

На правах рукописи

КРЫЛОВ Николай Иванович

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА СТЕКЛООБРАЗНЫХ
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ
В СИСТЕМАХ Ge-S-Br и Ge-Se-Br

Специальность 05.27.06 — технология и оборудование для производства
полупроводников, материалов и приборов электронной техники

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург – 2010

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет»

Научный руководитель - доктор химических наук,
профессор БЛИНОВ Лев Николаевич

Официальные оппоненты : доктор химических наук, профессор
Карапетян Гарегин Оганесович; СПбГПУ
кандидат химических наук, доцент
Тверьянович Андрей Станиславович; СПбГУ

Ведущая организация - Научно-исследовательский и технологический институт оптического материаловедения ВНИЦ «ГОИ им. С.И. Вавилова»

Защита состоится « 23 » июня 2010 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.229.02 при ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет» по адресу: 195251, С.-Петербург, ул. Политехническая, д. 29, химический корпус, ауд. 51.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет».

Автореферат разослан « 20 » мая 2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.229.02
доктор физико-математических наук

Бочарова Т.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Актуальность работы обусловлена необходимостью развития методов синтеза и исследования свойств новых материалов для производства полупроводников и приборов электронной техники. К таким материалам относятся бромсодержащие халькогенидные стекла на основе германия, высокая прозрачность которых в видимой и инфракрасной области спектра предопределяет их применение в качестве волноводных и регистрирующих сред для записи, обработки и передачи информации. Однако из-за трудностей, связанных с синтезом бромхалькогенидных стекол, их структура и свойства практически не изучены. Основные трудности вызывает введение в состав стекла заданного количества брома. Кроме того, методы синтеза этих стекол сложны и взрывоопасны. Хотя еще в 1975 г были получены отдельные стекла в системах Ge-S-Br и Ge-Se-Br, области стеклообразования в этих системах не были определены, не исследованы их физико-химические свойства и нет единого мнения об их структурно-химическом строении.

Цель работы.

Целью работы являлось синтез, исследование стеклообразования, структуры и свойств полупроводниковых стекол систем Ge-S-Br и Ge-Se-Br в зависимости от состава и температуры.

Конкретные задачи работы заключались в следующем:

- разработка метода синтеза бромхалькогенидных стекол заданного состава с низким содержанием примесей;
- экспериментальное определение и расчет областей стеклообразования в системах Ge-S-Br, Ge-Se-Br;
- исследование структуры ближнего порядка и физико-химических свойств стекол систем Ge-S-Br и Ge-Se-Br в зависимости от состава;
- исследование закономерностей изменения мольного объема и коэффициента объемного термического расширения стекол и расплавов систем Ge-S-Br и Ge-Se-Br в зависимости от температуры.

Научная новизна.

В результате комплексного исследования более 150 составов стеклообразных и кристаллических сплавов определены области стеклообразования в системах Ge-S-Br и Ge-Se-Br.

Спектроскопическими методами проведена идентификация структурных единиц в системах Ge-S-Br и Ge-Se-Br. Показано, что введение в халькогенидные стекла брома приводит к разрушению полимерной сетки стекол Ge-S(Se) и образованию трехкомпонентных структурных единиц. В селенидной системе трехкомпонентные структурные единицы обратимо диссоциируют на исходные бинарные компоненты. В сульфидных стеклах

заморожено равновесие между трехкомпонентными структурными единицами разного состава.

Методами физико-химического анализа подтверждена связь между составом и строением стекол и расплавов $(\text{GeS}_2)_{1-x}(\text{GeBr}_4)_x$ и $(\text{GeSe}_2)_{1-x}(\text{GeBr}_4)_x$ в интервале температур 293-1393 К.

Практическая ценность работы.

Разработаны составы стекол и способы их получения, которые позволяют использовать их в оптоэлектронике в качестве ИК-прозрачных клеев и иммерсионных сред.

Разработан способ синтеза стекол высокой чистоты, основанный на разложении бромсодержащих халькогенидных стекол, помещенных в градиент температуры.

Способы и устройства защищены двумя авторскими свидетельствами и патентом.

На защиту выносятся:

1. Методы синтеза халькогенидных и галогенсодержащих халькогенидных стекол заданного состава и высокой чистоты.
2. Области стеклообразования в системах Ge-S-Br, Ge-Se-Br.
3. Результаты комплексного исследования структуры и свойств стекол и расплавов $(\text{GeS}_2)_{1-x}(\text{GeBr}_4)_x$ и $(\text{GeSe}_2)_{1-x}(\text{GeBr}_4)_x$, и представления о строении стекол в зависимости от состава.

Апробации работы. Материалы диссертации докладывались на Всес. сов. «Научно-технический прогресс в производстве стекла» М. 1983, на Всес. сов. «Строение, свойства и применение фосфатных, фторидных и халькогенидных стекол». Рига. 1985, на Всес. конф. по физике стеклообразных твердых тел. Рига. 1991, на сем. «Строение и природа металлических и неметаллических стекол». Ижевск. 1989, на конф. «Структурные превращения и релаксационные явления в некристаллических твердых телах». Тбилиси. 1991, на конф. «Инновационные наукоемкие технологии для России». Санкт-Петербург. 1995, на конф. «Новые идеи в физике стекла» М. 1997, на конф. «Фундаментальные исследования в технических университетах». Санкт-Петербург. 1998, на Межд. конф. «Стекла и твердые электролиты» СПбГУ. 1999, на Всер. конф. по проблемам науки и высшей школы. С.-Петербург. 2001, на Всер. конф. «Фундаментальные исследования и инновации в технических университетах», Санкт-Петербург. СПбГПУ. 2007, Межд. Конф. «Высокие интеллектуальные технологии и инновации в образовании и науке», Санкт-Петербург. СПбГПУ, 2010.

Публикации. Основные результаты работы опубликованы в 7 статьях в отечественных и зарубежных журналах, в 15 тезисах и сборниках трудов конференций и 3 описаниях изобретений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и положения, выносимые на защиту.

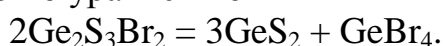
В первой главе проведен анализ литературы, посвященной синтезу и стеклообразованию в бромсодержащих халькогенидных стеклах. Показано, что существующие способы синтеза бромсодержащих халькогенидных стекол, трудоемки, взрывоопасны и не позволяют получать стекла с заданными составом и свойствами. Рассмотрены особенности строения и теплового расширения галогенхалькогенидных стекол.

Во второй главе описан разработанный автором метод синтеза галогенсодержащих халькогенидных стекол заданного состава. Метод включает заполнение сосуда галогеном. Сосуд с галогеном вакуумируют и помещают в реакционную камеру, в которую также помещают рассчитанное количество шихты. Реакционную камеру вакуумируют, после чего вскрывают в ней сосуд с галогеном и проводят синтез в печи с вибрационным перемешиванием расплава и последующим охлаждением.

