

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе
и образовательным инновациям

О.Г. Прохоренко

«30» июня 2023 г.

Регистрационный № УД-12388/уч.



ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА

**Учебная программа учреждения высшего образования
по учебной дисциплине для специальности:
1-31 05 01 Химия (по направлениям)
Направление специальности:
1-31 05 01-01 Химия (научно-производственная деятельность)**

2023г.

Учебная программа составлена на основе образовательного стандарта ОСВО 1-31 05 01-2021 № 97, утвержденного 25.04.2022, учебного плана № G-31-1-005/уч., утвержденного 25.05.2021.

СОСТАВИТЕЛИ:

Т.Н. Воробьева, профессор кафедры неорганической химии, доктор химических наук, профессор

Л.С. Ивашкевич, доцент кафедры неорганической химии, кандидат химических наук, доцент

РЕЦЕНЗЕНТЫ:

А.И. Кулак, директор Института общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, доктор химических наук, профессор, академик НАН Беларуси;

А.Е. Стрельцов, заведующий кафедрой электрохимии химического факультета БГУ, доктор химических наук, профессор

РЕКОМЕНДОВАНА К УТВЕРЖДЕНИЮ:

Кафедрой неорганической химии химического факультета Белорусского государственного университета
(протокол № 11 от 28.04.2023);

Научно-методическим Советом Белорусского государственного университета
(протокол № 9 от 29.06.2023)

Зав. кафедрой
д.х.н., профессор
член-корр. НАН Беларуси



_____ Д.В. Свиридов

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Химия твердого тела – область химической науки, предметом которой является изучение влияния фазового состава веществ в твердом агрегатном состоянии и их структуры (в том числе дефектной) на их физические свойства и реакционную способность для обоснования процессов синтеза твердофазных веществ и материалов с заданными составом, структурой и физико-химическими свойствами.

Эта область науки носит междисциплинарный характер и тесно связана с физической химией, кристаллохимией, физикой твердого тела, материаловедением и др.

Химия твердого тела – одна из основных дисциплин химического цикла, изучение которой призвано обеспечить подготовку специалистов-химиков, способных разрабатывать методы синтеза твердофазных веществ и материалов для ряда отраслей промышленности (химическая технология материалов, реактивов; металлургия и гидрометаллургия; производство строительных материалов, огнеупоров, керамики, люминофоров, пленок и покрытий разного назначения, изделий электронной техники, переработка твердотельных отходов и др.).

Цель данной учебной дисциплины – на основе ознакомления студентов с представлениями об электронной, фононной и дефектной подсистемах в твердофазных веществах (моно- и поликристаллических, аморфных, стеклообразных) и влиянии этих подсистем на физические свойства твердых тел, а также изучения студентами особенностей химических превращений с участием твердофазных реагентов и путей синтеза веществ с заданными структурой и свойствами подготовить специалистов-исследователей, инженеров – разработчиков новых технологий и технологов, управляющих производственными процессами в сферах, связанных с синтезом, модифицированием, переработкой материалов различных отраслей промышленности.

Задачи данной учебной дисциплины – заключаются в изучении студентами влияния фазового состава и структуры веществ в твердом агрегатном состоянии на их физические свойства, процессов диффузии, особенностей протекания реакций с участием твердых тел, процессов зародышеобразования и роста кристаллов, очистки и легирования материалов, а также в формировании у будущих специалистов умений выбирать и разрабатывать методы синтеза веществ с заданными фазовым составом, структурой и свойствами.

В системе подготовки специалиста с высшим образованием учебная дисциплина относится к модулю «Химия конденсированного состояния» компонента УВО.

Формирование компетенций

Освоение учебной дисциплины «Химия твердого тела» должно обеспечить формирование следующей базовой профессиональной компетенции:

СК-6 Ориентироваться в системе современных знаний о строении кристаллов и частично упорядоченных конденсированных фаз, методах получения твердотельных материалов с заданной структурной организацией (моно- и поликристаллические, нанокристаллические, аморфные и стеклообразные твердые тела, порошки, пленки), механизме и кинетике реакций с участием твердых тел, особенностях химического, фазового состава и структуры твердых тел, обуславливающих их свойства и практическое применение

В результате изучения учебной дисциплины студент должен:

знать:

- основы зонной теории твердых тел;
- структурные дефекты в кристаллах, их влияние на физические свойства и реакционную способность твердых тел;
- механизм и кинетику реакций с участием твердых тел;
- особенности химического, фазового состава и структуры твердых тел, обуславливающие их свойства и практическое применение;
- основные способы введения примесей в твердотельные материалы и их очистки.

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;

владеть:

- методами управления реакционной способностью твердых тел;
- способами получения твердотельных материалов с заданной структурной организацией (моно- и поликристаллические, нанокристаллические, аморфные и стеклообразные твердые тела, порошки, пленки).

Структура содержания учебной дисциплины

В соответствии с учебным планом по специальности 1-31 05 01 Химия по направлению 1-31 05 01-01 Химия (научно-производственная деятельность) программа по учебной дисциплине «Химия твердого тела» рассчитана на 108 часов, из них 68 часов аудиторных: 28 часов лекций, 24 часа лабораторных занятий, 10 часов семинарских занятий, 6 часов УСР.

Трудоемкость учебной дисциплины составляет 3 зачетные единицы.

Форма текущей аттестации – экзамен (в устной форме).

СОДЕРЖАНИЕ УЧЕБНОГО МАТЕРИАЛА

Раздел 1. Теория твердого тела

Тема 1.1. Предмет и задачи курса «Химия твердого тела».

Химия твердого тела как наука; 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.

