

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе
Российской академии наук
(ФТИ им. А.Ф. Иоффе)

УТВЕРЖДАЮ

Директор


С.В. Иванов

«30» мая 2024 г.

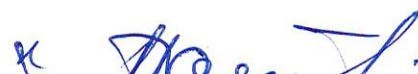


Программа
вступительного испытания для приема на обучение
по программам высшего образования – программам подготовки
научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре по дисциплине

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА

по научной специальности 1.4.15. Химия твердого тела

Санкт-Петербург
2024



1. Рекомендуемая структура экзамена

- 1.1. Письменный ответ на два вопроса из списка экзаменационных вопросов.
- 1.2. Беседа с членами приемной комиссии по этим вопросам и вопросам, связанным со специальностью и будущим научным исследованием.

2. Разделы дисциплины, рассматриваемые в ходе экзамена

2.1. Кристаллическое и электронное строение твердых тел

Основные понятия кристаллохимии. Факторы, определяющие строение неорганических соединений: стехиометрия, природа химической связи и размеры атомов (ионов). Правила Лавеса, Магнуса-Гольдшмидта и Полинга. Методы валентных усилий и валентности связи.

Плотнейшие упаковки и типы пустот. Основные структурные типы, построенные на основе плотнейших упаковок и их взаимосвязь. Структурные типы соединений со стехиометрией AX: NaCl, NiAs, ZnS, CsCl. Описание структур типа корунда, рутила, флюорита, ReO_3 и их производных (семейство голландитов, пироклор, неорганические бронзы.)

Структуры сложных оксидов со стехиометрией AB_2O_4 (шпинель и оливин) и ABO_3 (перовскит и ильменит). Факторы, определяющие структуру шпинелей и перовскитов. Особенности строения силикатов.

Дефекты кристаллических твердых тел. Типы дефектов. Точечные дефекты. Равновесные и неравновесные дефекты. Описание дефектообразования в квазихимическом приближении. Взаимодействие дефектов, ассоциация. Протяженные дефекты, дислокации. Физико-химические свойства, зависящие от дефектного состояния твердых тел. Дефекты и диффузия. Дефекты упаковки. Структуры срастания. Нестехиометрия твердых тел, ее взаимосвязь с дефектностью. Структуры кристаллографического сдвига.

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.

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.

2.2. Фазовые диаграммы, фазовые переходы

Правило фаз Гиббса. Основные типы конденсированных Т-Х фазовых диаграмм двухкомпонентных систем (с простой эвтектикой, с образованием промежуточных соединений постоянного и переменного состава, с неограниченными и ограниченными твердыми растворами, с полиморфизмом компонентов и соединений.) Основные неинвариантные равновесия эвтектического типа (эвтектика, эвтектоид, монотектика, монотектоид). Неинвариантные равновесия перитектического типа (перитектика, перитектоид, синтектика). Топологические правила построения фазовых диаграмм бинарных систем.

Термодинамическая классификация фазовых переходов. Стабильные и метастабильные фазы. Представление фазовых переходов на диаграммах состояния. Конденсированные системы. Кинетика фазовых переходов. Зарождение, критический размер зародыша, рост зародышей. Диаграммы температура-время-превращение. Мартенситные превращения. Переходы типа порядок-беспорядок.

2.3. Методы синтеза твердых тел

Особенности синтеза твердых веществ в сравнении с синтезом веществ в других агрегатных состояниях. Необходимость контроля состава, структуры, текстуры, размера и формы частиц, дефектности, в том числе – отклонений от стехиометрии и наличия примесей, микроструктуры и других параметров.

Прямой синтез соединений из простых веществ. Твердофазный синтез и его особенности. Использование механохимической активации. Химические методы гомогенизации. Золь-гель метод. Реакции в газовой фазе, водных и неводных растворах, расплавах. Метод химического осаждения из газовой фазы. Химические транспортные реакции для синтеза и очистки веществ.

Гидротермальный синтез. Синтез с использованием сверхкритических растворителей.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Применение вакуума, высоких давлений в синтезе. Электрохимические методы синтеза.

Способы получения твердых аморфных веществ и стекол. Методы получения твердых фаз в наноразмерном состоянии.

2.4. Методы изучения состава и структуры твердых тел

Дифракция рентгеновских лучей в кристалле, закон Брэгга-Вульфа. Монокристалльные и порошковые методы исследования. Определение параметров элементарных решеток, размеров областей когерентного рассеяния. Определение кристаллических структур с

использованием дифракционных данных. Количественный рентгенофазовый анализ, основные принципы.

