

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.С. КУРНАКОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

(ИОНХ РАН)

чл.-корр.РАН

« »



ФОНД ОЦЕНОЧНЫХ СРЕДСТВ
по дисциплинам, относящимся
к специальности «Химия твердого тела»

подготовка кадров высшей квалификации

Направление подготовки
04.06.01 – ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

Направленность (профиль)
Химия твердого тела

Москва
2018 г.

Специальность 02.00.21 *Химия твердого тела* включает в себя изучение следующих дисциплин:

- Химия твердого тела
- Диффузия в твердых телах
- Кристаллические решетки и упаковки
- Твердофазные реакции
- Методы исследования твердых тел (дисциплина по выбору)
- Магнитные свойства твердых тел (дисциплина по выбору)

По данным дисциплинам, отражающим специфику направленности (профиля) программы аспирантуры и характер подготовки аспирантов, предусматривается экзамен, сдаваемый на 3-м или 4-м году обучения в виде кандидатского экзамена по специальности 02.00.21 Химия твердого тела.

ТЕКУЩИЙ КОНТРОЛЬ

Текущим контролем при изучении дисциплин, относящимся к специальности 02.00.21 Химия твердого тела, является посещение аудиторных и лабораторных занятий и активное участие в обсуждениях на занятиях.

Текущий контроль по дисциплинам проводится в форме вопроса-ответа в рамках участия обучающихся в дискуссиях и различных мероприятиях, осуществляющим преподавателем, ведущим дисциплину.

ПРИМЕРНЫЕ ВОПРОСЫ ДЛЯ ОБСУЖДЕНИЯ НА ЗАНЯТИЯХ:

Вопросы текущего занятия № ...

1. Деление материалов по способности проводить электрический ток. Их зонные схемы.
2. Нарисовать схему образования электронной примесной и дырочной примесной фотопроводимостей в полупроводниках.
3. Назовите экспериментальный метод, с помощью которого можно различить дырочную и электронную проводимость в полупроводниках.
4. Какие общие требования предъявляются к твердым материалам, используемым в лазерах.
5. Определить положение уровня Ферми в запрещенной зоне германия и кремния
6. Определить концентрацию электронов и дырок в кремнии и германии при 300 и 500К.
7. Определите волновой вектор, импульс и энергию электрона, находящегося на поверхности Ферми металлического натрия при $T=0\text{K}$, для $m_{\parallel} = m_0$
8. Определить эффективную плотность состояний в зоне проводимости и в валентной зоне германия и кремния при 300 и 500К.

Вопросы текущего занятия № ...

1. Основные проблемы кинетики твердофазных реакций.
2. Поверхностные уровни Тамма и Шокли.
3. Оценка энергетического положение дефектов замещения в галогенидах щелочных металлов.
4. Расчет энергии связи кристаллов инертных элементов.
5. Основные типы разупорядочения в ионных кристаллах.
6. Конфигурационная энтропия.
7. Определение параметров ионного разупорядочения заданных соединений.
8. Расчет констант скоростей дрейфовых стадий в заданных соединениях.
9. Электрон-фононное взаимодействие.
10. Принцип детального равновесия.

11. Нанотехнологии и наноматериалы.

12. Процессы генерации электронных возбуждений внешним воздействием.

Вопросы текущего занятия № ...

