

ВЛИЯНИЕ ПОЛИМОРФНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НА АНИЗОТРОПИЮ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ И РАБОТЫ ВЫХОДА ЭЛЕКТРОНА ЛИТИЯ

И.Г. Шебзухова¹, Л.П. Арефьева²

¹ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет
им. Х.М. Бербекова»

360004, Россия, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173

²ФГБОУ ВО «Донской государственный технический университет»

344011, Россия, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1

Irina.Shebzukhova@mail.ru, Ludmilochka529@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.439

Аннотация: На базе электронно-статистического метода показана связь и проведена оценка поверхностной энергии и работы выхода электрона граней кристаллов лития с учетом дисперсионного, поляризационного и осцилляционного взаимодействия атомов поверхностного слоя. Считалось, что кристаллическая решетка не имеет дефектов. Модифицированы выражения поправок и аналитического соотношения, связывающего работу выхода электрона и поверхностную энергию с учетом типа кристаллической решетки и ориентации граней. Рассчитана работа выхода электрона и поверхностная энергия гладких граней при предельных температурах существования полиморфных фаз лития. Установлено влияние полиморфных превращений и температуры на анизотропию. Температурный коэффициент работы выхода электрона бездефектного кристалла положителен и составляет порядка 0,1–1 мэВ. Результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными для поликристаллов.

Ключевые слова: работа выхода электрона, поверхностная энергия, литий, полиморфизм.

1. Введение

Знание поверхностных свойств – поверхностной энергии (ПЭ), работы выхода электрона (РВЭ) и других и их связей для лития и его сплавов представляет научный и практический интерес в свете развития современных технологий. Объектом исследования был выбран литий, так как он является промышленно значимым компонентом сплавов в авиа- и ракетостроении, химической технологии, металлургии черных и цветных металлов, энергетике и электронике [1-3]. Например, в авиационных алюмо-литиевых сплавах небольшие добавки лития приводят к заметному уменьшению плотности сплава и увеличению его пластичности. Исходя из критерия оценки поверхностной активности компонентов по изменению температуры фазовых переходов плавление-кристаллизация литий является для многих металлов поверхностно-активным компонентом, что в свою очередь должно приводить к увеличению жидкотекучести систем с литием.

Значения РВЭ и ПЭ поликристалла и расплава лития имеют разброс, что связано с влиянием примесей и использованием разных экспериментальных методов [4].

В литературе отсутствуют экспериментальные данные РВЭ граней большинства металлических кристаллов, в том числе и лития, нет надежных значений ПЭ граней. В этой связи вопрос теоретического описания ориентационной зависимости РВЭ и ПЭ весьма актуален.

В данной работе ставилась цель электронно-статистическим методом оценить ориентационную и температурную зависимость ПЭ и РВЭ лития с учетом дисперсионной, поляризационной и осцилляционной поправок и установить влияние полиморфных превращений на анизотропию ПЭ и РВЭ. Мы рассматриваем бездефектную кристаллическую решетку.

2. Расчет поверхностной энергии и работы выхода электрона

Используя выражение для хода электронной плотности на границе металл-вакуум по Томасу-Ферми с поправками, определяя ПЭ металлического кристалла относительно гиббсовой поверхности раздела, имеем:

$$f_{\omega}(hkl) = f_{\omega}^0(hkl) + \Delta f_{\omega}^T(hkl). \quad (1)$$

Здесь первое слагаемое ПЭ грани (hkl) при $T = 0$ К [5-8]:

$$f_{\omega}^0(hkl) = f_{\omega}^k(hkl) + f_{\omega}^g(hkl) + f_{\omega}^p(hkl) + f_{\omega}^{ocu}(hkl), \quad (2)$$

второе – температурный вклад в ПЭ грани

$$\Delta f_{\omega}^T(hkl) = T \frac{df_{\omega}(hkl)}{dT}. \quad (3)$$

Поверхностная энергия грани металлического кристалла с учетом квантовых поправок [3]

$$f_{\omega}^k(hkl) \cong \frac{1}{5} n(hkl) |W(r_0)| \sum_{j=0}^{\infty} \left[1 + \frac{\delta(hkl)(2j+1)}{2bs\lambda} \right]^{-6}, \quad (4)$$

где $|W(r_0)|$ – энергия связи кристаллической решетки в равновесии, $n(hkl)$ – плотность частиц на грани (hkl) , $\delta(hkl)$ – межплоскостное расстояние, s – параметр, приводящий уравнение Томаса-Ферми к безразмерному виду, λ – параметр, минимизирующий ПЭ металла на границе с вакуумом при учете обменной поправки, $b = 2(125/3)^{1/4}$.

