ближайшем будущем приведет к существенным благоприятным цивилизационным переменам, всеобщему росту благополучия и уровня жизни населения.

***

1. Авраменко Р.Ф. Будущее открывается квантовым ключом. –М.: Химия, 2000. с.113-136.
2. Ацюковский В.А. Общая эфиродинамика. –М.: Энергоатомиздат, 2003. с. 108-116.
3. Бычков В.Л., Зайцев Ф.С. Математическое моделирование электромагнитных и гравитационных явлений по методологии механики сплошной среды. –М.: МАКС Пресс, 2019. с.305, 306-308.
4. Герловин И.Л. Основы единой теории всех взаимодействий в веществе -Л.: Энергоатомиздат, 1990. с.12-15.
5. Жуковский Н.Е. Избранные сочинения, Т.2. –Л.; -М.: Гостехиздат, 1948, с.97.
6. Ландсберг Г.С. и др. Элементарный учебник физики -М.: Физматлит, 2008. Т.1 с.450, Т.2, 94-106.
7. Лойцянский Л.Г. Механика жидкости и газа. –М.: Дрофа, 2003. с.124-136, 194-195, 235-268, 280-293, 827.
8. Максимов Ф.А. Сверхзвуковое обтекание тел. //Компьютерные исследования и моделирование. 2013 Т.5 №6 с. 969-980.
9. Никитин А.Н., Никитин Д.А. Природа устроена не просто. ч.2 п.20, 21 <http://atom21.ru/4ast2.htm>.
10. Плахов Б.В. Эфир и фундаментальные преобразования. –М.: Тровант, 2007. с. 41-45.
11. Савельев И.В. Курс общей физики. -СПб.: «Лань», 2008. Т.2 с.166-169, 196, 208-209, 297, Т.3, с.27.
12. Степанец В. А., Гаврилов С.Д. Электрополевая энергетика: постановка задачи. //Научно-технический сборник РАН и МЧС «Проблемы безопасности и чрезвычайных ситуаций» № 2, 2014, с.96-105.
13. Степанец В.А. К вопросу о природе электрического поля //Сборник трудов 13 МНК МОАН «Научные тенденции: Вопросы точных и технических наук» 16 января 2018г. –СПб.: LJornel.ru, 2018, с.12-18.
14. Степанец В.А. Способ электромеханического преобразования энергии и электрополевой движитель на его основе. Патент РФ на изобретение № 2629846, 2011г.
15. Степанец В.А. Способ получения электрического тока. Патент РФ на изобретение № 2716266, 2019г.
16. Фарадей М. Экспериментальные исследования по электричеству -М.: Изд. АН СССР, 1947. Т.1, с. 503-512.
17. Яворский Б М, Детлаф А А Справочник по физике -М.: «Наука», 1974. с.766, 833, 865-887.

Юров В.М.¹, Гончаренко В.И.², Олешко В.С.²

Анизотропия поверхностной энергии и поверхностного слоя некоторых халькогенидов металлов

¹*Карагандинский университет имени Е.А. Букетова
(Казахстан, Караганда)*

²*Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)
(Россия, Москва)*

doi: 10.18411/lj-02-2021-37

idsp: ljjournal-02-2021-37

Аннотация

В работе предлагается эмпирическая модель, которая в сочетании с моделью Русанова А.И. дает возможность рассчитывать анизотропию поверхностной энергии и толщину поверхностного слоя металлов и их соединений. Произведены расчеты шести халькогенидов металлов. Поверхностная энергия и толщина поверхностного слоя оказывают существенное влияние на наноэлектронику, поскольку в нанобласти размерные эффекты влияют на все физические эффекты.

Ключевые слова: поверхностная энергия, поверхностный слой, эмпирическая модель.