Герметизация сосуда с галогеном устраняет его испарение и позволяет определить массу галогена и других компонентов шихты с большой точностью.

В данной главе приведено также описание разработанного метода получения высокочистых стекол составов $\text{GeS}(\text{Se})_2$ и $\text{As}_2\text{S}(\text{Se})_3$. Предложенный метод обеспечивает одновременно с высокой чистотой стекол снижение температуры синтеза и взрывоопасности процесса. Например, получение GeS_2 включает в себя нагревание вакуумированной шихты в градиентной печи. В качестве шихты используется стекло состава $\text{Ge}_2\text{S}_3\text{Br}_2$, температура в горячей зоне составляет $500\text{-}550^\circ\text{C}$, температура холодной зоны равна комнатной.

Использование в качестве шихты сплава $\text{Ge}_2\text{S}_3\text{Br}_2$ основано на его разложении при $500\text{-}550^\circ\text{C}$ по уравнению



Градиент температур обеспечивает полное разделение дисульфида германия и тетрабромид германия и конденсацию легколетучего GeBr_4 в холодной части камеры. Вместе с тетрабромидом германия из маловязкого расплава $\text{Ge}_2\text{S}_3\text{Br}_2$ отгоняются и летучие примеси в виде бромидов или оксобромидов, что позволяет получать стекла высокой степени чистоты, подтвержденной экспериментально методом ИК-спектроскопии.

При этом исходный сплав $\text{Ge}_2\text{S}_3\text{Br}_2$ получают в стеклообразном состоянии описанным выше методом синтеза из элементов при температуре $500\text{-}550^\circ\text{C}$ в течение 3-4 часов с последующим охлаждением расплава в выключенной печи из-за низкой кристаллизационной способности расплава. Таким образом, разработанный метод синтеза высокочистых стекол обеспечивает снижение температуры синтеза и уменьшение взрывоопасности процесса и позволяет получать стекла на основе дисульфида германия в больших количествах, чем при использовании традиционного метода синтеза.

Для определения коэффициента объемного термического расширения и плотности бромхалькогенидных стекол и их расплавов в интервале температур 300-1400 К была использована установка, разработанная в СПбГПУ.

Во второй главе описаны также методики измерения магнитной восприимчивости и определения оптических характеристик полученных автором новых бромхалькогенидных стекол.

В третьей главе приведены результаты расчета и экспериментального определения области стеклообразования в системах Ge-S-Br и Ge-Se-Br, а также результаты исследования строения и свойств полученных новых стекол. Для расчета областей стеклообразования использовали критерий, предложенный Л.А. Байдаковым, который позволяет осуществить компьютерный поиск областей стеклообразования в системах любого состава. Согласно этому методу стеклообразующая способность расплава G характеризуется функцией следующего вида

$$G = \frac{\bar{n} \cdot \bar{k}}{\bar{Z}} \quad (2.1)$$

Здесь $\bar{n} = \sum_i n_i x_i$, где n_i – главное квантовое число i -того элемента, x_i – его мольная доля;

$\bar{k} = \sum_i k_i x_i$, где k_i – отношение числа связей i -структурной единицы (с.е.) к числу атомов в ней;

$\bar{Z} = \sum_i Z_i x_i$, где Z_i – заряд ядра i -того элемента, x_i – его молярная доля.

По степени отклонения полученных значений G от полуэмпирической зависимости

$$G_{н.э.} = \frac{\sqrt{Z^2 + AB} - \bar{Z}}{A} \quad (2.2),$$

где A и B - постоянные, $A=30.84 \pm 3.19$, $B=9.04 \pm 0.23$, делалось заключение о возможности получения сплавов в стеклообразном состоянии при самопроизвольном охлаждении расплава. Если отклонение не превышало 10 %, то считалось, что данный состав может быть получен в стеклообразном состоянии. При расчете области стеклообразования учитывали представления о возможной структуре ближнего порядка стекол, которые были получены из термодинамических представлений. Согласно им, атом брома, внедряясь в ковалентную сетку дисульфида германия, постепенно замещает атомы серы в тетраэдрических структурных единицах (с.е.) $\text{GeS}_{4/2}$ с образованием с.е. от $\text{GeBrS}_{3/2}$ до $\text{GeBr}_3\text{S}_{1/2}$ и далее до GeBr_4 . Было рассчитано 200 составов с шагом

равным 5 молярным долям каждого компонента. Рассчитанные и экспериментально найденные области стеклообразования приведены на рис. 1.

Прозрачные в видимой и ИК области сплавы разреза $\text{GeS}_2\text{-GeBr}_4$, начиная с 37 мол.% GeBr_4 , представляют собой бесцветные стекла, а с 50 мол.% GeBr_4 - вязкотекучие жидкости. Граница пропускания изменяется от 450 нм у GeS_2 до 390 нм у GeSBr_2 . Цвет стекол системы Ge-Se-Br в зависимости от состава меняется от красного до бледно желтого. По мере увеличения содержания брома температура стеклования стекол разреза $\text{GeSe}_2\text{-GeBr}_4$ понижается и, при содержании тетрабромида германия более 40 мол.% становится ниже комнатной. Граница пропускания стекол изменяется от 560 нм у GeSe_2 до 520 нм у GeSeBr_2 .

