

# **ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА**

**Типовая учебная программа  
для учреждений высшего образования по специальности:  
1-31 05 01 Химия (по направлениям)  
Направления специальности:  
1-31 05 01-01 Химия (научно-производственная деятельность)**

## **ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА**

Химия твердого тела представляет собой одну из основных дисциплин химического цикла, изучение которой призвано обеспечить подготовку в области исследования структуры, структурно чувствительных свойств, физико-химических превращений твердофазных веществ специалистов-химиков, способных применять полученные знания, умения, навыки для создания новых материалов с заданными свойствами, для разработки методов их синтеза и совершенствования традиционных технологий с использованием твердофазных реагентов.

В соответствии с научно-прикладным характером науки «Химия твердого тела» целью учебной дисциплины является:

– получение студентами фундаментальных физико-химических знаний и представлений об энергетике химической связи в твердых телах и зонной теории кристаллических металлов, полупроводников, диэлектриков; о фазовом составе и особенностях дефектной структуры веществ в твердом состоянии; о влиянии особенностей химической связи и структуры твердых тел, включая моно- и поликристаллические, аморфные, стеклообразные, на их свойства; о диффузии и фазовых превращениях в твердых телах; о механизме и кинетике химических реакций с участием твердых тел и методологии управления их реакционной способностью; о процессах зародышеобразования и роста кристаллов, управление которыми обеспечивает получение твердых тел в заданном структурном состоянии;

– формирование у студентов научного мировоззрения, навыков и умений для обоснования методов синтеза веществ с заданным фазовым составом и микроструктурой, а также для управления реакционной способностью твердофазных реагентов, что необходимо для подготовки специалистов-исследователей, инженеров-разработчиков новых технологий и технологов, управляющих производственными процессами в сферах электронной промышленности, металлургии, гальванотехники, производства строительных материалов, керамики, стекла, люминофоров, катализаторов и др.;

– подготовка студентов к последующему усвоению дисциплин специализации, выполнению курсовых и дипломных работ, магистерских диссертаций.

Важными составными частями химии твердого тела как учебной дисциплины является описание электронного строения твердых тел и состояния

электронной и колебательной (фононной) подсистем; обоснование образования энергетических зон в кристаллах и явлений при тепловом, оптическом возбуждении твердых тел; выяснение природы примесей и дефектов в кристаллах и их влияния на структурно чувствительные свойства и реакционную способность твердых тел; изучение фазовых превращений, скорости и механизма диффузии в твердых телах, механизма и кинетики реакций с их участием (реакции разложения, окисления, восстановления, соединения, механохимические и фотохимические превращения) с учетом их специфических особенностей, к которым относятся: наличие стадии образования зародышей продуктов, протекание реакции в узкой зоне на поверхности раздела фаз, изменение не только состава, но и структуры твердофазных реагентов в процессе реакции, явление автокатализа, зависимость скорости реакции от степени превращения, затрудненность массопереноса (диффузии), влияние структурных дефектов и примесей, зависимость структуры продуктов от условий их синтеза и последующей обработки (давление, температура, облучение, состав окружающей среды, механические воздействия), что дает возможность регулировать реакционную способность твердых тел и получать материалы с заданными свойствами. Все эти составные части отражены в соответствующих разделах программы. В программе отражена также материаловедческая составляющая предмета химии твердого тела и роль достижений этой науки для разработки технологических процессов получения строительных материалов – цементов, огнеупоров, керамики, в производстве изделий порошковой металлургии, адсорбентов, стекла, люминофоров, жидких кристаллов, пьезо- и сегнетоэлектриков, магнитных материалов, катализаторов, для осаждения пленок и покрытий из металлов, сплавов, композитов, для получения материалов с полупроводниковыми свойствами, для очистки материалов, переработки сырья, регенерации отходов производств.

Поскольку предметом химии твердого тела как науки является установление закономерностей структурно-химических превращений твердых тел и процессов их формирования, определяющих специфические свойства твердотельных систем, а также изучение структуры, свойств и методов получения конкретных твердых веществ и материалов на их основе, успешное изучение учебной дисциплины «Химия твердого тела» предусматривает освоение студентами предшествующих дисциплин учебного плана, таких как «Физика» (механика, электричество, оптика, теория жидкого и твердого состояния), «Высшая математика» (методы дифференциального и интегрального исчисления, логарифмы, основы математического анализа и теории вероятности), «Неорганическая химия», «Аналитическая химия», «Физическая химия» и др.

Выпускник университета, усвоивший дисциплину «Химия твердого тела» **должен**

**знать:**

- основы зонной теории твердых тел;
- влияние дефектов структуры на свойства твердых тел;
- механизм и кинетику реакций с участием твердых тел;

- особенности химического, фазового состава и структуры твердых тел, обуславливающие их свойства и практическое применение
- методы получения твердых тел с заданной структурой и свойствами.

**уметь:**

- использовать знания о составе, структуре и реакционной способности твердых тел для синтеза материалов с заданными свойствами;
- прогнозировать физические свойства и реакционную способность твердых тел на основе знания их химического, фазового состава и структуры.

Необходимым условием успешного усвоения дисциплины «Химия твердого тела» является систематический контроль знаний студентов в течение всего семестра. Он осуществляется в форме коллоквиумов по основным темам курса, самостоятельных и контрольных работ на практических занятиях, опроса на семинарских занятиях, написания рефератов, примеры которых приведены в Приложениях 2–5. Для общей оценки качества усвоения студентами учебного материала рекомендуется использование рейтинговой системы.

Индивидуальная работа со студентами проводится в процессе выполнения ими многовариантных самостоятельных и контрольных работ, сдачи коллоквиумов, написания рефератов аналитического характера по заданному разделу программы, консультаций как по изучаемой дисциплине, так и по курсовым работам по специализации в случаях, когда их тематика имеет отношение к отдельным вопросам дисциплины «Химия твердого тела».

На лекции выносятся не все вопросы, перечисленные в программе. Часть вопросов описательного характера по представлению преподавателя и решению кафедры может предлагаться к самостоятельному изучению с использованием рекомендованной литературы. Контроль качества усвоения этого материала осуществляется на практических занятиях.