Для поправок к ПЭ граней металлического кристалла на дисперсионное взаимодействие s -сфер в поверхностном слое и поляризацию поверхностных ионов в поле полубесконечного металла нами получены следующие выражения [5]:

$$f_{\omega}^g(hkl) \cong 12,115 \frac{\hbar f(z/\gamma)^{1/2}}{R^{7/2}} \left(1 - \frac{r-x_{\Gamma}}{R} \right)^{-2} \left(\frac{A}{N_A d} \right)^{3/2} n(hkl), \quad (5)$$

$$f_{\omega}^p(hkl) = -18\alpha \frac{V_F^2 (1-\chi(0))^2}{s^2 \lambda^{10} b^2} n(hkl) \sum_{j=0}^{\infty} \left(1 - \frac{\beta_j}{b} \right)^{-14}, \quad (6)$$

где R – радиус s -сферы, $\gamma = m^*/m$ (m^* – эффективная масса электрона), x_Γ – координата гиббсовой поверхности раздела, $\chi(0)$ – безразмерный потенциал на физической поверхности раздела, β_j – безразмерная координата в j -ой плоскости, r – радиус иона, z – число свободных электронов на атом, α – поляризуемость атома металла, f – множитель, зависящий от координационного числа кристалла, A – атомный вес элемента, d – плотность металла.

Поправку к ПЭ грани металлического кристалла на осцилляцию электронной плотности запишем в виде:

$$f_{\omega}^{osc}(hkl) \approx 35,6 \left(\frac{z^{5/4}}{N_A} \right)^{2/3} f \left(\frac{d}{A} \right)^{1/6} n(hkl). \quad (7)$$

Из (2) с учетом (3)-(7) для температурного коэффициента ПЭ грани находим

$$\frac{df_{\omega}(hkl)}{dT} = f_{\omega}^0(hkl) \left\{ 2\alpha_p + \frac{c_v^s - c_v^v}{|W(r_0)|} + \frac{3\alpha_p \delta(hkl)}{bs\lambda} \Phi_j(hkl) \right\}, \quad (8)$$

где $\Phi_j = \frac{\sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) \left[1 + \frac{\delta(hkl)(2j+1)}{2bs\lambda} \right]^{-7}}{\sum_{j=0}^{\infty} \left[1 + \frac{\delta(hkl)(2j+1)}{2bs\lambda} \right]^{-6}}$, α_p – термический коэффициент

линейного расширения, c_v^s – теплоемкость твердого металла, c_v^v – теплоемкость парообразного металла.

Расчет РВЭ грани металлического кристалла может быть произведен по формуле, полученной в рамках электронно-статистического метода [6-8]. Полную энергию полубесконечного кристалла можно представить как функцию числа положительных ионов и валентных электронов. При удалении одного электрона изменение полной энергии будет определять РВЭ (адиабатическую или изотермическую).

При температуре абсолютного нуля РВЭ равна

$$\phi = - \left(\frac{\partial E}{\partial z} \right)_{R,T}, \quad (9)$$

где E – энергия s -сферы. Энергию, приходящуюся на один атом в поверхностном слое представим в виде:

$$E = E_0 - \frac{f_{\omega}(hkl)}{n_v \tau}, \quad (10)$$

где E_0 – энергия ячейки Вигнера-Зейтца в объеме полубесконечного кристалла, второе слагаемое есть ПЭ, отнесенная к одной частице, n_v – число частиц в единице объема металла, τ – эффективная толщина

поверхностного слоя.

Из (9), имея в виду (10), находим выражение для РВЭ [6-8]:

$$\phi(hkl) = - \left(\frac{\partial E_0}{\partial z} \right)_{\bar{R}} - \frac{1}{n_v \tau} \left(\frac{\partial f_\omega(hkl)}{\partial z} \right)_{R,T}. \quad (11)$$

Здесь первое слагаемое некоторая постоянная величина, второе определяет зависимость РВЭ от ориентации кристаллографических граней.

