

**Дополнение «Функциональные материалы»
к программе -минимум кандидатского экзамена
по специальностям 02.00.01 «Неорганическая химия»
и 02.00.04 "Физическая химия"
по химическим и физико-математическим наукам**

Введение

Различные принципы классификации материалов. Типы функциональных материалов (по составу, структуре, свойствам и областям применения, многофункциональные материалы). Физико-химические принципы конструирования новых материалов. Приемы химической комбинаторики.

1. Общие положения

Специфика химии твердого состояния. Классификация твердых веществ. Кристаллические твердые тела. Монокристаллическое, поликристаллическое и нанокристаллическое состояния твердых веществ. Однофазные и гетерофазные кристаллические тела. Аморфные твердые вещества. Стекла. Некристаллические наночастицы. Микро и мезопористые твердые тела. Жидкие кристаллы.

2. Классификация материалов с точки зрения проводимости и их основные свойства: проводники (электронные и ионные), полупроводники, диэлектрики (изоляторы).

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

3. Основные свойства полупроводников, диэлектриков и металлов

Электрические свойства (электропроводность, удельная электропроводность полупроводников и диэлектриков, диэлектрическая проницаемость и поляризация). Тепловые свойства (теплопроводность, теплоемкость, тепловое расширение, термоэлектрические явления).

Оптические свойства (поглощение, спектры испускания, спектры поглощения, люминесценция, поляризация света, отражение и преломление, прозрачность).

Магнитные свойства. Диамагнетизм. Парамагнетизм. Ферромагнетизм.

Механические свойства (твердость, упругость, прочность, пластичность, хрупкость).

Трибологические свойства. Акустические свойства.

4. Полупроводниковые материалы

Классификация полупроводников. Элементарные полупроводники: германий и кремний. Полупроводниковые соединения $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$, халькогениды элементов IV группы, халькогениды элементов V группы. Тройные полупроводниковые соединения. Закономерности образования тройных полупроводниковых фаз. Классы тройных алмазоподобных соединений. Аморфные полупроводники (a-Si, a-Ge, a-Si_{1-x}Ge_x:H). Кристаллохимические особенности. Их физико-химические свойства. Основные свойства полупроводников (электрические, тепловые, оптические и др.). Эффект Холла. Контакт полупроводника с металлом. Полупроводниковые диоды с *p-n* – переходами. Полупроводниковый триод-транзистор. Фотоэлементы с *p-n* – переходами. Гетероструктуры и сверхрешетки. Получение и применение в электронике.

5. Диэлектрические материалы

Химическая и физическая природа диэлектриков. Наведенная и спонтанная поляризация. Классификация диэлектриков по типам структур. Линейные и нелинейные диэлектрики. Активные и пассивные диэлектрики. Основные свойства (электрические, тепловые, оптические и др.). Диэлектрическая проницаемость и поляризация. Методы получения и применение в электронике (на примере пленок SiO₂, Si₃N₄, HfO₂).

Сегнетоэлектрики, пироэлектрики и пьезоэлектрики. Примеры. Области применения.

6. Сверхпроводники

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

7. Магнитные материалы.

Магнитные материалы. Функциональные параметры. Классификация магнитных материалов, основные структуры и свойства (металлы и сплавы, оксиды переходных металлов, шпинели, гранаты, перовскиты, гексаферриты). Магниты на основе SmCo₅ и Nd₂Fe₁₄B. Взаимосвязь структуры и свойств. Материалы с эффектом гигантского (ГМС) и колоссального (КМС) магнитного сопротивления. Области применения. Магнитная запись.

8. Оптические материалы.

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

9. Углеродные материалы.

Основные модификации углерода. Материалы на основе графита. Графен. Пироуглерод. Стеклоуглерод. Углеродная керамика. Углеродные волокна. Материалы на основе алмаза. Карбин. Фуллерены. Нанотрубки. Основные области применения.

10. Наноматериалы.

