

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ**
**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования**
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ КРИСТАЛЛОВ С ДЕФЕКТАМИ

Методические указания по выполнению лабораторных работ

Направление подготовки 28.03.02 Наноинженерия Направленность
(профиль)
«Нанотехнологии и наноматериалы»

Ставрополь 2026

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ В ХИМИЧЕСКИХ И АНАЛИТИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЯХ	4
2. Изучение процесса кристаллизации. Определение средней и мгновенной скорости роста кристалла	19
3. ПОЛУЧЕНИЕ ДЕНДРИТНЫХ КРИСТАЛЛОВ	31
4. Получение нестехиометрических кристаллов $Zn_{1+x}O$	41
5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ Оксида цинка И УРОВНЕЙ ЗАЛЕГАНИЯ ДЕФЕКТОВ ПО СПЕКТРАМ ДИФФУЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ	53
6. ПОЛУЧЕНИЕ ИГОЛЬЧАТЫХ КРИСТАЛЛОВ АНТРАХИНОНА.....	65
7. ПОЛУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ АЦЕТИЛСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ и их очистка методом перекристаллизации	71
8. ПОЛУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ солей кремниевой кислоты	80
ЛИТЕРАТУРА	88

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность учебной дисциплины обусловлена необходимостью формирования у будущих бакалавров по направлению подготовки 28.03.02 «Наноинженерия» практических компетенций, практических умений и навыков на которых базируется профессиональная деятельность в области нанотехнологии. В современных условиях важнейшим элементом подготовки бакалавров в области нанотехнологии является формирование у них самостоятельности и культуры научного мышления, способности вести научную и профессиональную деятельность, навыков постановки целей, задач при решении проблемных ситуаций.

Цель и задачи освоения дисциплины

Основной целью изучения данной дисциплины является формирование у обучающихся компетенций через ознакомление студентов с теоретическими основами зонной теории твердого тела, закономерностями роста кристаллов и образования в них дефектами. Изучение физико-химических основ управления процессами дефектообразования в твердых телах и получение практических навыков по получению твердых тел с заданным типом дефектов и изучению влияния типа дефектов и их концентрации на физико-химические свойства получаемых материалов.

Основные задачи дисциплины

- систематизация знаний обучающихся в области технологии получения монокристаллов широкого круга полупроводников с заданными требованиями по совершенству кристаллической структуры и однородности распределения электрофизических характеристик в объеме материала;
- управление процессами образования точечных дефектов, структурных несовершенств при формировании кристаллической решетки проводника и выявление их влияния на свойства выращенных кристаллов.

Лабораторная работа № 1

1. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ В ХИМИЧЕСКИХ И АНАЛИТИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЯХ

Цель работы: Получить знания, практические умения и навыки безопасной работы в химических и аналитических лабораториях и основные меры по предупреждению и предотвращению несчастных случаев.

В результате выполнения лабораторной работы студенты должны:

Знать: правила безопасной работы в химических и аналитических лабораториях, требования к поддержанию чистоты и порядка на рабочем месте, правила безопасной работы с различными химическими веществами.

Уметь: самостоятельно организовывать безопасную работу с основными приборами, химическим оборудованием, химическими реактивами.

Владеть: навыками безопасной работы в химической лаборатории; способностью демонстрировать знания в данной области и готовностью использовать их в случае оказания первой помощи.

Теоретическая часть

Студенты, начавшие изучать дисциплину «Кристаллография» допускаются к выполнению лабораторных только после прохождения вводного инструктажа о соблюдении мер безопасности и после собеседования по вопросам техники безопасности. Проведение всех видов инструктажа регистрируется в журнале.

Проведение вводного инструктажа, контроль выполнения правил техники безопасности во всей лаборатории и ведение журнала инструктажа осуществляет преподавателем или инженером (лаборантом), которые прикреплены к данной лаборатории.

Все студенты, работающие в лаборатории, должны находиться в ней в необходимой спецодежде: белом халате из хлопчатобумажной ткани; при необходимости применять фартуки, средства индивидуальной защиты глаз и рук. Для защиты рук от действия кислот, щелочей, солей, растворителей

применять резиновые перчатки, на которых не должно быть порезов, проколов и других повреждений. Надевая перчатки, следует посыпать их изнутри тальком.

Правила пожарной безопасности в лаборатории

Все помещения лаборатории должны соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 [1] и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83 [2].

В лаборатории должны быть в наличии огнетушители и песок. В помещении лаборатории на видном месте должен быть вывешен план эвакуации сотрудников в случае возникновения пожара.

Все студенты и сотрудники лаборатории должны быть обучены правилам обращения с огне- и взрывоопасными веществами, газовыми приборами, а также должны уметь обращаться с противогазом, огнетушителем и другими средствами пожаротушения, имеющимися в лаборатории.

Без разрешения преподавателя или инженера (лаборанта) запрещается установка лабораторных и нагревательных приборов, пуск их в эксплуатацию, переделка электропроводки.

Запрещается эксплуатация неисправных лабораторных и нагревательных приборов.

После окончания работы необходимо отключить электроэнергию, газ и воду во всех помещениях.

Правила электробезопасности в лаборатории

Все помещения лаборатории должны соответствовать требованиям электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019-79 [3].

Все электрооборудование с напряжением свыше 36 В, а также оборудование и механизмы, которые могут оказаться под напряжением, должны быть надежно заземлены.

Для отключения электросетей на вводах должны быть рубильники или другие доступные устройства. Отключение всей сети, за исключением дежурного освещения,

производится общим рубильником.

В целях предотвращения электротравматизма запрещается:

- работать на неисправных электрических приборах и установках;
- перегружать электросеть;
- переносить и оставлять без надзора включенные электроприборы;
- работать вблизи открытых частей электроустановок, прикасаться к
- загромождать подходы к электрическим устройствам.

О всех обнаруженных дефектах в изоляции проводов, неисправности рубильников, штепсельных вилок, розеток, а также заземления и ограждений следует немедленно сообщить преподавателю.

В случае перерыва в подаче электроэнергии электроприборы должны быть немедленно выключены.

Категорически запрещается прикасаться к корпусу поврежденного прибора или токоведущим частям с нарушенной изоляцией и одновременно к заземленному оборудованию (другой прибор с исправным заземлением, водопроводные трубы, отопительные батареи), либо прикасаться к поврежденному прибору, стоя на влажном полу.

При поражении электрическим током необходимо как можно быстрее освободить пострадавшего от действия электрического тока, отключив электроприбор, которого касается пострадавший. Отключение производится с помощью отключателя или рубильника.

При невозможности быстрого отключения электроприбора необходимо освободить пострадавшего от токоведущих частей деревянным или другим не проводящим ток предметом источник поражения.

Во всех случаях поражения электрическим током необходимо вызвать врача.

Правила безопасной работы с химическими веществами

При работе в химической лаборатории необходимо соблюдать требования техники безопасности по ГОСТ 12.1.007-76 "Вредные вещества.

Классификация и общие требования безопасности"[4].

Приступая к работе, студенты обязаны осмотреть и привести в порядок свое рабочее место, освободить его от ненужных для работы предметов.

Перед работой необходимо проверить исправность оборудования, рубильников, наличие заземления и пр.

Работа с едкими и ядовитыми веществами, а также с органическими растворителями проводится только в вытяжных шкафах.

Запрещается набирать реактивы в пипетки ртом, для этой цели следует использовать резиновую грушу или другие устройства.

При определении запаха химических веществ следует нюхать осторожно, направляя к себе пары или газы движением руки.

Работы, при которых возможно повышение давления, перегрев стеклянного прибора или его поломка с разбрызгиванием горячих или едких продуктов, также выполняются в вытяжных шкафах. Работающий должен надеть защитные очки (маску), перчатки и фартук.

При работах в вытяжном шкафу створки шкафа следует поднимать на высоту не более 20 - 30 см так, чтобы в шкафу находились только руки, а наблюдение за ходом процесса вести через стекла шкафа.

При работе с химическими реактивами необходимо включать и выключать вытяжную вентиляцию не менее чем за 30 минут до начала и после окончания работ.

Смешивание или разбавление химических веществ, сопровождающееся выделением тепла, следует проводить в термостойкой или фарфоровой посуде. При упаривании в стаканах растворов следует тщательно перемешивать их, так как нижний и верхний слои растворов имеют различную плотность, вследствие чего может произойти выбрасывание жидкости.

Во избежание ожогов, поражений от брызг и выбросов нельзя наклоняться над посудой, в которой кипит какая-либо жидкость.

Нагревание посуды из обычного стекла на открытом огне без асбестированной сетки запрещено.

При нагревании жидкости в пробирке держать ее следует отверстием в сторону от себя и от остальных сотрудников.

Ни при каких обстоятельствах нельзя допускать нагревание жидкостей в колбах или приборах, не сообщающихся с атмосферой.

Нагретый сосуд нельзя закрывать притертой пробкой до тех пор, пока он не охладится до температуры окружающей среды.

Работа с кислотами и щелочами

Работа с концентрированными кислотами и щелочами проводится только в вытяжном шкафу и с использованием защитных средств (перчаток, очков). При работе с дымящей азотной кислотой с удельной плотностью 1,51 - 1,52 г/куб. см, а также с олеумом следует надевать также резиновый фартук. Используемые для работы концентрированные азотная, серная, соляная кислоты должны храниться в вытяжном шкафу в стеклянной посуде емкостью не более 2 куб. дм. В местах хранения кислот недопустимо нахождение легко-воспламеняющихся веществ.

Разбавленные растворы кислот (за исключением плавиковой) также хранят в стеклянной посуде, а щелочей - в полиэтиленовой таре.

Работа с плавиковой кислотой требует особой осторожности и проводится обязательно в вытяжном шкафу. Хранить плавиковую кислоту необходимо в полиэтиленовой таре.

Для приготовления растворов серной, азотной и других кислот их необходимо приливать в воду тонкой струей при непрерывном помешивании. Для этого используют термостойкую посуду, так как процесс растворения сопровождается сильным разогреванием.

Приливать воду в кислоты запрещается!

В случае попадания кислоты на кожу пораженное место следует немедленно промыть в течение 10 - 15 минут быстротекущей струей воды, а затем нейтрализовать 2 - 5% раствором карбоната натрия.

Пролитую кислоту следует засыпать песком. После уборки песка место, где была разлита кислота, посыпают известью или содой, а затем промывают

водой.

Пролитые концентрированные растворы едкого натра, едкого калия и аммиака можно засыпать как песком, так и древесными опилками, а после их удаления обработать место слабым раствором уксусной кислоты.

Использованную химическую посуду и приборы, содержащие кислоты, щелочи и другие едкие вещества, перед сдачей на мойку необходимо освободить от остатков и обязательно ополоснуть водопроводной водой.

Работа с легковоспламеняющимися жидкостями (ЛВЖ)

Перед работой с ЛВЖ необходимо проверить наличие и подготовить к использованию первичные средства пожаротушения.

Запрещается производить какие-либо работы с ЛВЖ вне вытяжного шкафа!

Перегонку и нагревание низкокипящих огнеопасных жидкостей следует проводить в круглодонных колбах, установленных на банях, заполненных соответствующим теплоносителем (вода, масло, песок). Для нагревания бань следует пользоваться электроплитками только с закрытыми нагревательными элементами.

Проводить отгонку ЛВЖ на плитках с открытой спиралью запрещается! При перегонке ЛВЖ необходимо постоянно следить за работой холодильника.

Запрещается нагревать на водяных банях вещества, которые могут вступать в реакцию с водой со взрывом или выделением газов.

Лабораторные установки, в которых проводилось нагревание ЛВЖ, разрешается разбирать только после остывания их до комнатной температуры.

В случае пролива или воспламенения ЛВЖ необходимо выключить все электронагревательные приборы, а при необходимости обесточить лабораторию отключением общего рубильника. Место пролива ЛВЖ следует засыпать сухим песком, а затем собрать его деревянным или пластиковым совком. Применение металлических совков запрещается.

Необходимо строго следить за тем, чтобы емкости с ЛВЖ не оказались рядом с нагретыми предметами и не освещались прямыми солнечными лучами, т.к.

внутри герметично закрытой емкости создается давление, что может вызвать разрушение стеклянной бутылки.

Работа с твердыми веществами

Все сухие реактивы необходимо брать фарфоровыми ложками, шпателями.

Брать реактивы незащищенными руками запрещается!

При взвешивании твердых веществ всегда надо пользоваться какой-либо тарой. Недопустимо насыпать вещества непосредственно на чашку весов.

Необходимо проявлять осторожность при смешивании твердых веществ (особенно органических), т.к. образующаяся пыль может быть взрывчатой. Запрещается смешивать сухие реактивы вблизи включенных электронагревательных приборов.

Работу с порошкообразными веществами для предотвращения их распыления нужно проводить в таких местах, где нет сквозняков или сильного движения воздуха.

Просыпавшийся на стол реактив нельзя всыпать обратно в ту же банку, где он хранится.

С пожароопасными реактивами следует работать вдали от огня и работающих нагревательных приборов.

Первая помощь при несчастных случаях в лаборатории

О несчастном случае пострадавший или очевидец обязан немедленно поставить в известность преподавателя или инженера (лаборанта), который должен организовать первую помощь пострадавшему и вызвать врача.

При работе в химической лаборатории наиболее вероятны следующие виды повреждений:

- отравления;
- ранения;
- ожоги.

Вещества, вызывающие ОТРАВЛЕНИЯ и средства первой помощи при различных отравлениях представлены в таблице 1.1.

Таблица 1 – Первая помощь при отравлениях

Отравляющие вещества	Первая помощь
1	2
ЖИДКИЕ И ТВЕРДЫЕ Альдегиды	Дать выпить стакан 0,2%-ного раствора аммиака, а через несколько минут - стакан молока
Аммиака раствор	Давать пить слабый раствор уксусной кислоты или лимонный сок. Вызвать рвоту. Дать растительное масло, молоко или яичный белок
Бария соли	Вызвать рвоту. Дать слабительное - сернокислый магний или сернокислый натрий
Бензол	При отравлении через пищевод вызвать рвоту. Дать слабительное, сделать искусственное дыхание и вдыхать кислород. Дать кофе
Йод	Вызвать рвоту. Дать 1%-ный раствор серноватисто-кислого натрия, крахмальный клейстер, молоко
Марганцевой кислоты соли (перманганаты)	Дать воду. Вызвать рвоту. Дать молоко, яичный белок или крахмальный клейстер
Медь и ее соли	Промывание желудка раствором KMnO_4 (1 г на 1 куб. дм воды), внутрь 1%-ный раствор этой же соли по столовой ложке в течение 5 минут, солевое слабительное. Избегать жирного и кислого
Минеральные кислоты	При отравлении через пищевод полоскать рот водой и 5%-ным раствором двууглекислого натрия. Дать молоко и взвесь оксида магния (10 г оксида магния в 150 куб. см воды) или известковую воду и растительное масло
Мышьяк и его соединения, сурьма	Вызвать рвоту. Дать слабительное (сернокислый магний), после чего в 300 куб. см воды растворить 100 г сернокислого окисного железа, добавить 20 г оксида магния, смесь сильно взбалтывать и давать пострадавшему по одной чайной ложке через 10 - 15 минут по прекращении рвоты
Нитросоединения	Вызвать рвоту. Дать слабительное. Совершенно недопустимо давать спирт, жиры или растительное масло
Олова соединения	Вызвать рвоту. Дать взвесь оксида магния в воде, растительное масло
Серебра соединения	Дать большое количество 10%-ного раствора поваренной соли

Спирты, этиловый эфир, снотворное, хлороформ и другие наркотические вещества	Дать 0,03 г фенамина или 0,1 г коразола, или 30 капель кордиамин, или 0,5 г бромистой камфоры. После этого дать крепкий чай или кофе. При необходимости делать искусственное дыхание и давать вдыхать кислород
Фенол	Вызвать рвоту. Дать известковую воду или взвесь оксида магния (15 г оксида магния на 100 куб. см воды, всего следует дать 500 куб. см по одной столовой ложке через каждые 5 минут), или разбавленный раствор KMnO_4 (1:400). В тяжелых случаях дают 5% р-р серноватисто-кислого натрия и кислород для вдыхания
Фосфора соединения	При отравлении через пищевод - частые промывания желудка 0,2% р-ром KMnO_4 . Далее 2 - 3 раза каждые полчаса - 1% р-р сернокислой меди (по 0,1 г на прием). Клизмы. Щелочное питье (2% р-р двууглекислого натрия)
Фтористый натрий	Дать известковую воду или 2%-ный раствор хлористого кальция
Цинка соединения	Вызвать рвоту. Дать сырое яйцо в молоке
Щавелевая кислота	Вызвать рвоту. Дать известковую воду, касторовое масло
Цинка соединения	Вызвать рвоту. Дать сырое яйцо в молоке
Щавелевая кислота	Вызвать рвоту. Дать известковую воду, касторовое масло
ГАЗООБРАЗНЫЕ	
Азотной кислоты пары (оксиды азота)	Абсолютный покой. Вдыхать кислород. Дать 2 г норсульфазола
Аммиак, ацетон	Чистый воздух, покой. При потере сознания - искусственное дыхание
Йода пары	Вдыхать водяные пары с примесью аммиака, глаза промыть 1%-ным раствором серноватисто-кислого натрия
Оксиды углерода, ацетилен	Свежий воздух. Не допускать охлаждения
	тела. Если дыхание слабое или прерывистое, дать кислород. Если дыхание остановилось, делать искусственное дыхание в сочетании с кислородом
Плавиковой кислоты пары	Вдыхание аммиака, чистый воздух, покой
Свинца соединения, пары	Немедленно отправить в больницу
Сернистый газ	Промывание носа и полоскание полости рта 2%-ным раствором двууглекислого натрия. Покой
Серной кислоты пары	Свежий воздух. Ингаляция содовым раствором. Теплое молоко с содой или "Боржоми"
Сероводород	Чистый воздух. В тяжелых случаях искусственное дыхание, кислород

Соляной кислоты пары	Свежий воздух. Ингаляция кислородом, полоскание горла 2% р-ром соды
Фенола пары	Чистый воздух, покой
Фосфора пары	Дать 200 куб. см 0,2% р-ра сернокислой меди. Совершенно недопустимо давать жиры и растительное масло
Хлор	Покой даже при умеренном отравлении, вдыхание кислорода. При отравлении через пищевод промыть полость рта 3% р-ром двууглекислого натрия и взвесью оксида магния в воде. Дать молоко и взвес 10 г оксида магния в 150 куб. см воды

При порезах необходимо в первую очередь удалить из раны осколки, остановить кровотечение, промыть рану 2%-ным раствором перманганата калия или спиртом и забинтовать. В случае загрязнения раны ее следует обработать пероксидом водорода. При обильном кровотечении из раны на конечности необходимо выше раны наложить давящую повязку, кровотечение из ран на других частях тела останавливают тугим перевязыванием раны стерильной марлей. При сильном кровотечении необходимо вызвать врача.