Используя формулу (1), с учетом (2)-(8) можно найти производную и получим выражение, связывающее РВЭ и ПЭ грани металлического кристалла в виде:

$$\phi(hkl) = \phi_0 \left(1 - \frac{f_\omega(hkl)}{f_0} \right), \quad (12)$$

где

$$\phi_0 = \bar{\phi} + \frac{B(hkl)}{z} a^2 \bar{f}, \quad (13)$$

$$f_0 = \phi_0 z / B(hkl) a^2. \quad (14)$$

Здесь $\bar{\phi}$ – работа выхода поликристаллического образца, $\bar{f}_\omega$ – поверхностное натяжение расплава при температуре плавления, a – постоянная решетки.

Считая поверхностный слой моноатомным и полагая эффективную толщину равной радиусу s -сферы, учитывая изменение межплоскостных расстояний в поверхностном слое и температурное расширение металла для параметра получим:

$$B(hkl) = \frac{a\psi}{Rf_v} \left[2 - \frac{\delta(hkl)}{2bs\lambda} \cdot \left(1 + \frac{\delta(hkl)}{2bs\lambda} \right)^{-1} \right], \quad (15)$$

где ψ – коэффициент, показывающий отклонение объема элементарной ячейки от объема кубической решетки, f_v – плотность упаковки элементарной ячейки.

Усредненные по граням величины поверхностной энергии и работы выхода используются для сравнительной оценки наших результатов с экспериментальными данными для поликристаллов и расплава:

$$\bar{f}_\omega = \frac{\sum_{i=1}^m g_i f_{\omega i}}{\sum_{i=1}^m g_i}, \quad \bar{\phi} = \frac{\sum_{i=1}^m g_i \phi_i}{\sum_{i=1}^m g_i}, \quad (16)$$

где g_i – статистический вес i -й грани, $f_{\omega i} \equiv f(hkl)$, $\phi_i \equiv \phi(hkl)$.

3. Анализ полученных результатов

Ранее по выражениям (4), (8), (12) были рассчитаны работа выхода и поверхностная энергия 4d- и 5d-металлов и ПВ металлов [6-8]. Однако,

при оценках поверхностной энергии не учитывались квантовые поправки на дисперсионное, осцилляционное и поляризационное взаимодействие атомных остовов в поверхностном слое.

При понижении температуры литий претерпевает два полиморфных превращения ОЦК→ГЦК→ГПУ при 140 и 78 К соответственно. То есть, происходит последовательный переход к более плотноупакованной структуре – $\eta(\text{ОЦК})=0,68$, $\eta(\text{ГЦК})=0,74$, $\eta(\text{ГПУ})=0,774$.

Для всех трех модификаций лития проведены расчеты поверхностной энергии и работы выхода электрона и их температурных коэффициентов (см. рис. 1). Учет квантовых поправок улучшает согласие результатов расчета с экспериментальными данными поверхностной энергии и работы выхода электрона.

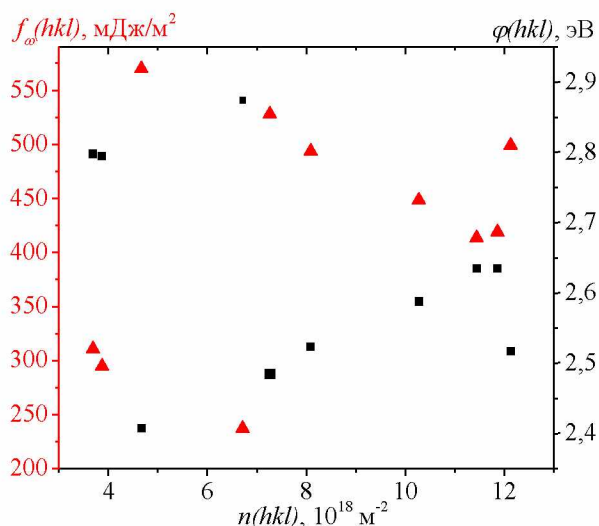


Рис. 1. Поверхностная энергия и работа выхода электрона полиморфных модификаций лития в зависимости от плотности упаковки граней.

Температурный коэффициент поверхностной энергии отрицателен, составляет всего $0,05\text{--}0,1 \text{ мДж/м}^2 \text{ К}$, что согласуется с данными [9], и слабо зависит от ориентации граней. Температурный коэффициент работы выхода электрона положителен и для граней всех модификаций лития лежит в интервале от 0,1 до 1,3 мэВ/К. При этом $\gamma\text{--Li}$ имеет наименьший температурный коэффициент поверхностной энергии и наибольший – работы выхода электрона.