Классификация наноструктур. Нульмерные, одномерные, тубулярные, двумерные и трехмерные наноструктуры. Фуллерены. Структура фуллеренов: геометрия и строение молекулы C₆₀, высшие фуллерены и эндоэдральные комплексы, углеродные наночастицы. Технология получения фуллеренов: электродуговой синтез фуллеренов; выделение, очистка и разделение фуллеренов; методы характеристики. Химические свойства фуллеренов и их соединения. УНТ. Структура углеродных нанотрубок. Одно- и многостенные нанотрубки. Вектор хиральности. Синтез углеродных нанотрубок (термическое и лазерное распыление, химическое осаждение из газовой фазы, электрохимический метод). Механизмы роста нанотрубок. Физико-химические свойства углеродных нанотрубок.

Неорганические тубулярные структуры. Нанотрубки на основе сульфида молибдена. Нанонити на основе металлов и сплавов. Методы их получения и механизмы роста.

Нанонити, состоящие из двух и более металлов. Способы соединения нанонитей в более сложные структуры. Основные области применения.

11. Нанокристаллические порошки.

Методы синтеза: осаждение из коллоидных растворов, механосинтез, конденсация паров, термическое разложение, детонационный синтез, электровзрыв, самораспространяющийся высокотемпературный синтез.

Влияние размера зерен и границ раздела на свойства наноматериалов. Аномалии механического поведения. Тепловые и электрические свойства. Магнитные свойства.

12. Синтетические кристаллы.

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

Методы получения кристаллов. Основные способы выращивания кристаллов из газовой фазы, из раствора, из расплава. Методы роста – спонтанная кристаллизация, Бриджмена-Стокбаргера, Кирополуса, Чохральского, Вернейля, Степанова и пр., массовая кристаллизация, рост из газовой фазы и расплава, проблема роста крупных кристаллов с малой плотностью дислокаций. Новые поколения синтетических кристаллов Si, GaAs, GaN, SiC, сложных оксидов, сверхпроводящих купратов щелочноземельных и редкоземельных элементов. Вискеры.

13. Тонкие пленки и покрытия.

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

Получение твердых веществ в виде слоев и пленок. Поликристаллические и эпитаксиальные пленки. Методы синтеза пленок и покрытий. Физические методы: вакуумное испарение, лазерная абляция, магнетронное распыление, электронно-лучевое испарение, молекулярно-лучевая эпитаксия. Химические методы: золь-гель технология, спрей-пиролиз, жидкофазная эпитаксия, химическое осаждение из газовой фазы (CVD), метод молекулярного наплавления (ALD). Теоретические основы CVD процесса образования пленок и покрытий при термораспаде летучих соединений с органическими лигандами. Основные типы летучих соединений: галогениды, гидриды, элементоорганические и комплексные соединения. Термические свойства летучих соединений с органическими лигандами: термическая устойчивость в конденсированной и паровой фазах, летучесть, методы измерения давления пара. Общая схема осаждения покрытий. Механизм и кинетика формирования пленок. Особенности технологического оформления процессов осаждения пленок и покрытий. Процессы получения эпитаксиальных и поликристаллических пленок металлов и сплавов, простых и сложных оксидов, полупроводников, аморфных диэлектриков. Многослойные покрытия со специальными функциями. Основные области применения пленок и покрытий.

14. Методы исследования материалов.

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

Электронная микроскопия: принципы и возможности сканирующей электронной микроскопии, туннельной электронной микроскопии, электронной микроскопии высокого разрешения. Спектральные методы: колебательная спектроскопия, ИК- и КР- спектры; спектроскопия видимого излучения и УФ-спектроскопия; спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР), ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) и электронного

парамагнитного резонанса (ЭПР); ядерная g -резонансная (мессбауэровская) спектроскопия.

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

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

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

Методы исследования электрических и магнитных свойств.