Программа курса «Химия твердого тела» для направления специальности 1-31 05 01-01 Химия (научно-производственная деятельность) рассчитана на 132 часа, из которых 50 часов отводится на аудиторные занятия (28 – лекционных, 16 – практических и 6 – семинарских занятий), 82 часа отводятся на самостоятельную внеаудиторную работу. Формы самостоятельной внеаудиторной работы – подготовка к семинарским и практическим занятиям, к коллоквиумам и контрольным работам, выполнение индивидуальных заданий по КСР, написание рефератов. Контроль результатов самостоятельной внеаудиторной работы студентов включает опрос на семинарских и практических занятиях, коллоквиумы, проведение письменных контрольных работ (аудиторные контрольные работы и индивидуальные задания на дом), проверку рефератов, заслушивание докладов по рефератам.

### ПРИМЕРНЫЙ ТЕМАТИЧЕСКИЙ ПЛАН

№ темы	Название раздела, темы	Количество аудиторных часов			
		Всего	Лекции	Практические занятия	Семинарские занятия

	<b>1. Теория твердого тела</b>	6	4		2
1.1	Энергетическое строение кристаллов. Основы зонной теории	4	2		2
1.2	Энергетическое строение аморфных и стеклообразных твердых тел.	1	1		
1.3	Энергетическое строение органических соединений с полупроводниковыми свойствами	1	1		
	<b>2. Особенности структуры твердых тел. Влияние структуры на физические свойства твердых тел</b>	14	8	4	2
2.1	Дефекты в кристаллах	4	2		2
2.2	Диффузия в твердых телах	3	2	1	
2.3	Фазовые переходы в твердых телах	3	2	1	
2.4	Структурно-чувствительные физические свойства твердых тел	4	2	2	
	<b>3. Механизм и кинетика твердофазных реакций</b>	6	4	2	
3.1	Особенности химических реакций с участием твердых тел.	2	1	1	
3.2	Активное состояние твердых тел	1	1		
3.3	Химические превращения твердофазных реагентов, возбуждаемые термическим путем	2	1	1	
3.4	Химические превращения твердофазных реагентов, возбуждаемые нетепловыми методами	1	1		
	<b>4. Общая характеристика материалов различных типов</b>	12	6	6	
4.1	Полупроводниковые материалы	4	2	2	
4.2	Металлические материалы	4	2	2	
4.3	Строительные и конструкционные материалы, стекло, керамика, люминофоры, диэлектрики электронной техники	4	2	2	
	<b>5. Методы синтеза неорганических материалов с заданной структурой</b>	12	6	4	2
5.1	Закономерности зародышеобразования, формирования и роста кристаллов из растворов, расплавов и паровой фазы	4	2		2
5.2	Выращивание монокристаллов	4	2	2	
5.3	Получение пленок и покрытий.	3	1	2	
5.4	Легирование твердых тел	1	1		
	Всего	50	28	16	6

## СОДЕРЖАНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ

### ВВЕДЕНИЕ

Предмет и задачи курса «Химия твердого тела». Химия твердого тела как наука; категории, предмет изучения, методы исследования. Особенности энергетического строения, структуры, физико-химических свойств и реакционной способности твердых веществ. Специфика механизма и кинетики реакций с участием твердых тел.

## **1. ТЕОРИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА**

### **1.1. Энергетическое строение кристаллов. Основы зонной теории**

Строение идеального кристалла. Ячейка Вигнера-Зейтца. Обратная решетка. Волновое число и волновой вектор. Зоны Бриллюэна. Условие цикличности Борна-Кармана. Уравнение Шредингера для кристалла. Адиабатическое приближение; валентная аппроксимация. Функция Блоха. Модель квазисвободных электронов. Число уровней в энергетической зоне. Теория сильно связанных электронов. Особенности зонного строения металлов, диэлектриков, полупроводников. Зонная структура соединений подгруппы алмаза, соединений  $A^{II}B^{VI}$ , щелочных металлов. Методы изучения энергетического строения твердых тел; кластерный и зонный подходы; метод ячеек и вариационный метод. Колебания кристаллической решетки; акустические и оптические фононы; электрон-фононное взаимодействие в полярных кристаллах. Статистика электронов и дырок в равновесном состоянии. Уровень Ферми-Дирака и Бозе-Эйнштейна.

### **1.2. Энергетическое строение аморфных и стеклообразных твердых тел**

Стеклообразные и не стеклообразные (глобулярные) аморфные тела. Особенности зонного строения аморфных полупроводников. Локализация Андерсона и Лившица. Модель Коэна-Фрицше-Овшинского. Квазиаморфные и квазиразмерные эффекты в коллоидных частицах полупроводников.

### **1.3. Энергетическое строение органических соединений с полупроводниковыми свойствами**

Энергетическое строение органических соединений с полупроводниковыми свойствами. Соединения с поли- $\pi$ -сопряженными связями, комплексы с переносом зарядов, молекулярные кристаллы. Дефекты альтернирования связей; механизмы образования свободных носителей зарядов в транс-полиацетилене; солитон. Общие особенности зонного строения органических полупроводников. Пирополимеры.

## **2. ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ТВЕРДЫХ ТЕЛ. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ**

### **2.1. Дефекты в кристаллах**

Типы точечных дефектов и их комплексов (вакансии, междоузельные атомы, примесные атомы, дефекты Шоттки и Френкеля, антиструктурные дефекты). Принцип электронейтральности. Равновесные и биографические дефекты. Принципы и возможности термодинамического подхода в изучении

равновесных дефектов. Разупорядоченность в ионных кристаллах; донорные и акцепторные примеси в полупроводниках; дефекты в кристаллах полупроводниковых соединений, нестехиометрических соединений. Твердые растворы, их типы, границы растворимости. Дислокации, их типы, перемещение и взаимодействие дислокаций. Их влияние на механические и электрофизические свойства кристаллических твердых тел. Двух- и трехмерные дефекты в твердых телах.

## **2.2. Диффузия в твердых телах**

Механизм диффузии в кристаллических твердых телах. Законы Фика. Решение уравнений диффузии. Энергия активации диффузии; эффект корреляции. Диффузия по дислокациям и границам зерен. Различие диффузионных процессов в металлах и кристаллах с ионными и ковалентными связями. Самодиффузия. Диффузионное легирование.