С ростом температуры поверхностная энергия уменьшается, работа выхода увеличивается для каждой грани по линейному закону в пределах существования каждой полиморфной фазы (см. рис. 2 а, 2 б). Для граней (100) ОЦК фазы и (0001) ГПУ фазы лития зависимость работы выхода от температуры описывается одной линейной функцией как в случае, если бы фазы ГЦК не было. То же справедливо и для поверхностной энергии указанных граней. Для остальных граней в точках фазовых переходов

происходит скачкообразное изменение поверхностных свойств.

Возможно, при переходе к реальному кристаллу, имеющему вакансионную сверхрешетку, температурный коэффициент работы выхода электрона станет отрицательным [9].

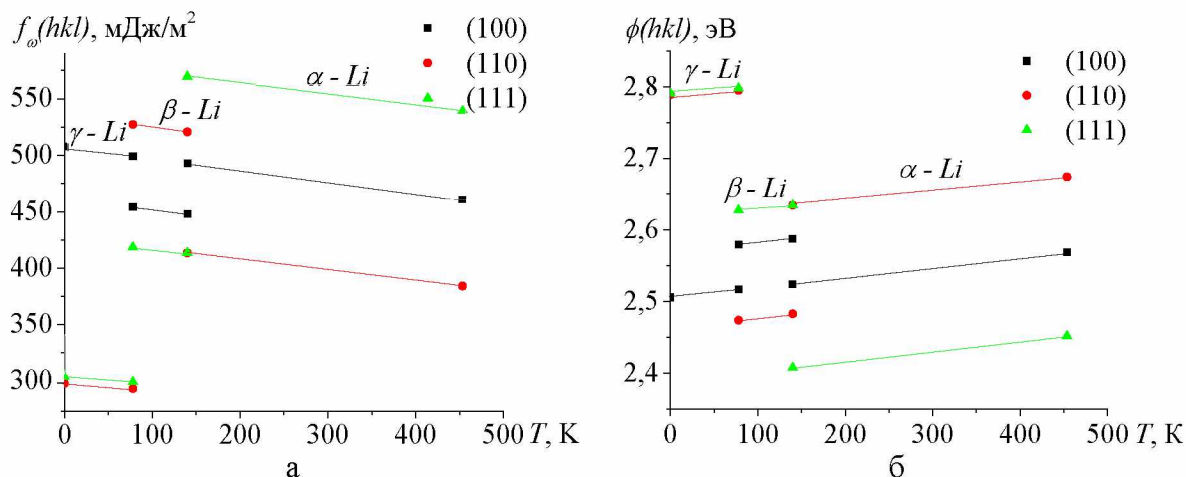


Рис. 2. Температурная зависимость поверхностной энергии и работы выхода электрона модификаций лития.

Усредненные величины $\bar{f}_{\omega}$ и $\bar{\phi}$ показывают хорошее согласие с экспериментальными данными для работы выхода электрона и поверхностной энергии поликристалла α -Li. Отклонение от рекомендованных надежных значений составляет порядка 10% для $\bar{f}_{\omega}$ [10-12] и 3% для $\bar{\phi}$ [4, 12]. При увеличении плотности упаковки кристаллической решетки работа выхода электрона поликристаллов увеличивается, что соответствует представлениям о поведении данной характеристики.

4. Заключение

Впервые в рамках электронно-статистической теории проведены расчеты поверхностной энергии и работы выхода электрона полиморфных модификаций лития с учетом квантовых поправок. Учет дисперсионного, осцилляционного и поляризационного взаимодействия атомных остовов поверхностного слоя приводит к улучшению согласия теоретических данных с рекомендованными значениями рассматриваемых характеристик. Температурная зависимость работы выхода электрона бездефектного кристалла положительна.