Тема 1.2. Энергетическое строение кристаллов.

Электронная подсистема

Обоснование наличия энергетических зон в кристаллах с использованием моделей квазисвободных и сильно связанных электронов. Волна де Бройля, волновой вектор, квадратичный закон дисперсии. Представления об идеально периодическом кристалле, обратной решетке, условия цикличности Борна–Кармана, зонах Бриллюэна. Дифракция рентгеновского излучения и электронов на кристаллической решетке. Уравнение Шредингера для кристалла. Адиабатическое приближение; валентная аппроксимация. Зонное строение металлов, диэлектриков, полупроводников. Заполнение зон электронами. Уровень Ферми.

Тема 1.3. Возбужденные состояния. Фононная подсистема

Статистика электронов и дырок в кристаллах полупроводников и диэлектриков в равновесном состоянии. Экситоны. Колебания кристаллической решетки; акустические и оптические фононы. Оптическое возбуждение твердых тел и типы поглощения света: фундаментальное, экситонное, фононное, свободными носителями зарядов, примесное; спектры поглощения. Электрон-фононные взаимодействия.

Тема 1.4. Дефектная структура твердых тел

Классификация структурных дефектов: равновесные и биографические дефекты; ноль-мерные, один-, двух- и трехмерные дефекты. Точечные дефекты и их комплексы (вакансии, междоузельные атомы, примесные атомы, дефекты Шоттки и Френкеля, центры окраски в ионных кристаллах). Принцип сохранения электронейтральности. Пути появления точечных дефектов. Разупорядоченность в ионных кристаллах; донорные и акцепторные примеси в полупроводниках; дефекты в кристаллах полупроводниковых соединений, нестехиометрических соединений. Твердые растворы, их типы, границы растворимости. Описание возникновения дефектов с помощью квазихимических уравнений. Принципы термодинамического подхода к описанию равновесных дефектов.

Дислокации, их типы, возникновение, перемещение и взаимодействие дислокаций. Их влияние на механические и электрофизические свойства кристаллических твердых тел. Поверхностные и объемные дефекты, их влияние на энергетическое строение и физические свойства твердых тел.

Раздел 2. Физические свойства твердотельных материалов в зависимости от их фазового состава и наличия структурных дефектов

Тема 2.1. Структурно-чувствительные механические свойства твердых тел

Структурно-чувствительные и структурно-нечувствительные физические свойства твердых тел. Связь между строением, энергией кристаллической решетки, температурой плавления, микротвердостью, прочностью на разрыв и пластичностью твердых тел. Внутренние напряжения в кристаллах и причины их появления. Влияние структурных дефектов на механические свойства твердых тел. Пути управления твердостью и пластичностью (на примере металлов).

Тема 2.2. Электрофизические свойства твердых тел

Электрофизические свойства твердых тел: электронная, электронно-дырочная и ионная проводимость, фотопроводимость. Зависимость электропроводности от числа и подвижности носителей заряда. Температурная зависимость электропроводности в металлах, полупроводниках и диэлектриках. Влияние структурных дефектов на величину электропроводности в металлах и полупроводниках.

Тема 2.3. Магнитные свойства твердых тел

Представления об электронной теории магнетизма веществ в твердофазном состоянии: спиновый и орбитальный магнитные моменты, намагниченность, магнитная проницаемость и магнитная восприимчивость. Особенности структуры твердых тел, определяющие их магнитные свойства: диамагнетизм, парамагнетизм, ферро-, ферри-, и антиферромагнетизм. Доменная структура ферромагнитных материалов. Зависимость намагниченности от напряженности внешнего магнитного поля. Коэрцитивная сила, магнитомягкие и магнитотвердые материалы, их применение. Температура Кюри.

Тема 2.4. Сегнето- и пьезоэлектрические свойства твердых тел

Понятие о сегнетоэлектричестве, пьезоэлектричестве; особенности состава и строения кристаллов сегнето- и пьезоэлектриков. Фазовые переходы в сегнетоэлектриках (на примере титаната бария). Зависимость величины дипольного момента от напряженности внешнего электрического поля. Доменная структура сегнетоэлектриков. Пьезоэлектрики. Представления о пироэлектриках. Области практического применения сегнето- и пьезоэлектриков.

Тема 2.5. Диффузия в твердых телах

Механизмы диффузии в моно и поликристаллических твердых телах. Зависимость коэффициента диффузии от составов диффузанта и твердого вещества, параметров кристаллической решетки, температуры, дефектной структуры твердого тела. Законы Фика. Энергия активации диффузии. Самодиффузия и ее роль в процессах пластической деформации, спекания, химических реакций с участием твердых тел. Диффузионное легирование. Распределение примесей в твердых телах в зависимости от разных факторов (коэффици-

циент диффузии, длительность процесса, источник диффузанта ограниченной и неограниченной мощности, наличие электрического поля).

Тема 2.6. Фазовые переходы в твердых телах

Типы фазовых переходов: реконструктивные и деформационные, первого и второго рода. Термодинамика фазовых переходов в твердых телах. Типы полиморфных превращений в твердых телах; мартенситные превращения; распад твердых растворов. Процессы образования зародышей и диффузии при протекании фазовых переходов. Спекание частиц твердых тел. Структурные изменения при плавлении. Представления о составе и строении жидких кристаллов: фазовые переходы жидких кристаллов в твердое или жидкое состояние. Особенности физических свойств жидких кристаллов и их использование в технике. Стеклообразное состояние твердого тела: влияние различных факторов на стеклообразование, особенности структуры, кинетическая заторможенность кристаллизации.