Ожоги делятся на термические и химические.

Причиной термических ожогов могут быть прикосновение незащищенными руками к раскаленным или сильно нагретым предметам лабораторного оборудования, воспламенение легковоспламеняющихся или горючих жидкостей.

Химические ожоги возникают от действия на кожу различных химических веществ, главным образом кислот и щелочей.

Виды ожогов и средства первой помощи представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Первая помощь при ожогах

Ожоги	Первая помощь
ТЕРМИЧЕСКИЕ	
1. Первой степени (краснота)	Обожженное место присыпать двууглекислым натрием, крахмалом или тальком. Наложить вату, смоченную этиловым спиртом. Повторять смачивание.
2. Второй степени (пузыри)	Обработать 3 - 5%-ным раствором марганцовокислого калия, соды или 5%-ным раствором таннина. Смачивание этиловым спиртом.

3. Третьей степени (разрушение тканей)	Покрыть рану стерильной повязкой, срочно вызвать врача
ХИМИЧЕСКИЕ	
1. Кислотами, хлороформом	Промыть ожог большим количеством воды, затем 5%-ным раствором бикарбоната натрия или 2%-ным раствором соды.
2. Щелочами	Промыть обильно водой, затем 2%-ным раствором уксусной кислоты.
3. Бромом	Быстро смыть несколькими порциями этилового спирта, смазать пораженное место мазью от ожогов.
4. Ожоги глаз	Промыть глаза большим количеством проточной воды. При ожоге кислотами промывание производить 3%-ным раствором бикарбоната натрия, при ожоге щелочами 2%-ным раствором борной кислоты

РАБОЧЕЕ МЕСТО СТУДЕНТА

Для выполнения лабораторного практикума за каждым студентом закреплено рабочее место (часть лабораторного стола).

С самого начала работы студент должен правильно использовать свое рабочее место, т.е. рационально на нем размещать приборы, посуду, рабочий журнал, в котором делаются необходимые записи. Рабочее место содержать в чистоте и порядке, не загромождать его посторонними предметами.

Чистота посуды и рабочего места является залогом успешного проведения всех опытов и экспериментов. Чем выше культура студента, тем аккуратнее его рабочее место, тем более правильными будут полученные им результаты.

При выполнении лабораторной работы пользуйтесь своими наборами посуды и реактивов, а при отсутствии чего-либо обращайтесь к инженеру (лаборанту). Не берите недостающие реактивы или посуду с других столов. Не забывайте так же о том, что, выполняя различные опыты с концентрированными кислотами, щелочами, токсичными и сильнопахнущими летучими соединениями, работу необходимо проводить в вытяжном шкафу.

Находясь на своем рабочем месте, не создавайте неудобств для своих товарищей, не отвлекайте их от работы и громко не разговаривайте.

После окончания всей запланированной работы уберите свое рабочее место, а также в вытяжном шкафу, где проводили отдельные опыты.

Содержание отчета

Отчёт о выполнении лабораторной работы должен содержать наименование и цель работы, законспектированные правила поведения в химической лаборатории.

Контрольные вопросы по усвоению теоретического материала

1. Перечислите правила работы с реактивами.
2. Какие жидкости относятся к легковоспламеняющимся?

Перечислите правила работы с легковоспламеняющимися жидкостями.

3. Куда следует сливать агрессивные жидкости?
4. Как приготовить разбавленный раствор серной кислоты из концентрированной кислоты?
5. Почему нельзя греть раствор в толстостенной посуде?

Вопросы к защите лабораторной работы Вариант

№ 1

1. Первая помощь при термических ожогах III степени
2. В каких случаях категорически нельзя использовать воду для тушения пожаров?

Вариант № 2

1. Назовите причины остановки дыхания при работе в химической лаборатории
2. Первая помощь при химических ожогах. В чем заключается опасность химических ожогов?

Вариант № 3

1. Как останавливают кровотечение на кисти и пальцах рук?
2. В каких случаях рекомендуется тушить возгорание с помощью песка?

Вариант № 4

1. В каких случаях вода неэффективна при тушении пожаров?

2. Правила наложения жгута или закрутки

Вариант № 5

1. На сколько групп по степени тяжести принято разделять термические ожоги?
2. В чем отличие ЛВЖ от ГЖ?

Вариант № 6

1. Назовите источники опасности при работе с натрием
2. Мероприятия по предотвращению воспламенения ЛВЖ?

Вариант № 7

1. Назовите разряды на которые делятся ЛВЖ в зависимости от температуры вспышки
2. Назовите основные виды кровотечения

Вариант № 8

1. Первая помощь при поражении электрическим током
2. Назовите правила остановки венозного кровотечения

Вариант № 9

1. Первая помощь при ожогах концентрированными щелочами
2. Порядок действий при тушении небольшого участка возгорания одежды на человеке

Вариант № 10

1. Правила наложения давящей повязки при кровотечении
2. Первая помощь при термических ожогах I степени

Вариант № 11

1. Правила уничтожения остатков щелочных металлов
2. Правила хранения ЛВЖ в химической лаборатории

Вариант № 12

1. Назовите причины остановки сердечной деятельности при работе в химической лаборатории
2. Перечислите вещества, при наличии которых в зоне пожара, категорически нельзя использовать воду

Вариант № 13

1. Как останавливают кровотечение на кисти и пальцах рук?
2. Порядок действий при тушении небольшого участка возгорания одежды на человеке

Вариант № 14

1. Назовите причины остановки дыхания при работе в химической лаборатории. Какие мероприятия необходимо провести в случае остановки дыхания у коллеги в лаборатории?
2. Правила хранения ЛВЖ в химический лаборатории. Порядок действий при воспламенении ЛВЖ.

Вариант № 15

1. На сколько групп по степени тяжести принято разделять термические ожоги? Порядок действий при получении ожога в химической лаборатории.
2. Назовите правила остановки венозного кровотечения. В чем отличие венозного и капиллярного кровотечения.

Литература:

1. ГОСТ 12.1.004-91. Пожарная безопасность. Общие требования.
2. ГОСТ 12.4.009-83. Система стандартов безопасности труда. ПОЖАРНАЯ ТЕХНИКА ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОБЪЕКТОВ.
3. ГОСТ 12.1.019-2017. Система стандартов безопасности труда ЭЛЕКТРОБЕЗОПАСНОСТЬ. Общие требования и номенклатура видов защиты.
4. ГОСТ 12.1.007-76 Система стандартов безопасности труда. ВРЕДНЫЕ ВЕЩЕСТВА. Классификация и общие требования безопасности. Основные виды. Размещение и обслуживание.

Лабораторная работа № 2

Изучение процесса кристаллизации. Определение средней и мгновенной скорости роста кристалла

Цель работы. Изучить процесс кристаллизации пересыщенного

раствора, определить зависимости средней и мгновенной скорости роста кристалла от времени.

В результате выполнения лабораторной работы студенты должны:

Знать: основные факторы оказывающие влияние на форму, структуру и совершенство реальных кристаллов; основные факторы оказывающие влияние на скорость роста кристаллов.

Уметь: самостоятельно определять особенности формы реальных кристаллов и схематически изображать в выбранном масштабе геометрическую форму и динамику роста граней кристалла.

Владеть: навыками расчета зависимости скорости роста кристалла и его диагонали от времени.

Инструменты и принадлежности для работы

1. Оптический микроскоп

Вещества и реактивы:

1. Хлорид натрия (NaCl);
2. Хлорид аммония (NH_4Cl);
3. Карбонат кальция (CaCO_3);
4. Сульфат меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$);
5. Хлорид никеля (NiCl_2).

Теоретическая часть

Форма монокристалла обусловлена его атомнокристаллической структурой и условиями кристаллизации. Как правило, при равновесных условиях, кристаллы имеют естественную внешнюю форму правильных симметричных многогранников, основанную на их внутренней структуре, то есть на одном из нескольких определенных регулярных расположений, составляющих вещество частиц (атомов, молекул, ионов). Они характеризуются определенной температурой плавления (разложения), при переходе через которую свойства веществ меняются скачкообразно. Часто монокристалл приобретает хорошо выраженную естественную огранку, в

неравновесных условиях кристаллизации огранка проявляется слабо. Равновесная форма кристалла достигается только в равновесных условиях, то есть при бесконечно медленном процессе. Для его ускорения можно использовать малые колебания температуры, когда раствор становится то пересыщенным, то недосыщенным и кристалл, попеременно, то растет, то растворяется.

При ближайшем рассмотрении оказывается, что большинство твердых материалов находится в поликристаллическом состоянии, то есть состоят из множества различно ориентированных мелких монокристаллов, сцепленных между собой межмолекулярными силами. В поликристаллическом веществе, как правило, разное ориентирование зерен приводит к статистическому усреднению свойств в разных направлениях и такое твердое тело в целом оказывается изотропным.

Характерной особенностью кристаллов являются анизотропия и симметрия, проявляющиеся на среднем, мезоуровне, для изучения которых требуются оптические микроскопы и несложные приборы. Примером анизотропных структур являются жидкие кристаллы особое состояние некоторых органических веществ, сочетающее присущую жидкости текучесть с анизотропией ряда свойств, характерной для кристаллов. Жидкокристаллическое состояние промежуточное между кристаллическим и обычным жидким, может существовать в разных формах, образующихся при изменении температуры или в растворах. Причина образования жидких кристаллов существенно, анизотропная форма его молекул (цепочечная или плоская), что определяет приблизительно параллельность их укладки.

Свойства кристаллов обусловлены закономерностями расположения частиц, из которых состоят кристаллы: атомов, ионов или молекул, обычно имеющих размеры менее 10 нм. Расстояния между частицами в большинстве случаев также составляют нанометры; на 1 мкм приходится 10^7 частиц. Для изучения структуры на самом высоком уровне (микро- или нано-) используют методы рентгенографии, электронной микроскопии и сложное специальное

оборудование.

Внутреннее строение и пространственную симметрию кристаллов изучает структурная кристаллография. Наиболее сильное развитие эта область знаний получила после открытия в 1912 г. рентгеноструктурного анализа. Основной теоретической базой структурной кристаллографии являются кристаллическая решетка и пространственные группы симметрии, основными экспериментальными методами дифракционные методы и структурный анализ. В построении структуры кристалла особое значение имеет структурная единица (*structure unit*) стабильный обособленный фрагмент структуры (обычно связанный наиболее прочными связями): атом, ион, молекула, полимерная цепь, слой, каркас и так далее.

Структурными единицами кристалла являются элементарные ячейки параллелепипеды. Кратчайшее из возможных расстояний между одинаковыми точками в ряду называется элементарной трансляцией или периодом идентичности. Одинаковые точки, связанные между собой трансляциями a , называются узлами ряда. Параллелограмм, вершинами которого являются узлы рядов a , b , c , а углы между узловыми рядами составляют α , β , γ , называется элементарной ячейкой. Кристаллическая решетка образуется путем бесконечной трансляции элементарных ячеек в пространстве. Объем и строение элементарной ячейки являются для данной решетки величинами постоянными. Пространственную решетку можно определять тремя способами:

- как тройку элементарных некомпланарных трансляций; как систему эквивалентных точек, преобразующихся друг в друга с помощью трех основных трансляций; как систему одинаковых параллелепипедов, которые плотно заполняют пространство и могут совмещаться друг с другом с помощью трех основных трансляций. В общем случае, $a \neq b \neq c$ и $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$.

Нельзя смешивать понятия «кристаллическая структура» и «кристаллическая решетка». Первый термин относится к реальной картине

атомного строения кристалла, второй к геометрическому образу, описывающему трехмерную периодичность в размещении атомов (или иных частиц) в кристаллическом пространстве. Различие между ними вытекает хотя бы из того, что существует огромное количество разнообразных кристаллических структур, которым соответствует всего лишь семь сингоний и 14 решеток Браве.

Монокристаллы обладают особыми физическими свойствами. Например, алмаз и боразон предельно тверды, флюорит – прозрачен в широком диапазоне длин волн, кварц – пьезоэлектрик. Монокристаллы способны менять свои свойства под влиянием внешних воздействий (света, механических напряжений, электрических и магнитных полей, радиации, температуры, давления), что определяет их использование в качестве различных преобразователей в радиоэлектронике, квантовой электронике, акустике, вычислительной технике и других областях производства и науки.

Таблица 1 – Сингонии кристаллов

Наименование сингоний	Соотношение между периодами	Соотношение между осевыми углами
Кубическая	$a = b = c$	$\alpha\alpha = \beta\beta = \gamma\gamma = 90^\circ$
Гексагональная	$a = b \neq c$	$\alpha\alpha = \beta\beta = 90^\circ; \gamma\gamma = 120^\circ$
Тетрагональная	$a = b \neq c$	$\alpha\alpha = \beta\beta = \gamma\gamma = 90^\circ$
Ромбоэдрическая	$a = b = c$	$\alpha\alpha = \beta\beta = \gamma\gamma \neq 90^\circ$
Ромбическая	$a \neq b \neq c$	$\alpha\alpha = \beta\beta = \gamma\gamma = 90^\circ$
Моноклинная	$a \neq b \neq c$	$\alpha\alpha = \gamma\gamma = 90^\circ; \beta\beta \neq 90^\circ$
Триклинная	$a \neq b \neq c$	$\alpha\alpha \neq \beta\beta \neq \gamma\gamma \neq 90^\circ$

Кристаллизация – фазовый переход вещества из состояния переохлажденной или перенасыщенной жидкой среды в кристаллическую фазу с меньшей свободной энергией.

Для того чтобы кристалл начал расти из пара, жидкости или твердой фазы, необходимо образование зародыша кристаллизации, после чего происходит спонтанное отложение вещества на нем, растут и развиваются отдельные грани, образующие кристаллический многогранник (рисунок 1.1).

При достижении некоторого предельного, для данных условий, критического переохлаждения или перенасыщения в жидкости или паре возникает множество мелких кристалликов, называемых зародышами кристаллизации.

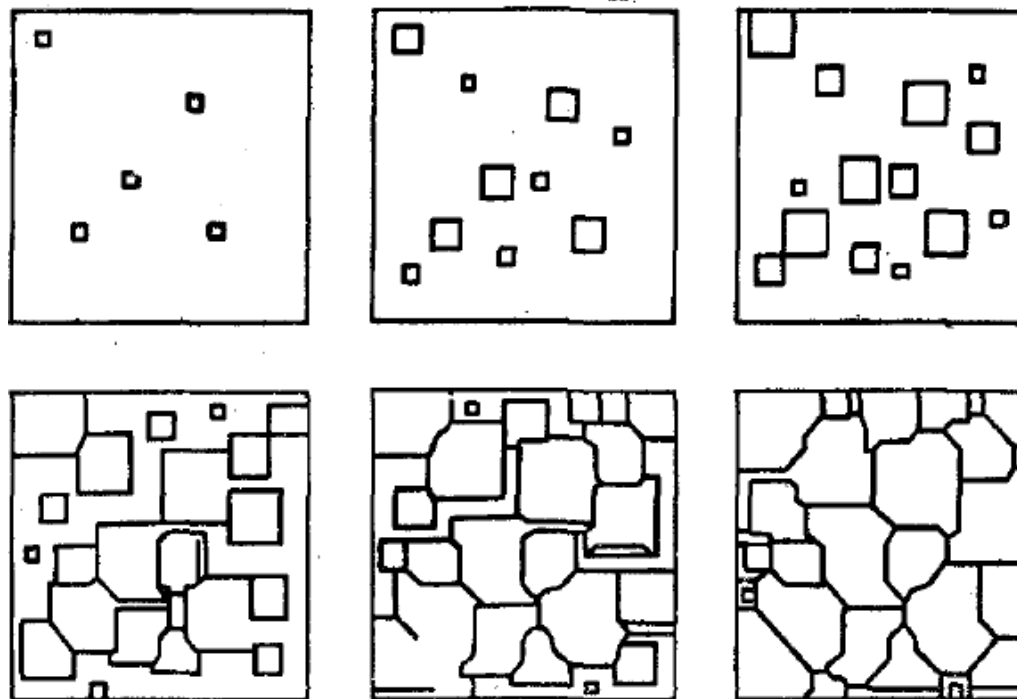


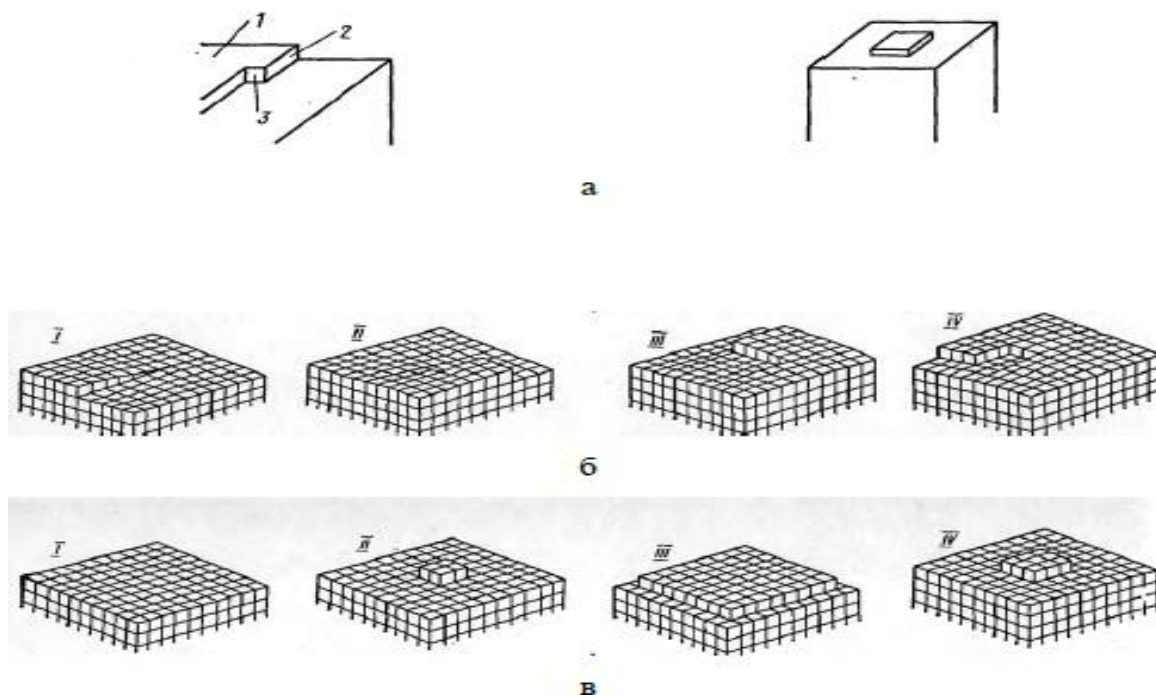
Рисунок 1.1 – Схема кристаллизации (последовательные этапы)

