

11. Slater J. C., Johnson K. H. Self-Consistent-Field Xa Cluster Method for Polyatomic Molecules and Solids // Phys. Rev. B. 1972. Vol. 5. P. 844.

12. Monkhorst H. J., Pack J. D. Special points for Brillouin-zone integrations // Phys. Rev. B. 1976. Vol. 13, № 12. P. 5188–5192.

13. Pulay P. Convergence acceleration of iterative sequences. The case of SCF iteration // Chem. Phys. Lett. 1980. Vol. 73, № 2. P. 393–398.

S. O. Kim, G. F. Glinskii
Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI»

SILICENE BAND STRUCTURE CALCULATIONS USING SEMI-EMPIRICAL PSEUDOPOTENTIAL METHOD

A new method for calculating the electronic band structure of silicene in terms of the density functional theory using a model pseudopotential with a small number of adjustable parameters is proposed. The approach is based on the self-consistent solution of the Kohn-Sham equation, in which the true potential created by nuclei and all electrons is replaced by an effective potential acting on valence electrons only. As an initial approximation for this potential, it is proposed to use the pseudopotential of bulk silicon, which best determines its band structure. The dispersion of electrons in the most symmetrical directions of the Brillouin zone of silicene has been calculated. It is shown that the band structure of this material determined in the framework of this approach is in qualitative agreement with the results obtained using first-principles methods, as well as tight binding method and kp -perturbation theory. In particular, the presence of a linear dispersion for charge carriers near K and K' points located at the boundary of the Brillouin zone is demonstrated.

Silicene, band structure, density functional, pseudopotential

УДК 623.4

Е. Ю. Михтеева

Российский государственный гидрометеорологический университет

С. Ш. Михтеев

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина)

Средний порядок в многокомпонентных стеклах

Результаты обработки фотографий сколов поверхностей многокомпонентных стекол, сделанных на атомном силовом микроскопе, подтвердили предположение, что размеры частиц, включая размеры пространственных неоднородностей, которые присутствуют в стекле, составляют порядка 50...200 Å, что вполне вписывается в общую модель стеклообразования во фтороцирконатных системах. Установлено, что размеры кристаллитов ($\approx 20...170$ Å) зависят от скорости охлаждения расплава, выявлена зависимость размеров неоднородностей от скорости охлаждения расплава фтороцирконатных стекол, а высокие скорости охлаждения позволяют получить стекла с кластерами меньших размеров. Размеры неоднородностей в кварцевом стекле имеют более узкий размерный диапазон. Размеры частиц, составляющих структуру стекла, должны быть такими, чтобы число молекул стеклообразующего соединения, находящихся на поверхности частиц, было соизмеримым с числом молекул стабилизаторов, т. е. концентрация поверхностных молекул должна составлять несколько процентов от их общего числа, тогда диаметры частиц могут превышать 100 Å.

Фтороцирконатные стекла, атомная силовая микроскопия, строение стекла, средний порядок стекла, многокомпонентные стекла, дифракционная картина Фраунгофера

Основными материалами для оптико-электронных систем являются германий, синтетический сапфир, плавленый кварц. Данные материалы не-

технологичны при создании оптических элементов и, как следствие, обладают высокой стоимостью и невысоким коэффициентом пропускания в инфра-

красной (ИК) области без просветляющей пленки. Решение этих вопросов, в конечном счете, упирается в проблему разработки новых дешевых, высокотехнологичных материалов ИК-техники.

Открытие стеклообразных материалов на основе фторида циркония дало возможность создать стекла, хорошо пропускающие электромагнитное излучение от ультрафиолетовой до инфракрасной части спектра. В идеале окно прозрачности этих материалов должно быть шире диапазона пропускания атмосферы. На сегодня существует ограниченное количество таких материалов. Диапазон пропускания многокомпонентных фторидных стекол варьируется от 0.2 до 12 мкм в зависимости от их состава [1].

В последние десятилетия для получения материалов, которые можно использовать в оптических приборах среднего и дальнего диапазонов ИК-области, во всем мире проводились систематические исследования фторидных стекол. Однако в процессе исследования выяснилось, что фторидные стекла имеют существенные недостатки. При температуре, выше температуры стеклования на несколько десятков градусов Цельсия, фторидные стекла легко кристаллизуются. Это приводит к тому, что достаточно сложно получить объемные образцы стекла высокого качества с заданными свойствами. Решение вопроса о возможности получения объемных образцов стекол во фторидных системах, параметры которых удовлетворяли бы требованиям, предъявляемым к материалам, используемым в ИК-технике, связано с поиском новых стеклообразующих систем, исследованием процессов стеклообразования в них.