Раздел 3. Механизм и кинетика твердофазных реакций

Тема 3.1. Особенности химических реакций с участием твердых тел

Понятие «топохимическая реакция». Типы топохимических реакций. Особенности кинетики и механизма химических реакций с участием твердых тел. Лимитирующие стадии (диффузия, зародышеобразование, электронный и ионный транспорт). Представления о формально-кинетических уравнениях и принципах их подбора для описания кинетики топохимических реакций.

Тема 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 химическую активность твердофазного вещества. Уравнение Гиббса-Томсона. Примеры активирования твердых тел (процессы выщелачивания, твердофазного синтеза керамики).

Тема 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; возможности стабилизации и активации твердых тел за счет управления их структурой. Уравнение Ерофеева – Колмогорова. Примеры использования реакций «твердое + твердое» и «твердое + газ» в промышленности.

Тема 3.4. Химические превращения твердофазных реагентов, возбуждаемые нетепловыми методами

Химическое действие света и ионизирующего излучения на твердые тела. Фотокаталитические реакции (на примере диоксида титана). Особенности

фотолиза солей серебра. Представления о механохимических реакциях: физические явления при механических воздействиях, образование структурных дефектов; особенности химических превращений.

Раздел 4. Общая характеристика материалов различных типов

Тема 4.1. Металлические материалы

Особенности химической связи, кристаллической структуры металлов, дефектной структуры кристаллов и их влияние этих особенностей на температуру плавления, величину электропроводности, твердость, пластичность, износостойчивость металлов, наличие в них внутренних напряжений. Сплавы разных типов: твердые растворы, интерметаллические соединения, гетерогенные сплавы, сверхструктуры. Диаграммы состояния бинарных систем, в которых образуются твердые растворы и/или интерметаллиды. Факторы, определяющие механические свойства металлов и сплавов. Методы оценки твердости, износостойчивости, пластичности, внутренних напряжений, прочности. Влияние процессов отжига, закалки, механических воздействий, легирования на состав, структуру и свойства металлов и сплавов.

Нанокристаллические металлические системы. Особенности свойств ультрадисперсных частиц металлов. Представления о катализаторах на основе наночастиц металлов в матрице или на поверхности инертных и полупроводниковых носителей.

Тема 4.2. 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 бинарные полупроводниковые соединения, соответствующие диаграммы состояния. Влияние примесей и отклонений от стехиометрического состава на величину и тип проводимости. Стеклообразные полупроводники, механизм прыжковой проводимости. Органические полупроводниковые соединения; механизм и величина проводимости; области применения.

Тема 4.3. Строительные и огнеупорные материалы, керамика, абразивы

Цементы, особенности их химического, фазового состава и структуры, процессы гидратации и схватывания. Огнеупорные материалы, керамика: присущие им особенности химической связи, структуры и физических свойств, применение. Абразивные материалы, область применения, состав, требования в структуре и свойствам.

Тема 4.4. Люминофоры

Явление люминесценции, ее виды. Особенности химического состава, химической связи и дефектной структуры неорганических люминофоров. Спектры поглощения и люминесценции. Механизмы люминесценции (возбужде-

ние, сенсбилизация, рекомбинационный механизм). Условия тушения люминесценции. Применение люминофоров. Лазеры.

Раздел 5. Методы синтеза неорганических материалов с заданной структурой

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

Проблемы и пути получения веществ в заданном структурном состоянии (порошки, пленки, монокристаллы, скелетные структуры, слоистые и пористые материалы, наночастицы и нановолокна) с использованием физических и химических процессов (систематика Ормонта). Представления о механизмах, термодинамике и кинетике процессов формирования зародышей и роста кристаллов из растворов, расплавов и паровой фазы.

Тема 5.2. Выращивание монокристаллов

Термодинамические и кинетические условия выращивания монокристаллов из расплавов, растворов, расплавов-растворов и паровой фазы. Применение приемов создания пересыщения и переохлаждения. Получение монокристаллов из расплавов методами Бриджмена-Стокбаргера, Чохральского, Вернейля, градиентной зонной плавки. Использование фазовых диаграмм состояния для управления процессами выращивания монокристаллов. Распределение примесей при выращивании монокристаллов из растворов-расплавов. Получение монокристаллов из паровой фазы (газотранспортные реакции, процессы термического разложения, восстановления, диспропорционирования, обратимые реакции окисления-восстановления в процессах близкого и дальнего переноса). Области применения монокристаллов.

Общие представления об очистке веществ с использованием физических равновесий, а также химических превращений. Прогнозирование степени очистки с использованием равновесий твердое – расплав, твердое – пар.

Тема 5.3. Получение пленок, покрытий и порошковых материалов

Принципы получения и термодинамические условия формирования поликристаллических и эпитаксиальных пленок и порошковых материалов. Важнейшие свойства пленок – адгезия и когезия. Представления о применении покрытий и порошков.

Вакуумные методы 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 и моносилана, восстановления, диспропорционирования). Представления о получении диэлектрических пленок с использованием реакций $A_{тв} + B_{газ} = AB_{тв}$, а также методом гидролиза из растворов, регулирование микроструктуры продукта с использованием золь-гель технологии. Получение пленок металлов с использованием реакций химиче-

ского осаждения из растворов, контактного вытеснения. Пути селективного осаждения пленок металлов в виде рисунков.

Тема 5.4. Легирование твердых тел

Понятие о процессах легирования твердофазных веществ в процессах их получения или обработкой готовых материалов. Микроструктура легированных веществ и распределение в них примесей. Управление свойствами материалов путем легирования. Общие представления о методах легирования (плавление, диффузия, ионная имплантация). Контроль количества примеси и ее распределения по глубине материала при диффузионном и ионном легировании.