Критическое переохлаждение (перенасыщение) зависит от температуры, концентрации состава среды, от ее объема, присутствия в ней посторонних частиц – центров кристаллизации (пылинок, кристаллитов другого вещества), на которых образуются зародыши. Процесс кристаллизации определяется скоростью возникновения центров кристаллизации (числом зародышей n , возникающих в единице объема за единицу времени). Процесс кристаллизации начинается с образования кристаллических зародышей (центров кристаллизации) и продолжается в процессе роста их числа и размеров. Пока образовавшиеся кристаллы растут свободно, они имеют правильную геометрическую форму, но при столкновении, их правильная форма нарушается и рост продолжается только там, где есть свободный доступ «питающей» жидкости. В результате растущие кристаллы, имеющие вначале правильную форму, после затвердевания получают неправильную и

называются кристаллитами или зернами.

Минимальный размер зародыша R , способного к росту, называется критическим. Образованию зародышей способствует флуктуация энергии в расплаве. Чем больше скорость образования зародышей и чем больше скорость их роста, тем быстрее идет кристаллизация и получаются мельче зерна. Чаще всего источниками зародышей являются примеси или легирующие (специально введенные) элементы. Такое образование зародышей называют гетерогенным. Использование специально вводимых в жидкий металл примесей называется модифицированием микроструктуры. В процессе затвердевания кристаллы могут приобрести различную форму, чаще всего образуются дендриты, столбчатые кристаллы.

В молекулярно-кинетической теории роста кристаллов рассматривается работа «повторяемого шага», то есть элементарного процесса присоединения единичных частиц (атомов, молекул, ионов) к поверхности кристалла. При этом полагают, что процесс роста осуществляется как ряд последовательных повторяемых шагов. Считают, что поверхность кристалла плоская, рост происходит при незначительном пересыщении, а работа присоединения частицы в структуре равна сумме энергий ее взаимодействия с соседними частицами. Энергия повторяемого шага, то есть присоединения частицы составляется из энергий трех процессов смысл которых показан на рисунке 1.2: а) 1 – частица отлагается в произвольном месте, 2 – частица начинает новую цепочку частиц, 3 – продолжает начатую цепочку на поверхности.



а) присоединение частицы к поверхности совершенного кристалла, б) слоисто-спиральный рост совершенной грани кристалла, путем присоединения частицы к незарастающей ступеньке на выходе винтовой дислокации, в) рост совершенной грани кристалла путем разрастания двумерного зародыша;
I–IV – последовательные стадии роста

Рисунок 1.2 – Рост кристалла

Из всякой двумерной сетки кристаллической решетки может быть получена грань кристалла, но не всякая возможная грань является реальной. На растущем кристалле образуются лишь немногие грани с малыми индексами, а не все возможные. Образование грани тем более вероятно, чем меньше скорость ее роста, в свою очередь, скорости роста зависят от типа грани. Скорость роста можно изменить, меняя состав среды, из которой растет кристалл. Например, для кристаллов $NaCl$, растущих из чистого водного раствора, скорости роста граней имеют такую последовательность, при которой кристаллы вырастают в форме кубов, а остальные грани образуются чрезвычайно редко. Если же добавить в водный раствор $NaCl$ малое количество примеси мочевины, то соотношение скоростей роста меняется и кристаллы вырастают в форме октаэдров, грани при этом уже не образуются.

Обычно, скорость роста кристаллов измеряется в мм/с, вычисляется по

формуле:

$$\frac{h}{t} = \dots \quad (1.1)$$

где h – величина выросших кристаллов, мм

t – время роста, с.

Мгновенная скорость определяется как:

$$\frac{\Delta h}{\Delta t} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta h}{\Delta t} \quad (1.2)$$

При равновесии монокристалла с раствором его форма определяется теоремой Вульфа, согласно которой, равновесная форма монокристалла характеризуется тем, что его грани удалены от некоторой точки (точки Вульфа) на расстояния, пропорциональные поверхностным натяжениям граней:

$$\frac{\sigma_1}{h_1} = \frac{\sigma_2}{h_2} = \dots = \frac{\sigma_N}{h_N} = c = const, \quad (1.3)$$

где $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_N$ – удельные поверхностные свободные энергии граней, называемые для краткости поверхностными натяжениями граней;

h_1, h_2, h_N – их соответствующие расстояния до точки Вульфа.

Стремление кристалла принять равновесную форму, определяемую теоремой Вульфа, с увеличением размера кристалла уменьшается, так что практическое значение теоремы относится, прежде всего, к малым кристаллам.

Если для некоторой грани $\frac{\sigma_i}{h_t} > c$, то она будет растворяться, если же $\frac{\sigma_i}{h_t} <$

c , то такая грань будет нарастать, причем скорости v_i роста кристалла (при приближении к равновесию) по нормали к разным граням, пропорциональны удельным поверхностным энергиям этих граней:

$$\frac{h_i}{P_i} = \frac{1}{t}, \quad \frac{\sigma_i}{h_i} = \frac{1}{c}, \quad P_i \sim \sigma_i \quad (1.4)$$

Из (1.3) и (1.4) можно заключить:

$$\frac{P_1}{h_1} = \frac{P_2}{h_2} = \dots = \frac{P_N}{h_N} = c = \text{const} \quad (1.5)$$

Соотношение (1.5) в ряде случаев, позволяет оценить, насколько процесс роста кристалла близок к равновесному.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Задание. С помощью микроскопа изучить процесс кристаллизации пересыщенного раствора. Изобразить схематически в выбранном масштабе геометрическую форму и динамику роста граней кристалла. Определить зависимость от времени скорости роста граней кристалла и его диагонали.

1. На координатный столик поместить предметное стекло с крупной каплей насыщенного водного раствора исследуемого вещества. Наблюдения проводить при увеличении не более ста крат.

2. В поле зрения выделить два или три кристалла, размеры которых через определенные промежутки времени измерить в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Время определить по секундомеру с момента начала роста кристалла, его геометрические размеры определить следующим образом: одну из вершин кристалла помещают в перекрестие (центр). Затем с помощью микрометрических винтов измерить соответствующие грани (цена деления микрометрических винтов составляет 0,005 мм). По данным измерений определить диагональ полученного прямоугольного треугольника, которую обычно принимают за длину кристалла.

3. Для каждого момента времени построить схематическое изображение поперечного сечения кристалла в плоскости предметного стекла, с указанием размеров.

Форма отчета: отчет должен содержать условия проведения каждого опыта, рисунки кристаллов, краткое объяснение результатов и ответы на вопросы.

4. На примере наблюдаемых кристаллов, с помощью формулы (1.5) определить, являлся ли рост кристалла равновесным или неравновесным (кристаллическая решетка $NaCl$ представляет собой куб, а точка Вульфа находится на пересечении диагоналей, то есть в выражении (5) под v_N и h_N можно понимать, соответственно, скорость движения граней относительно друг друга и расстояние между противоположными гранями кристалла).

5. Оценить погрешности полученных результатов. Заполнить таблицы для каждого опыта (таблица 1.1). Сформулировать выводы из работы.

Таблица 1.1 – Результаты эксперимента

№	t_i	h_{i1}	h_{i2}	$h_{cf} = h^2 + h^2_{i1}$	v_{i1}	v_{i2}	v_{ih}	v_{i1}	v_{i2}	v_{ih}	Погрешность
1											
2											
3											
n											
Ср											

Вопросы к защите лабораторной работы

1. Что первично для кристаллов: внешняя форма или внутреннее строение?

Что представляют собой простые формы кристаллов?

2. Какие простые формы возможны: а) в низшей категории; б) в средней категории; в) в высшей категории?

3. Чем отличается тетраэдр кубической сингонии от ромбического тетраэдра?

4. Какими параметрами характеризуется термодинамическая неустойчивость фазы, в которой возникают и растут кристаллы?
5. Назовите экспериментальные признаки гетерогенного и гомогенного зарождения кристаллов,
6. Какие факторы влияют на скорость зарождения и форму выпавших кристаллов?
7. Перечислите характерные формы растущих кристаллов.

Литература:

1. Шаскольская, М. П. Кристаллография / М. П. Шаскольская. — М. : Высшая школа, 1976. — 391 с.
2. Основы кристаллографии : учебное пособие / О. В. Юшкова,). С. Белоногова, А. И. Надолько, Безруких. — Красноярск : СФУ, 2020. — 324 с. — ISBN 978-5-7638-4181-7.
3. Яльцев, В. Н. Практикум по физической кристаллографии : учебное пособие / В. Н. Яльцев, В. И. Скрытный. — Москва : НИЯУ МИФИ, 2011. — 88 с. — ISBN 978-5-7262-1553-2.
4. Матухин, В. Л. Физика твердого тела : учебное пособие / В. Л. Матухин, В. Л. Ермаков. — Санкт-Петербург : Лань, 2022. — 224 с. — ISBN 978-5-8114-0923-5.
5. Белов, П. А. Физика конденсированного состояния : учебное пособие / П. А. Белов, Н. А. Емельянов. — Курск : КГУ, 2020. — 107 с.
6. Онуфриенко, В. В. Точечные дефекты и их влияние на физические свойства кристаллов : монография / В. В. Онуфриенко, А. В. Чжан. — Красноярск : КрасГАУ, 2018. — 144 с. — ISBN 978-5-94617-446-6

Лабораторная работа № 3

ПОЛУЧЕНИЕ ДЕНДРИТНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Цель работы. получение дендритных кристаллов.

В результате выполнения лабораторной работы студенты должны:

Знать: основные понятия и закономерности ориентированной кристаллизации.

Уметь: самостоятельно схематически в выбранном масштабе изображать геометрическую форму кристалла и отмечать условия их образования;

Владеть: навыками проведения ориентированной кристаллизации веществ на подложках;

Инструменты и принадлежности для работы

1. Оптический микроскоп

Вещества и реактивы:

1. Сульфат аммония ($\text{CuSO}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$);
2. Хлорид натрия (NaCl);
3. Хлорид аммония (NH_4Cl);
4. Камфора ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$).
5. Салициловая кислота ($\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$)
5. Слюда (мусковит, биотит, флогопит)

Теоретическая часть

Простейшая форма кристалла многогранник, причем размеры граней в значительной мере зависят от условий кристаллизации, отсюда пластинчатые, игольчатые, нитевидные и другие формы кристаллов. При росте простых ограненных кристаллов из неподвижного раствора (без перемешивания) пересыщение выше у вершин и ребер кристалла и меньше в центральных частях грани. Поэтому вершины становятся ведущими источниками слоев роста. Если пересыщение над центральными участками граней достаточно мало, то вершины обгоняют центры граней. Плоская грань перестает существовать возникают скелетные и древовидные (дендритные) кристаллы (рисунок 2.1).

Дендрит (от греч. Δένδρον – дерево) сложнокристаллическое образование древовидной ветвящейся структуры, возникающее при ускоренной или стеснённой кристаллизации в неравновесных условиях, когда кристалл расщепляется по определённым законам.

Дендриты могут быть трёхмерными объёмными или плоскими двумерными, часто образуются при кристаллизации металлов, относясь к объёмным дефектам. Максимальная скорость роста кристаллов наблюдается по тем плоскостям и направлениям, которые имеют наибольшую плотность упаковки атомов. При дендритной кристаллизации зародыши развиваются с разными скоростями в разных кристаллографических направлениях.

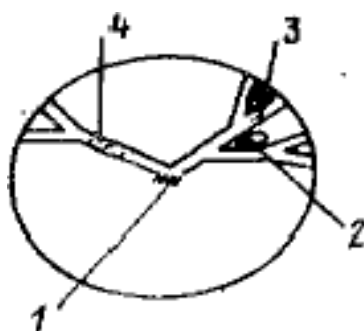


Рисунок 2.1 – Дендритные кристаллы (справа кристаллы серебра)

Дендритообразование характерно для веществ, имеющих большую скорость кристаллизации. Максимальный рост кристаллитометаллов и сплавов с кристаллической решеткой происходит по взаимоперпендикулярным направлениям, соответствующим октаэдрическим осям. В результате образуются ветви оси дендрита первого порядка, расходящиеся от центра кристаллизации под определенными углами. От осей первого порядка под определенным углом начинают расти поперечные ветви оси второго порядка, а от них оси третьего порядка и так далее. В металлическом расплаве формируется остов древовидной формы будущий кристаллит. Остающаяся часть расплава между дендритными ветвями кристаллизуется, постепенно наслаиваясь на ветви. В последнюю очередь идет кристаллизация в участках между осями дендрита. Размеры дендритных ветвей зависят только от одного фактора – скорости охлаждения в интервале температур кристаллизации. Соседние ветви дендритов могут быть разориентированы на

несколько градусов из-за их изгибов и смещения при кристаллизации. Каждый дендрит растет от одного центра кристаллизации, что подтверждается кристаллографической ориентировкой всех его ветвей: весь дендрит со своими ветвями представляет собой монокристалл. Кристаллы – дендриты ещё недостаточно изучены, хотя имеют большое значение. В металлургии они встречаются как трёхмерные или объёмные дефекты макродефекты, которые представляют собой изолированные в кристалле участки. В медицине форма дендритов некоторых кристаллов используется для диагностических целей.

При росте кристалл из вязкой среды часто образуются сферолиты радиально-лучистые агрегаты монокристалльных волокон или кристаллитов. Так кристаллизуется графит, выделяющийся в чугунах, возникают кристаллизационные зародыши в стекле «зарухание стекла» брак стекольного производства, так очень часто кристаллизуются органические соединения. Медленный рост кристаллов и отжиг увеличивает вероятность образования сферолитных структур, а закалка уменьшает. Кристаллизация из расплава в равновесном состоянии (без деформации), как правило, приводит к образованию сферолитных структур (рисунок 2.2) по схеме, показанной на рисунке 2.3. При охлаждении расплава из кристаллита (1), являющегося центром кристаллизации, образуются лучеобразные фибриллы (3), состоящие из множества, упакованных ламелен. Фибриллы, разрастаясь в радиальном направлении и в ширину за счет боковых ответвлений, образуют сферообразные структуры. Естественно, при образовании сферолитов могут возникать дефектные кристаллические области (2, 4), которые располагаются между фибриллами или в межламелярном пространстве непосредственно в фибрилле.



1 – зародыш кристаллизации; 2 – аморфная область; 3 – фибриллы; 4 –
аморфные участки фибриллы

Рисунок 2.2 – Схема образования сферолита

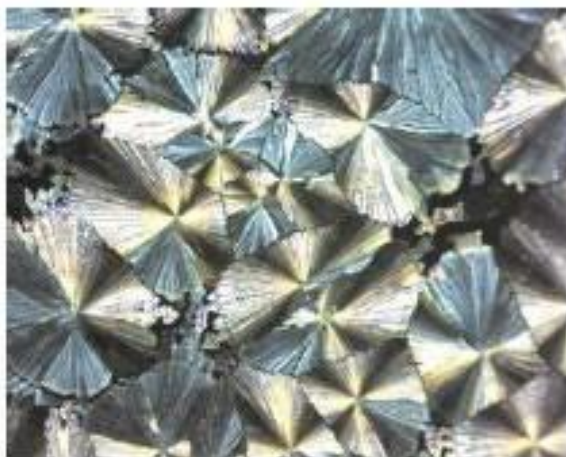


Рисунок 2.3 – Сферолитные структуры, полученные в результате кристаллизации тонких пленок дифенил-2,2,4,4-тетраамина в парах растворителя

Благодаря тому, что рост сферолитов происходит из множества центров кристаллизации, весь объем полимера быстро кристаллизуется, при этом в местах контакта сферолитов друг с другом образуются грани. Таким образом, сферолиты представляют собой многогранники несколько произвольной формы и размеров вокруг радиуса сферолита (рисунок 2.4).