Библиографический список:

1. Морачевский, А.Г. Сплавы литий-кремний: фазовая диаграмма, электрохимические исследования, термодинамические свойства, применение в химических источниках тока (обзор) / А.Г. Морачевский, А.И. Демидов // Журнал прикладной химии. – 2015. – Т. 88. – № 4. – С. 513-533.
2. Морачевский, А.Г. Системы литий-селен и натрий-селен: термодинамические свойства и

- перспективы применения в химических источниках тока (обзор) / А.Г. Морачевский // Журнал прикладной химии. 2016. – Т. 89. – №7. – С. 846-856. DOI: 10.1134/S1070427216070028
3. **Оглодков, М.С.** Направления развития перспективных алюминий-литиевых сплавов для авиационно-космической техники (обзор) / М.С. Оглодков, Н.Д. Щетинина, А.С. Рудченко, М.Д. Пантелеев // Авиационные материалы и технологии. – 2020. – № 1 (58). – С. 19-29. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-19-29.
4. **Алчагиров, Б.Б.** Работа выхода электрона лития. Состояние исследований / Б.Б. Алчагиров, Л.Х. Афаунова, Ф.Ф. Дышева, Р.Х. Архестов // Журнал технической физики. – 2015. – Т. 85. – №2. – С. 135-143. DOI: 10.1134/S1063784215020024.
5. **Шебзухова, И.Г.** Оценка поляризационной и дисперсионной поправок к поверхностной энергии граней металлических кристаллов / И.Г. Шебзухова, Л.П. Арефьева // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 319-325. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.319.
6. **Арефьева, Л.П.** Анизотропия работы выхода электрона ОЦК модификаций 4d – и 5d – металлов / Л.П. Арефьева, И.Г. Шебзухова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2015. – Вып. 7. – С.52-58.
7. **Арефьева, Л.П.** Работа выхода электрона ОЦК- и ГЦК- модификаций 4d – и 5d – металлов / Л.П. Арефьева, И.Г. Шебзухова // Физика твердого тела. – 2016. – Т. 58. – Вып. 7. – С. 1249-1294.
8. **Шебзухова, И.Г.** Анизотропия поверхностной энергии и работы выхода электрона ПВ металлов / И.Г. Шебзухова, Л.П. Арефьева // Журнал технической физики. – 2019. – Т. 89. – Вып. 2. – С. 306-309. DOI: 10.21883/JTF.2019.02.47087.188-18.
9. **Погосов, В.В.** К вопросу о влиянии вакансий на характеристики металла. Работа выхода и поверхностная энергия / В.В. Погосов // Физика твердого тела. – 2019. – Т. 61. – Вып. 2. – С. 224-229. DOI: 10.21883/FTT.2019.02.47117.249.
10. **Алчагиров, Б.Б.** Плотность и поверхностное натяжение жидкого лития при температуре плавления / Б.Б. Алчагиров, Л.Х. Афаунова, Ф.Ф. Дышева и др. // Теплофизика высоких температур. – 2009. – Т. 47. – № 2 – С. 307-311.
11. **Алчагиров, Б.Б.** Оценка критических температур щелочных металлов на основе уточненных данных о поллитерах поверхностного натяжения / Б.Б. Алчагиров, Л.Х. Афаунова, Ф.Ф. Дышева, З.А. Кегадуева, Р.Х. Архестов // Вестник академии наук Чеченской Республики. – 2012. – № 2. – С. 37-39.
12. **Дриц, М.Е.** Сплавы щелочных и щелочно-земельных металлов: справочник / М.Е. Дриц, Л.Л. Зусман. – М.: Металлургия, 1986. – 248 с.

References:

1. Morachevskii A.G., Demidov A.I. Lithium-silicon alloys: phase diagram, electrochemical studies, thermodynamic properties, application in chemical power cells, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2015, vol. 88, issue 4, pp. 547-566. DOI: 10.1134/S1070427215040011.
2. Morachevskii A.G. Lithium-selenium and sodium-selenium systems: thermodynamic properties and prospects for use in chemical current sources, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2016, vol. 89, issue 7, pp. 1043-1053. DOI: 10.1134/S1070427216070028
3. Oglodkov M.S., Shchetinina N.D., Rudchenko A.S., Panteleev M.D. Napravleniya razvitiya perspektivnykh alyuminiy-litiyevykh splavov dlya aviatsionno-kosmicheskoy tekhniki (obzor) [Directions of the development of promising aluminum-lithium alloys for aerospace engineering (review)], *Aviatsionnyye materialy i tekhnologii* [Aviation materials and technologies], 2020, no. 1 (58), pp. 19-29. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-19-29 (In Russian).
4. Alchagirov B.B., Afaunova L.K., Dysheva F.F., Arkhestov R.K. Lithium electron work function: state of the art, *Technical Physics* 2015. vol. 60. issue 2. pp. 292-299. DOI: 10.1134/S1063784215020024.
5. Shebzuhova I.G., Arefeva L.P., Otsenka polarizatsionnoy i dispersionnoy popravok k poverkhnostnoy energii graney metallicheskih kristallov [Estimation of the polarization and dispersion corrections to the surface energy of the faces of metal crystals], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2020, issue 12, pp. 319-325. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.319 (In Russian).
6. Arefeva L.P., Shebzuhova I.G. Anizotropiya raboty vykhoda elektrona OCK modifikatsiy 4d – i 5d – metallov [Anisotropy of work function of bcc 4d and 5d metals], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2015, issue 7, pp. 52-58. (In Russian).