## **2.3. Фазовые переходы в твердых телах**

Классификация фазовых переходов. Типы полиморфных превращений в твердых телах; мартенситовые превращения; распад твердых растворов, особенности критического поведения физико-химических систем вблизи точки фазового перехода. Спекание частиц твердых тел. Структурные изменения при плавлении. Жидкокристаллическое состояние вещества.

## **2.4. Структурно-чувствительные физические свойства твердых тел**

Структурно-чувствительные свойства и структурно-нечувствительные физические свойства твердых тел. Связь между строением, энергией решетки, микротвердостью и прочностью твердых тел. Факторы, определяющие пластичность твердых тел, температуру плавления.

Электрофизические свойства твердых тел: электронная и ионная проводимость, высокотемпературная проводимость сложных оксидов, переходы металл-диэлектрик; фотопроводимость.

Сегнетоэлектрические свойства кристаллов. Фазовые переходы в сегнетоэлектриках. Теория фазовых переходов Ландау. Классификация сегнетоэлектриков. Фазовый переход в титанате бария. Доменная структура. Пьезоэлектрики. Пироэлектрики.

Магнитные свойства кристаллов. Особенности структуры твердых тел, определяющие их магнитные свойства; диамагнетизм, парамагнетизм, ферро-, ферри-, и антиферромагнетизм. Ферромагнитные полупроводники. Электронный газ в магнитном поле. Магнитомягкие и магнитотвердые материалы. Аморфные ферромагнетики.

# **3. МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ**

## **3.1. Особенности химических реакций с участием твердых тел**

Особенности кинетики и механизма химических реакций с участием твердых тел. Типы твердофазных превращений. Понятие «топохимическая

реакция». Лимитирующие стадии (диффузия, зародышеобразование, электронный и ионный транспорт).

### **3.2. Активное состояние твердых тел**

Понятие об активном состоянии твердых тел. Термодинамические характеристики активного состояния. Методы экспериментального определения активности. Источники пересыщения по Рогинскому. Влияние размера кристаллитов на их химическую активность. Уравнение Гиббса-Томсона.

### **3.3. Химические превращения твердофазных реагентов, возбуждаемые термическим путем**

Реакции типа «твердое + твердое»: кинетика и механизм, влияние дисперсности и примесей; уравнение Яндера. Кинетика и механизм реакций окисления металлов и сходных реакций с участием газообразных реагентов. Реакции термического разложения твердых тел. Уравнение Ерофеева – Колмогорова.

### **3.4. Химические превращения твердофазных реагентов, возбуждаемые нетепловыми методами**

Химическое действие света и ионизирующего излучения на твердые тела. Законы поглощения электромагнитного излучения твердыми телами. Типы поглощения света: фундаментальное, экситонное, фононное, свободными носителями зарядов, примесное. Фундаментальное поглощение – прямые и не прямые оптические переходы. Экситоны Френкеля и Ванье-Мотта. Фотокаталитические реакции. Образование центров окраски в процессе фоторазложения ионных кристаллов. Особенности фотолиза солей серебра. Принципы формирования скрытого изображения и его проявления в фотографических слоях на основе галогенидов серебра; теория Герни-Мотта. Особенности разупорядочения структуры твердых тел под действием нейтронов. Представления о механохимических реакциях.

## **4. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МАТЕРИАЛОВ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ**

### **4.1. Полупроводниковые материалы**

Особенности физических свойств, кристаллической структуры и химической связи в полупроводниковых материалах. Влияние разных факторов на ширину запрещенной зоны, подвижность носителей, тип и величину проводимости. Общие представления о типах полупроводниковых материалов на примерах кремния, германия, селена, бинарных полупроводниковых соединений  $A^{III}B^{IV}$ ,  $A^{II}B^{VI}$ ,  $A^{I}B^{VII}$ , полупроводниковых оксидов, халькогенидов, галогенидов, тройных соединений. Стехиометрические и нестехиометрические соединения, твердые растворы внедрения, замещения, вычитания. Диаграммы состояния. Структурно чувствительные свойства моно-, поликристаллических, стеклообразных полупроводников, полупроводников с магнитными свойствами.

### **4.2. Металлические материалы**

Факторы, влияющие на физические свойства металлов (особенности кристаллической структуры, химической связи, дефектной структуры). Сплавы разных типов: твердые растворы, интерметаллические соединения, гетерогенные сплавы. Диаграммы состояния бинарных систем. Многослойные материалы и сверхструктуры. Факторы, определяющие механические свойства металлов и сплавов и методы их оценки: твердость, износостойчивость, пластичность, внутренние напряжения, прочность. Влияние процессов отжига, закалки, механических воздействий на состав, структуру и свойства металлов и сплавов.

Нанокристаллические металлические системы. Особенности свойств ультрадисперсных частиц металлов. Катализаторы на основе наночастиц в матрице или на поверхности инертных и полупроводниковых носителей. Взаимодействие малоатомных кластеров с подложкой, их миграция по поверхности и внутри твердых тел, ее причины, механизм и следствия.

### **4.3. Строительные и конструкционные материалы, стекло, керамика, люминофоры, диэлектрики электронной техники**

Цементы, особенности их химического, фазового состава и структуры. Керамические материалы (состав, структура, свойства). Адсорбенты, гетерогенные катализаторы, их состав и структура, пористость, удельная поверхность. Огнеупорные материалы, присущие им особенности химической связи и структуры. Материалы на основе оксидов, нитридов, карбидов, силанов. Абразивные материалы. Стекла; влияние различных факторов на стеклообразование, особенности структуры, способность стекол к кристаллизации. Люминофоры; материалы для лазеров; особенности структуры, определяющие возможность люминесценции. Фазовый состав, структура и свойства диэлектрических материалов (пиро-, пьезо-, сегнетоэлектриков, фотохромных диэлектриков, керамических конденсаторных диэлектриков), обуславливающие их применение в электронной технике. Понятие о композиционных материалах: керметы, композиты на основе полимеров, сплавов металлов.