Раздел 6. Рентгенофазовый анализ

Тема 6.1. Генерация и поглощение рентгеновского излучения

История развития и назначение рентгенографических методов исследования. Генерация рентгеновского излучения (РИ). Принцип устройства рентгеновских трубок. Тормозное и характеристическое РИ. Закон поглощения РИ. Коэффициент поглощения РИ. Зависимость коэффициента поглощения от длины волны РИ. Монохроматизация РИ (β -фильтры, монохроматоры). Подбор излучения для рентгенографического исследования. Принцип генерации РИ в циклических ускорителях (синхротрон).

Тема 6.2. Дифракция рентгеновских лучей в кристаллах

Элементы структурной кристаллографии. Кристаллическая решетка. Элементарная ячейка. Сингонии. Центрированные ячейки и законы погасаний для них. Типы решеток Бравэ. Погасания при наличии элементов симметрии. Уравнение Вульфа-Брэгга. Семейства кристаллографических плоскостей, межплоскостные расстояния и индексы Миллера. Принципы регистрации дифракционной картины поликристаллических веществ. Формирование дифракционной картины в методе порошка. Съемка «на прохождение» (метод Дебая-Шерера). Съемка «на отражение».

Тема 6.3. Качественный рентгенофазовый анализ

Уникальность рентгенограммы поликристаллического вещества. Принципы идентификации поликристаллических фаз. Критерии присутствия и отсутствия фаз в образце. Базы данных PDF. Технология поиска в полуавтоматическом режиме работы с базой. Полностью автоматизированный качественный анализ, этапы работы программ. Факторы, осложняющие проведение качественного анализа.

Тема 6.4. Количественный фазовый анализ

Методики количественного фазового анализа. Факторы, влияющие на интенсивность дифракционных отражений. Коэффициент поглощения индивидуальных веществ и их смесей. Метод соотношения интенсивностей. Метод внутреннего стандарта. Метод Ритвельда. Сопоставительный анализ методов. Систематические ошибки количественного рентгенофазового анализа. Требования, предъявляемые к образцам.

Тема 6.5. Исследование субструктуры (микроструктуры) веществ

Понятие субструктуры и ее параметры. Размер и морфология кристаллов. Разориентировка блоков мозаичного кристалла. Область когерентного рассеяния. Дефекты в кристаллах (точечные, линейные, планарные). Микронапряжение в кристаллах (определение). Микронапряжение изотропное, анизотропное. Влияние дисперсности и микронапряжений на уширение рефлексов на рентгенограммах. Инструментальное уширение рефлексов. Определение функции инструментального уширения и ее учет при определении физического уширения. Определение микронапряжений из анализа физического уширения рефлексов. Определение размера и формы кристаллов. Метод Виллиамсона-Холла.

Тема 6.6. Определение параметров элементарной ячейки

Определение параметров элементарной ячейки (ПЭЯ) по порошковым данным. Зависимость межплоскостных расстояний от ПЭЯ. Двухединная задача индицирования и определения ПЭЯ. Случай известных hkl (твердые растворы, изоструктурные соединения). Закон Вегарда. Общий случай (hkl неизвестны). Определение ПЭЯ кубических кристаллов. Понятие о программах, используемых для определения и уточнения ПЭЯ (UNITCELL, TREOR, DICVOL, ITO). Критерии достоверности определения ПЭЯ (де-Вольфа, Смита-Снайдера). Точность определения межплоскостных расстояний. Прецизионное определение ПЭЯ. Использование экстраполяционных функций. Метод Ритвельда.

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ КАРТА УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ

Дневная форма получения образования

Номер раздела, темы	Название раздела, темы	Количество аудиторных часов					Количество часов УСП	Форма контроля знаний
		Лекции	Практические занятия	Семинарские занятия	Лабораторные занятия	Иное		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Теория твердого тела	8		2			2	
1.1	Предмет и задачи курса «Химия твердого тела»	1						Дискуссия
1.2	Энергетическое строение кристаллов. Электронная подсистема	2						Устный и письменный опрос
1.3	Возбужденные состояния. Фононная подсистема	1						Устный опрос
1.4	Дефектная структура твердых тел	4		2			2	Устный и письменный опрос, контрольная работа
2	Физические свойства твердотельных материалов в зависимости от их фазового состава и наличия структурных дефектов	6		2				
2.1	Структурно-чувствительные механические свойства твердых тел	1						Устный опрос, коллоквиум
2.2	Электрофизические свойства твердых тел	1						Дискуссия, коллоквиум
2.3	Магнитные свойства твердых тел	1		1				Устный опрос, коллоквиум
2.4	Сегнето- и пьезоэлектрические свойства	1						Дискуссия, письменные задания,

	твердых тел						коллоквиум
2.5	Диффузия в твердых телах	1		1			Тестовые задания, устный опрос,
2.6	Фазовые переходы в твердых телах	1					Устный опрос, тестовые задания
3	Механизм и кинетика твердофазных реакций	4		2			
3.1	Особенности химических реакций с участием твердых тел	1					Дискуссия
3.2	Активное состояние твердых тел	1					Устный опрос
3.3	Химические превращения твердофазных реагентов, возбуждаемые термическим путем	1		1			Устный и письменный опрос
3.4	Химические превращения твердофазных реагентов, возбуждаемые нетепловыми методами	1		1			Устный и письменный опрос
4	Общая характеристика материалов различных типов	6		2		2	
4.1	Металлические материалы	1					Дискуссия, письменный опрос, коллоквиум
4.2	Полупроводниковые материалы	3		2		1	Дискуссия, устный опрос, контрольная работа
4.3	Строительные и огнеупорные материалы, керамика, абразивы	1					Дискуссия, письменный опрос, коллоквиум
4.4	Люминофоры	1				1	Дискуссия, письменный опрос, коллоквиум
5	Методы синтеза неорганических материалов с заданной структурой	4		2		2	
5.1	Закономерности зародышеобразования, формирования и роста кристаллов из рас-	1		1		1	Устный опрос