Получено множество стеклообразующих систем, в состав которых входят фториды практически всех металлов Периодической системы. В качестве материалов для оптических устройств практически применяются многокомпонентные стекла во фтороцирконатной, фториндатной и фторалюминатной системах.

Очевидна необходимость дальнейшего серьезного исследования фторидных стекол для достижения предсказанных перспектив их применения.

Фторидные стекла нашли применение как материалы для ИК-оптики, их также можно использовать при создании резонаторной и вспомогательной оптики непрерывных химических лазеров. При введении во фторидные стекла добавок редкоземельных элементов, удалось создать первые оптические усилители. Эти устройства пред-

полагается активно внедрять в телекоммуникационные системы связи.

Необходимы исследования физических, оптических и технологических свойств фторидных стекол с целью прогнозирования получения новых материалов с заданными свойствами.

Теоретические потери на затухание сигнала в интервале длин волн 1.7...3 мкм во фторидных стеклах могут составить менее 10^{-3} дБ/км. Поэтому появляется возможность внедрения фторидных стекол в качестве материалов для волоконно-оптических линий связи. Кроме того, при создании активных сред оптических квантовых генераторов также возможно использование фторидных стекол в качестве матриц для ионов редкоземельных элементов. Фторидные стекла характеризуются высоким значением числа Аббе (70...80), и достаточно высоким показателем преломления, равным 1.48...1.52, что открывает более широкие перспективы для использования этих материалов. Например, фторидные стекла могут применяться в качестве корректирующих элементов оптических телескопов и объективов для устранения хроматических аберраций [2].

Первоначально предполагалось, что очень скоро из фторидных стекол будут получены оптические волокна для дальних волоконно-оптических линий связи, однако в результате исследований в этом направлении выяснилось, что они обладают двумя существенными недостатками.

Возникли трудности при получении объемных образцов стекла и оптического волокна высокого качества. Этому мешает то, что эти стекла легко кристаллизуются выше температуры стеклования на несколько десятков градусов.

Присутствие примесей приводит к резкому ухудшению оптического качества фторидных стекол. Они должны содержать менее 10^{-7} % меди, микропримесей железа, кобальта, никеля и ОН-групп. Однако в настоящее время еще не разработана технология получения чистых оптических материалов.

Общепринято, что в структуре стекла имеется ближний и средний порядок, соответствующий структурным мотивам близких по составу кристаллических фаз. Существование среднего порядка связывают с наличием образований, имеющих размеры от десятков до сотен ангстрем. Анализ данных ЯМР¹⁹F и дифференциально-термического анализа (ДТА) исследований позволяет предположить наличие крупномасштабных неод-