## **5. МЕТОДЫ СИНТЕЗА НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАННОЙ СТРУКТУРОЙ**

### **5.1. Закономерности зародышеобразования, формирования и роста кристаллов из растворов, расплавов и паровой фазы**

Представления о проблеме получения веществ в заданном структурном состоянии (порошки, пленки, монокристаллы, скелетные структуры, слоистые и пористые материалы, наночастицы и нановолокна). Использование физических и химических процессов при синтезе веществ заданного состава (систематика Ормонта). Представления о зарождении и росте кристаллов. Закономерности формирования и роста зародышей, роста кристаллов, осаждения порошков и пленок из растворов, расплавов и паровой фазы.

### **5.2. Выращивание монокристаллов**

Общие представления о выращивании монокристаллов. Получение монокристаллов из расплавов методами Бриджмена-Стокбаргера, Чохральского,



Вернейля, бестигельной зонной плавкой. Выращивание монокристаллов из растворов-расплавов с применением приемов испарения летучего растворителя, направленной кристаллизации, градиентной зонной плавки. Использование фазовых диаграмм состояния для управления процессами выращивания монокристаллов. Получение монокристаллов из паровой фазы (газотранспортные реакции, процессы термического разложения, восстановления, диспропорционирования, обратимые реакции окисления-восстановления в процессах близкого и дальнего переноса). Применение монокристаллов в электронной и лазерной технике, в оптике.

Общие представления об очистке веществ с использованием физических равновесий, а также химических превращений.

### 5.3. Получение пленок и покрытий

Принципы получения пленок и покрытий. Понятие о вакуумных методах получения пленок: термическое испарение, катодное и ионно-плазменное распыление.

Представления о формировании пленок при химических реакциях в газовой фазе (реакции разложения на примере пиролиза металлоорганических соединений, восстановления, диспропорционирования). Эпитаксиальные пленки, их структура, получение, применение (вакуумные методы, молекулярная, жидкостная и газовая химическая эпитаксия).

Получение диэлектрических пленок с использованием реакций  $A_{\text{ТВ}} + B_{\text{газ}} = AB_{\text{ТВ}}$ , а также методом гидролиза из растворов, регулирование микроструктуры продукта с использованием золь-гель технологии.

Представления о химическом осаждении пленок металлов из растворов с использованием реакций контактного вытеснения, химического восстановления, диспропорционирования. Получение пленок металлов в виде рисунков с заданной топологией.

Представления о получении пленок оксидов и гидроксидов при использовании анодных и анодно-плазменных процессов. Особенности получения халькогенидов. Применение пленок и покрытий, имеющих различную химическую природу и структуру, в производстве радио-и электронной аппаратуры, для изготовления различных приборов, в процессах записи информации, для нанесения защитно-декоративных покрытий.

### Легирование твердых тел

Понятие о процессах легирования твердых тел. Варьирование механических, электрических, защитных и других свойств массивных монокристаллических и пленочных материалов в результате легирования. Микроструктура и особенности распределения примесей в легированных твердых телах. Общие представления о методах легирования (плавление, диффузия, ионное легирование, легирование в процессе выращивания монокристаллов и пленок).

**ИНФОРМАЦИОННО-МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ****Приложение 1****РЕКОМЕНДУЕМАЯ УЧЕБНАЯ ЛИТЕРАТУРА****Основная:**

1. *Браун, М.* Реакции твердых тел: пер. с англ. / М. Браун, Д. Доллимор, А. Галвей. –М.: Мир, 1983. – 360 с.
2. *Вест, А.* Химия твердого тела. Теория и приложения.: пер. с англ. / А. Вест, –М.: Мир, 1988. Ч. 1. –556 с., Ч. 2. –338 с.
3. *Воробьева, Т. Н.* Химия твердого тела: Учеб. пособие / Т. Н. Воробьева, А. И. Кулак. –Мн: БГУ, 2004. –148 с.
4. *Воробьева, Т. Н.* Химия твердого тела: Классический университетский учебник / Т. Н. Воробьева, А. И. Кулак. Т. В. Свиридова. –Мн: БГУ, 2011. – 332 с. ( в печати)
5. *Гилевич, М. П.* Химия твердого тела: учеб. пособие для хим. спец. / М. П. Гилевич, И. И. Покровский. –Мн: Университетское, 1985. –192 с.
6. *Кнотько, А. В.* Химия твердого тела: Учеб. пособие для студентов вузов / А. В. Кнотько, И. А. Пресняков, Ю. Д. Третьяков. –М.: Академия, 2006. – 304 с.
7. *Ковтуненко, П. В.* Физическая химия твердого тела. Кристаллы с дефектами / П. В. Ковтуненко. –М.: Высш. шк. 1993. –352 с.
8. *Третьяков, Ю. Д.* Введение в химию твердофазных материалов. Классический университетский учебник / Ю. Д. Третьяков, В. И. Путляев. –М.: Наука. 2006. –400 с.
9. *Фистуль, В. И.* Физика и химия твердого тела / В. И. Фистуль В 2-х тт. - М.: Металлургия, 1995. Т 1. –320 с. Т 2. –480 с.

**Дополнительная:**

10. *Абдуллаев, Г. Б.* Атомная диффузия в полупроводниковых структурах / Г. Б. Абдуллаев, Т. Д. Джафаров. –М.: Атомиздат. 1980. –280 с.
11. *Аввакуумов, Е. Г.* Механические методы активации химических процессов. 2-е изд. / Е. Г. Аввакуумов. –Новосибирск: Наука, Сиб. отд., 1986. – 306 с.
12. *Айвазов, А. А.* Неупорядоченные полупроводники: Учеб. Пособие / А. А. Айвазов, Б. Г. Будагян, С. П. Вихров, А. И. Попов. –М.: Высш. шк., 1995. – 352 с.
13. *Баре, П.* Кинетика гетерогенных процессов: пер с франц. / П. Баре. –М.: Мир, 1976. –400 с.
14. *Беляков, В. А.* Оптика холестерических жидких кристаллов / В. А. Беляков, А. С. Сонин. –М.: Наука, 1982. –360 с.
15. *Блистанов, А. А.* Кристаллы квантовой и нелинейной оптики / А. А. Блистанов. –М.: МИСИС, 2000. –432 с.