Abstract

The paper proposes an empirical model, which in combination with the model of A.I. Rusanov. makes it possible to calculate the anisotropy of the surface energy and the thickness of the surface layer of metals and their compounds. Calculations were made for six metal

chalcogenides. The surface energy and the thickness of the surface layer have a significant effect on nanoelectronics, since in the nanoregion, size effects affect all physical effects.

Keywords: surface energy, surface layer, empirical model.

Введение

Объектами исследования данной работы являются наноструктурные халькогениды меди, цинка, олова, молибдена и вольфрама, а также их энергия связи, толщина поверхностного слоя и их анизотропия.

Поверхность и толщина поверхностного слоя оказывают существенное влияние на нанoeлектронику, поскольку в нанобласти размерные эффекты влияют на все физические эффекты (механика, оптика, магнетизм и т.д.) [1-3]. Для определения толщины поверхностного слоя используют очень много современных методов [2]:

- дифракционные, в которых структура кристаллов анализируется с помощью упругого рассеяния электронов или фотонов. В этой группе можно выделить дифракцию медленных электронов (ДМЭ) и дифракцию рентгеновских лучей под скользящими углами при внутреннем отражении. В методе ДМЭ измеряется упругое отражение электронов в пучке с энергией меньше 300 эВ. Длина свободного пробега медленных электронов при неупругом рассеянии около 1 нм, т.е. электроны с глубины поверхности около 0,5 нм не могут возвратиться в вакуум не потеряв энергию и тем самым не испортив дифракционную картину. Таким образом, картина ДМЭ формируется за счет самых близких слоев к поверхности [4].

Второй метод основан на скользящем падении рентгеновских лучей на кристалл, при этом угол падения этих лучей равен углу внутреннего отражения. При таких условиях рентгеновская волна в объеме кристалла затухает на определенной глубине. Дифракция таких рентгеновских волн информирует о толщине поверхностного слоя [2];

- методы электронной спектроскопии. Здесь можно выделить электронную оже-спектроскопию (ЭОС), спектроскопию характеристических потерь энергии электронами (СПЭ), фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС).

Толщина поверхностного слоя, который можно определить методом ЭОС равна длине свободного пробега оже-электрона и лежит в пределах 0,5-2 нм. Толщина поверхностного слоя, который можно определить методом СПЭ равна около 1 нм [6]. Толщина поверхностного слоя, который можно определить методом РФЭС равна 0,5-2,5 нм для металлов и 4-10 нм для органики и полимеров [6];

- методы, которые основаны на рассеянии поверхностью ионов разных энергий. К ним относятся спектроскопия ионного рассеяния (СИР) и вторичная ионная масс-спектроскопия (ВИМС). По чувствительности к поверхности метод СИР оказывается около 0,1 нм поскольку тяжелые ионы в кристалл не могут преодолеть несколько атомных слоев. Поэтому метод СИР используется лишь при анализе состава и структуры поверхности [7]. В методе ВИМС исследуется не поверхность кристалла, а распыленное ионами вещество. Толщина поверхностного слоя, который можно определить методом ВИМС зависит от энергии ионов и может быть порядка 5 нм [7];
- методы, позволяющие увеличивать изображение поверхности: метод нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), сканирующая туннельная микроскопия (СТМ), атомно-силовая микроскопия (АСМ). Толщина поверхностного слоя,

который можно определить методом НПВО равна около 1 мкм [8]. Толщина поверхностного слоя, который можно определить методом ПЭМ составляет 20-30 нм [9]. Метод СЭМ используется, в основном, при исследовании полимеров [10]. Толщина поверхностного слоя, который можно определить методом СТМ меньше 1 нм [11]. Толщина поверхностного слоя, который можно определить методом АСМ также меньше 1 нм [12].

Описание эмпирической модели

Нами в работе [13] при рассмотрении температуры плавления малых частиц было получено уравнение:

$$T(r) = T_0 \left(1 - \frac{R(I)}{r} \right), \quad (1)$$

где параметр $R(I)$ определяется выражением:

$$R(I) = \frac{2\sigma v}{RT}, \quad (2)$$

где σ – поверхностное натяжение, v – молярный объем, R – универсальная газовая постоянная, T – температура.