Рисунок 2.4 – Виды сферолитов: слева радиальный; справа кольцевой

По мнению Шрама, решающим в образовании сферолитной структуры,

является радиальный рост, индуцируемый зародышем в переохлажденном расплаве, причем число зародышей определяется максимальной температурой расплава и скоростью охлаждения. Изучение влияния температуры на образующиеся структуры показало, что степень упорядоченности ее сильно возрастает при очень медленном охлаждении (особенно в интервале затвердения) и сопровождается повышением оптической температуры плавления. При наблюдении через оптический микроскоп с использованием поляризованных лучей установлено, что для радиальных сферолитов характерна картина погасания лучей, в виде мальтийского креста. Форму кристаллических структур можно изменять, используя в качестве поверхностей кристаллизации подложки из различных материалов. Так, при кристаллизации полиэтилена на подложке из политетрафторэтилена у поверхности пленки возникает большое число центров кристаллизации и образуется плотноупакованный кристаллический слой. Этот слой состоит из перпендикулярно расположенных у поверхности продолговатых (анизотропных) кристаллов, по форме напоминающих слоевые структуры.

Также методом воздействия на процесс кристаллизации является введение в расплав небольшого количества (от 1 % до 2 %) искусственных зародышей кристаллизации. При охлаждении расплава они являются дополнительными центрами, в которых начинается кристаллизация, при этом геометрическая форма введенного зародышевого кристалла определяет конфигурацию кристаллических структур. Так, на мелких кристаллах растут сферолитные образования, на длинных игольчатых кристаллах лентообразные структуры. Механизм взаимодействия со структурообразователем окончательно не раскрыт, однако считают, что на границе раздела возникают напряжения, способствующие началу кристаллизации. Наличие напряжений в процессе кристаллизации приводит к созданию структурных элементов, устойчивых к более высоким температурам, чем при кристаллизации в равновесных условиях.

Вводимые частицы обладают обычно большей теплоемкостью, чем полимер, поэтому на границе с этими центрами могут возникать температурные градиенты, инициирующие начало кристаллизации вследствие местного переохлаждения.

Некоторые вещества удается вырастить только в виде тонких иголок или волокон, причем осью роста служит направление с малыми индексами (усы, вискерсы, нитевидные кристаллы монокристаллы, диаметр которых составляет от 0,05 до 50 мм с соотношением длины к диаметру не менее 100: 1). Свойства нитевидных кристаллов резко зависят от их толщины. Их уникальными свойствами являются высокая упругость и большая прочность, приближающаяся к теоретическим значениям прочности, рассчитанным для идеальных, бездислокационных кристаллов, она в десятки и сотни раз превосходит прочность обычных кристаллов тех же веществ.

Указания по порядку выполнения работы Задание

Получить дендритные кристаллы. Изобразить схематически в выбранном масштабе геометрическую форму кристалла, отметить условия их образования.

Порядок выполнения работы

Опыт 1. Получение дендритных кристаллов меди.

Насыпать медный купорос в чистый стакан очень тонким слоем, чтобы он покрыл дно, утрамбовать его. Сверху насыпать хлорид натрия в 35 раз больше. Поверх слоев уложить круг из фильтровальной бумаги так, чтобы он вплотную прилегал к стенкам стакана. На фильтр поместить железные предметы. Удерживая фильтр стеклянной палочкой, налить медленно и тоненькой струйкой концентрированный раствор хлорида натрия так, чтобы он не перевернул фильтр и не перемешал слои. Закрыть стакан фильтровальной бумагой и оставить стоять при комнатной температуре. Практически сразу слои солей окрашиваются в зеленый цвет, что связано с образованием в слоях хлорида меди (II) $CuCl_2$. Затем образуются в слое хлорида натрия розовые нити - дендриты меди, которые напоминают вид папоротниковых и еловых веточек. При температуре 18°C, количество кристаллов будет незначительным и среди них дендритов мало. Если пробу поместить в температурный режим от 8°C до 10°C на четыре месяца, то

количество образовавшейся меди будет значительным, среди полученных кристаллов будет большое разнообразие дендритных форм кристаллов.

Аккуратно слить раствор, перенести пинцетом и пластмассовой ложкой слой хлорида натрия и кристаллы меди в заранее приготовленный чистый стакан. Затем несколько раз залить кристаллы теплой водой (для растворения хлорида натрия). Когда соли не останется, а промывочный раствор будет прозрачен, кристаллы промыть 30 % раствором серной кислоты. Хранят кристаллы в том же растворе серной кислоты, стеклянной посуде с притертой крышкой, с очень малым содержанием воздуха. На воздухе кристаллы неустойчивы, теряют яркий розовый блеск и разрушаются.

Опыт 2. Получение дендритных кристаллов хлорида аммония.

Приготовить раствор хлорида аммония NH_4Cl небольшой концентрации (от 40 % до 50 %) и кистью нанести его на чистую стеклянную пластину, при высыхании получится «морозный узор». Такие узоры могут образовывать и другие вещества, если использовать их разбавленные растворы.

Опыт 3. Получение дендритных кристаллов камфоры и салициловой кислоты.

Игольчатые пушистые кристаллы камфоры или салициловой кислоты длиной от 0,3 до 0,8 см. можно получить, оставив испаряться их спиртовые медицинские растворы (1 % или 2 %) (работать вдали от огня).

Для опыта использовать спиртовой раствор камфоры. Нанести его на стекло, налить в химический стакан и стеклянную чашку, поставить в вытяжной шкаф. На стекле кристаллы в виде «морозного узора» появятся через несколько минут, в стакане и чашке – на следующий день.

Форма отчета

Отчет должен содержать описание опытов, условия образования кристаллов, схематичные изображения дендритных кристаллов.

Указания по технике безопасности

Прежде чем приступать к выполнению лабораторной работы, необходимо

- 1) пройти инструктаж по ТБ и ПБ и расписаться в контрольном листе;
- 2) к выполнению лабораторных и практических работ допускаются только те студенты, которые прошли проверку знаний требований ПБ на рабочем месте, и при наличии их подписи в контрольном листе регистрации инструктажа студентов по охране труда;

3) занятия со студентами по выполнению лабораторных работ проводятся в помещениях учебных лабораторий с наличием электроприборов, электроустановок и оргтехники, отвечающих требованиям пожарной безопасности.

Контрольные вопросы по усвоению теоретического материала

1. Явление эпитаксии. Гомогенная и гетерогенная эпитаксия.
2. Форма роста кристалла, источники слоев и скорости роста граней;
3. Точечные дефекты, их образование и диффузия. Вакансии и междоузельные атомы. Дефекты Френкеля и Шоттки. Линейные дефекты. Краевые и винтовые дислокации.
4. Образование дислокаций при росте кристаллов из растворов и расплавов.

Вопросы к защите лабораторной работы

1. Перечислите структурные различия кристаллических и аморфных тел.
2. Каковы причины анизотропии кристаллов?
3. Опишите процесс и условия кристаллизации.
4. Сформулируйте теорему Вульфа.
5. В чем отличие средней скорости роста кристалла от мгновенной?
6. Перечислите типы кристаллических ячеек Браве.
7. Укажите связь сингонии кристалла с симметрией.
8. Назовите необходимые условия образования зародышей и роста кристаллов.
9. Каковы условия образования и роста дендритных кристаллов?
10. Чем различается кристаллизация моно- и поликристаллов?

Литература:

1. Шаскольская, М. П. Кристаллография / М. П. Шаскольская. – М. : Высшая школа, 1976. – 391 с.
2. Основы кристаллографии : учебное пособие / О. В. Юшкова,). С. Белоногова, А. И. Надолько, Безруких. — Красноярск : СФУ, 2020. — 324 с.
3. — ISBN 978-5-7638-4181-7.
4. Яльцев, В. Н. Практикум по физической кристаллографии : учебное пособие / В. Н. Яльцев, В. И. Скрытний. — Москва : НИЯУ МИФИ, 2011. — 88 с. — ISBN 978-5-7262-1553-2.
6. Матухин, В. Л. Физика твердого тела : учебное пособие / В. Л. Матухин, В. Л. Ермаков. — Санкт-Петербург : Лань, 2022. — 224 с. — ISBN 978-5-8114-0923-5.
7. Белов, П. А. Физика конденсированного состояния : учебное пособие / П. А. Белов, Н. А. Емельянов. — Курск : КГУ, 2020. — 107 с.
8. Онуфриенок, В. В. Точечные дефекты и их влияние на физические свойства кристаллов : монография / В. В. Онуфриенок, А. В. Чжан. — Красноярск : КрасГАУ, 2018. — 144 с. — ISBN 978-5-94617-446-6.

Лабораторная работа № 4

Получение нестехиометрических кристаллов $Zn_{1+x}O$

Цель работы. Получить нестехиометрическую окись цинка $Zn_{1+x}O$ методами высокотемпературной прокали и золь-гель синтезом наноразмерного ZnO .

В результате выполнения лабораторной работы студенты должны: Знать: основные закономерности образования нестехиометрических бинарных соединений.

Уметь: самостоятельно составлять кристаллохимические уравнения, описывающие процессы образования собственных дефектов в бинарных соединениях.

Владеть: навыками получения нестехиометрических бинарных соединений различными способами.

Инструменты и принадлежности для работы

1. Аналитические весы;
2. Магнитная мешалка;
3. Центрифуга;
4. Сушильный шкаф
5. Муфельная печь
6. Набор химической посуды.

Вещества и реактивы:

1. Аммиак водный ($NH_3 \cdot H_2O$), 25 %, ч.д.а.;
2. Ацетат цинка 2-водный ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$), ч.д.а.;
3. Окись цинка для люминофоров (ZnO), х.ч.;
4. Уголь активированный;
5. Смесь концентрированных серной и фосфорной кислот ($H_2SO_4 + H_3PO_4$), х.ч.;

6. Бихромат калия ($K_2Cr_2O_7$), 0,0001 н раствор;
7. 0,05 % раствор дефенилкарбазида ($C_6H_5NHNHCONHNHC_6H_5$) в ацетоне

Для синтеза наноразмерного оксида цинка необходимо использовать дистиллированную воду, соответствующую ГОСТу 6709 – 72. Проводимость используемой воды должна составлять $3,25 \div 6,2$ мкСм.

Теоретическая часть

Оксид цинка является одним из классических примеров нестехиометрических окисных бинарных соединений, которые редко имеют стехиометрический состав. Твердые фазы нестехиометрического состава содержат избыток одного из компонентов, Сверхстехиометрический избыток зависит от давления пара кислорода на стадии термической обработки и в случае окиси цинка может быть найден химическим анализом. При избыточном давлении кислорода получают кристаллы состава $Zn_{1-x}O$, которые приобретают дырочную проводимость:

При недостатке кислорода получают кристаллы $Zn_{1+x}O$, содержащие вакансии кислорода V_O , которые ионизируются $V_{OO} = V_O^* + e^-$ и кристалл приобретает электронную проводимость.

Несмотря на то, что ZnO не является новым материалом для микроэлектроники и исследуется на протяжении нескольких десятилетий, интерес к исследованию и получению структур ZnO , в том числе наноразмерных, существенно возрос в последнее время. Это обусловлено тем, что по сравнению с другими полупроводниковыми материалами ZnO имеет более высокую энергию экситонного возбуждения, более устойчив к радиации и является многофункциональным материалом, обладающим пьезоэлектрическими, ферро электрическими и ферромагнитными свойствами.

Оксид цинка – широкозонный ($E_g = 3.37$ eV) полупроводниковый материал, перспективный для создания полупроводниковых лазеров и

светодиодов в ультрафиолетовой (УФ) области спектра. Большая энергия связи экситона (60 MeV) позволяет получать интенсивное УФ-свечение в ZnO благодаря излучательной рекомбинации экситонов при комнатной температуре и выше (до 550 K). Оксид цинка может применяться в солнечных элементах, пьезопреобразователях, а также в качестве каталитических частиц и сенсоров при определении молекулярного состава газов и др.

Оксид цинка является полупроводником n-типа и относится к широкомуклассу полупроводниковых соединений группы $A^{II}B^{VI}$, кристаллизуется в структуру типа вюрцита (гексагональная сингония, $a = 0,32495$ нм, $c = 0,52069$ нм, $z = 2$, пространственная группа $P6_3/тс$, рисунок 4.1). Следует отметить, что соотношение c/a для кристаллов оксида цинка составляет 1,60 вместо 1,633 для совершенной гексагональной плотноупакованной решетки.

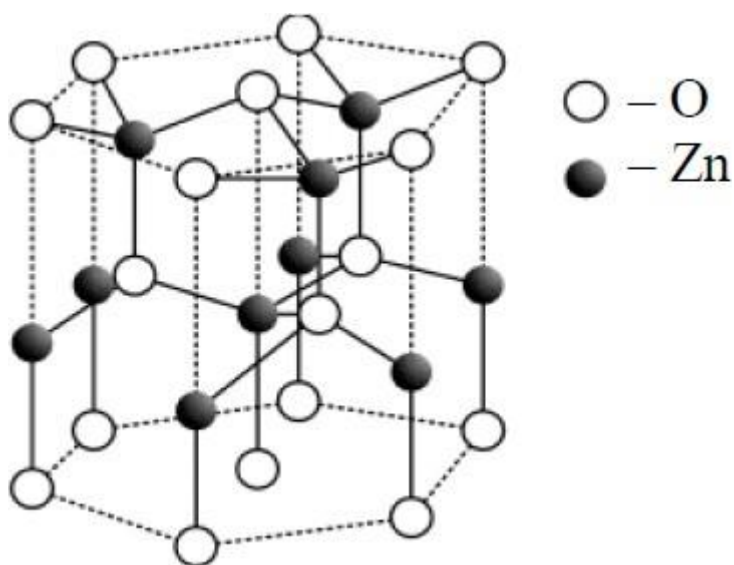


Рисунок 4.1 – Элементарная ячейка структуры типа вюрцита

Элементарная ячейка состоит из двух молекул ZnO. Атомы кислорода образуют гексагональную упаковку, а атомы цинка располагаются в центрах тетраэдров, созданных атомами кислорода. Кратчайшее расстояние между атомами кислорода и цинка составляет $1,992 \text{ \AA}$ параллельно оси C и $1,973$

Å в трех других направлениях ближайшего тетраэдрического окружения.

Химическая связь в ZnO имеет смешанный характер, частично ионный частично ковалентный, доля ионной связи – 63%. Электронные конфигурации изолированных атомов имеют следующий вид: O – $1s^2 2s^2 2p^4$; Zn – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$.

Орбиты 2s и 2p кислородных ионов O²⁻ образуют занятую валентную зону, а 4s – уровни ионов Zn²⁺ создают зону проводимости. Оптическая ширина запрещенной зоны составляет 3,5 – 3,3 эВ.

Оксид цинка амфотерен; с щелочами дает гидроксоцинкаты, например, Na[Zn(OH)₃], [Na₂Zn(OH)₄], [Ba₂Zn(OH)₆], с растворами солей – простые или двойные гидроксосоли Zn(OH)NO₃, Zn₅(OH)₈Cl₂ · 2H₂O, Zn₂Cr(OH)₆NO₃ · H₂O, при нагревании с SiO₂ и B₂O₃ – стекловидные Zn₂SiO₄ и Zn(BO₂)₂, с оксидами металлов – цинкаты, например, CoZnO₂. Восстанавливается до Zn углеродом, CO, H₂, CH₄, CaC₂ и ферросилицием при нагревании до ~ 1000 °C.

Удельная электропроводность в зависимости от метода приготовления образцов ZnO меняется в пределах $\sigma = 10^{-17} - 10 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, и, в основном, зависит от степени отклонения от стехиометрии. Сверхстехиометрический цинк располагается в междоузлиях кристаллической решетки, и его концентрация в кристаллах ZnO составляет $10^{15} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Помимо электронно-дырочной составляющей проводимости оксид цинка проявляет свойства твердого электролита и обладает ионной проводимостью по цинку.

Оксид цинка обладает высокой теплоемкостью и теплопроводностью. Высокая теплоемкость отражает сопротивление атомов к разделению, то есть высокую прочность связей между этими атомами. Перенос тепла осуществляется, главным образом, за счет колебаний атомов в кристаллической решетке. Минимальное сопротивление потоку тепла имеет место в том случае, когда эти колебания представляют собой полностью

гармонические.

Развитию гармонических колебаний может способствовать большой свободный объем в кристаллах оксида цинка.

ZnO обладает низким коэффициентом расширения. Это обусловлено действием двух факторов:

- 1) высокая прочность связей;
- 2) несимметричная форма кристаллов.

Эти факторы модифицируют действие атомных колебаний, которые происходят в результате изменения температуры.

Ограниченная степень расширения также обусловлена игольчатой формой кристаллов этого оксида, причем коэффициент продольного расширения меньше коэффициента расширения в поперечном направлении.

Температура плавления отражает способность кристаллов ZnO противостоять действию значительно более сильного атомного колебания при повышенных температурах. Температура плавления окиси цинка имеет высокое значение (1975°C), что в значительной степени приписывают существованию прочных ионных связей между атомами в кристалле.

В условиях повышенных температур кристаллы ZnO, будучи нагретыми на воздухе, проявляют ярко выраженные электронные свойства, возникающие в результате частичного испарения. В ходе этого процесса состав окиси цинка отклоняется от стехиометрии, благодаря образованию избытка атомов цинка за счет более быстрой потери кислородных атомов. Испарение ZnO происходит с различной скоростью, так как она зависит от таких факторов, как, например, метод синтеза, форма кристаллов и тип нагревательной установки. В идеальных условиях оксид цинка испаряется конгруэнтно.