	творов, расплавов и паровой фазы							
5.2	Выращивание монокристаллов	1					1	Дискуссия, контрольная работа
5.3	Получение пленок, покрытий и порошковых материалов	1		1				Устный опрос
5.4	Легирование твердых тел	1						Устный опрос
6	Рентгенофазовый анализ				24			
6.1	Генерация и поглощение рентгеновского излучения				4			Письменный опрос
6.2	Дифракция рентгеновских лучей в кристаллах, первичная обработка экспериментальных рентгенографических данных				4			Письменный опрос, письменный отчет о лаб. работе
6.3	Качественный рентгенофазовый анализ				4			Письменный опрос, письменный отчет о лаб. работе
6.4	Количественный фазовый анализ				4			Контрольная работа
6.5	Исследование субструктуры (микроструктуры) веществ				4			Письменный отчет о лаб. работе
6.6	Определение параметров элементарной ячейки				4			Письменный отчет о лаб. работе
ИТОГО		28		10	24		6	

ИНФОРМАЦИОННО-МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Основная литература

1. Воробьева, Т. Н. Химия твердого тела : учебник для студ. учреждений высш. образования по хим. спец. / Т. Н. Воробьева, А. И. Кулак, Т. В. Свиридова. – Минск : БГУ, 2011. – 320 с.

2. Е. И. Ефремова. Химия и физика твердофазных систем : учебное пособие / Е. И. Ефремова. – Москва : РТУ МИРЭА, 2021 – Часть 1 – 2021. – 66 с. – Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/218651> (дата обращения: 21.09.2023). — Режим доступа: для авториз. пользователей.

3. Уваров, Н. Ф. Химия твердого тела : учеб. пособие / Н. Ф. Уваров, Ю. Г. Матейшина. – 2-е изд., испр. – Новосибирск : Новосибирский государственный технический университет, 2022. – 108 с.

Дополнительная литература

1. Артамонова, О. В. Химия твердого тела : учеб. пособие / О. В. Артамонова. – Воронеж : Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, 2015. – 168 с.

2. Ивашкевич, Л. С. Рентгенографические методы в химических исследованиях : учеб. пособие для студ. хим. спец. в узов / Л. С. Ивашкевич, Т. П. Каратаева, А. С. Ляхов. – Минск : БГУ, 2001.

3. 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.

4. Кузнецова, Е. В. Рентгенография металлов и сплавов: учеб. пособие / Е. В. Кузнецова, О. А. Косинова, И. А. Коваленко, И. А. Цыганов. – Липецк: Липецкий государственный технический университет, 2019. – 187 с. https://www.stu.lipetsk.ru/assets/struct/kaf/kaf-fm/rentgenostrukturnyj_analiz_uchebnoe_posobie.pdf.

5. Третьяков, Ю. Д. Введение в химию твердофазных материалов : учеб. пособие / Ю. Д. Третьяков, В. И. Путляев ; МГУ им. М. В. Ломоносова. – Москва : Изд-во Московского ун-та : Наука, 2006. – 400 с.

Перечень рекомендуемых средств диагностики и методика формирования итоговой отметки

Текущий контроль качества усвоения знаний по данной учебной дисциплине может осуществляться с использованием следующих форм диагностики компетенций:

1. Устный опрос в формате вопрос – ответ.
2. Письменный опрос в формате вопрос – ответ.
3. Защита индивидуальных лабораторных работ по темам №№ 6.3; 6.5; 6.6.

4. Написание аудиторных контрольных работ по темам №№: 1) 1.4; 2) 4.2; 3) 5.1 и 5.2; 4) 6.3 и 6.4;

5. Тесты по темам №№ 2.2; 2.3; 2.4; 2.5; 2.6.

6. Коллоквиум по темам №№ 2.1–2.4 и 4.1–4.4.

5. Письменный экзамен по дисциплине.

Примерные весовые коэффициенты, определяющие вклад текущего контроля знаний и текущей аттестации в **итоговую** отметку:

1. Защита индивидуальных лабораторных работ – 21 %.

2. Результаты письменного опроса и выполнения тестовых заданий – 29 %.

3. Контрольные работы – 50 %.

Итоговая отметка по дисциплине рассчитывается на основе отметки текущей успеваемости и экзамена с учетом их весовых коэффициентов. Весовой коэффициент отметки текущей успеваемости составляет 40 %, экзамена – 60 %.

Примерный перечень заданий для управляемой самостоятельной работы

Тема 1.4. Дефектная структура твердых тел.

Задание 1. Привести примеры точечных дефектов в кристаллах, описать пути их образования и влияние на физические свойства твердых тел.

Задание 2. Привести примеры линейных дефектов в кристаллах, описать пути их образования и движения, указать влияние на свойства.

Задание 3. Привести примеры поверхностных и объемных дефектов в кристаллах, описать пути их образования и влияние на свойства.

Перечень средств диагностики:

1. Устный опрос.

2. Письменный опрос.

3. Контрольная работа.

Темы 2.1–2.4. Физические свойства твердотельных материалов в зависимости от их фазового состава и наличия структурных дефектов

Задание 1. Объяснить механизм пластической деформации с участием в этом процессе структурных дефектов.

Задание 2. Привести примеры влияния структурных дефектов на электрофизические свойства металлов и полупроводников, дать объяснения.