Экспериментальные исследования, проведенные нами с физическими объектами на тонких пленках различной природы: механические, оптические, магнитные [14], а также результаты других исследователей [15], показали размерную зависимость всех физических свойств малых частиц и тонких пленок. Эта зависимость выглядит следующим образом:

$$\dot{A}(r) = \dot{A}_0 \left(1 - \frac{R(I)}{r} \right), \quad (3)$$

где $A(r)$ – физическое свойство (механическое и т.д.), которое зависит от линейного размера (размерный эффект), A_0 – физическое свойство (объемное), которое от размера не зависит.

Уравнения (1), (2) и (3) имеют одинаковую структуру и расходятся при $r \rightarrow 0$, поэтому доопределим уравнение (3) и запишем окончательно:

$$\begin{aligned} \dot{A}(r) &= \dot{A}_0 \left(1 - \frac{R(I)}{r} \right), \quad r \gg R(I), \\ A(r) &= A_0 \left(1 - \frac{R(I)}{R(I) + r} \right), \quad R_0 \leq r \leq R(I). \end{aligned} \quad (4)$$

Схематически эта модель представлена на рисунке 1. Она представляет собой идеальный атомарно-гладкий монокристалл без вакансий, дислокаций и других дефектов.

Слой де Бройля $R_0 = \lambda_{dB} = \hbar/p$ для металлов составляет от 0,01 нм до 0,1 нм. В этом слое начинаются квантовые размерные эффекты. К основным квантово размерным структурам относятся структуры с двумерным электронным газом – эпитаксиальные пленки, МДП-структуры, гетероструктуры и т.д.; структуры с одномерным газом – квантовые нити или проволоки; структуры с нульмерным газом – квантовые точки, ящики, кристаллиты.

Слой $R(I)$ описывается первой зависимостью из уравнения (9) ($r \gg R(I)$). В слое $R(I)$ с атомами чистых металлов происходит реконструкция и релаксация, связанная с перестройкой поверхности [2, 3]. Для золота постоянная решетки равна $R(I) = 0.41$ нм и поверхность перестраивается на расстоянии $R(I)_{Au} = 1.2/0.41 \approx 3$ трех атомных монослоев. Размерные эффекты в слое $R(I)$ определяются всем коллективом атомов в системе

(коллективные процессы). Такие «квазиклассические» размерные эффекты наблюдаются только в наночастицах и наноструктурах.

R_0 - слой де Бройля; R_1 - слой $R(I)$; R_2 - слой $R(II)$; R_∞ - слой массивного образца

Рисунок 1 - Схематическое изображение поверхностного слоя

Слой $R(II)$ простирается примерно до размера $R(II) \approx 9R = R_\infty$, где начинается объемная фаза. С этого размера начинаются размерные свойства. Под наноматериалами принято понимать материалы, основные структурные элементы которых не превышают нанотехнологической границы ~ 100 нм, по крайней мере, в одном направлении [2, 3]. Ряд исследователей высказывает мнение, что верхний предел (максимальный размер элементов) для наноструктур должен быть связан с неким критическим характерным параметром: длиной свободного пробега носителей в явлениях переноса, размерами доменов/доменных стенок, диаметром петли Франка-Рида для скольжения дислокаций и т.п. [1-3]. Значит в слое $R(II)$ должно быть много размерных эффектов, связанных с оптикой, магнетизмом и другими физическими свойствами согласно уравнению (4).

