Al_2Er$ 。

2.5 电荷密度与差分电荷密度

$Mg_{17}Al_{12}$ 、 $Al_2Ca$ 、 $Al_2Nd$  和  $Al_2Er$  的 (110) 晶面电荷密度见图 4。可以看出,4 种化合物中 Mg、Ca、Nd、Er 原子周围电荷密度分布呈球形,说明存在相同组元的金属键。Al 原子周围电荷密度发生不同程度的变形和交叠,说明化合物均存在 Al-Al 共价键。

图 5 为  $Mg_{17}Al_{12}$ 、 $Al_2Ca$ 、 $Al_2Nd$  和  $Al_2Er$  的 (110) 晶面差分电荷密度。图中白色区域为中间态,蓝色区域为失电子区,红色区域代表得电子区。可以看出,Al 与 Ca、Nd、Er 原子之间发生电荷转移。 $Mg_{17}Al_{12}$  中, Mg、Al 周围为失电子区,红色区域分布在 Mg、Al 原子外围并形成共用电子区,其中  $Mg_1$ 、 $Mg_2$ 、 $Mg_3$  之间电子云交叠均匀,形成较强金属键;对  $Al_2Ca$  而言,Al 原子被失电子区包围、Ca 原子被得电子区包围,Al、Ca 周围电子云部分交叠且无明显方向性,Ca 周围电荷向 Al 转移,形成强烈的离子键;对比  $Al_2Nd$ 、 $Al_2Er$  差分电荷密度,Al、Nd、Er 周围均以蓝色失电子区为主,红色得电子区在 Al-Nd、Al-Er 之间形成共用电子区域, $Al_2Er$  共用电子密度浓度及畸变程度更大,说明  $Al_2Nd$ 、 $Al_2Er$  存在强烈的共价键,且  $Al_2Er$  更强。此外,由化合物能隙宽度也可以判断其共价键强弱,能隙越宽,化合物共价键越强。由图 3e 可知, $Al_2Er$ 、 $Al_2Nd$  能隙宽度较大,说明二者共价键较强。 $Mg_{17}Al_{12}$ 、 $Al_2Ca$ 、 $Al_2Nd$  和  $Al_2Er$  的(110)面电荷密度及差分电荷密度结果表明,4 种化合物均存在金属键、离子键、共价键,对比这 4 种化合物中不同形式化学键的强弱,结果为: $Mg_{17}Al_{12}$  中金属键最强, $Al_2Ca$  离子键最强, $Al_2Er$ 、 $Al_2Nd$  中共价键较强。

表 3  $Mg_{17}Al_{12}$ 、 $Al_2Ca$ 、 $Al_2Nd$  和  $Al_2Er$  的 Mulliken 电子占据数

Table 3 Mulliken electronic populations in  $Mg_{17}Al_{12}$ ,  $Al_2Ca$ ,  $Al_2Nd$  and  $Al_2Er$

Phase	Species	Populations				Total	Charge/e
		s	p	d	f		
$Mg_{17}Al_{12}$	Mg <sub>1</sub>	0.73	6.52	0.00	0.00	7.26	0.74
	Mg <sub>2</sub>	0.80	6.70	0.00	0.00	7.50	0.50
	Mg <sub>3</sub>	0.79	6.94	0.00	0.00	7.74	0.26
	Al	1.28	2.22	0.00	0.00	3.49	-0.49
$Al_2Ca$	Ca	2.21	5.99	0.88	0.00	9.08	0.92
	Al	1.20	2.26	0.00	0.00	3.46	-0.46
$Al_2Nd$	Nd	2.21	5.97	1.31	3.96	13.46	0.54
	Al	1.27	2.00	0.00	0.00	3.27	-0.27
$Al_2Er$	Er	2.36	6.20	2.27	11.02	21.85	0.15
	Al	1.05	2.02	0.00	0.00	3.07	-0.07