Задание 3. Описать влияние доменной структуры кристаллических твердых тел на их магнитные свойства.

Задание 4. Указать особенности химической связи и кристаллической структуры твердых тел, проявляющих сегнето- и пьезоэлектрические свойства.

Перечень средств диагностики:

1. Устный опрос.
2. Письменный опрос.
3. Коллоквиум.

Тема 3. Механизм и кинетика твердофазных реакций

Задание 1. Указать особенности топохимических реакций.

Задание 2. Описать механизм и кинетику реакций типа твердое + газ.

Задание 3. Описать механизм и кинетику реакций типа твердое + твердое.

Задание 4. Описать механизм и кинетику реакций термического разложения твердофазных веществ.

Перечень средств диагностики:

1. Устный опрос.
2. Письменный опрос.

Тема 4.2. Полупроводниковые материалы

Задание 1. Привести примеры особых физических свойств полупроводниковых материалов и объяснить эти свойства с позиции особенностей химической связи, электронной и дефектной подсистем твердого тела.

Задание 2. Указать влияние разных факторов на ширину запрещенной зоны и подвижности носителей заряда. Привести примеры закономерного изменения ширины запрещенной зоны и подвижности носителей заряда в рядах изоэлектронных изоэлектронных аналогов.

Задание 3. Привести примеры и описать механизм проводимости нестехиометрических соединений, стеклообразных полупроводников, органических соединений с полупроводниковыми свойствами.

Перечень средств диагностики:

1. Устный опрос.
2. Письменное задание.
3. Контрольная работа.

Темы 4.1, 4.3 и 4.4. Металлические, строительные и огнеупорные материалы, керамика, абразивы

Задание 1. Привести примеры структурно чувствительных и структурно нечувствительных свойств металлов.

Задание 2. Указать типы интерметаллических соединений, привести диаграммы плавкости бинарных сплавов и интерметаллидов.

Задание 3. Описать физико-химические явления, имеющие место в процессах гидратации и затвердевания цементов.

Задание 4. Описать механизмы люминесценции (возбуждение и рекомбинация), тушения люминесценции.

Перечень средств диагностики

1. Устный опрос.
2. Письменное задание.

3. Коллоквиум.

Тема 5. Методы синтеза неорганических материалов с заданной структурой

Задание 1. Описать закономерности зародышеобразования, формирования и роста кристаллов из растворов, расплавов и паровой фазы.

Задание 2. Предложить метод выращивания монокристаллов заданного вещества из расплава, раствора-расплава, из паровой фазы, с использованием химических превращений.

Задание 3. Описать приемы выращивания монокристаллов путем создания пересыщения, переохлаждения; привести соответствующие диаграммы состояния.

Перечень средств диагностики:

1. Устный опрос.
2. Письменное задание.
3. Контрольная работа.

Примерная тематика лабораторных занятий

Лабораторное занятие № 1. Генерация и поглощение рентгеновского излучения.

Лабораторное занятие № 2. Дифракция рентгеновских лучей в кристаллах.

Лабораторное занятие № 3. Качественный рентгенофазовый анализ.

Лабораторное занятие № 4. Количественный фазовый анализ.

Лабораторное занятие № 5. Исследование субструктуры (микроструктуры) веществ.

Лабораторное занятие № 6. Определение параметров элементарной ячейки.

Примерная тематика семинарских занятий

Семинарское занятие № 1. Дефектная структура твердых тел.

Семинарское занятие № 2. Магнитные свойства твердых тел. Диффузия в твердых телах.

Семинарское занятие № 3. Химические превращения твердофазных реагентов, возбуждаемые термическим путем и нетепловыми методами.

Семинарское занятие № 4. Полупроводниковые материалы.

Семинарское занятие № 5. Образование зародышей твердой фазы, рост кристаллов из растворов, расплавов и паровой фазы. Получение пленок, покрытий и порошковых материалов.

Описание инновационных подходов и методов к преподаванию учебной дисциплины

При организации образовательного процесса используются *эвристический подход и метод учебной дискуссии*, которые предполагают:

- демонстрацию многообразия решений большинства профессиональных задач;
- индивидуализацию обучения через возможность самостоятельно ставить цели, осуществлять рефлексию собственной образовательной деятельности;
- участие студентов в целенаправленном обмене мнениями, идеями для предъявления и/или согласования существующих позиций по определенной проблеме.

Методические рекомендации по организации самостоятельной работы обучающихся

При изучении учебной дисциплины рекомендуется использовать следующие формы самостоятельной работы:

- поиск и обзор литературы и электронных источников по заданной проблеме курса;
- выполнение домашнего задания;
- ответы на вопросы, задаваемые на семинарских занятиях;
- подготовка к лабораторным и семинарским занятиям;
- подготовка к контрольным работам.

Примерные типы заданий для экзамена (в устной форме)

1. Энергетическое строение кристаллов. Формирование основ зонной теории исходя из уравнения Шредингера для кристалла. Адиабатическое приближение; валентная аппроксимация. Примеры экспериментальных доказательств зонного энергетического строения кристаллов. Представления об уровне Ферми.

2. Формирование зонной теории на основе модели квазисвободных электронов. Образование разрешенных и запрещенных зон в твердом теле. Энергетическое строение металлов, полупроводников, диэлектриков.

3. Фононная подсистема в кристаллах, ее влияние на электронную подсистему и физические свойства кристаллов.

4. Представления о равновесных и биографических дефектах в кристаллах, их примеры. Принцип электронейтральности, реализуемый при формировании дефектов в ионных кристаллах (на конкретных примерах написания квазихимических уравнений).