Слой $R(II)$ описывается второй зависимостью из уравнения (4) ($R_0 < r < R(I)$). Параметр $R(I)$ связан с поверхностным натяжением σ формулой (2). В работе [13], нами показано, что с точностью до 3% выполняется соотношение:

$$\sigma = 10^{-3} \cdot T_m, \quad (5)$$

где T_m – температура плавления твердого тела (К). Соотношение выполняется для всех металлов и для других кристаллических соединений. При $T = T_m$ из уравнения (2) получим:

$$R(I)_i = 0,24 \cdot 10^{-9} \nu. \quad (6)$$

Уравнение (6) показывает, что толщина поверхностного слоя $R(I)$ определяется одним фундаментальным параметром – молярным (атомным) объемом элемента $\nu = M/\rho$, M – молярная масса (г/моль), ρ – плотность (г/см³), который периодически изменяется в соответствие с таблицей Д.И. Менделеева.

В работе [16] Русанов А.И. при постоянстве температуры и состава фазы (α) при малых r , получает следующую линейную зависимость

$$\sigma = K \cdot r, \quad (7)$$

где K - коэффициент пропорциональности, зависящий от температуры и состава фазы (α) (см. рис.1 слой $R(I)$).

Из уравнения (7) следует, что в области малых радиусов кривизны независимо от специфики системы поверхностное натяжение всегда понижается с уменьшением радиуса кривизны и становится равным нулю, когда радиус кривизны поверхности натяжения обращается в нуль.

Проведем сравнение формул (5) и (7):

$$\sigma = \hat{E} \cdot R(I) \cdot 10^{-3} \cdot T_m. \quad (8)$$

Откуда имеем:

$$\begin{aligned} \hat{E} &= 10^{-3} \cdot T_m / R(I) \\ \sigma &= 10^{-3} \cdot T_m / R(I) \cdot r \end{aligned} \quad (9)$$

Здесь T_m – температура плавления наноструктуры: $v=M/\rho$, M – молярная масса (г/моль), ρ – плотность (г/см³).

Наличие в уравнении (9) координаты $r(x, y, z)$ или $r(a, b, c)$ приводит к анизотропии поверхностного натяжения:

$$\begin{aligned} R(I)_{x=a} &= 0.54 \cdot 10^{-11} \cdot x(a)^3, \\ R(I)_{y=b} &= 0.54 \cdot 10^{-11} \cdot y(b)^3, \\ R(I)_{z=c} &= 0.54 \cdot 10^{-11} \cdot z(c)^3. \end{aligned} \quad (10)$$

Поверхностная энергия халькогенидов некоторых металлов

Большой интерес исследователей во многих странах мира к халькогенидов ряда металлов обусловлен их широким спектром новейших применений в области устройств спиновой информатики, устройств наноэлектроники и оптоэлектронике. В недавней докторской диссертации по этому вопросу [17] делается акцент на то, что для расплава ZnSe первые эксперименты по поверхностной энергии были сделаны автором этой диссертации только в конце 80-х годов прошлого столетия методом «лежачей капли». Позднее за рубежом появились несколько аналогичных работ, которые приведены в [17]. Для твердых халькогенидов металлов такие исследования до сих пор не проводились. Воспользуемся уравнением (5) и рассчитаем поверхностную энергию халькогенидов ряда металлов.

Таблица 1

Поверхностная энергия σM некоторых халькогенидов металлов

Халькогенид	T_m , К	σM , Дж/м ²
Cu ₂ S	1402	1,402
ZnS	1458	1,458
SnS	1155	1,155
MoS ₂	1458	1,458
WS ₂	1523	1,523
WSe ₂	1433	1,433

Толщина поверхностного слоя халькогенидов некоторых металлов

Воспользуемся теперь уравнением (6) и рассчитаем в среднем толщину поверхностного слоя.