1. Классификация твердых тел: по расположению атомов или ионов; по типу химической связи.
2. Уравнение Шредингера для кристалла: адиабатическое приближение, валентная аппроксимация, сведение многоэлектронной задачи к одноэлектронной. Общий вид волновой функции для электрона в кристалле.
3. Рассмотрение уравнения Шредингера для электрона в приближении сильно связанных электронов. Спектр энергии электрона в кристалле.
4. Образование зон энергии из энергетических уровней изолированных атомов при их объединении в кристалл. Классификация твердых тел с точки зрения зонной теории. Движение свободных носителей заряда в твердом теле.
5. Неравновесные носители заряда. Фотопроводимость. Типы генерации. Механизмы рекомбинации. Центры прилипания. Демаркационные уровни.
6. Характеристика движения электронов в периодическом поле кристаллической решетке: квазиимпульс. Зоны Бриллюэна, эффективная масса, длина и время свободного пробега, подвижность носителей заряда.
7. Поглощение света полупроводником. Оптические константы. Типы оптического поглощения.
8. Теплоемкость твердых тел. Различные подходы к интерпретации экспериментальных данных.
9. Люминесценция в полупроводниках, ее типы и характеристики. Принцип работы рубинового лазера.
10. Колебания атомов в кристаллической решетке: колебания одноатомной линейной цепочки.
11. Рассеяние носителей заряда в полупроводниках. Эффективное сечение рассеяния. Типы рассеивающих центров.
12. Примесные состояния в полупроводниках. Донорный, акцепторный и компенсированный полупроводники.
13. Колебания атомов в кристаллической решетке: колебания двухатомной линейной цепочки.
14. Колебания атомов в трехмерной решетке. Понятие фононов. Статистика фононов в кристалле.
15. Диэлектрическая проницаемость твердого тела. Время диэлектрической релаксации.
16. Электрические свойства диэлектриков: виды поляризации, ее величина, диэлектрическая восприимчивость и проницаемость, поляризуемость.
17. Диффузионная длина и длина экранирования Дебая в полупроводниках.
18. Статистики электронов и дырок в полупроводниках: общий подход к определению концентрации.
19. Связь диэлектрической проницаемости и поляризуемости. Диэлектрические потери.
20. Диффузионные и дрейфовые токи в полупроводниках. Соотношение Эйнштейна.
21. Уравнение непрерывности в полупроводниках. Релаксация фотопроводимости.
22. Подвижность носителей заряда. Связь подвижности с температурой.
23. Теория электропроводности. Классификация твердых тел по типу проводимости.
25. Протекание электрического тока через контакт металла с полупроводником. Понятие инжекции. Выпрямляющие свойства барьера Шоттки.
26. Контакт двух полупроводников различного типа. Контактные явления в полупроводниках. Приповерхностный загиб зон. Работа выхода.
27. Ток термоэлектронной эмиссии. Контакт металл с полупроводником.

ПРОМЕЖУТОЧНАЯ АТТЕСТАЦИЯ – КАНДИДАТСКИЙ ЭКЗАМЕН

В билет кандидатского экзамена включается 2 экзаменационных вопроса из программы дисциплин, относящимся к специальности 02.00.21 Химия твердого тела.

1. Общие положения

Специфика химии твердого состояния как раздела химической науки. Общие отличия строения и свойств твердых веществ от газов и жидкостей. Классификация твердых веществ.

Кристаллические твердые тела. Монокристаллическое, поликристаллическое и нанокристаллическое состояния твердых веществ. Однофазные и гетерофазные кристаллические тела. Аморфные твердые вещества. Стекла. Некристаллические наночастицы. Микро и мезопористые твердые тела. Жидкие кристаллы. Значение химии твердого состояния для материаловедения и химической технологии.

2. Строение твердых веществ

Строение кристаллических твердых веществ. Понятие о симметрии кристаллической решетки. Кристаллографические пространственные группы симметрии. Выбор и типы элементарных ячеек. Молекулярные кристаллы. Кристаллы с ионными и ковалентными решетками. Правила Полинга. Металлы и сплавы. Интерметаллические соединения. Кристаллы с участием водородных и ван-дер-Ваальсовых связей. Супрамолекулярные образования. Размеры атомов или ионов. Координационные числа.

Способы организации структур. Структуры с гексагональной и кубической плотнейшими упаковками. Тетрагональная упаковка. Дефекты упаковок, политипизм. Полиэдрическое описание кристаллических структур. Изоморфизм.

Некоторые наиболее важные структурные типы. Структуры каменной соли (NaCl) и хлорида цезия (CsCl), сфалерита и вюрцита (ZnS), флюорита (CaF_2) и антифлюорита (Na_2O). Структурные типы арсенида никеля (NiAs), иодида кадмия (CdI_2) и рутила (TiO_2). Структурные типы перовскита (CaTiO_3) и шпинели (MgAl_2O_4). Соединения со слоистой структурой. Общие сведения о структурах силикатов и алюмосиликатов. Соединения внедрения и клатраты. Органические кристаллические структуры.

Твердые растворы замещения, внедрения и вычитания. Изовалентное и гетеровалентное замещение. Нестехиометричные соединения.

Структура аморфных твердых тел. Функция радиального распределения. Нерегулярные плотнейшие упаковки. Описание аморфных структур в полиэдрах. Кластерная модель. Стеклообразное состояние вещества. Факторы, влияющие на стеклообразование. Кинетическая природа стеклообразования. Ближний порядок. Структурные единицы. Топология сочленения структурных единиц на примере кварцевого стекла.

Структура квазикристаллов. Несоразмерные структуры. Структура жидких кристаллов.

3. Химическая связь и электронное строение твердых веществ

Типы химической связи в твердом теле. Ван-дер-Ваальсово взаимодействие в молекулярных кристаллах, клатраты. Ионная модель строения кристаллов, константа Моделунга, энергия ионной решетки. Цикл Борна-Габера и термодимические расчеты.