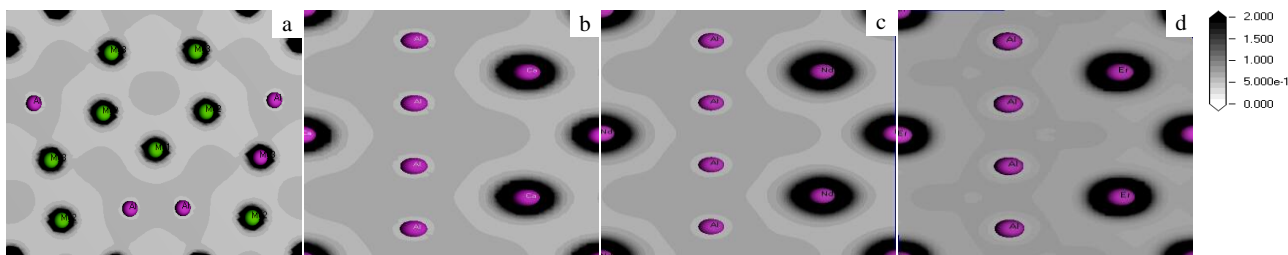


图 4  $Mg_{17}Al_{12}$ 、 $Al_2Ca$ 、 $Al_2Nd$  和  $Al_2Er$  的(110)面电荷密度

Fig.4 Charge densities on (110) plane of  $Mg_{17}Al_{12}$  (a),  $Al_2Ca$  (b),  $Al_2Nd$  (c), and  $Al_2Er$  (d)

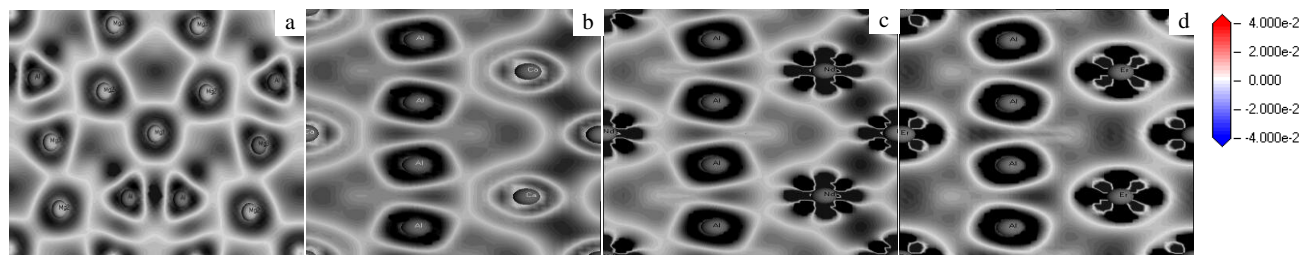


图5  $Mg_{17}Al_{12}$ 、 $Al_2Ca$ 、 $Al_2Nd$  和  $Al_2Er$  的 (110) 面差分电荷密度

Fig.5 Charge densities difference on (110) plane of  $Mg_{17}Al_{12}$  (a),  $Al_2Ca$  (b),  $Al_2Nd$  (c), and  $Al_2Er$  (d)

### 3 结 论

1)  $Mg_{17}Al_{12}$ 、 $Al_2Ca$ 、 $Al_2Nd$  和  $Al_2Er$  的化合物形成热、结合能均为负值。在镁合金中添加 Ca、Nd、Er 后, 合金化能力及结构稳定性由强及弱依次为  $Al_2Er$ 、 $Al_2Nd$ 、 $Al_2Ca$  和  $Mg_{17}Al_{12}$ 。

2)  $Al_2Er$ 、 $Al_2Nd$  结构稳定性较强的主要原因是 Al 3p 轨道分别与 Er 4f、5d 和 Nd 4f、5d 轨道价电子发生强烈杂化作用。

3)  $Mg_{17}Al_{12}$ 、 $Al_2Ca$ 、 $Al_2Nd$  和  $Al_2Er$  均存在金属键、离子键、共价键。4 种化合物中,  $Mg_{17}Al_{12}$  的金属键最强,  $Al_2Ca$  的离子键最强,  $Al_2Er$ 、 $Al_2Nd$  的共价键较强。