Таблица 2

Толщина поверхностного слоя халькогенидов некоторых металлов

Халькогенид	M , г/моль	ρ , г/см ³	$R(I)$, нм	$R(II)$, нм
Cu ₂ S	159,16	5,8	6,6	59
ZnS	97,47	4,1	5,7	51
SnS	150,76	5,2	7,0	63
MoS ₂	160,07	5,1	7,5	68
WS ₂	247,98	7,5	7,9	71
WSe ₂	341,76	9,2	8,9	80

Из таблицы 2 следует, что средняя толщина $R(\Pi)$ поверхностного слоя халькогенидов приведенных металлов не превышает 100 нм, где начинается объемная фаза и прекращаются размерные эффекты.

Анизотропия толщины поверхностного слоя халькогенидов некоторых металлов

Воспользуемся уравнением (10) и рассчитаем анизотропию толщины поверхностного слоя халькогенидов.

Таблица 3

Анизотропия толщины поверхностного слоя халькогенидов

Халькогенид	Структура	$R(I)_a$, нм	$R(I)_b$, нм	$R(I)_c$, нм
Cu_2S	гексагональная	3,2 (8)	-	16,2 (24)
ZnS	гексагональная	3,0 (8)	-	13,5 (22)
SnS	орторомбическая	8,0 (19)	78 (69)	3,5 (9)
MoS_2	гексагональная	1,8 (5)	-	1,0 (8)
WS_2	гексагональная	1,4 (4)	-	29,4 (238)
WSe_2	гексагональная	1,9 (6)	-	118,6 (402)

Здесь в скобках приведены округленно число монослоев в каждой плоскости (a, b, c), полученные путем деления толщины слоя на постоянную решетки ($R(I)/a, b, c$).

Анизотропия поверхностной энергии халькогенидов некоторых металлов

Перепишем приведенные выше уравнения в виде (11) и рассчитаем анизотропию поверхностной энергии халькогенидов металлов.

$$\begin{aligned}\bar{\sigma} &= \hat{E} \cdot \bar{r} \\ \hat{E} &= 10^{-3} \cdot T_m / R(I) \\ \bar{\sigma} &= 10^{-3} \cdot T_m / R(I) \cdot \bar{r} \\ \sigma_a &= 10^{-3} \cdot T_m \cdot R_a(I) / R(I) \\ \sigma_b &= 10^{-3} \cdot T_m \cdot R_b(I) / R(I) \\ \sigma_c &= 10^{-3} \cdot T_m \cdot R_c(I) / R(I).\end{aligned}\tag{11}$$

Таблица 4

Анизотропия поверхностной энергии халькогенидов металлов

Халькогенид	σ_m , Дж/м ²	σ_a , Дж/м ²	σ_b , Дж/м ²	σ_c , Дж/м ²
Cu_2S	1,402	0,680	-	3,441
ZnS	1,458	0,787	-	3,453
SnS	1,155	1,320	12,870	0,578
MoS_2	1,458	0,350	-	0,194
WS_2	1,523	0,270	-	5,668
WSe_2	1,433	0,306	-	19,096

Обсуждение результатов расчета халькогенидов металлов

Рассмотрим отдельно каждый из представленных образцов.

Cu_2S существует в трех модификациях (рис. 2а): в ромбической сингонии (β -халькозин), гексагональной и кубической сингонии (α -халькозин). Мы будем рассматривать только гексагональную сингонию. Ниже 91 °С сульфиды меди кристаллизуются в виде коротких столбиков вдоль оси а (рис. 2б). Из таблицы 4 следует, что поверхностная энергия вдоль оси а много меньше поверхностной энергии вдоль оси с. Это значит, что рост кристаллов легче по оси а.

Структура халькозина

Минерал халькозина

Рисунок 2 – Халькозин - Cu_2S

Толщина поверхностного слоя Cu_2S изменяется от $R(\text{I})_a = 3,2$ нм до 16,2 нм, а число монослоев от 8 до 24, т.е. слой представляет собой наноструктуру.

Халькозин – это самый богатый медью сульфид, переработкой которой получают медь. Представленные расчеты (таблицы 3 и 4) поверхностной энергии и толщины поверхностного слоя могут оказаться полезными при флотации сульфидной меди [18].