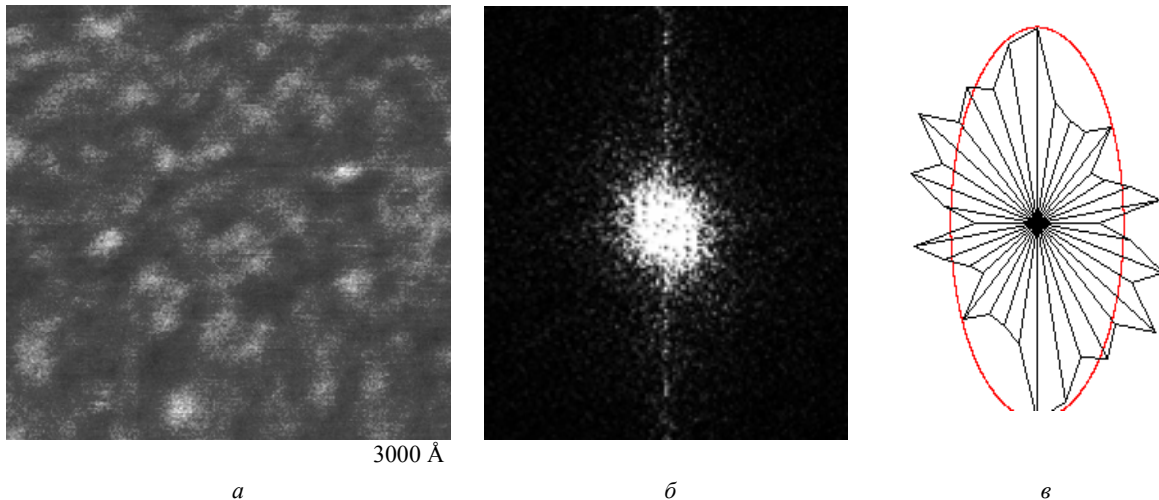


Рис. 1

неоднородностей в структуре многокомпонентных стекол. Предполагая кластерное (глобулярное) строение фтороцирконатных стекол, можно утверждать, что частицы стекла сохраняют наибольшие признаки, присущие кристаллической ячейке этого вещества. Это также подтверждается близостью вторых моментов спектров ЯМР¹⁹F стеклообразных и кристаллических фаз соединений (BaZrF₆, BaZr₂F₁₀, SnZrF₆, SnZr₂F₁₀). По данным ЯМР¹⁹F и ДТА исследований стабилизирующие трифториды металлов, вероятно, не входят в ближний порядок структуры стекла и образуют поверхностный слой кластеров, характеризующийся сильными искажениями связей. Тогда размеры кластеров должны быть такими, чтобы число молекул стеклообразующего соединения, находящихся на поверхности частиц, было соизмеримым с числом молекул стабилизирующих трифторидов металлов. Следовательно, диаметры частиц могут превышать 100 Å, и они должны были быть видны на снимках, сделанных атомным силовым микроскопом [3].

Наличие крупномасштабных неоднородностей в структуре стекол различного состава подтверждено с помощью атомно-силовой микроскопии. Проведено сравнение изображений поверхности сколов плавленого кварца с фтороцирконатными стеклами состава 53ZrF₄-20BaF₂-4LaF₃-3AlF₃-20NaF (ZBLAN), полученных различными способами. Стекло ZBLAN 2 получено отливом расплава в форму и охлаждением между металлическими пластинами. Для получения стекла ZBLAN 1 использовалось высокоскоростное охлаждение на вращающихся барабанах.

На всех изображениях стекол (рис. 1, а; 2, а; 3, а) хорошо просматривается сеточная (глобулярная)

структура перепадов плотности материала, которую можно рассматривать как единую сеточную систему дефектов.

Для обработки сложных изображений используют метод лазерной дифрактометрии, позволяющий получить спектральные оценки, дифракционную картину Фраунгофера (ДФФ). Эти оценки можно получить в оптических системах обработки информации, когерентных процессорах либо на специализированных вычислительных комплексах обработки изображений. Спектры пространственных неоднородностей содержат информацию о распределении структурных элементов по размерам, их ориентационном упорядочении (анизотропии).

На рис. 1, б и в; 2, б и в; 3, б и в представлены фурье-спектры изображений стекол и соответствующие им интегральные диаграммы рассеяния, которые определяются распределением спектральной энергии в системе 36 угловых секторов.

Спектральный анализ позволил выделить размеры пространственных неоднородностей в диапазоне 48.5...21 Å для скола поверхности стекла ZBLAN 1, 172...68 Å для скола поверхности ZBLAN 2 и для скола поверхности плавленого кварца 25...18 Å. Число выделенных мод, соответственно, равно 5, 4, 2, и их размеры пространственных периодичностей приведены в таблице.

Число выделенных мод	Состав стекла		
	ZBLAN 1	ZBLAN 2	SiO ₂
	Выделенный период, Å		
1	48.5	172	25
2	39	92	18
3	34.5	80	–
4	28	68	–
5	21	–	–