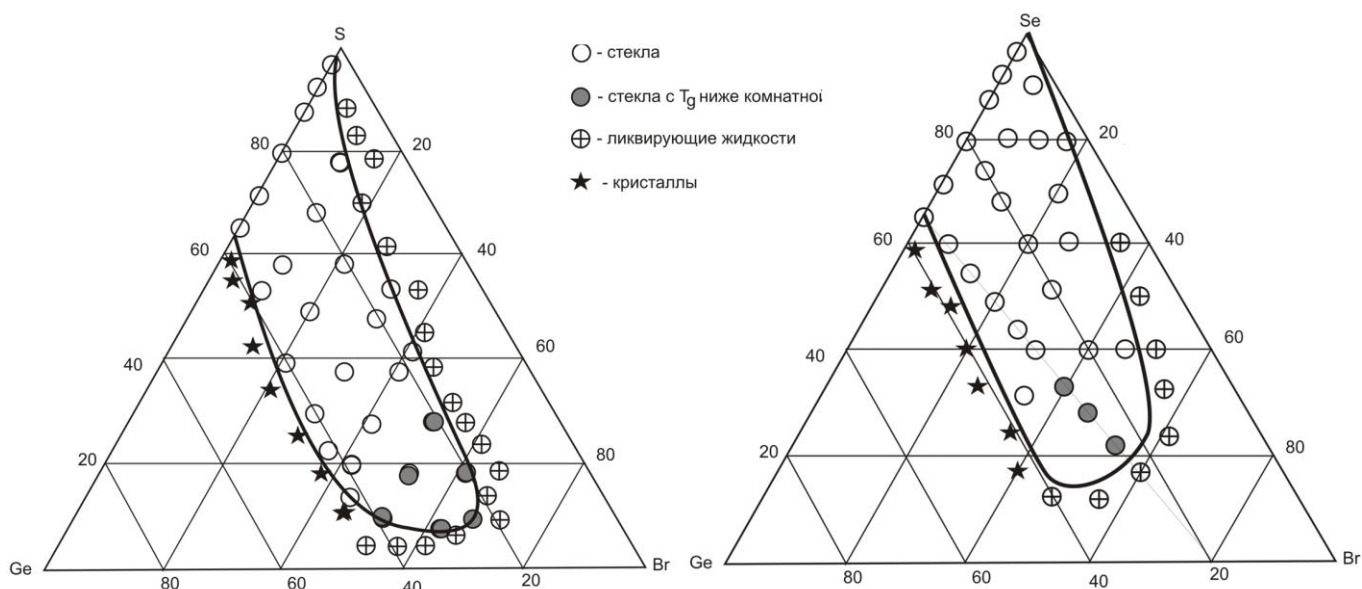


Рис.1. Области стеклообразования в системах Ge-S-Br и Ge-Se-Br. Линия – результаты расчета

Структура стекол исследовалась методами КР- и ИК-спектроскопии. Анализ спектров КР в системе Ge-S-Br (рис. 2) проведен на основе зависимости интенсивности линий в спектрах КР от состава (рис. 3). В спектрах комбинационного рассеяния полоса при 345 см^{-1} отнесена к колебаниям тетраэдра GeS_4 . Ее интенсивность уменьшается при введении в состав стекол тетрабромида германия и она исчезает при концентрации GeBr_4 50 % и более. Полосы $235, 75, 326$ и 110 см^{-1} являются полосами молекул GeBr_4 . В спектрах стекол проявляются также полоса при 286 см^{-1} , которая отнесена к образованию тетраэдра GeS_2Br_2 и полоса при 256 см^{-1} , которая отнесена к колебаниям тетраэдра GeSBr_3 . Спектры комбинационного рассеяния показывают, что бром, введенный в стекла системы Ge-S в виде тетрабромида германия,

последовательно замещает атомы S в тетраэдрических с.е. $\text{GeS}_{4/2}$ с образованием с.е. $\text{GeBrS}_{3/2}$, $\text{GeBr}_2\text{S}_{2/2}$, $\text{GeBr}_3\text{S}_{1/2}$. Согласно данным ИК-спектроскопии поглощения, интенсивность полос поглощения, отвечающая колебаниям структурных единиц $\text{GeBr}_2\text{S}_{2/2}$ зависит от условий синтеза и закалки стекол, что свидетельствует о неустойчивости соответствующего соединения при высоких температурах.

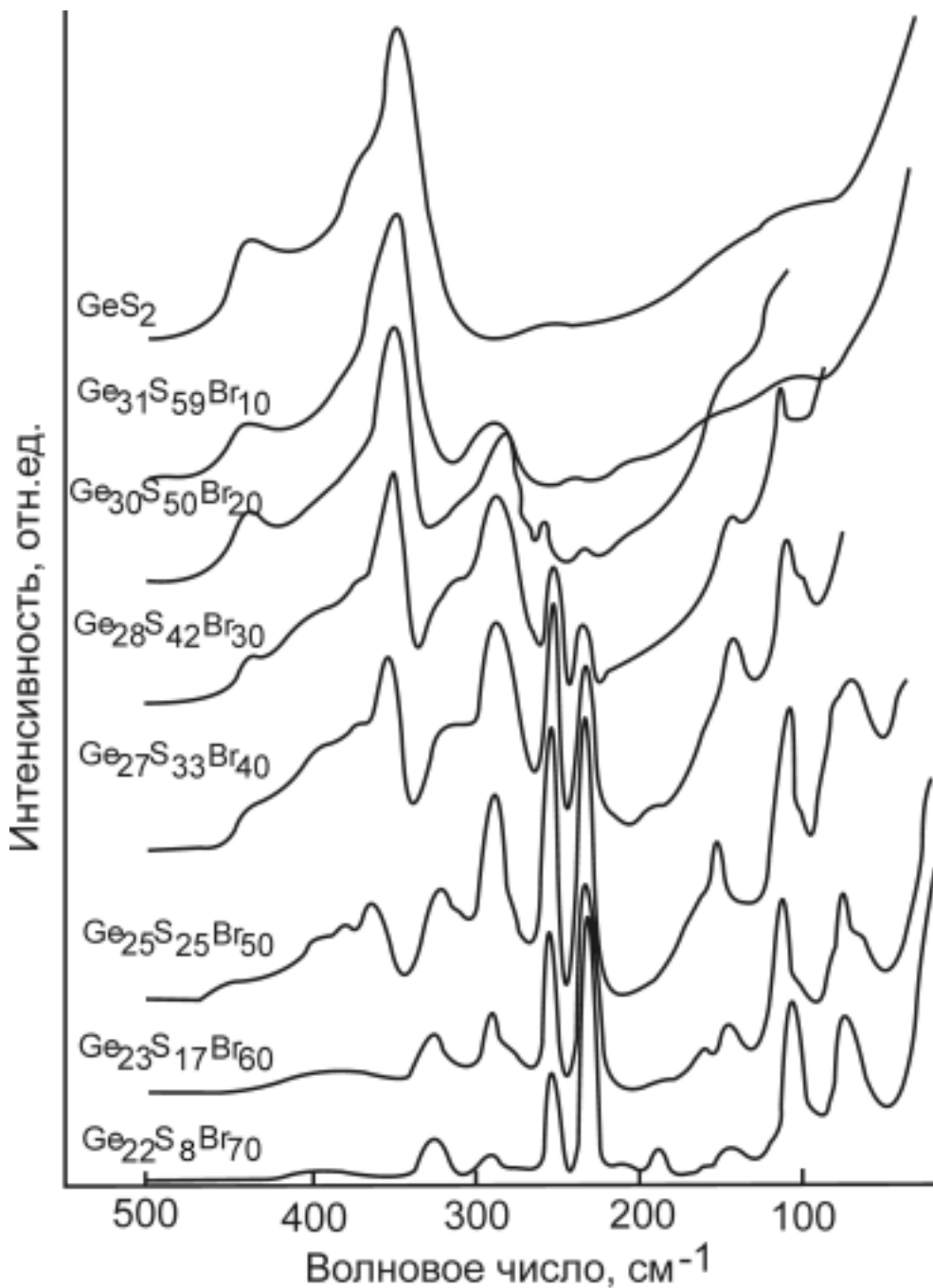


Рис.2. Спектры комбинационного рассеяния стекол $\text{Ge}_x\text{S}_y\text{Br}_z$