16. *Болдырев, В. В.* Механохимия и механическая активация твердых неорганических веществ / В. В. Болдырев // Успехи химии. 2006. Т. 75, вып. 3. – С. 203–216.

17. *Вавилов, В. С.* Механизмы образования и миграции дефектов в полупроводниках / В. С. Вавилов, А. Е. Кив, О. Р. Ниязова. –М.: Наука, 1981. –368 с.

18. *Воробьева Т. Н., Василевская Е. И.* Химия поверхности и тонких пленок / Т. Н. Воробьева, Е. И. Василевская. –Минск: БГУ, 2009. –142 с.

19. *Горелик, С. С.* Материаловедение полупроводников и диэлектриков: Учеб. пособие для студентов вузов / С. С. Горелик, М. Я. Дашевский. –М.: Металлургия, 1988. –496 с.

20. *Гуляев, А. П.* Металловедение / А. П. Гуляев. –М.: Металлургия. 1986. –542 с.

21. *Гурвич, А. М.* Введение в физическую химию кристалло-фосфоров / А. М. Гурвич. –М.: Высшая школа, 1971. –336 с.

22. *Дельмон, Б.* Кинетика гетерогенных реакций: пер с франц. / Б. Дельмон. – М.: Мир, 1972. –553 с.

23. *Изюмов, Ю. А.* Фазовые переходы и симметрия кристаллов / Ю. А. Изюмов, В. Н. Сыромятников. –М. Наука, 1984. –241 с.

24. *Казанкин, О. Н.* Люминофоры / О. Н. Казанкин, Л. Я. Марковский, И. А. Миронов, Ф. М. Пекерман, Л. Н. Петойшина. –М.: Химия, 1975. –192 с.

25. *Калверт, Дж.* Фотохимия: пер. с англ. / Дж. Калверт, Дж. Питтс. –М.: Мир, 1972. –672 с.

26. *Китель, Ч.* Введение в физику твердого тела: пер с англ. / Ч. Китель. – М.: Наука, 1978. –792 с.

27. *Крапухин, В. В.* Физико-химические основы технологии полупроводниковых материалов: Учеб. для вузов / В. В. Крапухин, И. А. Соколов, Г. Д. Кузнецов. –М.: Металлургия, 1982. –352 с.

28. *Лайн, М.* Сегнетоэлектрики и родственные им материалы: пер. с англ. / М. Лайнс, А. Глас. –М.: Мир, 1981. –736 с.

29. *Летюк, Л. М.* Технология производства материалов магнитоэлектроники: Учеб. для вузов / Л. М. Летюк, А. М. Балбашов, Д. Г. Крутогин, А.В. Гончар. –М.: Металлургия, 1994. –416 с.

30. *Лившиц, Б. Г.* Физические свойства металлов и сплавов / Б. Г. Лившиц, В. С. Крапошин, Я. Л. Линецкий. –М.: Металлургия, 1980. –320 с.

31. *Мелихов, И. В.* Физико-химическая эволюция твердого вещества / И. В. Мелихов. – М.: Лаборатория знаний, 2006. –310 с.

32. *Моро, У.* МикролитогRAFия. Принципы, методы, материалы: пер. с англ. / У. Моро. –М.: Мир, 1990. Т. 1, –605 с.; Т. 2, –632 с.

33. *Мурашкевич, А. Н.* Теория и методы выращивания моно-кристаллов: Учеб. пособие для студентов / А. Н. Мурашкевич, И. М. Жарский. –Минск: БГТУ, 2010. –214 с.

34. *Ормонт, Б. Ф.* Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников: Учеб. Пособие для студентов техн. вузов / Б. Ф. Ормонт. –М.: Высш. шк., 1982. –528 с.

35. *Пирсон, У.* Кристаллохимия и физика металлов и сплавов: пер. с англ. / У. Пирсон. – М.: Мир, в 2-х ч. 1977. Ч. 1. 420 с. Ч. 2. 472 с.
36. *Преображенский А. А.* Магнитные материалы и элементы: Учеб. для студ. вузов / А. А. Преображенский, Е. Г. Бишард. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1986. – 352 с.
37. *Рез, И. С.* Диэлектрики. Основные свойства и применение в электронике / И. С. Рез, Ю. М. Поплавко. – М.: Радио и связь, 1989. – 288 с.
38. *Ротенберг, Б. А.* Керамические конденсаторные диэлектрики / Б. А. Ротенберг. – СПб: Гириконтд, 2000. – 246 с.
39. *Свиридов, В. В.* Химическое осаждение металлов из водных растворов / В. В. Свиридов, Т. Н. Воробьева, Т. В. Гаевская, Л. И. Степанова. – Мн.: Университетское, 1987. – 270 с.
40. *Симон, Ж.* Молекулярные полупроводники. Фотоэлектро-химические свойства и солнечные элементы / Ж. Симон, Ж.-Ж. Андре. – М.: Мир, 1988. – 344 с.
41. *Сирота Н. Н.* Физика и физико-химический анализ конденсированных сред. Избранные труды. / Сирота Н. Н. Т. 1, Ч. 1 – Мн: Ин-т технической кибернетики НАНБ, 2001. – 242 с.; Ч. 2. – Мн: Объединенный ин-т проблем информатики НАНБ, 2002. – 242 с.
42. *Стрелов, К. К.* Теоретические основы технологии огнеупорных материалов / К. К. Стрелов. – М.: Metallurgia, 1985. – 480 с.
43. *Струков, Б. А.* Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах: Учебное пособие для физических специальностей вузов / Б. А. Струков, А. П. Леванюк. – М.: Наука, 1995. – 304 с.
44. *Тилл, У.* Интегральные схемы. Материалы, приборы, изготовление: пер. с англ. / У. Тилл, Дж. Лаксон. – М.: Мир, 1985. – 504 с.
45. *Уэйн, Р.* Основы и применения фотохимии: пер. с англ. / Р. Уэйн. – М.: Мир, 1991. – 305 с.
46. *Федосюк, В. М.* Наноструктурные пленки и проволоки / В. М. Федосюк. – Минск: изд. Центр БГУ, 2006. – 310 с.
47. *Фельц, А.* Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела: пер. с нем. / А. Фельц. – М.: Мир, 1986. – 558 с.
48. Физическое материаловедение: Учебник для вузов / Под общей ред. Б. А. Калина. Т. 1. Физика твердого тела. – М.: МИФИ, 2007. – 636 с.
49. *Фистуль, В. И.* Новые материалы. Состояние, проблемы, перспективы / В. И. Фистуль. – М.: МИСИС, 1995. – 142 с.
50. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г. В. Лисичкина. – М.: Физматлит, 2003. – 589 с.
51. Экспериментальные методы химической кинетики / под ред. Н. М. Эмануэля, М. Г. Кузьмина. – М.: Изд. Моск. ун-та, 1985. – 384 с.