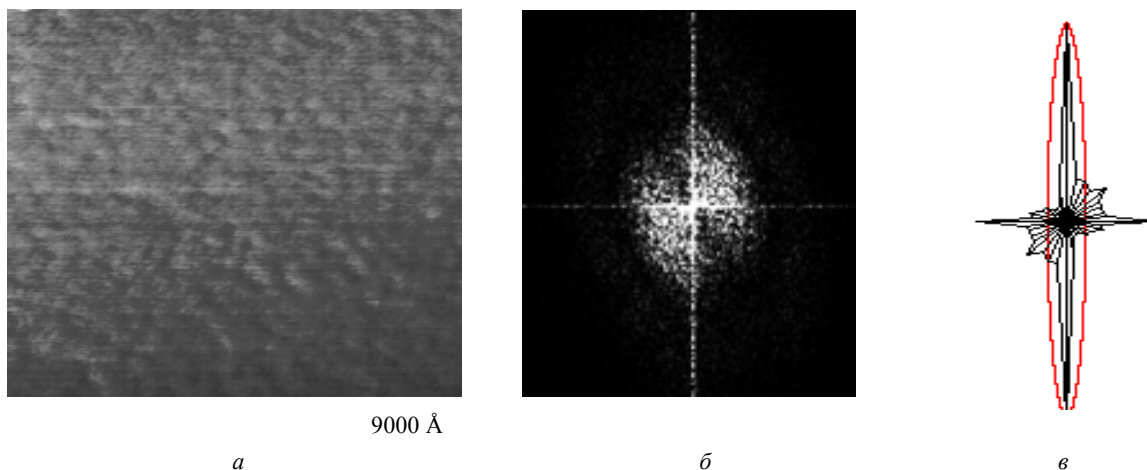


Рис. 2

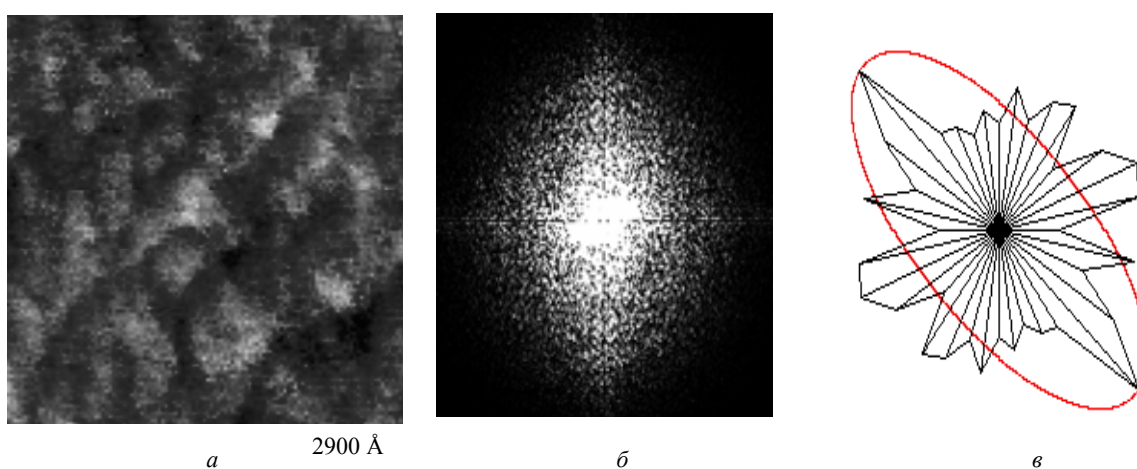


Рис. 3

Схожесть сеточного дефекта заметна на изображениях поверхностей сколов фтороцирконатного стекла ZBLAN 1 и кварцевого стекла SiO₂ (фотографии их поверхностей имеют одно увеличение). Размеры выделенных пространственных неоднородностей лежат в одном диапазоне, поэтому можно говорить о подобии микроструктур рассматриваемых стекол. Однако размеры неоднородностей в кварцевом стекле имеют более узкий размерный диапазон, а во фтороцирконатном стекле отличаются по размерам более чем в 2 раза.

Полученные интегральные диаграммы рассеяния позволяют оценить ориентационную упорядоченность наблюдаемых сеточных структур. Так, для плавленого кварца (рис. 3, в) кроме основного направления ориентационного упорядочения (ось эллипса), можно выделить еще три оси анизотропии, угол разориентации между которыми составляет 30°. В стекле ZBLAN 1 тоже есть оси анизотропии, но угол разориентации между ними составляет 50...40°.