Чистый ZnO представляет собой хороший изолятор. Однако его электропроводность может быть увеличена во много раз с помощью специальной термообработки, а также путем введения специальных примесей в кристаллическую решетку. Получающиеся в результате этого вещества

могут иметь электропроводность, относящуюся к верхней части полупроводниковой зоны, а также могут распространяться в зону, соответствующую металлическим свойствам.

Порошок оксида цинка состоит из прозрачных бесцветных кристаллов, которые в видимом свете кажутся белыми из-за сильного отражения, падающего на них света.

Резкое превращение ZnO из отражающего материала в поглощающий происходит при длине волны, равной 385 нм, вблизи границы между ультрафиолетовой и видимой областями спектра.

В инфракрасной области окись цинка проявляет способность к поглощению в среднем диапазоне (17 – 24 мкм) и отражает свет во всех других.

Фото- и катодолюминесценции чистого оксида цинка посвящено большое число работ. Отмечается, что в зависимости от условий синтеза ZnO люминесцирует или в ультрафиолетовой, или в видимой, или в двух указанных областях спектра.

Наибольшее распространение получила зеленая полоса спектра с максимумом на 510 нм. В подавляющем числе работ эту полосу приписывают сверх-стехиометрическому цинку. Однако остается открытым вопрос о локализации избытка цинка в решетке ZnO. В тоже время большинство авторов, опираясь на свои результаты, полученные при сравнении условий синтеза и спектров ЭПР образцов, приходят к предположению, что центр зеленой люминесценции представляет собой кислородную вакансию. Следует отметить, что среди сторонников кислородной вакансии также нет общего мнения о том, какие вакансии ответственны за зеленую полосу, – однократно ионизированные или незаряженные? Так авторы работ считают, что кислородная вакансия является очень глубоким донором с энергией ионизации 2,5 – 2,72 эВ соответственно. По их мнению, излучательный переход, сопровождаемый излучением на 510 нм, обусловлен перебросом электрона

«зона – зона» и обратным переходом на возбужденную нейтральную вакансию кислорода.

Помимо участия сверхстехиометрического цинка в формировании зеленой полосы люминесценции существует ряд работ, в которых авторы приписывают ответственность за нее другим центрам. Так в работе [4] авторы считают, что центры зеленой люминесценции принадлежат вакансиям цинка.

Оксид цинка встречается в природе в виде минерала цинкита. Основными методами получения ZnO в промышленности является обжиг цинкового концентрата с последующей продувкой воздухом при 1200 °С и улавливанием пылевидного оксида цинка в специальных фильтрах, а также метод сжигания Zn на воздухе или прокаливание гидроксида, нитрата или оксалата Zn.

ZnO нашел широкое применение в различных отраслях промышленности, где он используется как:

1. Активатор вулканизации некоторых каучуков;
2. Вулканизирующий агент хлоропреновых каучуков;
3. Катализатор синтеза метанола;
4. Белый пигмент при производстве красок и эмалей;
5. Наполнитель и пигмент в производстве: резины, пластмасс, бумаги, парфюмерии и косметике;
6. В медицине в виде присыпок и в составе мазей как антисептик;
7. Добавка к кормам для животных;
8. В производстве стекла и красок на основе жидкого стекла;
9. Как один из компонентов преобразователя ржавчины.

Известно также, что оксид цинка обладает фотокаталитической активностью, что на практике используется для создания самоочищающихся поверхностей, бактерицидных покрытий для стен и потолков в больницах и пр.

Для фотокаталитической очистки воды в промышленных масштабах оксид цинка в настоящее время не используется.

Оксид цинка является весьма перспективным материалом при создании акустоэлектронных усилителей, работающих на объемных волнах. Усилитель продольных акустических волн в диапазоне 0,6 – 2,4 ГГц обеспечивал усиление в 20 дБ. Среди пьезополупроводниковых материалов, используемых в настоящее время для создания акустоэлектронных генераторов (АЭГ), лучшим является ZnO, так как из-за высоких значений коэффициента электромеханической связи создается возможность получения наибольшего эффекта взаимодействия акустической волны и дрейфующих носителей. АЭГ могут применяться как передатчики модулированных по частоте сигналов сверхвысокой частоты (СВЧ), телеметрические передатчики, преобразующие температуру, освещение и напряжение в сверхвысокочастотномодулированный сигнал, как генераторы перестраиваемого напряжения для создания СВЧ и ВЧ супергетеродинного приемника и как преобразователи, преобразующие модулированное по интенсивности лазерное излучение в СВЧ-модулированные сигналы. Малые величины питающего напряжения и размеры дают возможность использовать АЭГ в транзисторных схемах.

Кроме того, порошок оксида цинка – перспективный материал как рабочая среда для порошковых лазеров. На основе оксида цинка создан светодиод голубого цвета. Исследуется возможность использования тонких пленок и иных наноструктур на основе оксида цинка в качестве чувствительных элементов для газовых и биологических сенсоров.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Приготовление препаратов окиси цинка с нарушенной стехиометрией (метод высокотемпературной прокалки)

10 – 12 г порошкообразной окиси цинка (для люминофоров) помещают в

тигель, закрывают специальной химически-стойкой тканью, затем сверху насыпают слой активированного угля толщиной 2 – 3 см. Наличие слоя активированного угля будет способствовать снижению парциального давления кислорода, за счет реакции окисления углерода атмосферным кислородом.

В муфельную печь, предварительно разогретую до заданной температуры 750 °С помещают тигель с окисью цинка на 4 часа.

По истечению времени прокалики, тигель вынимают из печи и охлаждают на воздухе.

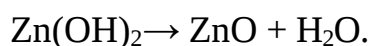
Синтез наноразмерного оксида цинка золь-гель методом

Методика синтеза наноразмерного оксида цинка состоит из следующих основных стадий:

1. Растворение цинксодержащего прекурсора в дистиллированной воде;
2. Синтез золя оксида цинка;
3. Перевод золя в гель;
4. Центрифугирование полученного геля и его отмывка дистиллированной водой;
5. Просушка геля при определенной температуре.

На первой стадии взвешивали на аналитических весах 8,76 грамм ацетата цинка 2-водного ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Затем его количественно переносили в химический стакан и добавляли 200 мл дистиллированной воды, полученную смесь оставляли перемешиваться в течение 15 минут до полного растворения.

На второй стадии в готовый раствор ацетата цинка вводили при интенсивном перемешивании по каплям 25 % раствор аммиака с постоянным контролем pH. Процесс завершали при pH 8, так как именно при этом значении кислотности наблюдается образование оксида цинка из его гидроксида:



При pH < 8 будет наблюдаться неполное осаждение ионов цинка и, как

следствие, дополнительные потери реагентов, которые приведут к уменьшению выхода готового продукта. При $\text{pH} > 8$ будет происходить процесс растворения оксида и гидроксида цинка с образованием различных цинкатыных комплексов, например, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$. Хотелось бы отметить, что при достижении $\text{pH} = 8$ наблюдается образование устойчивого геля.

На третьем этапе полученный гель центрифугировали при 2500 об/мин в течении 5 минут и промывали 3 раза дистиллированной водой, данная процедура предназначена для удаления различных примесных ионов (нитрат-, сульфат- и ацетат-ионов), оставшихся после проведения реакции между цинксодержащим прекурсором и раствором аммиака.

На четвертой стадии отмытые гели высушивались при температуре 75° . Данная операция проводилась с целью разрушения гидроксидных комплексов цинка, оставшихся от предыдущих этапов синтеза наноразмерного ZnO, и удаления воды, заключенной в порах геля.

Содержание отчета о работе

Отчет о лабораторной работе должен включать:

- 1) цель данной работы;
 - 2) приборы и материалы, используемые в работе;
- описание методик получения оксида цинка с нарушенной стехиометрией;
- 3) письменные ответы на контрольные вопросы.

Указания по технике безопасности

Прежде чем приступать к выполнению лабораторной работы, необходимо: пройти инструктаж по ТБ и ПБ и расписаться в контрольном листе;

- 1) к выполнению лабораторных и практических работ допускаются только те студенты, которые прошли проверку знаний требований ПБ на рабочем месте, и при наличии их подписи в контрольном листе регистрации

инструктажа студентов по охране труда;

2) занятия со студентами по выполнению лабораторных работ проводятся в помещениях учебных лабораторий с наличием электроприборов, электроустановок и оргтехники, отвечающих требованиям пожарной безопасности.

Контрольные вопросы по усвоению теоретического материала

1. Каким типом проводимости обладают кристаллы окиси цинка, приготовленные в данной работе?

2. Как по спектру люминесценции образца окиси цинка сделать заключение о типе дефектов в нем?

3. Как при постоянной температуре прокалки получить максимальную концентрацию избыточного цинка в образце?

4. Как нужно изменить условия прокалки, чтобы изменить тип проводимости кристаллов окиси цинка?

Вопросы к защите лабораторной работы

1. Термодинамика образования дефектов по Шоттки в бинарном кристалле. Потенциал Гиббса, энтальпия и энтропия процесса образования дефектов по Шоттки. Термодинамическая вероятность. Вывод константы равновесия процесса образования дефектов по Шоттки.

2. Термодинамика образования дефектов по Френкелю в бинарном кристалле. Потенциал Гиббса, энтальпия и энтропия процесса образования вакансий. Термодинамическая вероятность. Вывод константы равновесия процесса образования дефектов по Френкелю.

3. Влияние парциальных давлений паров элементов на ситуацию собственного разупорядочения. Причины появления только электронной, только дырочной или смешанной проводимости. Показать графически связь проводимости и доминирующих типов дефектов.

4. Зависимость структурно – чувствительных свойств сложных

полупроводников от энергии диссоциации молекул полупроводника в газовой фазе. Показать графически типы доминирующих дефектов и тип проводимости в зависимости от степени диссоциации молекулы металлоида (большая, средняя, малая).

Литература:

1. Ковтуненко П. В. Физическая химия твердого тела. Кристаллы с дефектами : учеб. пособие / П. В. Ковтуненко. – М. : Высш. шк., 1993. – 352 с.
2. Синельников Б. М. Физическая химия кристаллов с дефектами : учеб. пособие для студентов вузов / Б.М. Синельников. – М. : Высшая школа, 2005. – 136 с.
3. Келли А. Кристаллография и дефекты в кристаллах / А. Келли, Г. Гровс. – М. : Мир, 1974. – 496 с.
4. Бокий Г. Б. Кристаллохимия / Г. Б. Бокий; АН СССР. – Изд. 3-е, перераб. и доп. – М. : Наука, 1971. – 400 с.

Лабораторная работа № 5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ Оксида цинка И УРОВНЕЙ ЗАЛЕГАНИЯ ДЕФЕКТОВ ПО СПЕКТРАМ ДИФФУЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ

Цель работы. Ознакомиться с принципом определения ширины запрещенной зоны и энергий залегания дефектов в широкозонных полупроводниках.

В результате выполнения лабораторной работы студенты должны:
Знать: теоретические основы и принципы определения ширины запрещенной зоны и энергий залегания дефектов в широкозонных полупроводниковых материалах.

Уметь: выполнять подготовку проб для определения ширины запрещенной зоны и энергий залегания дефектов в широкозонных полупроводниковых материалах.

Владеть: навыками выполнения измерений и обработки спектров диффузного отражения на спектрофотометре СФ-56.

Инструменты и принадлежности для работы

1. Спектрофотометр СФ-56
2. Кюветы
3. Образцы ZnO с нарушенной стехиометрией, полученные в ходе лабораторной работы № 4.
4. Оксид магния (MgO);
5. Шпатели;
6. Этиловый спирт (96 %).

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Если световой поток Φ_0 от какого-либо источника света S попадает на предмет, то он частично Φ_R отражается от него, частично преломившись проникает вглубь тела. Прошедший вглубь предмета световой поток частично

поглощается Φ_a , что сопровождается переходом лучистой энергии в какой-либо иной вид энергии, а некоторая часть Φ_τ может пройти через тело. По закону сохранения энергии сумма трех отдельных потоков должна быть равна энергии падающего потока:

$$\Phi_R + \Phi_a + \Phi_\tau = \Phi_0 \quad (5.1)$$

Если разделить обе части уравнения на падающий поток, то получим:

$$\Phi_R/\Phi_0 + \Phi_a/\Phi_0 + \Phi_\tau/\Phi_0 = 1 \quad (5.2)$$

Отношение отраженного потока к падающему называется коэффициентом отражения – R (Reflection). Отношение поглощенного потока к падающему называется коэффициентом поглощения – A (Adsorption). Отношение пропущенного потока к падающему дает коэффициент пропускания – T (Transition).

Как видно из формулы (5.1) и (5.2) между этими коэффициентами существует зависимость:

$$I = R + A + T \quad (5.3)$$

Ясно, что если тело не пропускает излучение, то коэффициент пропускания равен нулю, т.е. мы получаем для этого специального случая отношение:

$$I = R + A \quad (5.4)$$

Каждый из потоков зависит от спектрального состава излучения, падающего на данное тело, физических свойств этого тела и его размеров. Физические свойства тела и его размеры характеризуются спектральными

коэффициентами поглощения α_λ , отражение ρ_λ и пропускания τ_λ , каждый из которых определяется как:

$$\alpha_\lambda = (\Phi_\alpha)_\lambda / \Phi_\lambda; \rho_\lambda = (\Phi_\rho)_\lambda / \Phi_\lambda; \tau_\lambda = (\Phi_\tau)_\lambda / \Phi_\lambda \quad (5.5)$$

где Φ_λ – однородный лучистый поток, падающий на данное тело;

$(\Phi_\alpha)_\lambda$, $(\Phi_\rho)_\lambda$, $(\Phi_\tau)_\lambda$ – однородные лучистые потоки поглощенный, отраженный и прошедший через данное тело.

При попадании электромагнитного излучения на поверхность любого материала могут наблюдаться следующие оптические явления:

1. Отражение от поверхности (отражение);
2. Проникновение излучения в приповерхностный слой и (или) глубже (пропускание);
3. Поглощение в материале (задерживание);
4. Различная реакция на излучение с разными длинами волн (селекция);
5. Преобразование длины волны (вторичное излучение);
6. Реакция на положение плоскости волны (поляризация).

Существуют три типа отражения излучения:

1. Правильное (зеркальное) отражение подчиняющееся законам оптики.
2. Диффузное отражение, происходящее на неровной отражающей поверхности.
3. Смешанное (уширенное) направленное отражение.

Что касается диффузного отражения, то диффузные поверхности очень сильно рассеивают свет, падающий на них под любым углом.

Наибольшим диффузным отражением, приближающимся к идеальному, обладает слой окиси магния MgO или окиси титана TiO₂.

В принципе, ни один из существующих материалов не обладает отражением какого-либо одного типа, но лишь комбинациями различных типов отражений в различных соотношениях. Например, серебряное зеркало дает почти полностью зеркальное отражение (98%), в то время как поверхность из

окиси магния дает почти диффузное отражение. Порошковые материалы, как правило, очень сильно рассеивают свет, поэтому для анализа таких материалов используют спектры диффузного отражения.

Рассмотрим, как на основе спектров диффузного отражения можно определить ширину запрещенной зоны кристалла и оценить его дефектную ситуацию. Идеальный (бездефектный) кристалл полупроводника поглощает только такой свет, энергия квантов которого достаточна для переброса электронов из валентной зоны в зону проводимости. Необходимая для такого перехода минимальная энергия определяется шириной запрещенной зоны E_g . Поскольку для полупроводника характерны широкие зоны разрешенных состояний, то в спектре отражения наблюдаются широкие полосы. По довольно резкой границе полосы поглощения, которую называют краем полосы фундаментального поглощения, можно определить ширину запрещенной зоны, точнее так называемую оптическую ширину её.

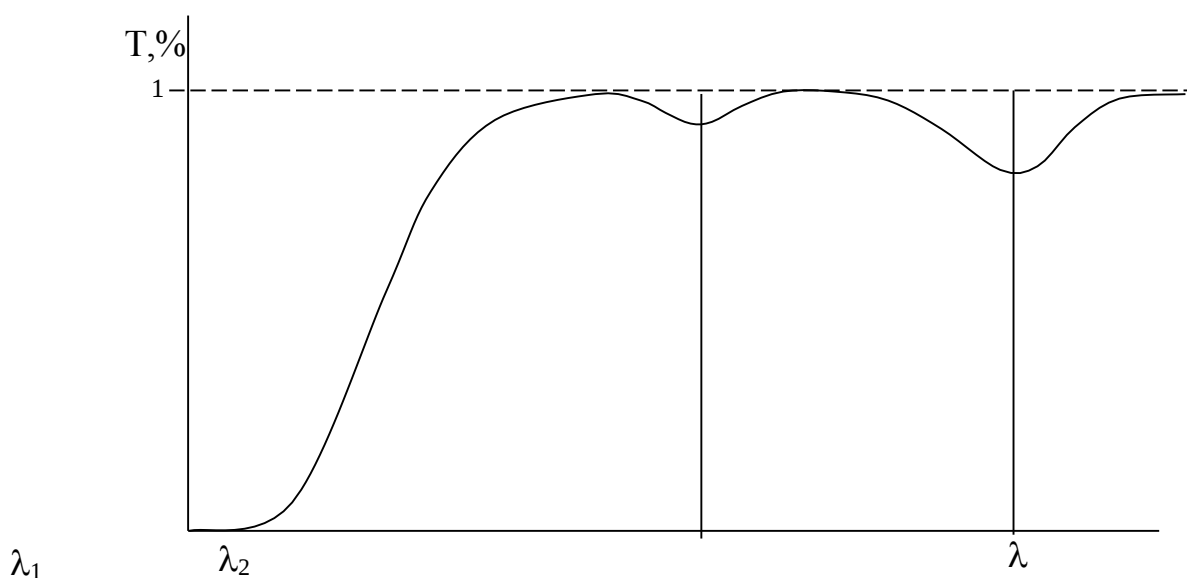


Рисунок 5.1 – Схематичный вид спектра отражения полупроводникового кристалла с дефектами двух типов

Если в кристалле имеются собственные дефекты, то в длинноволновой области отражения появляются области поглощения (рис. 5.1). Аналогичная

картина наблюдается, если в кристалл вводят примесь.