Основы теорий кристаллического поля и поля лигандов применительно к твердым телам. Влияние d-электронов. Энергия стабилизации кристаллическим полем и катионное распределение. Эффект Яна-Теллера. Сравнение тетраэдрического и октаэдрического окружений. Эффект неподеленных электронных пар.

Зонная структура кристаллов. Образование зон в результате перекрывания орбиталей. Уровень Ферми. Химический потенциал. Заселенность зон, ее влияние на электрофизические свойства кристаллов. Валентная зона, запрещенная зона, зона проводимости. Металлы и диэлектрики. Собственные и примесные полупроводники. Электронная и дырочная проводимость. Общие представления о методах расчета зонной структуры кристаллов. Границы применимости зонной модели.

Цепочечные структуры и одномерная проводимость. Двумерные проводники и интеркаляты. Пайерлсовское искажение.

Слабые невалентные взаимодействия в твердых супрамолекулярных образованиях. Наноструктуры, объемные кластеры.

4. Реальная структура кристаллов

Совершенные и несовершенные кристаллы. Типы дефектов. Электронные дефекты. Собственные точечные дефекты. Термодинамические причины образования точечных дефектов. Дефектообразование и нестехиометрия кристаллов. Дефекты по Шоттки и Френкелю. Примесные точечные дефекты. Нейтральные и заряженные точечные дефекты. Квазихимическая модель описания равновесия точечных дефектов. Взаимодействие точечных дефектов. Ассоциаты дефектов. Центры окраски. Взаимосвязь концентрации примесей и

собственных точечных дефектов. Влияние точечных дефектов на свойства неорганических веществ. Методы создания неравновесных концентраций точечных дефектов: закалка, механическое и радиационное воздействие.

Подвижность точечных дефектов. Диффузия и самодиффузия в твердых телах. Основные механизмы самодиффузии. Коэффициент диффузии, энергия активации диффузии. Диффузия, обусловленная градиентом концентраций, законы Фика. Диффузия точечных дефектов в электрическом поле. Уравнение Нернста-Эйнштейна. Методы исследования диффузии. Ионная проводимость. Подвижность, числа переноса. Температурная зависимость ионной проводимости. Собственная и примесная проводимость. Суперионные проводники (твердые электролиты).

Твердые тела со структурной разупорядоченностью. Протяженные дефекты. Структуры кристаллографического сдвига. Дефекты упаковки. Границы блоков и антифазные домены (границы). Гетерогенные включения. Нейтральные и заряженные протяженные дефекты. Дислокации в кристаллах, основные виды. Причины возникновения дислокаций. Движение дислокаций. Влияние дислокаций на свойства кристаллов. Экспериментальные методы исследования дислокаций.

Поверхность как дефект строения твердого тела. Поверхностная энергия кристалла. Искривление структуры и электронного строения в приповерхностных слоях. Роль поверхности в химических реакциях твердых тел. Роль соотношения объем-поверхность в свойствах твердых тел. Общие особенности химии твердых наноразмерных частиц. Экспериментальные методы изучения поверхности.

5. Фазовые переходы в твердых веществах

Термодинамическая классификация фазовых переходов. Стабильные и метастабильные фазы. Представление фазовых переходов на диаграммах состояния. Структурные изменения при фазовых переходах. Изменения структуры с ростом температуры и давления. Мартенситные превращения. Механизмы фазовых переходов. Кинетика фазовых переходов. Скорость зародышеобразования. Общая скорость превращения, уравнение Авраами. Факторы, влияющие на кинетику фазовых переходов. Мартенситные превращения. Переходы типа порядок-беспорядок.

Несоразмерные фазы. Жидкокристаллическое состояние. Некристаллическое состояние и фазовые переходы в стеклах.

6. Химические реакции твердых веществ

Термодинамические оценки возможности прохождения химических реакций с участием твердых тел. Общие закономерности скорости гетерогенных химических процессов с участием твердых тел. Элементарные кинетические стадии процессов. Роль массопереноса. Процессы, лимитируемые диффузионными и кинетическими стадиями. Роль зародышеобразования в процессах, сопровождающихся образованием твердых продуктов. Термодинамика формирования новой фазы. Критическое пересыщение, критический размер зародыша. Кинетика образования и роста зародышей.

Классификация химических гетерогенных процессов с участием твердых фаз. Термическое разложение твердых фаз с образованием продуктов в различных фазовых состояниях. Распад твердых растворов по спинодальному механизму и механизму роста зародышей. Реакции твердая фаза - твердая фаза, твердая фаза - газ, твердая фаза - жидкость. Примеры. Кинетические особенности процессов в каждом случае.