ZnS (сульфид) цинка существует в виде гексагонального вюрцита (рис. 3) и кубического сфалерита. Координационное число атомов цинка и серы равно 4. Сульфид цинка имеет ряд политипных модификаций (до 150), которые располагаются в виде слоев [19].

Структура вюрцита

Минерал вюрцита

Рисунок 3 - Гексагональный вюрцит ZnS

Из таблицы 3 видно, что толщина поверхностного слоя составляет от $R(\text{I})_a = 3$ нм до $R(\text{I})_c = 13,5$ нм, причем число монослоев вдоль оси a наблюдается – 8, а вдоль оси c – 22. Политипизм сохраняется до глубины ZnS , когда начинается объемная фаза, то есть при $R(\text{II}) \approx 9R(\text{I})$, что составляет 72 монослоя вдоль оси a и 198 монослоев вдоль оси c . Это того же порядка, что указывалось нами выше. Анизотропия поверхностной энергии ZnS почти не отличается от Cu_2S . Это означает и процесс кристаллизации у них оказывается сходным [19]. Наибольшее применение ZnS применяется в качестве электролюминофора, причем в различных видах люминофоров он используется также как кремний в электронике. При переходе в нанобласть, где поверхность играет определяющую роль наши расчеты 3-4 могут стать полезными.

SnS – сульфид олова бывает в двух фазах – α и β – с температурой фазового перехода около 605 °С. Он имеет слоистую структуру и кристаллическую структуру ромбической сингонии (рис. 4).

Структура SnS

Сульфид олова и солнечные элементы

Рисунок 4 – Сульфид олова SnS

Из-за высокого коэффициента оптического поглощения (10^3 - 10^5 см⁻¹) и из-за оптимальной ширины запрещенной зоны (1,36 эВ), дешевизне сульфида олова он уже используется в качестве солнечных элементов (рис. 4). Получение солнечных элементов упирается на вопросы условий образования качественных сульфидов олова [20]. Из таблицы 3 видно, что для ромбической структуры сульфидов олова в направлении с очень мало слоев и из таблицы 4 следует, что поверхностная энергия в этом направлении значительно меньше, чем в направлении а и b. Это сказывается на процессах получения сульфидов олова без использования комплексообразующего агента [20]. Представленные расчеты (таблицы 3 и 4) поверхностной энергии и толщины поверхностного слоя могут оказаться полезными при получении качественных сульфидов олова.

MoS₂ – дисульфид молибдена имеет три кристаллические модификации: гексагональная, ромбическая и тригональная. Мы будем рассматривать только гексагональную структуру (рис. 5, слева), которая в природе встречается в виде минерала (рис. 5, посередине) и который имеет слоистую структуру (рис. 5, справа), что позволяет его использовать в виде твердой смазки [21].

Структура MoS₂ Минерал MoS₂ Замкнутые структуры MoS₂

Рисунок 5 - Дисульфид молибдена

Открытие фуллеренов привело к созданию неорганических фуллеренов, что привело к появлению замкнутых структур из отдельных слоев MoS₂ (рис. 5, справа), на которых был создан моютранзистор [21]. Из таблицы 3 видно, что толщина поверхностного слоя MoS₂ очень мала и изменяется от 1,8 нм в направлении а до 1,0 в направлении с. В сравнении, для чистого золота толщина поверхностного слоя,

определенная методом скользящего рассеяния рентгеновских лучей оказалась равной 1,2 нм, а число монослоев равно 3. Число монослоев MoS_2 изменяется от 5 до 8, т.е. незначительно. Из таблицы 4 следует, что поверхностная энергия изменяется тоже незначительно, и в направлении с составляет всего $\sigma_c = 0,194 \text{ Дж/м}^2$. Поскольку коэффициент трения по молекулярной теории $k \approx \sigma \cdot L$, L – длина пройденного пути, то малые значения у MoS_2 этой величины способствует тому, чтобы использовать ее в качестве твердой смазки.

