



## **Пояснительная записка**

Программа по химии твердого тела для поступающих в аспирантуру Института химии твердого тела УрО РАН охватывает основополагающие разделы химии твердого тела, основы кристаллического и электронного строения твердых веществ, методы синтеза и исследования, термодинамику и кинетику реакций с участием твёрдых веществ, способы управления реакционной способностью твёрдых веществ, практические приложения химии твёрдого тела.

Программа определяет требования к содержанию вступительного испытания по дисциплине «Химия твердого тела» в аспирантуру ИХТТ УрО РАН по научной специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

Программа составлена

- в соответствии с:

- постановлением Правительства РФ от 30.11.2021 г. № 2122 «Об утверждении Положения о подготовке научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре (адъюнктуре)»,

- приказом Минобрнауки России от 20.10.2021 г. № 951 «Об утверждении федеральных государственных требований к структуре программ подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре (адъюнктуре), условиям их реализации, срокам освоения этих программ с учетом различных форм обучения, образовательных технологий и особенностей отдельных категорий аспирантов (адъюнктов)»;

- с учетом:

- паспорта научной специальности 1.4.15. Химия твердого тела,
- требований федеральных государственных образовательных стандартов высшего образования (уровень магистратуры и специалитета) к программе курса по дисциплине «Химия твердого тела»,
- особенностей тематики сложившейся научно-педагогической школы института.

## **Структура вступительного экзамена**

Вступительное испытание для поступающих в аспирантуру по научной специальности 1.4.15. Химия твердого тела состоит из двух частей: оценки знаний по научной специальности будущей научно-исследовательской работы (диссертации) и устного собеседования по вопросам обоснования предполагаемой темы кандидатской диссертации.

Дополнительно оцениваются индивидуальные достижения.

В ходе ответа на вопросы экзаменационной комиссии поступающему могут быть заданы вопросы из всех разделов блока программы по соответствующей специальности. Оценивается уровень знаний поступающего в аспирантуру, готовность к научно-исследовательской деятельности, способность структурировать и аргументировать свои высказывания, способность к анализу и

интерпретации фактов и явлений, понимание сущности научно-исследовательской деятельности, умение определить область научных интересов и планы, связанные с осуществлением дальнейших научных исследований.

## СОДЕРЖАНИЕ ОСНОВНЫХ ТЕМ

### 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,  $\text{ReO}_3$  и их производных (семейство голландитов, пироклор, неорганические бронзы.)

Структуры сложных оксидов со стехиометрией  $\text{AB}_2\text{O}_4$  (шпинель и оливин) и  $\text{ABO}_3$  (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. 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 нонвариантные равновесия эвтектического типа (эвтектика, эвтектоид, монотектика, монотектоид). Нонвариантные 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. Зародышеобразование, критический размер зародыша, рост зародышей. Диаграммы температура-время-превращение. Мартенситные превращения. Переходы типа порядок-беспорядок.

### **3. МЕТОДЫ СИНТЕЗА ТВЕРДЫХ ТЕЛ**

Особенности синтеза твёрдых 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.

### **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. Рентгенофлюоресцентный анализ. Локальный рентгеноспектральный анализ, масс-спектрометрические методы, атомно-эмисионная спектроскопия.

Электрон-электронные взаимодействия. Оже-электронная спектроскопия. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Анализ состава поверхности твердых 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.

## 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.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К ЭКЗАМЕНУ

### Основная:

1. Вест А. Химия твердого тела, М., Мир, 1988.
2. Кнотько А.В., Пресняков И.А., Третьяков Ю.Д. Химия твердого тела, М., Академия, 2006.
3. Хоффман Р. Строение твердых тел и поверхностей: взгляд химика-теоретика, М., Мир, 1990.
4. Рао Ч.Н.Р., Гопалакришнан Дж. Новые направления в химии твердого тела, Новосибирск, Наука, 1990.
5. Драго А. Физические методы в химии, М., Мир, 1981.
6. Третьяков Ю.Д., Путляев В.И. Введение в химию твердофазных материалов. М.: Изд-во Московского университета: Наука, 2006.
7. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела, Том 1 и 2. СПб: Изд-во С.-Петербургского университета, 2000 и 2010 гг.

8. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. М.: Мир. 1975. – 396 с.
9. Каллистер У., Ретвич Д. Материаловедение: от технологии к применению (металлы, керамика, полимеры) / Пер. с англ. под ред. Малкина А.Я. – СПб: Научные основы и технологии, 2011. – 896 с.

**Дополнительная:**

1. Уэллс А. Структурная неорганическая химия М.: Мир, т.1-3, 1987 - 1988 гг.
2. Ковтуненко П.В. Физическая химия твердого тела. Кристаллы с дефектами. М. 1993. 352 с.
3. Жуковский В.М., Петров А.Н. Введение в химию твердого тела. Свердловск. 1978. 117 с.
4. Чеботин В.Н. Физическая химия твердого тела. М.: «Химия», 1982.
5. Губанов В.А., Курмаев Э.З., Ивановский А.Л. Квантовая химия твердого тела. М. 1984. 304 с.
6. Смирнов В.М. Химия наноструктур. Синтез, строение, свойства. СПб. 1996. 105 с.
7. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. М. 1986. 558 с.
8. Барре П. Кинетика гетерогенных процессов. М.: Мир, 1976.
9. Ляхов Н.З. Химия твердого тела. Новосибирск: НГУ, 1991.
10. Русанов А.И. Термодинамические основы механохимии. СПб: Наука, 2006.
11. Готштайн Г. Физико-химические основы материаловедения. – М: БИНОМ, 2014 2-е издание (электронное).
12. Современная кристаллография. Том 4. Физические свойства кристаллов / Шувалов Л.А., Урусовская А.А., Желудев И.С. и др. – М.: Наука, 1981. – 496 с.
13. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М., 1978. – 791 с.
14. Новиков И.И., Розин К.М. Кристаллография и дефекты в кристаллической решетке. - М.: Наука, 1990. – 336 с.
15. Креггер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир, 1969.

**ПРИМЕР ЭКЗАМЕНАЦИОННОГО БИЛЕТА**

Вопрос 1. Дефекты кристаллических твердых тел.

Вопрос 2. Электронная микроскопия: принципы и возможности сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии.

Вопрос 3. Собеседование по теме выбранного диссертационного исследования.