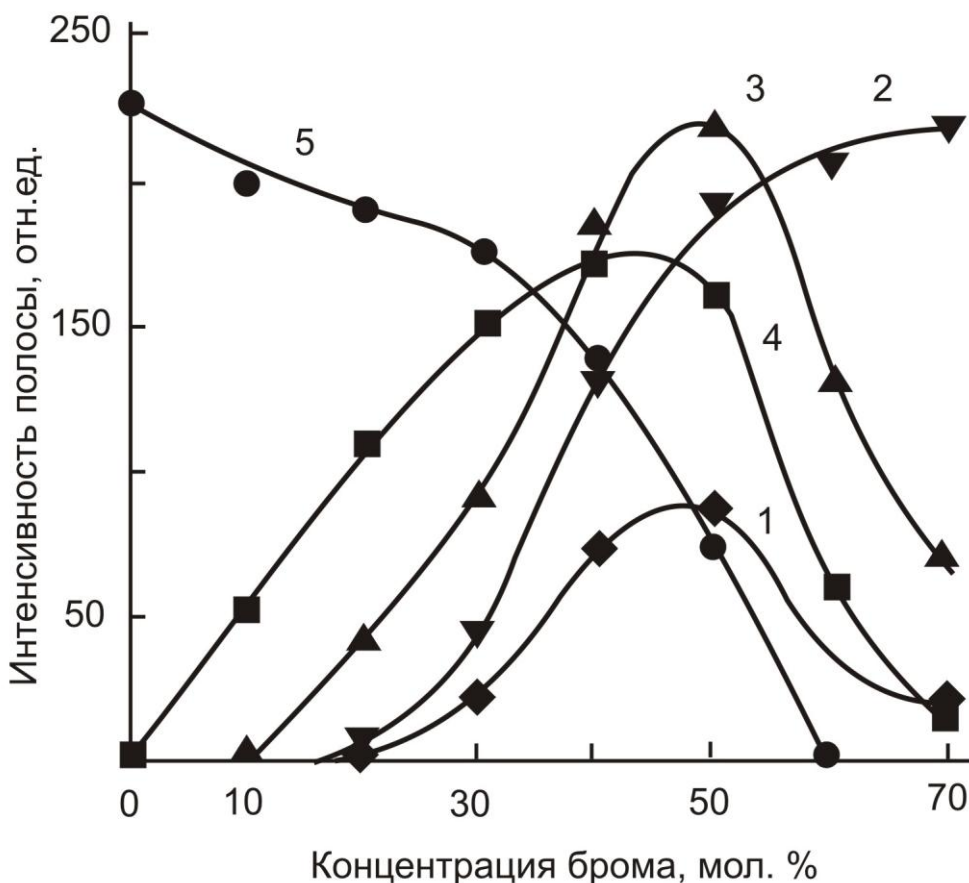


Рис.3. Зависимость интенсивности полос в спектрах КР стекол $(\text{GeS}_2)_{1-x}(\text{GeBr}_4)_x$ от концентрации брома. Волновые числа полос 1 – 150 см^{-1} , 2 – 235 см^{-1} , 3 – 256 см^{-1} , 4 – 286 см^{-1} , 5 – 345 см^{-1} .

По данным ИК- спектроскопии для стекол системы $(\text{GeSe}_2)_{1-x}(\text{GeBr}_4)_x$, как и для стекол $(\text{GeS}_2)_{1-x}(\text{GeBr}_4)_x$, также характерно трехкомпонентное взаимодействие. Сложность анализа ИК-спектров состоит в близости атомных масс селена и брома и обусловленным этим перекрыванием полос поглощения структурных единиц, содержащих бром и селен. Согласно выполненному анализу добавление Br к стеклообразному GeSe_2 приводит к замещению атомов Se на атомы Br в тетраэдрических с.е. $\text{GeSe}_{4/2}$ с образованием трехкомпонентных с.е. типа $\text{GeBrSe}_{3/2}$, $\text{GeBr}_2\text{Se}_{2/2}$, $\text{GeBr}_3\text{Se}_{1/2}$. Эти выводы подтверждаются результатами исследования спектров комбинационного рассеяния. На рис. 4 приведены спектры КР стеклообразных GeSe_2 и GeSeBr_2 , а также жидкого GeBr_4 .

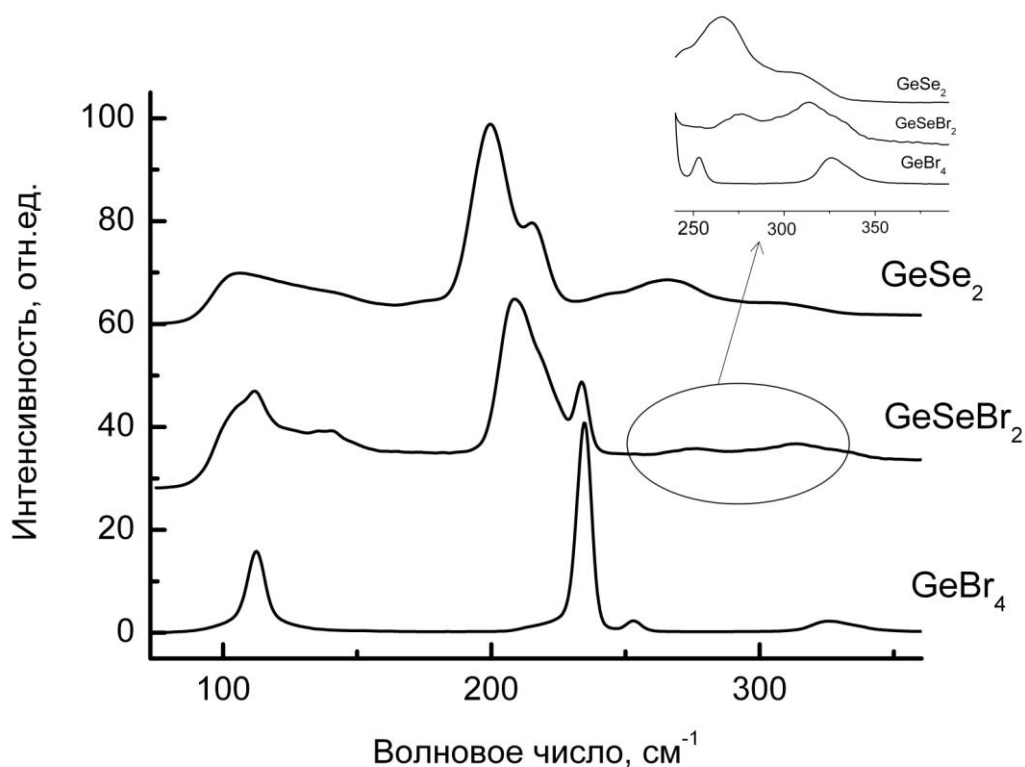


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния стеклообразных GeSe_2 и GeSeBr_2 , а также жидкого GeBr_4 .