## СРЕДСТВА ДИАГНОСТИКИ

Для текущего контроля знаний по дисциплине «Химия твердого тела» используются следующие средства.

### 1. Устный опрос на практических занятиях

#### Примерная тематика практических занятий

- Диффузия в твердых телах. Фазовые переходы в твердых телах
- Структурно-чувствительные физические свойства твердых тел
- Особенности химических реакций с участием твердых тел. Химические превращения твердофазных реагентов, возбуждаемые термическим путем, механическим воздействием, облучением
- Общая характеристика материалов различных типов. Металлические материалы
- Общая характеристика материалов различных типов. Полупроводниковые материалы;
- Общая характеристика материалов различных типов. Строительные и конструкционные материалы, стекло, керамика, люминофоры, диэлектрики электронной техники
- Закономерности зародышеобразования, формирования и роста кристаллов из растворов, расплавов и паровой фазы
- Выращивание монокристаллов. Получение пленок и покрытий

### 2. Устный опрос на семинарских занятиях

#### Примерная тематика семинарских занятий

- Энергетическое строение кристаллов. Основы зонной теории
- Дефекты в кристаллах
- Закономерности зародышеобразования, формирования и роста кристаллов из растворов, расплавов и паровой фазы

### 3. Письменные контрольные работы (выполняются как в учебное время на практических занятиях, так и в форме домашних индивидуальных заданий для контроля самостоятельной работы)

#### Примерная тематика письменных контрольных работ

- Диффузия в твердых телах. Фазовые переходы в твердых телах
- Структурно-чувствительные физические свойства твердых тел
- Особенности химических реакций с участием твердых тел
- Дефекты в кристаллах
- Металлические материалы.
- Полупроводниковые материалы
- Строительные и конструкционные материалы, стекло, керамика, люминофоры, диэлектрики электронной техники
- Выращивание монокристаллов. Получение пленок и покрытий

#### **4. Коллоквиумы (проводятся в формах устного опроса или письменных работ, включающих вопросы, требующие открытого ответа, или тестовые задания)**

##### **Примерная тематика коллоквиумов**

- Энергетическое строение кристаллов, аморфных и стеклообразных твердых тел, органических соединений с полупроводниковыми свойствами
- Диффузия и фазовые переходы в твердых телах.
- Особенности кинетики реакций с участием твердых тел.
- Полупроводниковые материалы. Особенности химической связи, кристаллической структуры, влияние разных факторов на ширину запрещенной зоны, величину и тип электропроводности. Нестехиометрические соединения. Стеклообразные полупроводники.
- Дефекты в кристаллах и их влияние на физические свойства твердых тел реакционную способность твердофазных реагентов
- Методы синтеза неорганических материалов с заданной структурой. Пути управления процессами зародышеобразования и роста зародышей. Принципы выращивания монокристаллов, получения порошков и поликристаллических твердых тел, осаждения пленок.
- Принципы легирования твердых тел, очистки монокристаллов.

#### **4. Составление рефератов по отдельным разделам дисциплины «Химия твердого тела»**

##### **Примерная тематика рефератов**

1. Аморфные полупроводники
2. Наноразмерные частицы металлов. Их особые свойства, применение.
3. Особенности механохимических процессов. Их практическое применение.
4. Реакции дегидратации твердых тел. Механизм и кинетика процессов.
5. Химические превращения твердофазных реагентов, возбуждаемые нетепловыми методами
6. Фотохимические превращения в твердых телах и их практическое применение
7. Полупроводниковые стекла. Состав, свойства, применение.
8. Влияние дислокаций на свойства твердых тел. Способы управления концентрацией дислокаций.
9. Электрофизические свойства диэлектриков. Применение диэлектриков в электронной технике.
10. Экспериментальные методы исследования кинетики химических реакций с участием твердых тел.
11. Диффузионные процессы в твердых телах. Их влияние на кинетику и механизм реакций с участием твердых тел.
12. Использование процессов диффузии для легирования монокристаллов полупроводников.

13. Жидкокристаллическое состояние твердых тел. Нематики, смектики и холестерики.
14. Дефекты в кристаллах нестехиометрических соединений, их влияние на величину и тип электрической проводимости.
15. Многокомпонентные оксидные соединения с магнитными свойствами.
16. Твердые растворы. Структура, свойства, пределы растворимости.
17. Влияние механических воздействий на химическую активность твердых тел. Трибохимические реакции.
18. Фотокаталитические процессы на поверхности полупроводников.
19. Органические полупроводниковые соединения. Механизмы проводимости.
20. Влияние примесей на величину и тип проводимости полупроводниковых соединений  $A^{III}B^V$ .
21. Пьезоэлектрики. Пьезокерамика. Состав, структура, свойства, применение.
22. Сегнетоэлектрики. Особенности строения кристаллов, их состав, свойства и применение.
23. Особые свойства ионных кристаллов. Влияние разных факторов на ионную проводимость.
24. Природа центров окраски.
25. Фотохромные материалы. Природа фотохромизма.
26. Кристаллофосфоры. Методы получения, состав, свойства.
27. Методы очистки монокристаллов. Принципы выбора условий очистки.
28. Диэлектрики электронной техники.
29. Ионное легирование твердых тел.
30. Получение пленок полупроводниковых материалов в электронной технике.

Рубежный контроль знаний по дисциплине «Химия твердого тела» осуществляется в форме устного экзамена.