Основная литература

1. Горелик С.С., Дашевский М.Я. Материаловедение полупроводников и диэлектриков. М.: МИСиС, 2003.
2. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Под ред. Акад. Третьякова Ю.Д. Функциональные наноматериалы. М.: Физматлит. 2010.
3. Сергеев Г.Б. Нанохимия. М.: МГУ, 2003.
4. Chemical vapor deposition. Precursors, Processes and Applications. Ed. A.C. Jones, M.L. Hitchman. RSCPublishing. 2009.
5. Киреев В., Столяров А. Технологии микроэлектроники. Химическое осаждение из газовой фазы. М.: Техносфера. 2006.
6. Гусев А.И. Наноматериалы, структуры, технологии. М.: Физматлит. 2005.
7. Соколов В.И., Станкевич И.В.. "Фуллерены — новые аллотропные формы углерода: структура, электронное строение и химические свойства." Успехи химии, №62(5), 1993, с. 455–473.
8. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. "Фуллерены и структуры углерода". УФН, т. 165, №9, с. 977–1009.
9. Елецкий А.В. "Углеродные нанотрубки". УФН, т. 167, №9, 1997, с. 945–972.
10. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения. Т. 1, 2. М.: Мир, 1988.
11. Брантон Д., Каплан У. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля. М.: Техносфера. 2004.
12. Козлова О.Г.. Рост и морфология кристаллов. М. Изд-во МГУ, 1980.
13. Гиваргизов Е.И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. М.: Наука, 1977

Книги [1-2, 4] на <http://www.che.intra.net/education/books/>

Книга [3] – на кафедре неорганической химии ИНХ СО РАН (Самсоненко Д.Г.)

Дополнительная литература

1. В.И. Соколов, И.В. Станкевич. "Фуллерены — новые аллотропные формы углерода: структура, электронное строение и химические свойства." *Успехи химии*, №62(5), 1993, с. 455–473.
2. А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов. "Фуллерены и структуры углерода". *УФН*, т. 165, №9, с. 977–1009.
3. Н.Ф. Гольдшлегер, А.П. Моравский. "Гидриды фуллеренов: получение, свойства, структура". *Успехи химии*, №66(4), 1997, с. 353–375.
4. А.В. Елецкий. "Углеродные нанотрубки". *УФН*, т. 167, №9, 1997, с. 945–972.
5. Рао Ч.Н.Р., Гопалакришнан Дж. Новые направления в химии твердого тела. Новосибирск, 1990.
6. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М., 1978.
7. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. Т. 1-3. М.: Мир, 1987 - 1988.
8. Ковтуненко П.В. Физическая химия твердого тела. Кристаллы с дефектами. М., 1993.
9. Жуковский В.М., Петров А.Н. Введение в химию твердого тела. Свердловск, 1978.
10. Чеботин В.Н. Физическая химия твердого тела. М.: Химия, 1982.
11. Губанов В.А., Курмаев Э.З., Ивановский А.Л. Квантовая химия твердого тела. М., 1984.
12. Смирнов В.М. Химия наноструктур. Синтез, строение, свойства. СПб., 1996.
13. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. М., 1986.
14. Проблемы химии и применения β -дикетонатов металлов / Отв. ред. В.И. Спицын. – М.: Наука, 1982. – 264 с.
15. А.В. Суворов. Термодинамическая химия парообразного состояния. – Ленинград: Химия, 1970. – 208 с.
16. Бенсон С.. Термохимическая кинетика. – М.: Мир, 1971. – 308 с.
17. Осаждение из газовой фазы / Под ред. К. Пауэлла, Дж. Оксли, Дж. Блочера мл. – М.: Атомиздат, 1970. – 471 с.
18. Осаждение пленок и покрытий разложением металлоорганических соединений / Б.Г. Грибов, Г.А. Домрачев, Б.В. Жук, и др.; Под ред. Г.А. Разуваева. – М.: Наука, 1981. – 322 с.
19. Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов. Отв. редактор Г.А. Разуваев. – М.: Наука, 1986. – 256 с.
20. Логвиненко В.А.. Термический анализ координационных соединений и клатратов. – Новосибирск: Наука, 1989. – 112 с.

- 21.Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов М.: Мир, 1969.
- 22.Фистуль В.И. Физика и химия твердого тела. Т. 1, 2. М., 1995.
- 23.Суворов А.В.. Термодинамическая химия парообразного состояния. – Ленинград: Химия, 1970. – 208 с.
- 24.Колесов Б.М. Раман-спектроскопия в неорганической химии и минералогии. Н.: Изд. СО РАН, 2009
- 25.Рыжонков Д.И., Лёвина В.В., Дзидзигури Э.Л. Наноматериалы. Учебное пособие. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2008.
- 26.Драго Р. Физические методы в химии М.: Мир, 1981.
- 27.Раков Е.Г. Пиролитический синтез

Составила:

к.х.н. Косинова М.Л.

Утверждено Ученым Советом ИНХ СО РАН