На первый взгляд интегральные диаграммы рассеяния стекол ZBLAN 1 и ZBLAN 2 (рис. 1, в; 2, в) очень сильно отличаются друг от друга. Наблюдается ярко выраженная анизотропия в ориентационном упорядочении кластеров стекла ZBLAN 2 (рис. 2, в), которая, скорее всего, обусловлена технологией его получения. Анизотропия в распределении неоднородностей уже видна и на изображении этого стекла (рис. 2, а). Подобная анизотропия наблюдается в распределении структурно-морфологических неоднородностей спинингованных лент (металлических стекол) на контактной поверхности. Более детальное рассмотрение интегральной диаграммы рассеяния позволяет заметить наличие других выделенных направлений упорядочения (осей анизотропии). Оси анизотропии в ZBLAN 2 разориентированы так же как и в стекле ZBLAN 1, на 50...40°. Отметим, что анизотропия неоднородностей, отмеченная на малых масштабах (ZBLAN 1), сохраняется на более высоких уровнях иерархии (ZBLAN 2, изображение этого стекла имеет в 3 раза меньшее уве-

личение). Вполне возможно, что это и сказывается на том, что идентичные по составу стекла, но разные по способу приготовления, обладают одинаковыми физико-химическими свойствами [3].

Необходимо отметить, что размеры неоднородностей зависят от скорости охлаждения расплава фторцирконатных стекол. Как видно из таблицы, размеры частиц ZBLAN 2 почти в 3 раза превышают размеры частиц ZBLAN 1.

Таким образом, снимки поверхности сколов фтороцирконатных стекол, исследованных авторами статьи, свидетельствуют о том, что размеры частиц, включая размеры пространственных неоднородностей, которые присутствуют в стекле, составляют порядка 50...200 Å, что вполне вписывается в общую модель стеклообразования во фтороцирконатных системах.

Общепризнанно, что структура фтороцирконатных стекол построена из цепочек, образованных полиэдрами циркония. Цепочки объединяются в трехмерную неупорядоченную стеклообразующую сетку, в которой отсутствует дальний порядок. При этом крупные катионы-модификаторы (барий, стронций, свинец и др.) занимают структурные позиции вне сетки стекла и образуют ионные связи Me–F. Дискуссионным остается вопрос о месте в структуре стекла стабилизирующих добавок, вводимых в состав стекла. Важность этой проблемы заключается в том, что зачастую именно стабилизирующие добавки влияют на характер ионной подвижности и, следовательно, определяют электрические свойства фторидных стекол. При охлаждении расплава стекла образуются зародыши (кристаллиты) стеклообразующих соединений типа $MZrF_6$ или MZr_2F_{10} и начинается их кристаллизация. При этом в расплаве остаются стабилизирующие добавки, которые являются примесями по отношению к стеклообразующим соединениям. В процессе кристаллизации относительная концентрация стабилизирующих добавок растет. При определенных концентрациях кристаллитов и стабилизирующих добавок последние начинают взаимодействовать с поверхностными молекулами зародышей, искажая их структуру и создавая барьер для дальнейшего роста кристаллов. Размеры таких частиц могут зависеть от состава и технологии получения стекла. При дальнейшем охлаждении эти частицы, упаковываясь в стекле, должны создавать надструктуру, образуя еще один уровень порядка. При этом следует помнить о том, что процесс

охлаждения происходит достаточно быстро и создание «поверхностной пленки» необходимо лишь для того, чтобы на некоторое время затормозить процесс кристаллизации. Таким образом, частица стекла состоит из двух уровней порядка: ядра, имеющего структуру стеклообразующего соединения, и поверхностного слоя, характеризующегося сильными искажениями связей Me–F.

Если предположить, что температура стеклования определяется составом и строением ядра частицы, то отсюда следует, что эта температура должна практически не зависеть от наличия стабилизирующих добавок, которые концентрируются в поверхностном слое частицы. При температурах выше T_g происходит разрушение частиц, и небольшое увеличение температуры должно приводить к их слиянию и кристаллизации стекла, поскольку стабилизирующие добавки создают лишь небольшой барьер росту кристаллов при быстром охлаждении стеклообразующего расплава. Подбором стабилизирующих добавок можно только на несколько десятков градусов увеличить разницу между температурами стеклования и кристаллизации, но довести эту разницу до сотен градусов во фтороцирконатных стеклах с помощью стандартных методов получения таких стекол невозможно.

Характер стеклообразования во фтороцирконатных системах в основном соответствует ранее принятым кристаллохимическим критериям. Существенным отличием многокомпонентных стекол, являются размеры частиц, а точнее размер поверхностного слоя частицы.

Наличие крупномасштабных неоднородностей в структуре стекол различного состава подтверждено с помощью электронно-микроскопических исследований.