Спектр комбинационного рассеяния стекла GeSeBr_2 имеет общие черты со спектрами GeSe_2 и GeBr_4 . Наиболее интенсивные полосы тетрабромида германия при 235 и 111 см^{-1} присутствуют в спектрах трехкомпонентного соединения в неизменном виде, что свидетельствует о существовании молекулярных фрагментов в стекле. Полоса, соответствующая колебаниям тетраэдра GeSe_4 , в стекле GeSeBr_2 смещена в сторону более высоких частот – с 200 до 209 см^{-1} и плечо при 218 см^{-1} выражено гораздо слабее, чем в диселениде германия. Сдвиг частоты основного колебания и изменение формы полосы можно рассматривать как доказательство образования трехкомпонентных с.е. Кроме этого, по сравнению с диселенидом германия изменяется также положение полосы при 265 см^{-1} . На вставке показаны фрагменты спектра комбинационного рассеяния GeSeBr_2 в увеличенном масштабе. Положение при 276 см^{-1} и 314 см^{-1} - промежуточное между полосами 265 см^{-1} у GeSe_2 и 325 см^{-1} у GeBr_4 , относящихся к однотипным колебаниям.

Таким образом, в данной работе показано, что введение в халькогенидные стекла галогена приводит к разрушению полимерной сетки, за счет замещения атомов серы или селена атомами брома в тетраэдрических с.е. $\text{GeS}_{4/2}$ или $\text{GeSe}_{4/2}$ с образованием трехкомпонентных структурных единиц. В стеклах обеих систем реакции образования трехкомпонентных с.е. являются обратимыми. Проведенное исследование выявило различие в процессах диссоциации с.е., отвечающих по составу предполагаемому соединению

GeXBr_2 в сульфидной и селенидной системах. В сульфидной системе это равновесие сдвинуто в сторону преимущественного образования соединения $\text{Ge}_2\text{S}_3\text{Br}_2$ согласно уравнению:



В селенидной системе соответствующее соединение преимущественно диссоциирует на исходные компоненты согласно реакции:



На рис. 5 и 6 приведены результаты исследования температуры стеклования и микротвердости от состава стекол $(\text{GeS}_2)_{1-x}(\text{GeBr}_4)_x$ и $(\text{GeSe}_2)_{1-x}(\text{GeBr}_4)_x$.

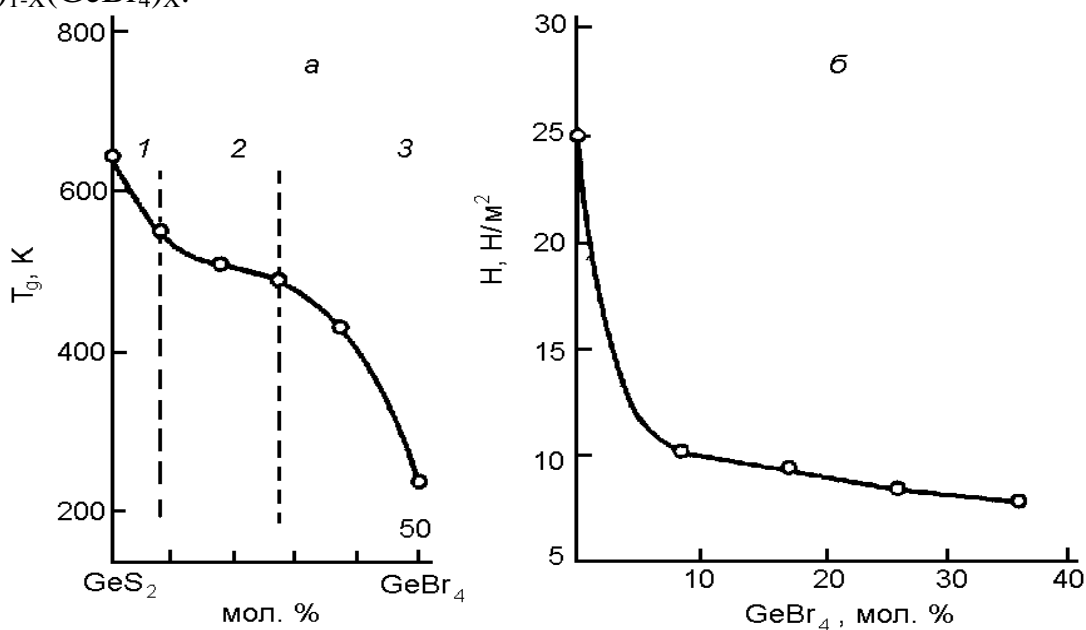


Рис. 5. Температура стеклования (а) и микротвердость (б) стекол $(\text{GeS}_2)_{1-x}(\text{GeBr}_4)_x$.

При увеличении содержания в стеклах тетрабромиды германия происходит уменьшение микротвердости H и температуры стеклования T_g , причем трем различным структурам стекол соответствуют три области изменения температуры стеклования.

В области 1 строение стекла определяется строением соединения $\text{GeS}(\text{Se})_2$. В сетке стекла, по-видимому, преобладают пространственно увязанные структурные единицы. Коэффициент объемного термического расширения стекол и расплавов принимает минимальные значения, а температуры размягчения самые высокие.

В области 2 строение сетки стекла определяется структурой соединения $\text{Ge}_2\text{S}(\text{Se})_3\text{Br}_2$.

В области 3 наблюдается резкое снижение T_g . Здесь строение стекла определяется соединением $\text{GeS}(\text{Se})\text{Br}_2$, которое, по-видимому, имеет цепочечную структуру. Коэффициент объемного термического расширения

стекло и расплав принимает максимальное значение, а температура размягчения становится ниже комнатной.