5. Точечные дефекты в ионных кристаллах и их влияние на свойства кристаллах (вакансии, междоузельные ионы, примесные ионы, центры окраски). Причины появления вакансий в ионных кристаллах и их влияние на свойства кристаллов.

6. Точечные дефекты в кристаллах. Причины их появления. Влияние на свойства твердых тел. Сравнить влияние вакансий и примесных атомов (ионов) на свойства металла и ионного кристалла.

7. Двумерные дефекты в кристаллах, причины их появления и влияние на свойства твердых тел. Явления, имеющие место при контакте полупроводников с окружающей атмосферой, другим полупроводником.

8. Нестехиометрические соединения. Дефекты в них. Влияние различных факторов на величину и тип проводимости. Квазихимические уравнения и оценка зависимости электропроводности от давления пара летучего компонента. Примеры диаграмм плавкости.

9. Оптические свойства твердых тел: поглощение, рассеяние, отражение. Влияние на них состава материала и его структуры.

10. Влияние структурных дефектов на механические свойства металлов (твердость, пластичность, прочность, внутренние напряжения, износостойчивость). Структурно нечувствительные свойства металлов. Закономерности в изменении электропроводности, температуры плавления, твердости по периодам и по группам периодической таблицы.

11. Факторы, влияющие на физические свойства металлов. Особенности химической связи, кристаллической структуры, типичные дефекты.

12. Магнитные свойства кристаллов. Механизмы магнетизма. Парамагнетики, ферро-, ферри- и антиферромагнетики. Магнитомягкие и магнитотвердые материалы. Доменная структура.

13. Твердые тела, обладающие сегнетоэлектрическими свойствами, особенности химической связи, кристаллической структуры, примеры веществ. Доменная структура. Причины наличия петли гистерезиса. Использование сегнетоэлектриков. Фазовый переход в титанате бария.

14. Фазовые переходы твердое–твердое. Классификации (реконструктивные и деформационные переходы; переходы I и II рода). Процессы диффузии и зародышеобразования при фазовых переходах. Примеры.

15. Диффузия в твердых телах. Механизмы диффузии. Законы Фика. Коэффициент диффузии; самодиффузия. Применение в процессах диффузионного легирования.

16. Общие особенности различных типов химических реакций с участием твердых тел. Реакции типа “твердое + твердое” на конкретных примерах, их механизм и кинетика. Понятие “топохимическая реакция”.

17. Кинетика разложения твердых тел. Лимитирующие стадии твердофазных реакций. Подбор формально-кинетических уравнений. Способы ускорения термического разложения.

18. Активное состояние твердых тел. Термодинамическая интерпретация активного состояния. Влияние размера кристаллитов на их химическую активность.

19. Представления о механохимических процессах (особенности механизма, кинетики, термодинамики). Причины активирования твердых тел в результате механических воздействий и практическое использование этих воздействий.

20. Типичные дефекты кристаллической решетки металлов. Их влияние на свойства металлов. Пути управления дефектной структурой.

21. Сплавы трех типов: твердые растворы, интерметаллические соединения, гетерогенные сплавы. Диаграммы состояния этих сплавов. Особенности химической связи в интерметаллических соединениях разных типов.

22. Особенности физических свойств, кристаллической структуры и химической связи в полупроводниковых материалах, определяющие области их практического применения.

23. Особенности зонного строения полупроводников, определяющие их электрофизические и оптические свойства (температурную зависимость электропроводности, поведение на контактах, спектры поглощения).

24. Влияние различных факторов на ширину запрещенной зоны в полупроводниках. Методы ее прогнозирования и экспериментального определения. Закономерности изменения в рядах аналогов.

25. Факторы, определяющие подвижность носителей в полупроводниках. Сопоставление подвижности в рядах бинарных соединений - аналогов. Экспериментальное определение подвижности электронов и дырок.

26. Электрически активные и неактивные, донорные и акцепторные примеси в полупроводниках. Уровень Ферми в полупроводниках и металлах. Причины сильного влияния примесей на величину и тип проводимости полупроводников и слабого влияния примесей на электропроводность металлов и диэлектриков.

27. Бинарные полупроводниковые соединения $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$, $A^I B^{VII}$. Сравнение ширины запрещенной зоны, подвижности носителей. Отклонение от стехиометрии. Диаграммы плавкости.

28. Стеклообразные полупроводники: примеры, особенности химической связи и структуры, причины кинетической заторможенности кристаллизации, механизм проводимости, области применения.

29. Органические полупроводники: соединения с поли- π -сопряженными связями, комплексы с переносом зарядов, молекулярные кристаллы. Зонная структура, подвижность носителей заряда. Механизмы образования свободных носителей зарядов (на примере транс-полиацетилена).

30. Цементы, примеры разных составов и влияние состава на свойства. Сущность процессов спекания, гидратации. Причины процессов разрушения цементного камня.

31. Огнеупорные материалы. Особенности химической связи и структуры, типичные структурные дефекты, примеры материалов. Процессы спекания, их влияние на состав, структуру и свойства материалов.

32. Люминесценция: механизмы люминесценции, примеры веществ, особенности химической связи, зонной структуры, наличие дефектов и примесей. Лазеры.

33. Стекло. Особенности химической связи и строения. Причины кинетической заторможенности кристаллизации. Влияние различных факторов на стеклообразование. Представление о стеклокерамике.

34. Жидкие кристаллы. Особенности строения молекул веществ, способных находиться в жидкокристаллическом состоянии, фазовые переходы жидких кристаллов, свойства, практическое применение.

35. Термодинамика, кинетика и механизм зародышеобразования в объеме жидкости или пара и на поверхности их раздела с твердой фазой.