WS_2 – дисульфид вольфрама имеет гексагональную структуру симметрии $P6_3/mmc$ (рис. 5).

Примитивная ячейка WS_2 с параметрами a и c гексагональная структура WS_2 структура поверхности (001)

Рисунок 6 - Дисульфид вольфрама WS_2

WS_2 обладают слоистой структурой, похожие на предыдущие случаи. Дисульфид вольфрама представляет двухмерный слой $[\text{S-W-S}]$, которые ложась друг на друга образуют трехмерный кристалл [22]. Таблица 3 показывает, что в направлении a толщина поверхностного слоя мала и равна 1,4 нм и вмещает 4 монослоя, а в направлении c она составляет 29,4 нм, но вмещает 238 монослоев.

Поверхностная энергия в направлении c более чем на порядок больше, чем в направлении a . Такая разница в поверхностной энергии (или энергии связи [22]) приводит к тому, что слой (S-W-S) очень трудно разорвать в направлении c .

WSe_2 – диселенид вольфрама, его структура состоит из слоев Se-W-Se , связанных слабым Ван-дер-Ваальсовым взаимодействием и подобна структуре сульфида вольфрама. Внутри слоев между атомами вольфрама и селена действуют сильные ковалентные связи [23].

Структура WSe_2

Структуры монослоя WSe_2 : вид сверху (а), вид сбоку (б)

Рисунок 7 - Диселенид вольфрама [23].

Из таблицы 3 видно, что толщина поверхностного слоя WSe_2 изменяется от 1,9 нм в направлении а, и вмещает 6 монослоя, до 118,6 нм в направлении с, и вмещает 402 (!) монослоя. В работе [23] приводятся такие оценки, что толщина монослоя равна около 0,7 нм, а в объеме формируется структура толщиной около 20 нм. Это в 6 раз меньше, чем полученная нами в таблице 3. Поверхностная энергия WSe_2 в направлении с в 3 раза больше, чем у сульфида вольфрама и разорвать такой слой в направлении с очень трудно (рис. 7, слева).

Заключение

Предложена эмпирическая модель поверхностного слоя металла, состоящая из слоев R_0 , $R(I)$, $R(II)$, R_∞ . Слой R_0 называется слоем де Бройля $R_0 = \lambda_{dB} = \hbar/p$ и для металлов составляет от 0,01 нм до 0,1 нм. В этом слое начинаются квантовые размерные эффекты. Размерные эффекты в слое $R(I)$ определяются всем коллективом атомов в системе (коллективные процессы). Такие «квазиклассические» размерные эффекты наблюдаются только в наноструктурах и для металлов составляют от 1 нм до 7 нм. Слой $R(II)$ простирается примерно до размера $R(II) \approx 9R = R_\infty$ (< 100 нм), где начинается объемная фаза. В слое $R(II)$ должно быть много размерных эффектов, связанных с оптикой, магнетизмом и другими физическими свойствами. Уравнение Русанова А.И., связывающее поверхностную энергию с размером частицы, справедливо только в слое $R(I)$. Учет этого уравнения в нашей модели приводит к анизотропии кристаллической решетки металла.

Произведены расчеты шести халькогенидов металлов. Поверхностная энергия и толщина поверхностного слоя оказывают существенное влияние на нанoeлектронику, поскольку в нанобласти размерные эффекты влияют на все физические эффекты.

Благодарность

Работа выполнена по программе Министерства образования и науки Республики Казахстан. Гранты №0118PK000063 и №Ф.0780.