Методы термического анализа и калориметрии: дифференциальная сканирующая калориметрия, адиабатическая калориметрия, термогравиметрия, термомеханический анализ, синхронный термический анализ. Теплоёмкость твёрдых тел (модели Эйнштейна, Дебая, классический предел). Дебаевская температура. Измерения теплоёмкости методом адиабатической калориметрии. Измерения методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

Электронная микроскопия: принципы и возможности сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Методы определения локального и общего химического состава. Химический элементный анализ. Рентгенофлуоресцентный анализ. Локальный рентгеноспектральный анализ, масс-спектрометрические методы, атомно-эмиссионная спектроскопия.

Электрон-электронные взаимодействия. Оже-электронная спектроскопия. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Анализ состава поверхности твёрдых тел. Спектральные методы: колебательная спектроскопия, ИК- и КР- спектры; спектроскопия видимого излучения и УФ-спектроскопия. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР), масс-спектрометрические методы.

Методы исследования магнитных свойств твёрдых веществ.

2.5. Функциональные материалы

Классификации твердофазных материалов по составу, функциональным свойствам и по состоянию (монокристалл, поликристалл, порошок, пленка, волокно и т.д.). Факторы, определяющие свойства материалов (состав и структура, дефекты, микроструктура, жизнестойкость).

Металлы и сплавы. Основные свойства. Металлические и интерметаллические материалы для различных приложений.

Керамика. Основные закономерности, механизмы и способы спекания. Методы получения плотной и пористой керамики. Свойства, определяемые микроструктурой и структурой границ зерен керамики.

Ионная проводимость и твердые электролиты. Суперионные проводники с катионной, кислород-ионной и галогенид-ионной проводимостью. Смешанные ионно-электронные проводники. Применение твердых электролитов и смешанных проводников в электрохимических устройствах (источники тока, топливные элементы, химические датчики, селективные мембраны).

Полимерные материалы. Основные свойства полимеров. Гомополимеры и сополимеры. Термопласты и реактопласты. Эластомеры. Применение полимерных материалов.

Композиты.

Материалы для энергетики. Твердые электролиты. Суперионные проводники. Применение твердых электролитов (источники тока, топливные элементы, химические датчики).

Полупроводники. Классификация полупроводниковых материалов. Химические основы легирования полупроводников. Гетероструктуры и сверхрешетки. Органические полупроводники. Основные области применения полупроводников.

Диэлектрики. Наведенная и спонтанная поляризация. Сегнетоэлектрики, пьезоэлектрики и пьезоэлектрики. Примеры. Области применения сегнетоэлектриков, пьезоэлектриков и пьезоэлектриков. Органические материалы.

Магнитные материалы. Фундаментальные и функциональные параметры. Структурная чувствительность магнитных свойств. Классификация магнитных материалов, основные структуры и свойства (металлы и сплавы, оксиды переходных металлов, шпинели, гранаты, перовскиты, молекулярные магнетики). Области применения, взаимосвязь структуры и свойств.

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

Тугоплавкие материалы. Металлы и сплавы, оксиды, карбиды, бориды, нитриды, силициды.

Аморфные материалы и стекла. Факторы, влияющие на стеклообразование. Оксидные и халькогенидные стекла. Электропроводящие стекла. Металлические стекла. Стеклокерамика. Ситаллы. Области применения стекол.

Мезопористые материалы. Сорбенты, молекулярные контейнеры и реакторы.

Нанокристаллы, наноструктурированные системы, особенности строения, условия формирования. Низкоразмерные системы. Наноматериалы и области их применения

Сверхпроводники. Понятие критической температуры, критического тока, критического магнитного поля. Сверхпроводники I и II рода. Низкотемпературные и высокотемпературные сверхпроводники, их критические характеристики, сферы применения.

Монокристаллические материалы, их роль в науке и технике. Методы получения монокристаллов.

3. Перечень примерных вопросов для экзамена

1. Классификация твердофазных материалов – по составу, структуре, функциональным свойствам.
2. Строение кристаллических твердых веществ. Способы организации структур.
3. Типы химической связи в твердом теле. Термохимические расчеты.
4. Термодинамическая классификация фазовых переходов. Стабильные и метастабильные фазы.
5. Дефекты в кристаллах: классификация, типы, примеры.
6. Квазихимическая модель описания равновесия точечных дефектов. Взаимодействие точечных дефектов. Построение диаграмм Броуэра.
7. Диффузия и самодиффузия в твердых телах. Уравнение Нернста—Эйнштейна. Методы исследования диффузии.
8. Экспериментальные методы определения природы и направления массопереноса в твердом теле (электрохимический метод, моделирование взаимодействия на плоской поверхности, метод радиоактивных индикаторов).
9. Ионная проводимость твердых веществ и материалов.
10. Протяженные дефекты. Дислокации в кристаллах, основные виды. Причины возникновения дислокаций.
11. Основные факторы, влияющие на реакционную способность твердых тел. Роль примесей и дефектов.
12. Общие закономерности скорости гетерогенных химических процессов с участием твердых тел. Элементарные кинетические стадии процессов.
13. Методы управления развитием процессов с участием твердых тел.
14. Ионная проводимость и твердые электролиты. Суперионные проводники.
15. Магнитные материалы. Функциональные параметры. Материалы с эффектом гигантского (ГМС) и колоссального (КМС) магнитного сопротивления.
16. Оптические материалы. Люминесцентные материалы и люминофоры.
17. Сверхпроводящие материалы. Области и перспективы применения.
18. Тугоплавкие материалы. Композиционные материалы, их классификация и методология создания.