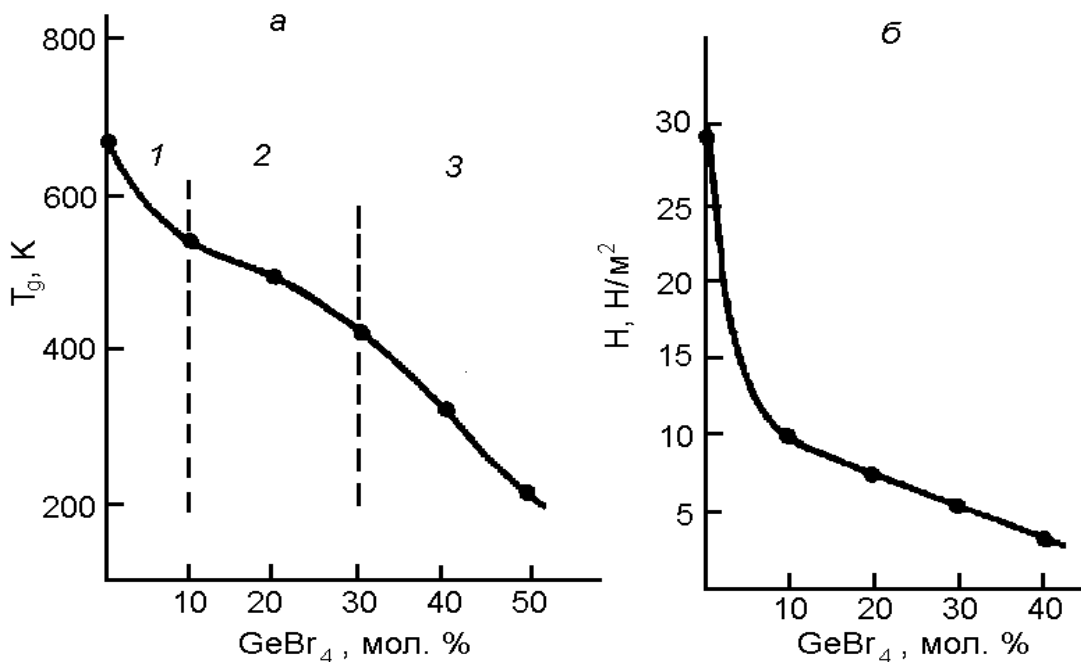


Рис. 6. Температура стеклования (а) и микротвердость (б) стеклов (GeSe₂)_{1-x}(GeBr₄)_x.

Исследованы также другие физико-химические свойства стекол – магнитная восприимчивость и спектры ЭПР, граница поглощения и проводимость. Полученные в настоящей работе стекла являются диамагнитными диэлектриками с низкой проводимостью, вероятно, электронно-дырочной. Полученные результаты измерения температурной зависимости проводимости стекол системы Ge-S-Br свидетельствуют о том, что перенос заряда в бромхалькогенидных стеклах происходит путем переноса носителей заряда (дырок) по локализованным состояниям вблизи края валентной зоны.

В четвертой главе приведены результаты исследования коэффициента объемного термического расширения стекол и расплавов (GeS₂)_{1-x}(GeBr₄)_x и (GeSe₂)_{1-x}(GeBr₄)_x в интервале 293-1300К. Соответствующие концентрационные зависимости приведены на рис. 7 и 8.

Коэффициент объемного термического расширения стекол и их расплавов по мере увеличения содержания брома возрастает от значений, характерных для полимеров с трехмерной пространственной сеткой, до значений, характерных для органических цепочечных полимеров.

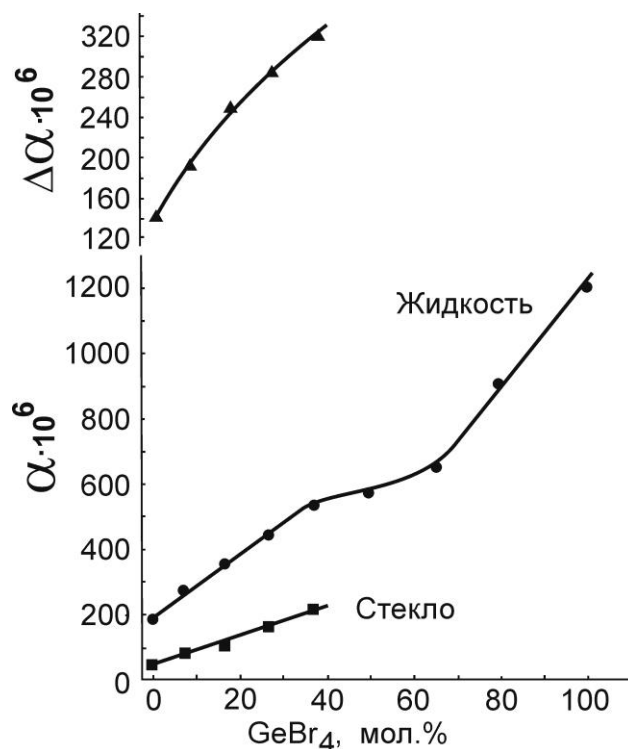
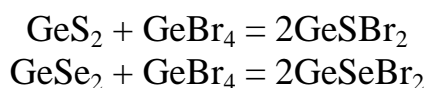


Рис. 7. Коэффициент объемного термического расширения стеклообразных (α_g) и жидких (α_L) сплавов $(\text{GeS}_2)_{1-x}(\text{GeBr}_4)_x$.

Следовательно, в применении к стеклам систем Ge-S-Br и Ge-Se-Br условие стеклования в концепции флуктуационного свободного объема, заключающееся в постоянстве объемной доли флуктуационного свободного объема в стекле, является приближенным. Доля флуктуационного свободного объема расплава, замораживающаяся при температуре стеклования принимает максимальные значения у стекол с преимущественно цепочечным строением и минимальные значения у стекол с пространственно увязанной системой связей.

В пятой главе диссертации приведены результаты анализа взаимодействия между компонентами в системах Ge-S-Br и Ge-Se-Br. Из концентрационных зависимостей коэффициента объемного термического расширения и плотности стекол и расплавов систем $(\text{GeS}_2)_{1-x}(\text{GeBr}_4)_x$ и $(\text{GeSe}_2)_{1-x}(\text{GeBr}_4)_x$ следовало, что максимальное отклонение от линейности наблюдается в области составов GeSBr_2 и GeSeBr_2 . Анализ зависимостей молярного объема этих сплавов (рис.9) показал отрицательные отклонения от аддитивности, максимальные в области состава GeSBr_2 в сульфидной системе и предположительно GeSeBr_2 в селенидной. По-видимому, основной причиной наблюдаемых отклонений молярного объема от аддитивности является химическое взаимодействие между компонентами в расплаве, определяемое уравнениями реакций:



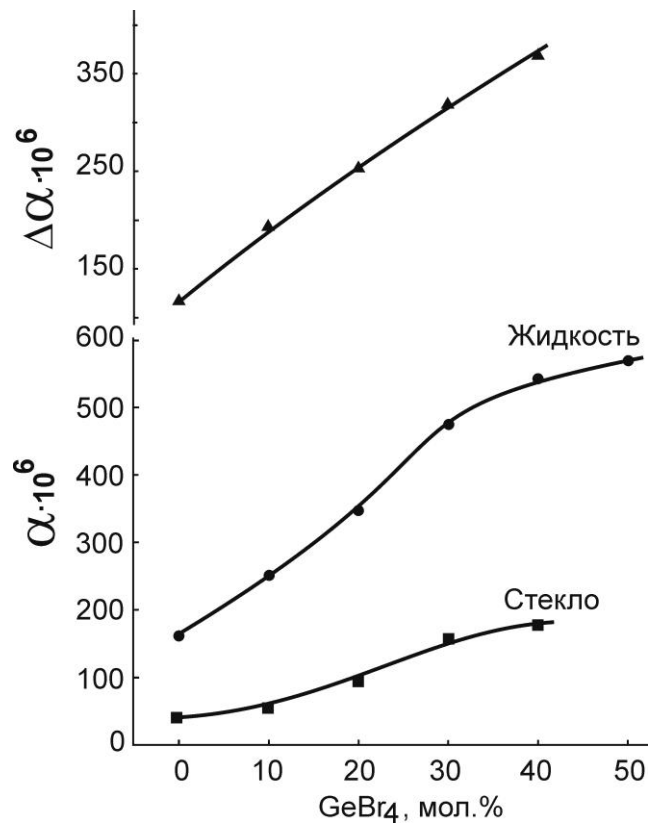


Рис. 8. Коэффициент объемного термического расширения стеклообразных (α_g) и жидких (α_L) сплавов $(\text{GeSe}_2)_{1-x}(\text{GeBr}_4)_x$.