### КРИТЕРИИ ОЦЕНОК

Итоговая оценка по дисциплине «Химия твердого тела» выставляется в 10-балльной системе с учетом экзаменационной оценки, вклад которой составляет 70 %, и оценки текущей успеваемости, вклад которой составляет 30 %. Используется рейтинговая система оценки знаний студентов. Для этого суммируются баллы, полученные студентом по всем средствам диагностики, указанным в Приложении 2, и находится их среднее арифметическое. За невыполненную (пропущенную) работу выставляется 0 баллов.

Примерные нормы оценки результатов учебных достижений обучающихся приведены в таблице

#### Допустимые погрешности и ошибки при определении учебных достижений обучающихся по десятибалльной системе оценок

Шкала соответствия	Уровни соответствия	Баллы	Количество ошибок, погрешности/ несущественные ошибки/ существенные ошибки	Сумма баллов при тестировании по 10 показателям %	
Соответствие	Высокий	10	1 / 0 / 0	≥95-100	
		9	2 / 1 / 0	90-94	
		8	3 / 1 / 1	85-89	
		7	4 / 2 / 1	80-84	
	Средний	6	5 / 2 / 2	70-79	
		5	6 / 3 / 2	65-69	
Несоответствие	Минимально необходим. (стандарт)	4	7 / 4 / 3	50-64	
		Низкий	3	8 / 5 / 4	40-49
			2	9 / 6 / 5	30-39
		1	10 / 10 / 10	< 30	

Погрешностями при определении учебных достижений студентов считаются: неточные выражения; неточное выполнение записей, рисунков, схем.

Несущественные ошибки определяются неполнотой ответа и к ним относятся: неточности определений понятий (неполный охват основных признаков, замена одного или нескольких признаков второстепенными); неточности формулировок законов, правил, принципов и теорий; нерациональный способ решения задачи или недостаточно продуманный план ответа (нарушение логики, подмена основных вопросов второстепенными).

Существенными (грубыми) ошибками считается: подмена понятий в определениях основных понятий, формулировках законов, правил, положений теории, формул, величин; непонимание сущности явлений, используемых понятий, законов, теорий, области их применения; незнание определений и названий единиц измерения величин; незнание фундаментальных понятий и категорий, постоянных характеристик и параметров систем и процессов; неумение выделять главное в ответе, делать выводы и обобщения, неумение письменно оформлять ответ; неумение применять теоретические знания для объяснения явлений и решения задач.



## ПРИМЕРЫ ЗАДАНИЙ ДЛЯ КОЛЛОКВИУМОВ

### Полупроводниковые материалы

1. Исходя из характера химической связи, укажите в предложенном перечне вещества, не обладающие свойствами полупроводника: сульфидоидид сурьмы, гипс, титанат бария, теллурид цинка, бромид меди(I).
2. Какое из полупроводниковых соединений имеет наибольшую ширину запрещенной зоны :GaN, InN, InP, InAs?
3. Расположите вещества в порядке уменьшения подвижности носителей AlP, GaAs, InSb, MgS.
4. Укажите тип проводимости у Si с примесью Al, у ZnSe с примесью P, у ZnO с примесью Cu.
5. Укажите точечные дефекты, характерные для твердого раствора MgO в  $\text{In}_2\text{O}_3$ ; для твердого раствора MgO в  $\text{In}_2\text{O}_3$ ; для твердого раствора  $\text{ZnCl}_2$  в ZnSe.
6. Укажите дефекты, характерные для FeO. Как и почему изменится тип и/или величина проводимости при прокаливании на воздухе?
7. Как и почему изменяется электропроводность селенида цинка при облучении? В каком диапазоне длин волн (энергии) излучения будет заметен этот эффект?
8. Расположите следующие материалы в порядке возрастания электропроводности: стехиометрический поликристаллический селенид цинка, селенид цинка с избытком селена монокристаллический, селенид цинка с избытком селена поликристаллический. Дайте пояснения.

### Методы синтеза неорганических материалов с заданной структурой

1. Почему кристаллизация из пересыщенных растворов протекает самопроизвольно, хотя происходит затрата энергии на образование границы раздела?
2. Почему с понижением температуры расплава, начиная с какого-то момента, кристаллизация может замедляться?
3. Предложите способ выращивания монокристаллов нестехиометрического соединения АВ с относительно невысокой температурой плавления ( $600\text{ }^\circ\text{C}$ ) с избытком менее летучего компонента А.
4. Предложите способы получения пленок оксида алюминия.
5. Какое влияние на структуру пленок, получаемых из паровой фазы, оказывает температура подложки?
6. Как обеспечить постоянство состава монокристалла при его выращивании методом Чохральского?
7. Как очистить от примеси германия кремний?
8. Как легировать монокристаллы при их выращивании методом транспортных реакций (дальний перенос в открытой трубе)?
9. Можно ли обеспечить постоянство состава монокристалла при выращивании методом Бриджмена-Стокбаргера?