4. Рекомендованная литература

1. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. Т.1. Санкт-Петербург: Изд-во С.-Петербур. гос. ун-та, 2000.
2. Третьяков Ю.Д., Путляев В.И. Введение в химию твердофазных материалов. М.:

Изд-во Моск. ун-та: Наука, 2006.

3. Синельников Б.М. Химия кристаллов с дефектами. М.: Высшая школа, 2005.
4. Кнотько А.В., Пресняков И.А., Третьяков Ю.Д. Химия твердого тела: учеб. пособие для вузов. М. : Academia, 2006.
5. Бокштейн Б. С., Ярославцев А. Б. Диффузия атомов и ионов в твердых телах. М.: МИСИС, 2005.
6. Фахльман Б. Химия новых материалов и нанотехнологии. Долгопрудный: Интеллект, 2011.
7. Ярославцев А.Б. Химия твердого тела. М. : Научный Мир, 2009.
8. Ярославцев А.Б. Наноматериалы: Свойства и перспективные применения. М.: Научный мир, 2014.
9. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения. В 2-х частях. Ч. 1. Пер. с англ. М.: Мир, под редакцией академика Ю. Д. Третьякова, 1988.
10. Жуковский В.М., Петров А.Н. Введение в химию твердого тела. Свердловск: Изд-во УрГУ, 1978.
11. Чеботин В.Н., Перфильев М.В. Электрохимия твердых электролитов. М.: Химия, 1978.
12. Чеботин В.Н. Физическая химия твердого тела. М.: Химия, 1982.
13. Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М. :Мир, 1969.
14. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. Москва: Физматлит, 2005.
15. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. Москва: Техносфера, 2005.
16. Тушинский Л.И. Методы исследований материалов: Структура, свойства и процессы нанесения неорганических покрытий. М. :Мир, 2004.
17. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. Учеб. пособие. 3-е изд., испр. и доп. М. : Высш. Школа, 1982.
18. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: изд-во: Химия, 1978.
19. Мелихов И.В. Физико-химическая эволюция твердого вещества. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006.
20. Фистуль В.И. Физика и химия твердого тела (1 том). Учебник для вузов. М.: Металлургия, 1995.
21. Ковтуненко П.В. Физическая химия твердого тела. Кристаллы с дефектами. М.: Высш. школа, 1993.
22. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. Т. 1 – 3. М.: Мир, 1987 - 1988.
23. Рао Ч.Н.Р., Гопалакришнан Дж. Новые направления в химии твердого тела.

Структура, синтез, свойства, реакционная способность и дизайн материалов Новосибирск: Наука, 1990.

5. Методические указания по подготовке к вступительному экзамену

При подготовке к вступительному экзамену поступающим в аспирантуру лучше всего ориентироваться на лекции, прочитанные преподавателями кафедры по дисциплине «Химия твердого тела». Материал, законспектированный на лекциях, необходимо дополнять сведениями из литературных источников, представленных в «Рабочей программе». По каждой из тем, приведенных в рабочей программе дисциплины «Химия твердого тела», следует сначала прочитать рекомендованную литературу и, при необходимости, составить краткий конспект основных положений, терминов, сведений, требующих запоминания и являющихся основополагающими в этой теме для освоения последующих разделов курса.

Для расширения знаний по дисциплине рекомендуется использовать Интернет-ресурсы: проводить поиск в различных системах, таких как www.rambler.ru, www.yandex.ru, www.google.ru, www.yahoo.ru и использовать материалы сайтов и обучающих программ, рекомендованных преподавателем на лекционных занятиях.

Рекомендуются к использованию следующие сайты:

1. Система базы данных Web of Science – webofknowledge.com
2. Российская государственная библиотека - www.rsl.ru
3. Российская национальная библиотека - www.nlr.ru
4. Библиотека Академии наук - www.rasl.ru
5. Библиотека по естественным наукам РАН - www.benran.ru
6. Всероссийский институт научной и технической информации (ВИНИТИ) - www.viniti.ru
7. Государственная публичная научно-техническая библиотека - www.gpntb.ru
8. Научная электронная библиотека eLIBRARY.RU - elibrary.ru

Программа разработана:

г.н.с. лаборатории новых неорганических материалов, д-р хим. наук,
член-корр. РАН Гусаров В.В.