7. Arefeva L.P., Shebzukhova I.G. Electron work function and surface energy of body-centered and face-centered cubic modifications of 4d – and 5d – metals *Physics of the Solid State*, 2016, vol. 58, issue 7, pp. 1289-1294. DOI: 10.1134/S1063783416070040.
8. Shebzukhova I.G., Arefeva L.P. Anisotropy of the surface energy and work function of IIB metals, *Technical Physics*, 2019, vol. 64, issue 2, pp. 274-277. DOI: 10.1134/S1063784219020208.
9. Pogosov V.V. More on the effect of vacancies on metal characteristics. Work function and surface energy, *Physics of the Solid State*, 2019, vol. 61, issue 2, pp. 84-89. DOI: 10.1134/S1063783419020197.
10. Alchagirov B.B., Afaunova L.K., Dysheкова F.F. et al. The density and surface tension of liquid lithium at melting temperature, *High Temperature*, 2009, vol. 47, issue 2, pp. 287-291. DOI: 10.1134/S0018151X09020205.
11. Alchagirov B.B., Afaunova L.Kh., Dysheкова F.F., Kegadueva Z.A., Archestov R.Kh. Otsenka kriticheskikh temperatur shchelochnykh metallov na osnove utochnennykh dannykh o politermakh poverkhnostnogo natyazheniya [Estimation of critical temperatures of alkali metals based on refined data on surface tension polytherms], *Vestnik akademii nauk Chechenskoy Respubliki [Bulletin of the Academy of Sciences of the Chechen Republic]*, 2012, issue 2, pp. 37-39. (In Russian).
12. Drits M.E., Zusman L.L. *Splavy shchelochnykh i shchelochno-zemel'nykh metallov: spravochnik [Alloys of alkali and alkaline earth metals: a handbook]*. Moscow, Metallurgy Publ., 1986, 248 p. (In Russian).

Short communication

INFLUENCE OF POLYMORPHIC TRANSFORMATIONS ON ANISOTROPY OF THE SURFACE ENERGY AND THE WORK FUNCTION OF THE ELECTRON OF LITHIUM

I.G. Shebzukhova¹, L.P. Arefeva²

¹*Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov, Nalchik, Russia*

²*Don State Technical University, Rostov-on-Don, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.439

Abstract: On the basis of the electronic-statistical method, a relationship is obtained and the surface energy and the work function of the electron of the faces of lithium crystals are estimated, taking into account the dispersion, polarization, and oscillatory interactions of the atoms of the surface layer. It was assumed that the crystal lattice has no defects. The expressions for the corrections and an analytical relationship between the work function of the electron and the surface energy are modified taking into account the type of the crystal lattice and the orientation of the faces. The work function of the electron and the surface energy of smooth faces are calculated at the limiting temperatures of the existence of polymorphic lithium phases. The influence of polymorphic transformations and temperature on the anisotropy is established. The temperature coefficient of the work function of an electron in a defect-free crystal is positive and amounts to about $0,1-1$ meV. The calculation results are in good agreement with the experimental data for polycrystals.

Keywords: *work function of an electron, surface energy, lithium, polymorphism.*

Шебзухова Ирина Гусейновна – д.ф.-м.н., доцент, профессор кафедры теоретической и экспериментальной физики ФБГОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»

Арефьева Людмила Павловна – к.ф.-м.н., доцент, доцент кафедры «Физическое и прикладное материаловедение» ФБГОУ ВО «Донской государственный технический университет»

Irina G. Shebzukhova – Dr. Sc., Professor, Department of Theoretical and Experimental Physics, Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov

Ludmila P. Arefeva – Ph. D., Docent, Department of Physical and Applied Material Science, Don State Technical University

Поступила в редакцию/received: 15.09.2021; после рецензирования/revised: 14.10.2021; принята/accepted 21.10.2021.