## Приложение 5

### ПРИМЕРЫ САМОСТОЯТЕЛЬНЫХ И КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ

#### Дефекты в кристаллах

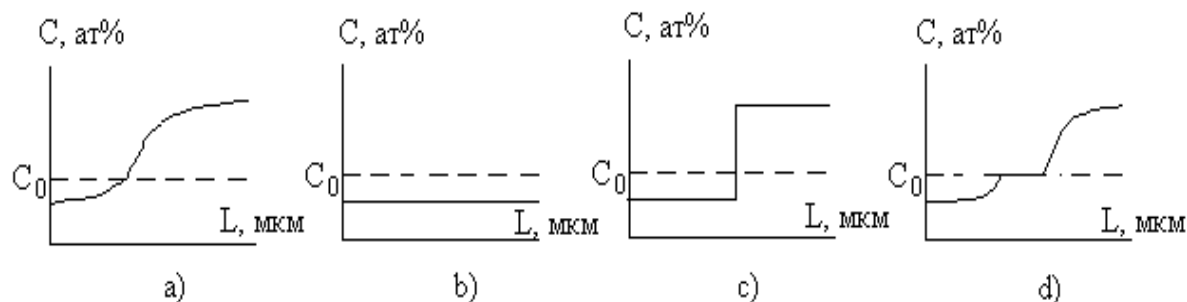
1. Как объяснить наличие смешанной (катионной и анионной) проводимости у чистых кристаллов KCl?
2. Укажите дефекты, образующиеся в кристаллах  $A_mB_n$  с избытком A по отношению к стехиометрическому составу. Продемонстрируйте их образование с помощью квазихимического уравнения.
3. Укажите способы обработки кристаллических твердых тел, приводящие к увеличению их прочности.
4. Как сказывается на величине и типе проводимости наличие недостатка меди в оксиде меди(I)? Покажите с помощью квазихимических уравнений. Укажите, как влияет на проводимость давление  $O_2$ .
5. Укажите тип проводимости кристаллов сульфида кадмия с примесью олова.
6. Опишите характер влияния дислокаций в кристаллах на механические свойства твердых тел.
7. Укажите свойства твердых тел, на которые влияют тип и величина разупорядоченности кристаллической решетки.
8. В каких случаях при введении примеси в кристаллы образуются незаряженные дефекты?
9. Укажите различия в свойствах крупнозернистых и мелкозернистых слитков металла (химический и фазовый состав слитков в обоих случаях одинаков).
10. В чем состоит различие между тепловыми и биографическими дефектами? Приведите примеры.

#### Общая характеристика материалов различных типов Металлические материалы

1. Изобразите возможный вариант диаграммы плавкости в системе из двух металлов A и B, образующих интерметаллическое соединение  $A_2B$ .
2. У какого из двух металлов температура плавления выше: Mg и Ba, Ca и Cr? Дайте объяснение.
3. Перечислите известные вам точечные дефекты в кристаллах металлов. Влияют ли они на свойства металлов? Ответ поясните.
4. Имеют ли сплавы постоянную для данного состава температуру плавления? Рассмотрите возможные варианты фазового состава сплавов.
5. Как и почему влияет на свойства металла легирование его другим металлом. В чем состоит отличие состава легированного металла от состава бинарного сплава, состава сплава от состава композиционного материала?
6. Может ли повлиять отжиг на свойства чистого металла? Ответ аргументируйте.
7. Какими признаками характеризуется интерметаллическое соединение в отличие от твердого раствора? Почему так многообразны интерметаллические соединения по типу химической связи?

## Методы очистки монокристаллов

Профиль распределения примеси после очистки монокристалла кремния методом градиентной зонной плавки (первое прохождение зоны,  $C_0$  – исходная концентрация примеси) выглядит:



## Твердофазные реакции

Кинетическое уравнение  $x = Kt^{1/2}$  (где  $x$  – количество образовавшегося продукта,  $t$  – время,  $K$  – константа скорости реакции) описывает кинетику реакции  $A + B \rightarrow AB$ . Какое из утверждений неверное?

- показатель степени  $1/2$  указывает, что лимитирующей стадией реакции является диффузия;
- константа  $K$  зависит от температуры процесса;
- лимитирующей стадией является зародышеобразование;
- константа скорости зависит от степени дисперсности реагентов.

Примером топохимической реакции является:

- $Ag_2C_2O_4 \rightarrow 2Ag + 2CO_2$ ;
- $Pb(CH_3COO)_2 + H_2O \rightarrow PbOH(CH_3COO) + CH_3COOH$ ;
- $Pb_{пар} + S_{пар} \rightarrow PbS_{поликр}$ ;
- $Ni^{2+} + 2H_2PO_2^- + 2H_2O \rightarrow Ni_T + 2H_2PO_3^- + H_{2г} + 2H^+$ .

## Фазовые переходы

Фазовым переходом второго рода не является:

- переход сплава Cu–Zn из упорядоченного в разупорядоченное состояние твердого раствора;
- переход антиферромагнетика (MnO) в парамагнетик;
- переход титаната бария из тетрагональной модификации в кубическую (несегнетоэлектрик);
- переход холестерилхлорида из жидкокристаллического состояния в обычную жидкость.

## ПРИМЕРЫ ВОПРОСОВ К СЕМИНАРСКИМ И ПРАКТИЧЕСКИМ ЗАНЯТИЯМ

### Строительные и конструкционные материалы, стекло, керамика, люминофоры, диэлектрики электронной техники

1. Приведите примеры разных составов цементов. Чем различаются свойства этих цементов? Укажите роль разных компонентов.
2. Опишите сущность процесса «схватывания» цемента, гидратации цемента.
3. Что представляют собой процессы спекания? Где они используются?
4. Для чего необходимы флюсы? Какова их природа, механизм действия? Приведите примеры.
5. Особенности состава и свойств огнеупорных материалов. Области их применения.
6. Какие вещества могут быть в жидкокристаллическом состоянии? Каковы особенности их структуры?
7. Какие вещества могут быть в стеклообразном состоянии?
8. Почему кристаллизация в стеклах заторможена?
9. Чем керамика отличается от стекла? Приведите возможные составы керамик. Укажите области их применения.
10. Приведите примеры состава люминофоров. Какова природа и механизм действия активатора, сенсibilизатора? Объясните природу стоксовского и антистоксовского сдвига.
11. Укажите возможные способы возбуждения люминесценции.

### Металлы

1. Назовите свойства металлов, обусловленные особенностями металлической химической связи?
2. Какие свойства металлов относятся к структурно чувствительным?
3. Проанализируйте закономерности изменения температуры плавления металлов с возрастанием суммарного порядкового номера, по группам *s*-, *p*-, *d*- элементов, по разным периодам.
4. Где больше дефектов: в чистом или легированном металле, легированном металле или сплаве, в отожженном или закаленном металле? Можно ли сделать мягкой твердую сталь? Ответ поясните.
5. Можно ли из одного и того же расплава, содержащего Fe и C, получить как более твердый, так и более мягкий материал?
6. Укажите отличия в свойствах пленки аморфного металла и поликристаллической пленки того же металла.
7. Изобразите возможную диаграмму плавкости в системе из двух металлов A и B, образующих интерметаллическое соединение  $A_2B$ .
8. Изобразите диаграмму плавкости для бинарной системы с ограниченной растворимостью A в B, B в A.
9. Какие типы фазовых переходов могут реализовываться в металлах, сплавах?