36. Термодинамика и механизм роста зародышей. Кинетика роста кристаллов. Применение термодинамических представлений для выбора условий получения монокристаллов, мелкодисперсных порошков и пленок.

37. Выращивание монокристаллов простых веществ и химических соединений из растворов и расплавов. Термодинамическое обоснование условий роста монокристалла. Распределение примесей, типичные для этого метода дефекты, диаграммы плавкости систем с твердыми растворами и химическими соединениями. Применение этого метода для легирования, получения тугоплавких веществ и химических соединений.

38. Гидротермальные методы выращивания монокристаллов, область их применимости. Выращивание монокристаллов из растворов-расплавов методом создания пересыщения (объяснить с показом диаграммы плавкости). Примеры применения обоих методов.

39. Выращивание монокристаллов, поликристаллических и эпитаксиальных пленок из паровой фазы (на конкретных примерах). Термодинамические параметры систем, управление направлением реакций и структурой продукта.

40. Способы получения и очистки твердых веществ с использованием равновесия жидкость-твердое. Распределение примесей. Факторы, обуславливающие возможность очистки с использованием этого равновесия и определяющие степень очистки.

41. Очистка твердых веществ с использованием равновесия твердое-пар и химических превращений. Прогнозирование степени очистки.

42. Распределение примесей в твердых телах в зависимости от метода легирования. Факторы, определяющие количество примеси и глубину ее залегания.

43. Легирование твердых тел методом ионной имплантации. Распределение примесей. Влияние разных факторов на количество примеси, глубину ее проникновения, структуру легированных твердых тел.

44. Вакуумные методы получения пленок. Термодинамические условия, обеспечивающие получение пленок. Факторы, определяющие скорость осаждения, состав пленок.

45. Методы получения пленок оксидов металлов (вакуумные технологии, парофазные методы, термическое окисление, гидролиз). Условия пленкообразования и предотвращение осаждения порошков в объеме реакционной среды. Регулирование скорости роста и структуры пленок.

46. Пути получения пленок оксидов металлов с использованием физических процессов и химических реакций. Возможности регулирования структуры пленок. Кинетика реакций типа твердое – газ.

47. Парофазные методы получения пленок. Термодинамические условия, обеспечивающие образование пленок. Особенности условий получения эпитаксиальных пленок.

48. Получение пленок металлов химическим осаждением из растворов. Термодинамика и кинетика процессов. Эффекты катализа.

49. Природа рентгеновского излучения. “Белое” и характеристическое излучение. Конструкция рентгеновской трубки. Компоненты характеристического спектра, их интенсивность.

50. Факторы, определяющие положение и интенсивность дифракционных отражений на рентгенограмме поликристаллического вещества. Правила погасаний для центрированных решеток Браве.

51. Поглощение рентгеновского излучения веществом. Закон поглощения. К-край поглощения, его природа. Учет К-края поглощения атомов вещества при подборе рентгеновского излучения для его анализа.

52. Методы монохроматизации рентгеновского излучения рентгеновской трубки. β -фильтрация, принцип подбора β -фильтра, особенности результата фильтрации.

53. Идентификация поликристаллических веществ по их рентгенограммам. База данных PDF. Факторы, осложняющие проведение качественного рентгенофазового анализа.

54. Количественный рентгенофазовый анализ, основные принципы проведения. Метод внутреннего стандарта, его преимущества по сравнению с другими методами.

55. Рентгенографическое исследование микроструктуры веществ. Факторы, влияющие на уширение рефлексов. Физическое уширение. Инструментальное уширение, его учет при исследовании микроструктуры. Анализ уширения отражения.

56. Микронапряжения в кристаллах, причины их появления. Влияние микронапряжений на уширение рефлексов. Учет инструментального уширения при исследовании микронапряжений.

57. Влияние дисперсности поликристаллических веществ на уширение рефлексов рентгенограмм. Учет инструментального уширения при определении размера и формы кристаллов.

58. Анализ уширения рентгеновских отражений при одновременном влиянии дисперсности и микронапряжений. Метод Виллиамсона-Холла. Учет инструментального уширения.

59. Определение параметров элементарных ячеек кубических кристаллов, принцип и основные этапы. Методы прецизионного определения параметров.

60. Определение параметров элементарных ячеек и состава твердых растворов по порошковым рентгенограммам. Закон Вегарда.

ПРОТОКОЛ СОГЛАСОВАНИЯ УЧЕБНОЙ ПРОГРАММЫ УВО

Название учебной дисциплины, с которой требуется согласование	Название кафедры	Предложения об изменениях в содержании учебной программы по изучаемой дисциплине	Решение, принятое кафедрой, разработавшей учебную программу (с указанием даты и номера протокола)
Физическая химия	Кафедра физической химии	Нет изменений	Вносить изменения не требуется. Протокол № 11 от 28.04.2023.
Кристаллохимия	Кафедра неорганической химии	Нет изменений	Вносить изменения не требуется. Протокол № 11 от 28.04.2023.

**ДОПОЛНЕНИЯ И ИЗМЕНЕНИЯ К УЧЕБНОЙ ПРОГРАММЕ
ПО ИЗУЧАЕМОЙ УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЕ**

на ____ / ____ учебный год

№ п/п	Дополнения и изменения	Основание

Учебная программа пересмотрена и одобрена на заседании кафедры неорганической химии Белорусского государственного университета (протокол № от _____ г.)

Заведующий кафедрой, д.х.н.,
член-корр. НАН Беларуси



Д.В. Свиридов

УТВЕРЖДАЮ

Декан химического факультета
к. х. н., доцент



А.В. Зураев