#### 参考文献 References

- [1] Polmear I J. *Material Science and Technology* [J], 1994, 10: 1
- [2] Liang S M, Chen R S, Blandin J J *et al. Material Science and Engineering A* [J].2008, 480(3): 365
- [3] Cui Xiaoming(崔晓明), Bai Pucun(白朴存), Hou Xiaohu(侯小虎) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(9): 2281
- [4] Cheng Suling(程素玲), Yang Gencang(杨根仓), Fan Jianfeng(樊建锋) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(6): 1400
- [5] Arrabal R, Pardo A, Merino M C *et al. Corrosion Science*[J], 2012, 55: 301
- [6] Ma Yutao, Zhang Xingguo, Liu Hongbin *et al. Rare Metals*[J], 2010, 29(4): 339
- [7] Yang Xiaomin(杨晓敏), Hou Hua(侯 华), Zhao Yuhong(赵宇宏) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(4): 875
- [8] Lin L, Wang F, Yang L *et al. Materials Science and Engineering A* [J], 2011, 528: 5283
- [9] Jin Liling, Youn-Bae Kang, Patrice Chartrand *et al. CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermo Chemistry* [J], 2011, 35: 30
- [10] Jin Liling, Dmytro Kevorkov, Mamoun Medraj *et al. J Chem Thermodynamics* [J], 2013, 58: 16
- [11] Wang Wenjing(王文静), Liu Zili(刘子利), Liu Xiqin(刘希琴)*et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2014, 24(2): 333
- [12] Clark S J, Segall M D, Pickar C J *et al. Zeitschrift fuer Kristallographie* [J], 2005, 220(5): 567
- [13] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. *Phys Rev Lett*[J], 1996, 77: 3865
- [14] Pfrommer B G, Cote M, Louie S G *et al. J Comput Phys*[J], 1997, 131: 133
- [15] Crivello J C, Nobuki T, Kuji T. *Intermetallics*[J], 2007, 15: 1432
- [16] Harris I R, Mansey R C, Raynor G V. *Journal of the Less-Common Metals*[J], 1965, 9: 270
- [17] Konopka D, Zarek W. *Journal of the Less-Common Metals*[J], 1981, 81: 5
- [18] Nowotny H, Wormnes E, Mohrheim A. *Zeitschrift fuer Metallkunde*[J], 1940, 32(2): 39
- [19] Tao Xiaoma(陶小马). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Changsha: Central South University, 2008: 11
- [20] Wang Xiaoqiang(王小强), Li Quanan(李全安), Zhang Xingyuan(张兴渊). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(1): 62
- [21] Zhang Dingfei(张丁非), Chen Xia(谌 夏), Pan Fusheng(潘复生) *et al. Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2014, 45(5): 5001
- [22] Kinji Hirai, Hidetoshi Somekawa, Yorinobu Takigawa *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2005, 403: 276

## Relationship between Structural Stabilities and Electronic Structures of $Mg_{17}Al_{12}$ , $Al_2Ca$ , $Al_2Nd$ and $Al_2Er$ Intermetallic Compounds Studied by First-principles

Cui Xiaoming, Bai Pucun, Hou Xiaohu, Liu Fei, Wang Xinxin, Zhao Lingling, Chen Mengyang  
(Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

**Abstract:** The relationship between structural stabilities and electronic structures of  $Mg_{17}Al_{12}$ ,  $Al_2Ca$ ,  $Al_2Nd$  and  $Al_2Er$  intermetallic compounds was investigated by Castep module based on the density functional theory. The heats of formation, cohesive energies and densities of states (DOS) of these compounds were calculated and the crystal structures were optimized. Results show that the heats of formation and cohesive energies are all negative. The  $Al_2Er$  has the strongest alloying ability and structural stability, then  $Al_2Nd$ , thirdly  $Al_2Ca$  and finally  $Mg_{17}Al_{12}$ . The calculated DOS of all the compounds in this study shows that  $Al_2Er$  and  $Al_2Nd$  exhibit the stronger structural stabilities and the reasons can be deduced as follows: (1) Serious hybridization occurs in the valence electrons between  $Al3p$  and  $Er4f$ ,  $Al3p$  and  $Er5d$ ,  $Al3p$  and  $Nd4f$ ,  $Al3p$  and  $Nd5d$  orbits in the lower energy region below Fermi level. (2) The bonding electrons of  $Al_2Nd$  and  $Al_2Er$  are more than  $Al_2Ca$  and  $Mg_{17}Al_{12}$ . (3) The bonding abilities of  $Al_2Nd$  and  $Al_2Er$  are stronger. Moreover, the calculations of density of charge indicate that all of these compounds contain metallic, ionic and covalent bonds. In these compounds,  $Al_2Er$  and  $Al_2Nd$  have the stronger covalent bonds than  $Al_2Ca$  and  $Mg_{17}Al_{12}$ , while the  $Al_2Ca$  has the strongest ionic bonds and the  $Mg_{17}Al_{12}$  is dominated by the metallic bond.

**Key words:** Mg-Al alloy; C15Laves phase; electronic structure; first principle

---

Corresponding author: Cui Xiaoming, Candidate for Ph. D., Lecturer, School of Materials Science and Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, P. R. China, Tel: 0086-471-6575752, E-mail: cuixiaoming2010@qq.com