Огромное влияние на процессы кристаллизации и стеклообразования оказывают, как было отмечено, условия охлаждения расплавов. Естественно, чем больше способность к самопроизвольной кристаллизации, тем к большей скорости охлаждения приходится прибегать, чтобы перевести расплав в стеклообразное состояние.

Одними из важнейших факторов, относящихся к любым не однокомпонентным веществам, являются структура и состав расплава. Понятно, что если состав расплава соответствует составу первичной кристаллической фазы, то кристаллизационная способность у такого вещества оказывается по сравнению с окружающими его соста-

вами наибольшей. Удаление состава вещества от состава первичных кристаллов ведет обычно к росту склонности вещества к стеклообразованию. Закономерность эта тоже понятна: для образования и роста кристалла из отличающегося по составу расплава требуется диффузионный подвод к кристаллическому зародышу одних компонентов и удаление от его поверхности других, что неизбежно должно затруднять кристаллизацию. К тому же при этом, как правило, снижается температура ликвидуса, что также способствует стеклообразованию. Из последней закономерности следует другая, самого общего характера: введение в расплав небольших количеств любого нового компонента в общем случае должно увеличивать склонность расплава к стеклообразованию.

Предложенная модель стеклообразования во фторидных системах вписывается в ранее предложенные кристаллохимические критерии, однако есть и некоторые отличия от ранее предложенных моделей стекла. Размеры частиц, составля-

ющих структуру стекла, могут достигать десятков нанометров. Они должны быть такими, чтобы число молекул стеклообразующего соединения, находящихся на поверхности частиц, было соизмеримым с числом молекул стабилизаторов. Диаметры частиц могут превышать 100 Å, потому что концентрация поверхностных молекул должна составлять несколько процентов от их общего числа. Обработка фотографий сколов поверхностей стекол, выполненных на атомном силовом микроскопе, подтвердило наличие таких крупномасштабных неоднородностей в структуре стекол различного состава. Размеры этих неоднородностей зависят от скорости охлаждения стеклообразующего расплава многокомпонентных стекол. Кластеры меньших размеров образуются в стеклах с более высокой скоростью охлаждения стеклообразующего состава. Кварцевые стекла, обладающие гораздо меньшей свильностью, имеют кластеры в более узком размерном диапазоне.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михтеев С. Ш., Михтеева Е. Ю. Фторидные стекла – перспективные ИК-материалы для оптоэлектронных приборов // Изв. СПбГЭТУ «ЛЭТИ». 2017. № 4. С. 15–19.
2. New lead-fluorozirconate glasses containing BIF₃ / E. V. Merkulov, V. K. Goncharuk, N. A. Logoveev, E. A. Ta-

rarako, Mikhteeva E. Y. // J. of Non-Cryst. Solids. 2005. Vol. 351, № 46–48. P. 3607–3609.

3. Михтеева Е. Ю. Строение и ионная подвижность в стеклах на основе фторидов циркония, олова (II) и висмута (III): дис. ... канд. хим. наук / Ин-т химии ДВО РАН. Владивосток, 2008. 135 с.

E. Yu. Mikhteeva

Rossiyskiy Gosudarstvennyy Gidrometeorologicheskiiy University «RGGMU»

S. Sh. Mikhteev

Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI»

THE AVERAGE ORDER IN MULTICOMPONENT GLASSES

The results of processing photographs of surfaces chip of the multicomponent glass confirmed the assumption, that the particle sizes are in the order of 50...200 Å. These data are obtained on an atomic force microscope and take into account the dimensions of the spatial inhomogeneities, that are present in the glass. The results fit into the general model of glass-forming in fluoro-zirconate systems. It is established, that the size of the crystallites (from 20 to 170 Å) depends on the cooling rate of the melt, the dependence of the sizes of heterogeneities of the cooling rate of the melt fluoride-zirconium glasses, and a high speed of cooling allows to obtain glass with clusters of smaller size. The dimensions of the inhomogeneities in quartz glass have a more narrow size range. The size of the particles, that make up the glass structure, must be such that the number of molecules of the glass-forming compound on the surface of the particles is commensurate with the number of molecules of stabilizers, i.e. the concentration of the surface molecules must be several percent of their total number, then the diameters of the particles can exceed 100 Å.

Fluorozirconate glasses, atomic force microscopy, glass structure, average order of glass, multicomponent glasses, the diffraction pattern Fraunhofer