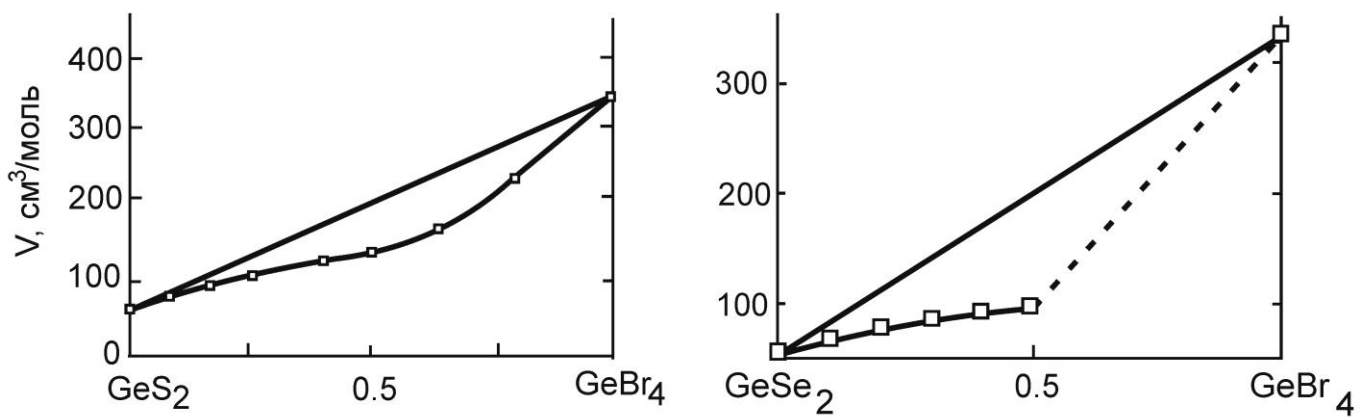


Рис.9. Молярный объем расплавов системы $(\text{GeS}_2)_{1-x}(\text{GeBr}_4)_x$ и $(\text{GeSe}_2)_{1-x}(\text{GeBr}_4)_x$ при 1193 К.

Зависимости мольного объема от концентрации в системах $(\text{GeS}_2)_{1-x}(\text{GeSBr}_2)_x$ и $(\text{GeSe}_2)_{1-x}(\text{GeSeBr}_2)_x$ имеют незначительные отклонения от аддитивности, характерные для систем, склонных к разделению на две фазы.

Таким образом, составам предполагаемых соединений бромхалькогенидных систем на изотермах молярного объема расплавов и стекол соответствуют максимальные отклонения от аддитивности, указывающие на существование в расплавах группировок атомов состава этих соединений. Изменение знака кривизны на изотермах молярного объема свидетельствует о тенденции расплавов к распаду на две жидкие фазы. Полученные результаты хорошо согласуются со спектроскопическими данными.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны методы синтеза бромхалькогенидных стекол заданного состава и высокой степени чистоты. Методы основаны на использовании летучести как некоторых из исходных компонентов, так и термической неустойчивости трехкомпонентных соединений.

2. Впервые определены области стеклообразования в системах Ge-S-Br и Ge-Se-Br.

3. Методами спектроскопии КР и ИК- спектроскопии в системах Ge-S-Br и Ge-Se-Br проведена идентификация структурных единиц. Образующиеся в обеих системах трехкомпонентные структурные единицы, состав которых согласно спектроскопическим исследованиям предположительно отвечает соединениям $\text{Ge}_2\text{X}_3\text{Br}_2$ и GeXBr_2 , заметно диссоциируют в расплаве, по разному в сульфидной и селенидной системах. В сульфидной системе происходит преимущественное образование с.е. $\text{Ge}_2\text{S}_{6/2}\text{Br}_2$ и $\text{GeS}_{2/2}\text{Br}_2$, а в селенидной системе имеет место обратимая диссоциация трехкомпонентных с.е. $\text{GeS}_{2/2}\text{Br}_2$ на тетрабромид германия и дихалькогенид германия при температуре синтеза стекол.

4. Изучены физико-химические свойства стекол – плотность, микротвердость, температура стеклования, коэффициент объемного термического расширения стекол и расплавов систем $(\text{GeS}_2)_{1-x}(\text{GeBr}_4)_x$ и $(\text{GeSe}_2)_{1-x}(\text{GeBr}_4)_x$. Установлено, что величина свойств, зависящих от пространственного строения сетки стекла по мере увеличения содержания брома изменяется от значений, характерных для халькогенидов с трехмерной пространственной сеткой, до значений характерных для цепочечных полимеров, и далее до молекулярных жидкостей.

5. Показано, на изотермах молярного объема расплавов и стекол исследованных систем наблюдаются отрицательные отклонения от аддитивности. В соответствии с данными ИК- и спектроскопии КР эти отклонения объясняются существованием в расплавах и стеклах группировок атомов составов $\text{Ge}_2\text{X}_3\text{Br}_2$ и GeXBr_2 .