Этому факту можно дать следующее объяснение. Наличие в кристалле дефектов приводит к появлению локальных энергетических уровней внутри запрещенной зоны (рис. 5.2.). Под воздействием возбуждающего света электрон может быть поднят с локального уровня в зону проводимости, причем поскольку для этого требуется квант меньшей энергии, чем для переброса электрона из валентной зоны в зону проводимости (переход зона – зона), то и происходит появление длинноволновых полос поглощения.

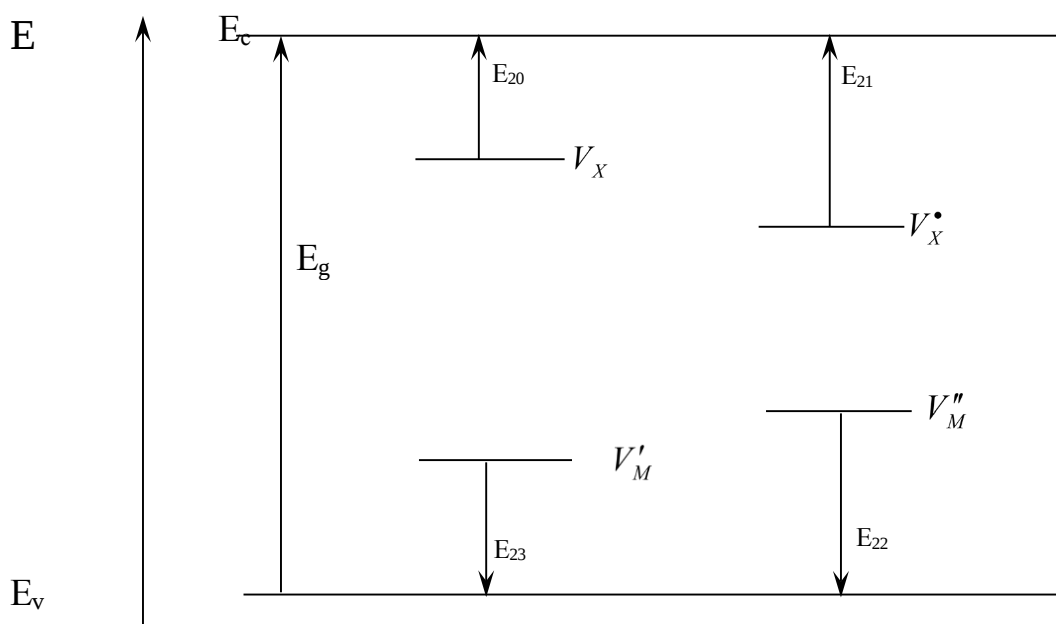


Рисунок 5.2 – Зонная диаграмма типичного полупроводника с собственными точечными дефектами

Если введенные примеси вызывают свечение, то их называют активаторами, а соответствующие им полосы поглощения на спектре диффузного отражения – активаторными полосами поглощения.

Установка для снятия спектров диффузного отражения

Установка предназначена для измерения коэффициента диффузного отражения диффузно-отражающих веществ в области спектра от 200 до

1100 нм.

Спектральный диапазон, нм..... от 200 до 1100

Диапазон показаний шкалы коэффициентов отражения, от 0 до 110

%....

Диапазон измерения коэффициентов отражения, от 3 до 100

%.....

Длина волны, при которой производится смена фотоэле-

ментов, нм..... 710

Принцип действия установки

Установка рассчитана для измерения коэффициента диффузионного отражения исследуемого образца T , равного отношению интенсивности потока излучения I , отразившегося от кюветы с исследуемым образцом, к интенсивности потока излучения I' , отразившегося от кюветы с эталонным веществом умноженное на коэффициент отражения от эталона T' и выражается формулой:

$$T = (I/I')T' \quad (5.6)$$

В качестве эталона используется порошок MgO , коэффициент отражения которого, как известно, равен 96%.

В монохроматический поток излучения с помощью устройства для поочередного ввода-вывода кювет с эталоном и исследуемым веществом (рис. 5.3) поочередно вводятся эталон и исследуемый образец. При введении эталонного образца стрелка измерительного прибора останавливается на делении "96" регулировкой ширины щели (6, рис. 5.4) и значение установившегося при этом светового потока принимают за 100% отражения. При введении в поток излучения исследуемого образца стрелка измерительного прибора отклоняется пропорционально изменению потока, величина коэффициента отражения отсчитывается по шкале в процентах отражения.

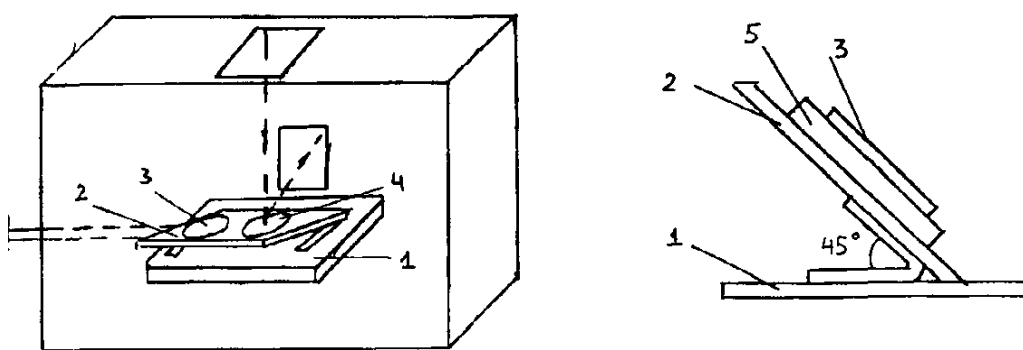


Рисунок 5.3 Кюветное отделение: 1 – подвижная каретка, 2 – столик для кювет, 3 – кювета с эталоном, 4 – кювета с исследуемым образцом, 5 – кюветодержатель

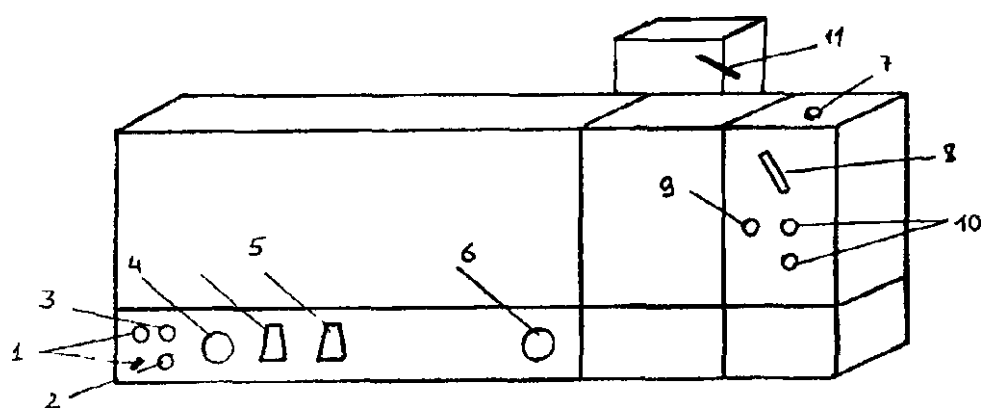


Рисунок 1.4 Органы управления установкой: 1 – «Сеть»; 2 – сигнальная лампа "Д"; 3 – сигнальная лампа "Н"; 4 – рукоятка изменения длины волны; 5 – рукоятка "Отсчет" для выбора шкалы измерения; 6 – регулировка ширины щели; 7 – рукоятка смены фотоэлемента; 8 – «чувствительность»; 9 – рукоятка положения шторок, 10 – установка "0"; 11 – рукоятка переключения конденсора

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Методика запрессовки кювет

Образцы для измерения спектров отражения готовятся следующим образом. Две одинаковые кюветы и стеклянные пластины для затирки, перед заполнением исследуемого и эталонного порошка протирают бязью,

смоченной спиртом. Затем кюветы заполняют порошками и уплотняют стеклянными пластинами. Излишки порошка срезаются острыми гранями пластинок на уровне краев кювет.

Порядок работы на приборе СФ-56

1. Установите в рабочее положение фотоэлементы и источник излучения, соответствующее выбранному спектральному диапазону измерения.

2. Закройте фотоэлемент, поставив рукоятку 9 (см. рис. 5.4) шторки в положение "ЗАКР."

3. Включите тумблер "СЕТЬ", после чего должны загореться сигнальная лампа "Сеть" и сигнальная лампа "Д" или "Н" в соответствии с выбранным источником излучения.

4. Стабильная работа установки обеспечивается через один час после включения.

5. Для включения после лампы накаливания водородной (дейтериевой) лампы переключите конденсор рукояткой 11 (см. рис. 5.4); после минутного прогрева лампа автоматически загорается. Переход от лампы накаливания к дейтериевой производить на длине волны $\lambda = 400$ нм.

6. После включения установки установите требуемую длину волны рукояткой 4 (см. рис. 5.4).

7. Установите рукоятку "Чувствительность" в положение "1". Если поток излучения недостаточен, установите рукоятку в положение "2" или "3", не забывая устанавливать "0".

Измерение коэффициента диффузного отражения

1. Установите на пути потока излучения кювету с порошком MgO .

2. Установите рукоятку 5 (рис. 5.4) в положение "x1".

3. Установите рукояткой 10 стрелку измерительного прибора на "0".

4. Откройте фотоэлементы, установив рукоятку шторки 9 в положение "ОТКР."

5. Установите стрелку измерительного прибора на деление "96", вращая рукоятку 6 механизма изменения ширины щели.

6. Введите в поток излучения исследуемый образец, перемещая каретку 1 (рис. 5.3) и снимите отсчет по шкале отражения T .

7. Выведите из потока излучения исследуемый образец и введите кювету с MgO , при этом стрелка измерительного прибора должна вернуться на деление "96".

Произведите измерение при разных длинах волн не забывая при этом на кювете с MgO стрелку измерительного прибора устанавливать на деление "96" и результаты занесите в таблицу 5.1.

Таблица 5.1 – Экспериментальные результаты

λ , нм	T , %
240	
250	
260	
и т.д.	

По полученным результатам постройте график зависимости коэффициента диффузного отражения T от длины волны λ .

Определение оптической ширины запрещенной зоны по спектрам диффузного отражения

По графику зависимости коэффициента диффузного отражения от длины волны можно рассчитать ширину запрещенной зоны исследуемого материала.

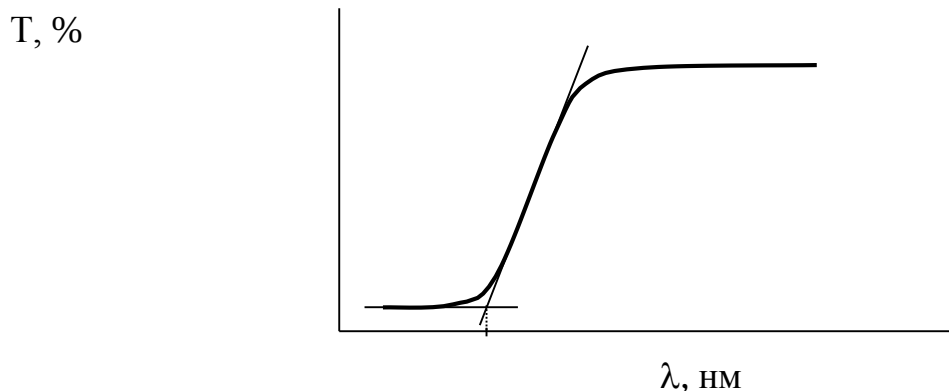


Рисунок 5.5 – Типичный вид спектра диффузного отражения. Для этого необходимо провести касательные к спектральной зависимости коэффициента диффузного отражения как показано на рис. 5.5, и от точки пересечения провести перпендикуляр на ось λ . Точка пересечения его с осью абсцисс даст длину волны, соответствующую краю полосы фундаментального поглощения.

Известно, что связь между длиной волны и энергией кванта, которая переводит электрон из валентной зоны в зону проводимости задается формулой:

$$E_g = hc/\lambda \quad \text{или} \quad E_g = 1240/\lambda \text{ (эВ)}$$

Содержание отчета о работе

Отчет о лабораторной работе должен включать:

- 1) цель данной работы;
- 2) приборы и материалы, используемые в работе;
- 3) ход выполнения работы;
- 4) полученные экспериментальные результаты, таблицы расчетов, графики и выводы;
- 5) письменные ответы на контрольные вопросы.

Указания по технике безопасности

Прежде чем приступать к выполнению лабораторной работы, необходимо:

- 1) пройти инструктаж по ТБ и ПБ и расписаться в контрольном листе;
- 2) к выполнению лабораторных и практических работ допускаются только те студенты, которые прошли проверку знаний требований ПБ на рабочем месте, и при наличии их подписи в контрольном листе регистрации инструктажа студентов по охране труда;
- 3) занятия со студентами по выполнению лабораторных работ проводятся в помещениях учебных лабораторий с наличием

электроприборов, электроустановок и оргтехники, отвечающих требованиям пожарной безопасности.

Контрольные вопросы по усвоению теоретического материала

1. Какое основное отличие проводимости полупроводников от проводимости металлов?
2. Как образуются валентная зона и зона проводимости в полупроводниках?
3. Какие процессы происходят в полупроводниках при поглощении света?
4. Что такое собственный полупроводник?
5. Что определяет ширина запрещенной зоны в полупроводниках?

Вопросы к защите лабораторной работы

1. Нелегированный полупроводник имеет ширину запрещённой зоны, равную 4 эВ. В какой цвет окрасится пластинка из этого полупроводника? Длина волны видимого света лежит в интервале от 400 нм до 780 нм.

2. Нелегированный полупроводник имеет ширину запрещённой зоны, равную 2 эВ. В какой цвет окрасится пластинка из этого полупроводника? Длина волны видимого света лежит в интервале от 400 нм до 780 нм.

3. Как получают полупроводники р-типа и n-типа?

4. Как располагаются на зонной схеме примесные уровни доноров и акцепторов?

5. Что такое собственное поглощение и примесное поглощение?

6. Как влияет на точность измерений толщина пластинки кристалла? Существует ли оптимальная толщина пластинки?

7. Что происходит внутри прибора, когда экспериментатор вращает ручку «wave length» (длина волны)?

8. Длина волны видимого света лежит приблизительно в пределах $4000 \text{ \AA} \leq \lambda \leq 8000 \text{ \AA}$. Прозрачное вещество имеет ширину запрещенной зоны $\Delta E = 5 \text{ эВ}$. Каков цвет этого вещества?

Литература:

1. Рембеза С. И. Физика твердого тела : Курс лекций / С. И. Рембеза, Н. И. Каргин, Ч.1, Структура и строение кристаллов. – Ставрополь : СевКавГТУ, 2003.
2. Рембеза С. И. Физика твердого тела : курс лекций / С. И. Рембеза Н. И. Каргин, Ч.2, Тепловые и электрические свойства твердых тел. – Ставрополь : СевКавГТУ, 2003.
3. Рембеза С. И. Физика твердого тела : курс лекций / С. И. Рембеза, Н. И. Каргин, Ч.3, Оптические, диэлектрические и магнитные свойства твердых тел. – Ставрополь : СевКавГТУ, 2003.

Лабораторная работа № 6

ПОЛУЧЕНИЕ ИГОЛЬЧАТЫХ КРИСТАЛЛОВ АНТРАХИНОНА

Цель работы. Получение игольчатых кристаллов антрахинона и их очистка методом возгонки.

В результате выполнения лабораторной работы студенты должны: Знать: основные понятия и закономерности синтеза органических кристаллов.

Уметь: самостоятельно собирать установки для получения органических соединений и их очистки;

Владеть: навыками очистки кристаллов методом возгонки;

Инструменты и принадлежности для работы

1. Трехгорлая колба;
2. Верхнеприводная мешалка;
3. Стекланный обратный холодильник;
4. Капельная воронка
5. Водяная баня;
6. Колба Бунзена
7. Воронка Бюхнера;
8. Фарфоровая чашка;
9. Фильтровальная бумага;
10. Водоструйный насос;
11. Сушильный шкаф.
12. Газовая горелка или электрическая плитка.

Вещества и реактивы:

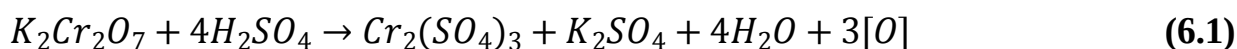
1. Антрацен;
2. Серная кислота;
3. Бихромат калия;

Теоретическая часть

Теоретическое обоснование. Окисление – один из важнейших методов

органической химии. Его применяют для синтеза кислородсодержащих органических соединений или же для идентификации вещества. Известен широкий спектр окислителей – кислород, перманганат калия, хромовый ангидрид, хромовая смесь и другие.

В лаборатории часто применяют окислительную смесь – бихроматы в разбавленной серной кислоте. Реакцию окисления в этих случаях обычно ведут в водной среде или в ледяной уксусной кислоте. Собственно, окислителем является кислород, образующийся в результате реакции 6.1:

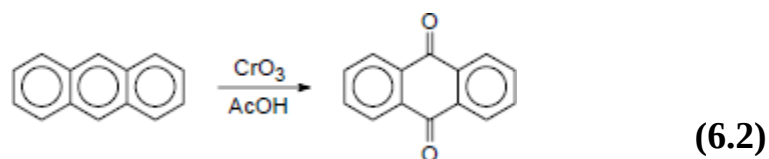


Этим уравнением можно пользоваться для подсчёта количества окислителя, необходимого для реакции.