Основные факторы, влияющие на реакционную способность твердых тел. Роль примесей и дефектов. Химические реакции на поверхности. Методы управления развитием процессов с участием твердых тел. Нетермические способы повышения реакционной способности твердых тел: фотохимические, радиационно-химические, механические и др.

7. Методы синтеза твердых веществ

Термодинамические основы синтеза твердых веществ. Р-Т-х фазовые диаграммы двухкомпонентных систем как геометрическое представление термодинамических данных. Правило фаз Гиббса. Работа с проекциями и сечениями Р-Т-х диаграмм. Основные типы конденсированных фазовых диаграмм двухкомпонентных систем: с простой эвтектикой, с образованием конгруэнтно и инконгруэнтно плавящихся промежуточных соединений, с

расслаиванием в жидкой фазе, с неограниченными и ограниченными твердыми растворами, с полиморфизмом компонентов и соединений. Конденсированные диаграммы трехкомпонентных систем. Фазовые равновесия в субсолидусной области. Использование фазовых диаграмм для выбора условий синтеза.

Синтез путем твердофазных реакций. Основные термодинамические и кинетические закономерности. Экспериментальное осуществление, роль температуры. Методы интенсификации твердофазных процессов: диспергирование исходных веществ, методы химической гомогенизации. Совместное соосаждение компонентов из растворов. Криохимический синтез и распылительная сушка. Кристаллизация из гелей. Золь-гель процесс. Механохимическое стимулирование твердофазных процессов. Основные закономерности и возможности механохимических процессов. Саморазвивающийся высокотемпературный синтез. Твердофазный синтез при высоких давлениях.

Кристаллизация из растворов и расплавов. Использование фазовых диаграмм. Кривые растворимости. Основные кинетические закономерности. Особенности зародышеобразования. Возможность образования метастабильных фаз. Политермические и изотермические процессы синтеза. Экспериментальное оформление. Методы электрохимического синтеза.

Кристаллизация из паровой фазы. Основные термодинамические и кинетические закономерности. Процессы сублимации-конденсации. Управление составом внутри области гомогенности отжигом в паре компонентов. Синтез и очистка веществ с помощью химических транспортных реакций в паровой фазе. Теоретические основы, основные закономерности и возможности.

Гидротермальные методы синтеза твердых веществ. Применение различных физических (ультразвукового, микроволнового и др.) воздействий при синтезе твердофазных веществ.

Выращивание монокристаллов. Общие кинетические особенности. Механизмы роста кристаллов. Выращивание из расплавов и растворов. Методы Чохральского и Бриджмена-Стокбаргера. Зонная плавка. Рост из «раствора в расплаве». Выращивание из газовой фазы. Газоплазменный метод Вернейля.

Получение твердых веществ в виде тонких слоев и пленок. Поликристаллические и эпитаксиальные пленки. Физические методы: лазерная абляция, магнетронное распыление, электронно-лучевое испарение. Химическое осаждение из паровой фазы, использование гидридов, галогенидов, металл-органических соединений. Метод молекулярного наслаивания. Получение пленок из растворов и расплавов. Жидкофазная эпитаксия. Электрохимическая кристаллизация пленок и покрытий.

Керамика. Основные закономерности и способы спекания. Способы получения твердых аморфных веществ и стекол. Методы получения твердых фаз в наноразмерном состоянии.

8. Методы исследования твердых веществ

Методы изучения кристаллического строения твердых тел. Дифракция рентгеновских лучей. Закон Брэгга, расчет межплоскостных расстояний. Метод порошка, научные основы и применение. Метод Гинье. Индицирование рентгенограмм. Идентификация веществ по рентгенограммам, рентгенофазовый анализ. Общие представления о структурном анализе по порошковым данным. Метод Ритвельда. Рентгенографическое исследование монокристаллов, общие представления о ходе структурного анализа. Получение структурных данных с помощью электронной и нейтронной дифракции. Особенности и возможности методов.

Другие методы изучения строения твердых веществ. Кристаллооптический анализ. Электронная микроскопия: принципы и возможности сканирующей электронной микроскопии, туннельной электронной микроскопии, электронной микроскопии высокого разрешения. Спектральные методы: колебательная спектроскопия, ИК- и КР- спектры; спектроскопия видимого излучения и УФ-спектроскопия; спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР), ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР); ядерная γ -резонансная (мессбауэровская) спектроскопия.