***

1. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. - М.: Физматлит. 2000. - 224 с.
2. Оура К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А., Зотов А.В., Катаяма М. Введение в физику поверхности. М.: Наука. 2006. - 490 с.
3. Мамонова М.В., Прудников В.В., Прудникова И.А. Физика поверхности. Теоретические модели и экспериментальные методы. - М.: Физматлит. 2011. - 400 с.
4. Киселев В.Ф., Козлов С.Н., Зотеев А.В. Основы физики поверхности твердого тела. - М.: изд-во Московского универ-та. 1999. - 284 с.
5. Фелдман Л., Майер Д. Основы анализа поверхности и тонких пленок. - М.: Мир. 1989. - 344 с.
6. Карамов Д.Д., Корнилов В.М., Лачинов А.Н., Крайкин В.А., Ионов И.А. Атомно-силовая микроскопия субмикронных пленок электроактивного полимера // ЖТФ, 2016. -Т.86. -В.7. -С. 124-129.
7. Праттон М. Введение в физику поверхности. - Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика». 2000. - 256 с.
8. Пейтнер П., Коулмен М., Кениг Дж. Теория колебательной спектроскопии. Приложение к полимерным материалам. - М.: Мир. 1986. - 580 с.
9. Брандон Д., Каплан У. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля. - М.: Техносфера. 2004. - 384 с.
10. Москвина М.А., Трофимчук Е.С. Получение и свойства гибридных полимер-неорганических наноконструкций. - Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова, 2017. - 118 с.
11. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. Российская академия наук, Институт физики микроструктур. г. Нижний Новгород, 2004 г. - 110 с.
12. Витязь П.А., Свидинович Н.А., Куис Д.В. Наноматериаловедение. - Минск: Высшая школа, 2015. - 512 с.
13. Юров В.М., Гученко С.А., Лауринас В.Ч. Толщина поверхностного слоя, поверхностная энергия и атомный объем элемента. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов, 2018, - Вып. 10. – С. 691-699.
14. Юров В.М., Лауринас В.Ч., Гученко С.А., Завацкая О.Н. Размерные эффекты и поверхностное натяжение чистых металлов // Успехи современного естествознания, 2012. - № 7. - С. 88-93.

15. Кирчанов В.С. Наноматериалы и нанотехнологии. - Пермь: Изд-во Перм. нац. иссл. политех. ун-та, 2016 - 193 с.
  16. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. – Л.: Химия, 1967. – 346 с.
  17. Колесников Н.Н. Физико-химические и технологические основы получения кристаллов халькогенидов металлов, содержащих летучие компоненты. - Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук. - Черноголовка, 2017. – 388 с.
  18. Серебряков М.А. Разработка гидрометаллургической технологии переработки некондиционных медных концентратов обогащения медистых песчаников. - Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук, Санкт-Петербург, 2018. – 131 с.
  19. Романов Э.А. Нанокристаллические пленки сульфида и селенида цинка для тонкопленочных электролюминесцентных источников. - Диссертация на соискание ученой степени кандидата физ.-мат. наук, Ижевск, 2011. – 151 с.
  20. Ключко Н.П., Момотенко А.В., Любов В.Н., Волкова Н.Д., Копач В.Р. Хрипунов Г.С., Кириченко М.В., Зайцев Р.В. Пленки сульфида олова, полученные сульфуризацией прекурсоров из электроосажденного олова. Журнал нанoeлектронной физики, 2015, Т.7, №1. - С. 1-9.
  21. Коротеев В.О. Синтез и физико-химические характеристики низкоразмерных сульфидов молибдена на носителях из терморасширенного графита и углеродных нанотрубок. - Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук, Новосибирск, 2012. – 137 с.
  22. Божеев Ф.Е. Нанотекстурированные пленки дисульфида и диселенида вольфрама с фотоактивными свойствами. - Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук, Томск, - 2014. – 141 с.
  23. Яковлева Г.Е. Исследование влияния замещений в катионной и анионной подрешетках на термоэлектрические свойства диселенида вольфрама. - Диссертация на соискание ученой степени кандидата физ.-мат. наук, Новосибирск, 2019. – 111 с.
-