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Koudelka L. Short-range order in $\text{Ge}_x\text{S}_y\text{Br}_z$ Glassy and Liquid Samples / L. Koudelka, M. Pisarcik, N.I. Krylov, V.A. Ananichev // J. Non-Cryst. Solids. - 1987. - Vol. 97-98. - P. 1271 - 1274.
2. Крылов Н.И. Коэффициент объемного термического расширения и плотность стекол и расплавов системы Ge-S-Br / Н.И. Крылов, Л.А. Байдаков, Л.Н. Блинов, В.А. Ананичев // Физ.и хим. стекла. - 1988. - Т.14, №6.- С. 902-904.
3. Крылов Н.И. Расчетная и экспериментальная области стеклообразования в системе Ge-S-Br / Н.И. Крылов, В.А. Ананичев, Л.А. Байдаков // Физ. и хим. стекла. - 1989. - Т.15, №4. - С. 624-628.
4. Ананичев В.А. Параметры свободного объема для стекол системы $(\text{GeS}_2)_{1-x}(\text{GeBr}_4)_x$ / В.А. Ананичев, Л.А. Байдаков, Н.И. Крылов // Физ. и хим. стекла. - 1996. - Т. 22, №1. - С. 93-96.
5. Ананичев В.А. Стеклообразование и физико-химические свойства стекол системы Ge-Se-Br / В.А. Ананичев, Н.И. Крылов, Л.А. Байдаков, Л.Н. Блинов // Физ. и хим. стекла. - 1997. - Т.23, №4. - С. 401-404.
6. Ананичев В.А. Взаимодействие между компонентами в стеклообразующих системах Ge-S(Se)-Br по данным исследования коэффициента теплового расширения и плотности / В.А. Ананичев, Н.И. Крылов, Л.А. Байдаков, Л.Н. Блинов // Физ. и хим. стекла. - 1997. - Т. 23, №4. - С. 468-471.
7. Крылов Н.И. О структуре стекол систем Ge-S-Br и Ge-Se-Br / Н.И. Крылов // Физ. и хим. стекла. - 2010. - Т.36, №2. - С. 222-225.
8. Ананичев В.А. Легкоплавкие стекла: получение и свойства / В.А. Ананичев, Л.А. Байдаков, Л.Н. Блинов, Н.И. Крылов // II Всесоюзное совещание. «Научно-технический прогресс в производстве стекла»: Тезисы докладов, Москва, 1983. - С. 154.
9. Крылов Н.И. Бромхалькогенидные стекла: свойства и структура / Н.И. Крылов, В.А. Ананичев, А.Н. Кудрявцев, Л.А. Байдаков // Всесоюзное совещание «Строение, свойства и применение фосфатных, фторидных и халькогенидных стекол»: Тезисы докладов, Рига, 1985. - С. 5-6.
10. Ананичев В.А. Способ получения галогенсодержащих халькогенидных стекол / В.А. Ананичев, А.И. Демидов, Н.И. Крылов, А.Н. Кудрявцев, Л.А. Байдаков // А.с.СССР №1304332, 1985.
11. Ананичев В.А. Физико-химические свойства стеклообразующих расплавов системы $\text{As}_2\text{S}_3\text{-TlAsS}_2$ / В.А. Ананичев, А.Н. Кудрявцев, Н.И. Крылов, Л.А. Байдаков // Всесоюзная конференция «Стеклообразные полупроводники»: Тезисы докладов, Ленинград, 1985. – С. 180-182.
12. Блинов Л.Н. Устройство для получения халькогенидных стекол / Л.Н. Блинов, В.А. Ананичев, Л.А. Байдаков, А.И. Демидов, Н.И. Крылов // А.с.СССР. №1513822. 1987.

13. Ананичев В.А. Коэффициент термического расширения стеклообразных и жидких сплавов системы $\text{GeS}_2\text{-GeBr}_4$ / В.А. Ананичев, Н.И. Крылов, А.И. Демидов, Л.Н. Блинов // Всесоюзный семинар «Строение и природа металлических и неметаллических стекол»: Тезисы докладов, Ижевск, 1989. - С. 39.
14. Печерицин И.М. О термической устойчивости стекол Ge-S-Br по данным ИК-спектроскопии / И.М. Печерицин, Н.И. Крылов, В.А. Ананичев // II Всесоюзная конференция по физике стеклообразных твердых тел: Тезисы докладов, Рига - Лиелупе, 1991. - С. 152.
15. Крылов Н.И. Коэффициент термического расширения стекол и расплавов системы Ge-Se-Br / Н.И. Крылов, В.И. Лизоркин, В.А. Ананичев, Б.Д. Курников // Всесоюзная конференция «Структурные превращения и релаксационные явления в некристаллических твердых телах»: Тезисы докладов, Тбилиси, 1991. - С. 28.
16. Ананичев В.А. Способ получения халькогенидного стекла GeS_2 / В.А. Ананичев, И.М. Печерицин, Н.И. Крылов, Л.А. Байдаков // Патент Р.Ф. №2021216. 1991.
17. Ананичев В.А. Способы получения халькогенидных стекол / В.А. Ананичев, Н.И. Крылов // Всероссийская конференция «Инновационные наукоемкие технологии для России»: Тезисы докладов, С-Петербург, 1995. - С. 60.
18. Крылов Н.И. Тепловое расширение бромхалькогенидных стеклообразующих систем / Н.И. Крылов, В.А. Ананичев, Л.Н. Блинов // Всероссийская конференция «Новые идеи в физике стекла»: Тезисы докладов, Москва, 1997. - С. 26.
19. Ананичев В.А. Тепловое расширение и структура бромхалькогенидных стекол / В.А. Ананичев, Л.Н. Блинов, Н.И. Крылов // Всероссийская конференция «Фундаментальные исследования в технических университетах»: Тезисы докладов, С-Петербург, 1998. - С. 118.
20. Крылов Н.И. Термическое расширение сплавов бромхалькогенидных стеклообразующих систем / Н.И. Крылов, В.А. Ананичев, Л.Н. Блинов // Международная конференция «Стекла и твердые электролиты»: Тезисы докладов, С-Петербург, 1999. - С. 110.
21. Крылов Н.И. Экологически чистые методы получения и исследования новых стеклообразных халькогенидных материалов / Н.И. Крылов, В.А. Ананичев, Л.Н. Блинов // V Всероссийская конференция по проблемам науки и высшей школы: Тезисы докладов, С-Петербург, 2001. - С. 160-161.
22. Крылов Н.И. Способ получения стеклообразного $\text{GeS}(\text{Se})_2$ / Н.И. Крылов, В.А. Ананичев, Л.Н. Блинов // Международная конференция «Фундаментальные исследования и инновации в технических университетах»: Тезисы докладов, С-Петербург, 2007. - С. 101.
23. Крылов Н.И. Получение галогенсодержащих халькогенидных стекол. / Н.И. Крылов, В.А. Ананичев, Л.Н. Блинов // Международная конференция

«Фундаментальные исследования и инновации в технических университетах»: Тезисы докладов, С-Петербург, 2007. - С.104.

24. Крылов Н.И. Особенности синтеза и структура бромсодержащих халькогенидных стекол / Н.И. Крылов // Материалы XVII Международной конференции «Высокие интеллектуальные технологии и инновации в образовании и науке», С-Петербург, Т.2. - 2010. - С. 92-93.
25. Крылов Н.И. Проводимость бромсодержащих халькогенидных стекол / Н.И. Крылов, М.Д.Михайлов // Материалы XVII Международной конференции «Высокие интеллектуальные технологии и инновации в образовании и науке», С-Петербург, Т.2. - 2010. - С. 93-94.