Методы определения химического состава. Химический элементный анализ. Рентгенофлуоресцентный анализ. Локальный рентгеноспектральный анализ, масс-спектрометрические методы, атомноэмисионная спектроскопия.

Методы исследования поверхности. Оже -электронная спектроскопия, РФЭС, обратное резерфордское рассеяние. Методы исследования ближнего окружения атомов. Рентгеновская абсорбционная спектроскопия (EXAFS, XANES).

Исследования термических свойств веществ. Термогравиметрический анализ. Дифференциально-термический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия.

Методы исследования электрических и магнитных свойств.

9. Твердофазные материалы

Классификация твердофазных материалов по функциональным свойствам.

Ионная проводимость и твердые электролиты. Суперионные проводники. Катионные проводники. Кислород-ионные проводники. Галогенид-ионные проводники. Применение твердых электролитов (источники тока, топливные элементы, химические датчики).

Полупроводники. Классификация полупроводниковых материалов. Элементарные полупроводники, германий и кремний. Полупроводниковые соединения A^3B^5 и A^2B^6 . Кристаллохимические особенности. Арсенид галлия. Нитрид галлия. Химические основы легирования полупроводников. Гетероструктуры и сверхрешетки. Основные области применения полупроводников.

Диэлектрики. Химическая и физическая природа диэлектриков. Наведенная и спонтанная поляризация. Сегнетоэлектрики, пироэлектрики и пьезоэлектрики. Примеры. Области применения сегнетоэлектриков, пироэлектриков и пьезоэлектриков.

Магнитные материалы. Функциональные параметры. Классификация магнитных материалов, основные структуры и свойства (металлы и сплавы, оксиды переходных металлов, шпинели, гранаты, перовскиты, гексаферриты). Области применения, взаимосвязь структуры и свойств. Материалы с эффектом гигантского (ГМС) и колоссального (КМС) магнитного сопротивления.

Оптические материалы. Люминесцентные материалы и люминофоры. Фосфоресцирующие материалы. Твердотельные источники лазерного излучения (рубиновый и неодимовый лазеры). Нелинейные оптические материалы. Основные области применения.

Сверхпроводящие материалы. Традиционные (металлы и интерметаллиды) и высокотемпературные (оксиды) сверхпроводники. Взаимосвязь состав-структура-свойство для высокотемпературных сверхпроводников на основе купратов. Области и перспективы применения.

Тугоплавкие материалы. Металлы и сплавы, оксиды, карбиды, бориды, нитриды, силициды. Композиционные материалы, их классификация и методология создания. Металлсодержащие композиционные материалы.

Аморфные материалы и стекла. Факторы, влияющие на стеклообразование. Оксидные и халькогенидные стекла. Электропроводящие стекла. Металлические стекла. Стеклокерамика. Ситаллы. Различные области применения стекол. Жидкие кристаллы.

Органические функциональные материалы. Основные типы и области применения. Биоматериалы.

Кандидатский экзамен проводится по билетам, каждый из которых включает теоретические вопросы и вопросы, относящиеся к научно-квалификационной работе (диссертации)

Вся рекомендуемая литература по дисциплинам, относящимся к специальности 02.00.21 Химия твердого тела, приведена в рабочих программах дисциплин.

Критерии оценки

«Отлично»	Ставится аспиранту, овладевшему элементами компетенций «знать, уметь и владеть», проявившему полное знание программного материала по дисциплине, освоившему основную и дополнительную литературу, овладевшему способностями в
-----------	---

	понимании, изложении и практическом применении усвоенных знаний.
«Хорошо»	Ставится аспиранту, овладевшему элементами компетенций «знать, уметь», проявившему полное знание программного материала по дисциплине, освоившему основную литературу, обнаружившему характер знаний и умений и способному к их самостоятельному применению в ходе последующего обучения и практической деятельности.
«Удовлетворительно»	Ставится аспиранту, овладевшему элементами компетенций «знать», т.е. проявившему знания основного программного материала по дисциплине в объеме, необходимом для последующего обучения и практической деятельности, знакомому с основной рекомендованной литературой, допустившему неточности в ответе на экзамене, но в основном обладавшему необходимыми знаниями для их устранения при корректировке со стороны экзаменатора.
«Неудовлетворительно»	Ставится аспиранту, не овладевшему ни одним из элементов компетенций, т.е. обнаружившему существенные пробелы в знании основного программного материала по дисциплине, допустившему ошибки при применении теоретических знаний, которые не позволяют приступить к практической деятельности без дополнительной подготовки по дисциплине.

Методические материалы разработал:

Зав.лаб.
к.х.н., доц.

 А.Е.Баранчиков