Окисление бихроматом в кислой среде используется для получения антрахинона из антрацена, трифенилкарбинола из трифенилметана, альдегидов и кетонов из соответствующих спиртов и так далее.

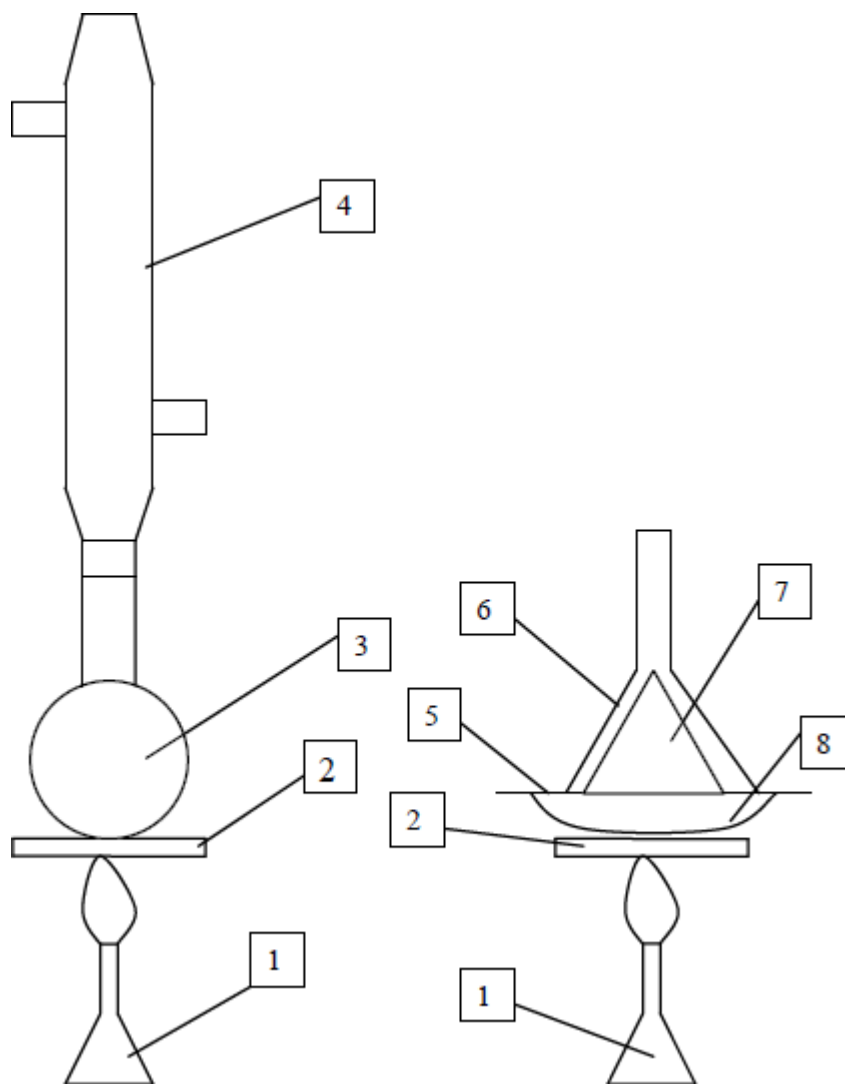
В ряде случаев применение кристаллогидрата бихромата натрия $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ предпочтительней, так как его растворимость в воде и в ледяной уксусной кислоте больше, чем у $K_2Cr_2O_7$.

Основная реакция синтеза антрахинона:



Указания по порядку выполнения работы

На рисунке 6.1 представлена схема прибора для синтеза антрахинона и его очистки методом возгонки.



1 – горелка; 2 – асбестовая сетка; 3 – колба на 200 см³; 4 – обратный холодильник; 5, 7 – фильтровальная бумага;
6 – воронка; 8 – фарфоровая чашка

Рисунок 6.1 – Схема прибора для синтеза антрахинона и его очистки методом возгонки

Задание

Получить и подготовить необходимые для синтеза антрахинона и его очистки методом возгонки химические реактивы и химическую посуду.

Порядок выполнения работы

1. Получение кристаллов антрахинона

В колбу, снабжённую обратным холодильником, помещают антрацен и раствор бихромата калия в 20 см³ воды (согласно схеме прибора на рисунке (6.1). Колбу нагревают на асбестовой сетке. Когда смесь закипит, то через верхний конец холодильника приливают **(ОСТОРОЖНО!)** 5,4 см³

концентрированной серной кислоты. Кислоту приливают постепенно, пользуясь воронкой и защитными очками. Содержимое колбы продолжают нагревать, пока раствор не станет зеленым, на что требуется около 40 мин. Затем колбу охлаждают, приливают 100 см³ воды, осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера под вакуумом водоструйного насоса. Кристаллы на фильтре промывают небольшим количеством холодной воды и высушивают на воздухе или в сушильном шкафу при температуре 50 – 70 °С.

2. Очистка кристаллов антрахинона методом возгонки

Сухой антрахинон (грязно-жёлтые кристаллы) очищают возгонкой. Для этого берут фарфоровую чашечку диаметром 8 – 10 см, помещают в неё осадок, покрывают кружком фильтровальной бумаги с проколотыми отверстиями. На кружок помещают опрокинутую воронку со вставленным в неё сухим фильтром и нагревают фарфоровую чашечку на медленном огне до тех пор, пока воронка не станет тёплой. После этого нагревание продолжают ещё 10 минут, затем охлаждают.

Возогнанный антрахинон – жёлтые иглы – собирают, взвешивают и вычисляют выход. Обычно выход неочищенного продукта составляет примерно 90 %.

Форма отчета

Отчет должен содержать схему установки для получения кристаллов антрахинона, схему установки для очистки кристаллов методом возгонки; описание методики синтеза антрахинона и его очистки, фото игольчатых кристаллов антрахинона и расчет выхода основного продукта.

Указания по технике безопасности

Прежде чем приступать к выполнению лабораторной работы, необходимо:

- пройти инструктаж по ТБ и ПБ и расписаться в контрольном листе;
- к выполнению лабораторных и практических работ допускаются только те студенты, которые прошли проверку знаний требований ПБ на рабочем месте, и при наличии их подписи в контрольном листе регистрации инструктажа студентов по охране труда;

занятия со студентами по выполнению лабораторных работ проводятся в помещениях учебных лабораторий с наличием электроприборов, электроустановок и оргтехники, отвечающих требованиям пожарной безопасности.

Контрольные вопросы по усвоению теоретического материала

1. Какие агенты-окислители применяют при окислении органических веществ? Напишите ионно-электронное и молекулярное уравнения реакции окисления антрацена в сернокислой среде: 1) дихроматом калия; 2) перманганатом калия.

2. Какой вид имеют структурные формулы антрацена и антрахинона? Какие положения в молекуле антрацена и почему наиболее активны при действии окислителей?

Вопросы к защите лабораторной работы

1. Какие существуют методы очистки органических соединений кроме возгонки? Какой научный термин применяют вместо возгонки?

2. Почему окисляется в указанных условиях антрацен, а бензол не окисляется? Где и для чего применяют антрахинон? Приведите схему синтеза ализарина.

3. Какую массу антрахинона (в г) вы должны получить при вышеуказанной загрузке реагентов, если практический выход красителя составит примерно 85,5 %?

4. Почему антрахинон окрашен? Укажите в его структуре хромофорную группировку.

Меры предосторожности

1. При попадании на кожу серной кислоты нужно обожжённое место промыть сильной струёй воды.

2. При попадании кислоты или щёлочи в глаз нужно промывать его длительное время большим количеством воды, направляя нерезкую струю

прямо в глаз.

Литература:

1. Шаскольская, М. П. Кристаллография / М. П. Шаскольская. – М. : Высшая школа, 1976. – 391 с.
2. Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия. Санкт-Петербург: Иван Федоров, 2002 (гл. 26, раздел 2).
3. Лабораторные работы по органической химии. Изд. 4-е, под ред. О.Ф. Гинзбурга и А.А. Петрова. М.: Высш. школа, 1982 (с. 129 – 136; 140).
4. Матухин, В. Л. Физика твердого тела : учебное пособие / В. Л. Матухин, В. Л. Ермаков. — Санкт-Петербург : Лань, 2022. — 224 с. — ISBN 978-5-8114-0923-5.
5. Белов, П. А. Физика конденсированного состояния : учебное пособие / П. А. Белов, Н. А. Емельянов. — Курск : КГУ, 2020. — 107 с.
6. Онуфриенок, В. В. Точечные дефекты и их влияние на физические свойства кристаллов : монография / В. В. Онуфриенок, А. В. Чжан. — Красноярск : КрасГАУ, 2018. — 144 с. — ISBN 978-5-94617-446-6

Лабораторная работа № 7

ПОЛУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ АЦЕТИЛСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ и их очистка методом перекристаллизации

Цель работы. Получение и изучение кристаллов ацетилсалициловой кислоты.

В результате выполнения лабораторной работы студенты должны: Знать: основные понятия и закономерности синтеза органических кристаллов.

Уметь: самостоятельно собирать установки для получения органических соединений и их очистки;

Владеть: навыками очистки кристаллов методом перекристаллизации;

Инструменты и принадлежности для работы

1. Коническая колба;
2. Верхнеприводная мешалка;
3. Стекланный обратный холодильник;
4. Капельная воронка
5. Водяная баня;
6. Колба Бунзена
7. Воронка Бюхнера;
8. Фарфоровая чашка;
9. Фильтровальная бумага;
10. Водоструйный насос;
11. Сушильный шкаф.
12. Газовая горелка или магнитная мешалка с подогревом.

Вещества и реактивы:

1. Салициловая кислота;
2. Уксусный ангидрид;
3. Серная кислота;
4. Этанол

Теоретическая часть

6 марта 1899 г. немецкой компанией «*Friderich Bayer & Co*» был получен патент на торговую марку «Аспирин» от Императорского патентного ведомства в Берлине.

Аспирин – это торговое название ацетилсалициловой кислоты. Слово «аспирин» происходит от латинского названия растения таволга (лабазник, спирея) *Spiraea ulmaria*, из цветков которой в 1835 г. немецкий химик Карл Якоб Ловиг (1803 – 1890) выделил салициловую кислоту. Он назвал ее *spirsäure* (в переводе с немецкого *säure* означает «кислота»). К части слова «*spir*» впереди добавили «а» от «ацетил» и окончание «ин», характерное для многих названий лекарств. Так появилось слово, знакомое всем уже более ста лет.

Аспирин – это одно из самых известных лекарственных средств. У этого препарата есть несколько сотен синонимов, например, ацетилсалициловая кислота, анопирин, аспро, ацесал, ацетилин, ацилпирин, джасприн, колфарит, новандол, ново-джесик, ронал, *acesal*, *aceticyl*, *acetol* и другие.

Ацетилсалициловая кислота была впервые синтезирована в 1852 г. французским химиком Шарлем Жераром (Герхардтом) (1816–1856). Правда, она не отличалась чистотой. 10 августа 1897 г. немецкий химик Феликс Хоффманн (1868 – 1946) из «*Friderich Bayer & Co*» получил чистую ацетилсалициловую кислоту из 2 частей салициловой кислоты и 3 частей уксусного ангидрида, о чем была сделана запись в его лабораторном журнале. Споры о том, кто же на самом деле придумал аспирин, не утихают до сих пор. Немецкий химик Артур Эйхенгрюн (1867 – 1949), так же работавший в то время в «*Friderich Bayer & Co*», впоследствии утверждал, что именно он руководил разработкой препарата аспирин, а Феликс Хоффманн был только простым исполнителем его синтеза. В 1899 г. аспирин стал поступать в аптеки. Сначала он продавался в виде порошка, а с 1904 г. - в таблетках.

Родиной российского аспирина стала Казань. В 1914 г. он был получен Александром Ерминингельдовичем Арбузовым (1877–1968) в химической лаборатории Императорского Казанского университета. Аспирин был необходим для нужд российской армии, участвующей в Первой мировой

войне. А уже в 1915 г. открылся Казанский городской феноло-салициловый завод, выпускавший не только аспирин (до 16 кг/сут), но и другие производные салициловой кислоты, а также фенол.

Ацетилсалициловая кислота представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, малорастворимое в холодной воде, растворимое в горячей воде и этаноле, растворах щелочей и карбонатов щелочных металлов. Плавится при 133 – 138 °С.

По химической природе аспирин – это одновременно ароматическая карбоновая кислота и сложный эфир. Аспирин легко подвергается гидролизу. При этом получают салициловую и уксусную кислоты. Образующуюся уксусную кислоту можно обнаружить по запаху, а салициловую кислоту – цветной реакцией с $FeCl_3$.

Известно, что аспирин в водном растворе подвергается самопроизвольному гидролизу. При 25°С он практически полностью разрушается уже за неделю. Процесс ускоряется при нагревании раствора. Во влажном воздухе аспирин так же постепенно гидролизует. При длительном хранении таблеток аспирина они покрываются блестящими кристалликами салициловой кислоты, образующейся в ходе его распада. При этом ощущается запах выделившейся уксусной кислоты. Самопроизвольное разложение аспирина является примером автокаталитической реакции.

Перекристаллизация – один из самых эффективных методов очистки твердых соединений. Этот метод основан на различной растворимости химических соединений в горячем и холодном растворителе (изогидрическая кристаллизация) или на изменении концентрации раствора (изотермическая кристаллизация).

Растворимость большинства органических соединений существенно зависит от температуры растворителя: с увеличением температуры – увеличивается растворимость. В итоге в горячем растворителе удастся растворить большее количества вещества, чем может содержать тот же самый растворитель при низкой температуре. И, при охлаждении, из насыщенного

при высокой температуре раствора выпадает "лишнее" вещество.

Вещества различные по структуре (особенно, полярности) имеют различную растворимость в растворителях. Поэтому, в большинстве случаев, удается получать насыщенный раствор лишь по одному компоненту – как следствие именно этот компонент и выделяется при кристаллизации, а другие – остаются в растворенном виде.

Процесс кристаллизации идет на "зародышах" кристаллов (микротрещины посуды, пылинки и тому подобное) и при достаточно медленной скорости процесса, которая приводит к монокристаллам индивидуального соединения, характеризующегося особым физическим свойством – температурой плавления.

Наиболее часто используют следующие типы перекристаллизации:

Перекристаллизация за счет изменения температуры раствора:

1. Перекристаллизация из одного растворителя;
2. Перекристаллизация из смеси растворителей;

Перекристаллизация за счет изменения концентрации раствора:

1. Выпаривание части растворителя;
2. Высаливание;
3. Осаждение;
4. Использование аппарата Сокслета;

Особое место занимают Техники выращивания монокристалла для рентгеноструктурного анализа (РСА).

Часто, даже при правильно проведенной перекристаллизации кристаллы не выпадают.

Метод перекристаллизации состоит из пяти стадий:

1. Растворение твердого вещества в минимальном объеме кипящего растворителя (приготовление насыщенного раствора);
2. Фильтрование горячего раствора для удаления нерастворимых примесей (если они присутствуют);
3. Охлаждение раствора и образование кристаллов;

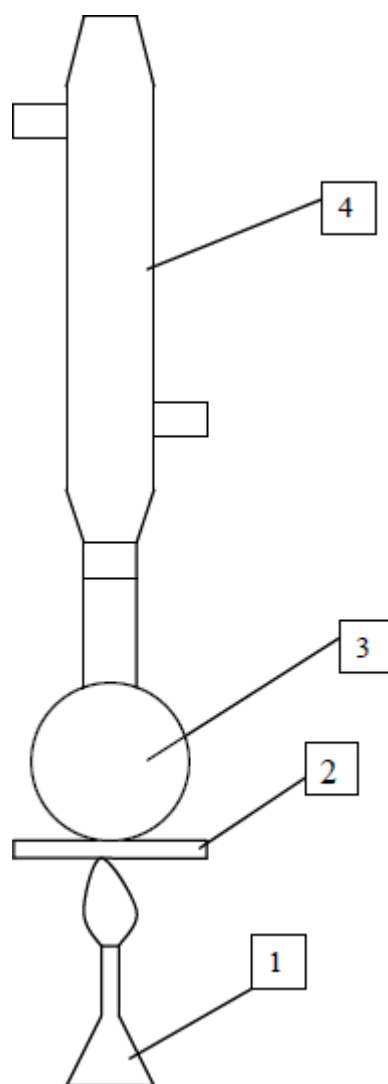
4. Отделение кристаллов от маточного раствора фильтрованием;
5. Высушивание кристаллов.

Для того чтобы достичь высокой степени чистоты, может потребоваться неоднократная перекристаллизация.

Для успешной кристаллизации чрезвычайно важным является правильный выбор растворителя, в котором очищаемое вещество легко растворяется при нагревании и практически не растворяется на холоду и в котором хорошо растворимы примеси.

Указания по порядку выполнения работы

На рисунке 7.1 представлена схема прибора для синтеза ацетилсалициловой кислоты.



1 – горелка; 2 – асбестовая сетка; 3 – колба на 200 см³; 4 – обратный

Рисунок 7.1 – Схема прибора для синтеза ацетилсалициловой кислоты

Задание

Получить и подготовить необходимые для синтеза ацетилсалициловой кислоты и ее очистки методом перекристаллизации химические реактивы и химическую посуду.

Порядок выполнения работы**1. Получение кристаллов ацетилсалициловой кислоты**

В коническую колбу емкостью 200 мл помещают 5 г салициловой кислоты и 7,6 г уксусного ангидрида (плотность 1,08 г/мл). Осторожно прибавляют 0,2 мл концентрированной серной кислоты.

Смесь тщательно перемешивают и нагревают при перемешивании на магнитной мешалке в течение 20 минут (водяная баня, 60°C). Реакционной смеси дают остыть и выливают ее в 80 мл ледяной воды при сильном перемешивании.

Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера под вакуумом водоструйного насоса.

Отобрать небольшое количество влажных кристаллов не очищенной ацетилсалициловой кислоты и изучить их строение под микроскопом. Представить схематическое изображение (или фото) кристаллов ацетилсалициловой кислоты.

2. Очистка кристаллов ацетилсалициловой кислоты методом перекристаллизации

Влажный осадок кристаллов ацетилсалициловой кислоты растворяют в минимально необходимом количестве кипящего этанола, затем выливают полученный раствор в 2,5 кратное (по объему) количество теплой воды, образовавшийся раствор нагревают до полного растворения осадка и оставляют медленно остывать. Кристаллы ацетилсалициловой кислоты отделяют фильтрованием на воронке Бюхнера под вакуумом водоструйного насоса и сушат в сушильном шкафу при температуре 80 – 90 °C.

Выход – $\sim 80\%$. Кристаллы ацетилсалициловой кислоты плавятся с разложением, температура начала разложения $128 - 130^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{пл}}$ $136 - 138^{\circ}\text{C}$.

Отобрать часть кристаллов ацетилсалициловой кислоты и изучить их строение под микроскопом. Представить схематическое изображение (или фото) кристаллов ацетилсалициловой кислоты.

Форма отчета

Отчет должен содержать схему установки для получения кристаллов ацетилсалициловой кислоты, описание методики синтеза ацетилсалициловой кислоты и ее очистки методом перекристаллизации, фото игольчатых кристаллов ацетилсалициловой кислоты до и после очистки, расчет выхода основного продукта.

Указания по технике безопасности

Прежде чем приступать к выполнению лабораторной работы, необходимо:

- 1) пройти инструктаж по ТБ и ПБ и расписаться в контрольном листе;
- 2) к выполнению лабораторных и практических работ допускаются только те студенты, которые прошли проверку знаний требований ПБ на рабочем месте, и при наличии их подписи в контрольном листе регистрации инструктажа студентов по охране труда;
- 3) занятия со студентами по выполнению лабораторных работ проводятся в помещениях учебных лабораторий с наличием электроприборов, электроустановок и оргтехники, отвечающих требованиям пожарной безопасности.

Контрольные вопросы по усвоению теоретического материала

1. Зачем добавлять ледяную воду при синтезе ацетилсалициловой кислоты?
2. Зачем нужно промывать кристаллы ацетилсалициловой кислоты водой?
3. Рассчитайте выход продукта ацетилсалициловой кислоты в процентах от теоретического.

4. Какова температура плавления полученной вами ацетилсалициловой кислоты?

Вопросы к защите лабораторной работы

1. Опишите метод перекристаллизации из одного растворителя.
2. Опишите метод перекристаллизации из смеси растворителей.
3. Опишите метод перекристаллизации путем выпаривания части растворителя;
4. Опишите метод перекристаллизации путем высаливания;
5. Опишите метод перекристаллизации путем осаждения;
6. Опишите метод перекристаллизации в аппарате Сокслета;

Меры предосторожности

1. При попадании на кожу серной кислоты нужно обожжённое место промыть сильной струёй воды.
2. При попадании кислоты или щёлочи в глаз нужно промывать его длительное время большим количеством воды, направляя нерезкую струю прямо в глаз.

Литература:

1. Шаскольская, М. П. Кристаллография / М. П. Шаскольская. — М. : Высшая школа, 1976. — 391 с.
2. Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия. Санкт-Петербург: Иван Федоров, 2002 (гл. 26, раздел 2).
3. Лабораторные работы по органической химии. Изд. 4-е, под ред. О.Ф. Гинзбурга и А.А. Петрова. М.: Высш. школа, 1982 (с. 129 – 136; 140).
4. Матухин, В. Л. Физика твердого тела : учебное пособие / В. Л. Матухин, В. Л. Ермаков. — Санкт-Петербург : Лань, 2022. — 224 с. — ISBN 978-5-8114-0923-5.
5. Белов, П. А. Физика конденсированного состояния : учебное пособие / П. А. Белов, Н. А. Емельянов. — Курск : КГУ, 2020. — 107 с.
6. Онуфриенко, В. В. Точечные дефекты и их влияние на физические

свой-ства кристаллов : монография / В. В. Онуфриенок, А. В. Чжан. —
Красноярск : КрасГАУ, 2018. — 144 с. — ISBN 978-5-94617-446-6

Лабораторная работа № 8

ПОЛУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ СОЛЕЙ КРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ

Цель работы. Получение и изучение кристаллов солей кремниевой кислоты.

В результате выполнения лабораторной работы студенты должны: **Знать:** основные понятия и закономерности синтеза кремниевых стекол. **Уметь:** самостоятельно проводить получение кристаллов солей кремниевой кислоты;

Владеть: навыками описания формы образовавшихся труднорастворимых солей кремниевой кислоты;

Инструменты и принадлежности для работы

1. Стеклянные пробирки – 14 штук;
2. Оптический микроскоп

Вещества и реактивы:

1. Хлорид кальция ($CaCl_2$);
2. Нитрат свинца ($Pb(NO_3)_2$);
3. Сульфат меди ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$);
4. Сульфат никеля ($NiSO_4 \cdot 7H_2O$);
5. Нитрат кобальта ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$);
6. Сульфат железа ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$);
7. Сульфат марганца ($MnSO_4 \cdot 4H_2O$);
8. 10 % раствор силиката натрия (Na_2SiO_3).

Теоретическая часть

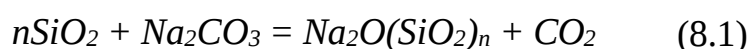
Натриевое растворимое стекло – стеклообразный силикат натрия переменного состава, который может быть выражен общей формулой $Na_2O(SiO_2)_n$.

Значение n – силикатный модуль характеризует качество стекла и равен числу молей SiO_2 , приходящихся на один моль оксида натрия. Чем выше силикатный модуль, тем выше качество стекла. В практически важных

случаях он обычно составляет 2,5 – 3,5 (в среднем 3,0).

Растворимое стекло изготавливают либо в виде прозрачных стеклообразных кусков (силикатглыба) в безводном состоянии, либо в гидратированном состоянии в виде водного раствора (жидкое стекло). Состояние зависит от способа производства.

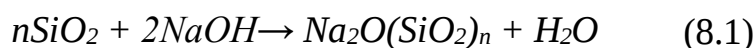
При сухом способе в стекловаренных печах подвергают сплавлению эквимолекулярные количества кремнезема (кварцевого песка) и безводной соды или сульфата натрия при температуре 1400 – 1500°C:



Варка продолжается 7 – 10 часов. После охлаждения расплава получают силикатглыбу. Примеси, особенно Al_2O_3 , Fe_2O_3 резко снижают растворимость натриевого стекла в воде, поэтому содержание их в кварцевом песке строго ограничивается.

При «мокром» способе получения вместо кварцевого песка рекомендуется употреблять аморфные разновидности кремнезема – диатомит, инфузориальную землю, трепел, кремневую кислоту (водную), обладающие легкой растворимостью в щелочах.

При кипячении эквимолекулярных количеств аморфного кремнезема с раствором гидроксида натрия образуется водный раствор метасиликата натрия по реакции:



После этого раствор фильтруют и упаривают.

Жидкое стекло можно получить и растворением в воде силикатглыбы (под давлением 0,3 - 0,8 МПа в автоклавах).

Натриевое жидкое стекло – водный щелочной раствор силикатов $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_n$, в которых анионная часть представлена в виде поликремниевых кислот различной полимерности. Жидкие стекла с $n > 2$ в растворе не суще-

ствуют и являются типично коллоидными системами, содержащими кроме силиката натрия, коллоидный кремнезем. Для жидких стекол с $n \approx 3$ пороговое значение концентрации составляет порядка $40 \div 45$ мас. % (10 мас. % Na_2O). При дальнейшем повышении концентрации силикатные растворы последовательно проходят состояния малоподвижных жидкостей, желеобразных масс и хрупкого стекловидного тела, при любом содержании воды сохраняя гомогенность (соответственно, с увеличением в системе воды эти состояния будут чередоваться в обратном порядке)

Характерной особенностью растворимого стекла является способность растворяться в воде, откуда и происходит название. Растворимость увеличивается с уменьшением модуля стекла (уменьшением содержания SiO_2), а также с увеличением температуры. Растворимость в воде обусловлена наличием связей $Si-O-Na$, которые способны диссоциировать и гидролизироваться.

Свойства силикатных растворов - их высокая вязкость, возрастающая экспоненциально с увеличением концентрации, устойчивость в отношении кристаллизации, образование стекловидных пленок, проявление вяжущих свойств – так или иначе, указывают на их полимерное строение.

Проявление растворами силикатов щелочных металлов вяжущих свойств обусловлено их полимерной природой, способностью при высыхании (обезвоживании) образовывать жесткий полимерный каркас, скрепляющий частицы веществ, наполняющих систему (наполнителей и заполнителей).

Полимерное состояние кремнезема в водном растворе зависит от щелочности (значения pH) последнего. При связывании гидроксид-ионов, т.е. подкислении раствора силиката натрия, в нем возрастает доля полимерных стру тур. Особенность полимеризации кремнезема заключается в том, что уже при небольшой степени полимерности ионы образуют циклические формы, которые сшиваются в параллельных плоскостях в плотные трехмерные структуры с минимальным количеством силанольных ($Si-OH$) групп; уже при $pH < 9 - 10$, таким образом, формируются субнанометровые частицы – центры

(зародыши) для дальнейшего осаждения кремнезема. К настоящему времени идентифицировано более двух десятков силикатных анионов.

В зависимости от условий далее процесс полимеризации может развиваться двумя различными путями (которые, впрочем, могут идти и одновременно). Один из путей заключается в объединении частиц в трехмерные сетки геля; второй путь заключается в постепенном увеличении (росте) размеров отдельных частиц без их объединения (выращивание частиц).

Развитию полимеризации по первому пути способствуют низкие значения pH (менее 7), присутствие электролитов, высокое содержание SiO_2 . В слабощелочных средах (pH 8 – 9) свежесформированные частицы приобретают отрицательный заряд, стабилизируются и начинают укрупняться за счет отложения на их поверхности растворенного кремнезема. После исчерпания кремнезема в растворе дальнейшее укрупнение происходит за счет растворения более мелких частиц и роста крупных (переосаждение кремнезема). В основе этого процесса лежит эффект Томпсона-Гиббса, в соответствии с которым более мелкие частицы вещества имеют большую растворимость, чем крупные. Таким образом, переосаждение SiO_2 будет продолжаться до тех пор, пока не останутся частицы кремнезема, весьма мало различимые по размерам. Росту частиц способствуют повышенная температура и постепенное повышение концентрации раствора. Ионы, содержащие более 10 атомов кремния, уже можно считать коллоидными формами кремнезема, поскольку их размеры составляют более 1 нм.

С учетом сказанного выше понятно, что полимерное распределение, установившееся в растворе, определяется концентрацией гидроксид-ионов, т.е. щелочностью системы. В высокощелочных разбавленных растворах преобладают простые низкополимерные ионы (мономеры, димеры, циклические тримеры); в более высокомолекулярных растворах полимерный состав усложняется, увеличивается вклад циклических и трехмерных структур, содержащих до 10 и более атомов кремния вплоть до появления в растворе коллоидных образований.

Процессы перехода золя в гель можно многократно ускорить, добавляя в золь кремнезема электролиты (кислоты, соли, щелочи) и другие вещества, дестабилизирующие двойной электрический слой вокруг частиц SiO_2 . Вследствие этого частицы могут фиксироваться друг относительно друга на расстояниях, достаточных для проявления межмолекулярных сил притяжения и образования силоксановых связей.

Взаимодействие раствора силиката натрия с растворами солей щелочноземельных металлов и их твердыми соединениями дает широкий ряд ценных продуктов. Сюда относятся различные адсорбенты, наполнители резин и других эластомеров, бумаги, красок, различные обесцвечивающие агенты, носители катализаторов и собственно катализаторы, осаждающие агенты. Эти реакции имеют место в многочисленных твердеющих композициях, получения разнообразных пористых материалов с высокоразвитой поверхностью. Соединения щелочноземельных металлов во многих случаях применяют в качестве отвердителей жидкостекольных композиций.

В общем случае при сливании двух растворов на границе раздела фаз образуется мембрана (коллоидная пленка) из аморфных гидросиликатов щелочного металла препятствующая дальнейшему смешению растворов, через эту пленку относительно легко диффундируют вода, гидроксид-ионы, ионы щелочных металлов. В результате модуль силикатного раствора повышается и возможно выпадение кремнегеля, а по другую сторону металла могут образовываться малорастворимые гидроксиды щелочноземельных металлов. Эта картина взаимодействия тем более реальна, чем выше концентрация реагентов в растворе и чем выше модуль жидкого стекла. При смешении разбавленных растворов образование сплошных мембран маловероятно, в этом случае идет параллельное образование силикатов, гидроксисиликатов, основных солей и гидроксидов щелочноземельных металлов.

Взаимодействие раствора силиката натрия с растворимыми солями других поливалентных металлов (Zn , Cd , Cu , Ni , Fe , Mn , Pb и др.), во многом протекает аналогично взаимодействию с солями щелочноземельных

металлов. Образование студенистых осадков малорастворимых гидроксидов металлов, происходит еще более легко и так же способствует созданию мембран на границах смешиваемых фаз. Продукты взаимодействия представляют собой смесь гидроксидов, гидроксосиликатов, силикатов и основных солей щелочноземельных металлов.

Указания по порядку выполнения работы

Задание

Получить и подготовить необходимые неорганические соли и химическую посуду.

Порядок выполнения работы

1. Приготовление 0,1 М растворов солей

Рассчитать необходимые количества солей $CaCl_2$, $CuSO_4$, $NiSO_4$, $Co(NO_3)_2$, $FeSO_4$, $Pb(NO_3)_2$, $MnSO_4$ для приготовления 10 мл 0,1 М растворов соответствующих солей.

Взвесить рассчитанные навески солей и приготовить их растворы заданного объема и концентрации.

2. Получение труднорастворимых солей кремниевой кислоты

Наливают в 14 пробирок по 2 – 3 мл 10%-ного раствора силиката натрия, делят пробирки на две равные партии.

В каждую из пробирок первой партии бросают несколько кристаллов одной из солей: $CaCl_2$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $Pb(NO_3)_2$, $MnSO_4 \cdot 4H_2O$.

В каждую пробирку из второй партии добавляют по 2 – 3 мл раствора одной из солей: $CaCl_2$, $CuSO_4$, $NiSO_4$, $Co(NO_3)_2$, $FeSO_4$, $Pb(NO_3)_2$, $MnSO_4$.

3. Изучение формы и структуры кристаллов под микроскопом

Отберите небольшое количество кристаллов из каждой партии. Рассмотрите под микроскопом полученные образцы кристаллов. Опишите цвет, форму и структуру кристаллов солей кремниевой кислоты.

Каков возможный состав образовавшихся труднорастворимых соединений в первой и во второй партии. Запишите химические уравнения реакций в молекулярной и сокращенной ионной форме (для случая взаимного гидролиза разбавленных растворов солей), отметьте цвет образовавшихся труднорастворимых соединений.

Форма отчета

Отчет должен содержать описание экспериментов, расчет навесок солей для приготовления растворов, химические уравнения реакций образования солей кремниевой кислоты в молекулярной и сокращенной ионной форме, схематические изображения кристаллов солей кремниевой кислоты или фото, сравнение кристаллов полученных двумя способами.

Указания по технике безопасности

Прежде чем приступать к выполнению лабораторной работы, необходимо:

- 1) пройти инструктаж по ТБ и ПБ и расписаться в контрольном листе;
- 2) к выполнению лабораторных и практических работ допускаются только те студенты, которые прошли проверку знаний требований ПБ на рабочем месте, и при наличии их подписи в контрольном листе регистрации инструктажа студентов по охране труда;
- 3) занятия со студентами по выполнению лабораторных работ проводятся в помещениях учебных лабораторий с наличием электроприборов, электроустановок и оргтехники, отвечающих требованиям пожарной безопасности.

Контрольные вопросы по усвоению теоретического материала

1. Классифицируйте по составу, структуре, способу получения и области применения следующие материалы: растворимое стекло, оконное стекло ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$), органическое стекло (полиметилметакрилат $[\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)]_n$).
2. Силикаты, особенности их строения. Строение поликремниевых кислот.

Вопросы к защите лабораторной работы

1. Аморфное состояние вещества. Особенности строения и свойств аморфных веществ на примере стекол.
2. Растворимое стекло как воздушное вяжущее. Процессы его получения и твердения. Чем обусловлены возможности получения вяжущих материалов на основе силиката натрия?
3. Силикатный модуль и его влияние на вяжущие свойства жидкого стекла.

Литература:

1. Шаскольская, М. П. Кристаллография / М. П. Шаскольская. – М. : Высшая школа, 1976. – 391 с.
2. Матухин, В. Л. Физика твердого тела : учебное пособие / В. Л. Матухин, В. Л. Ермаков. — Санкт-Петербург : Лань, 2022. — 224 с. — ISBN 978-5-8114-0923-5.
3. Белов, П. А. Физика конденсированного состояния : учебное пособие / П. А. Белов, Н. А. Емельянов. — Курск : КГУ, 2020. — 107 с.
4. Онуфриенок, В. В. Точечные дефекты и их влияние на физические свойства кристаллов : монография / В. В. Онуфриенок, А. В. Чжан. — Красноярск : КрасГАУ, 2018. — 144 с. — ISBN 978-5-94617-446-6

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 12.1.004-91. Пожарная безопасность. Общие требования.
2. ГОСТ 12.4.009-83. Система стандартов безопасности труда. ПОЖАРНАЯ ТЕХНИКА ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОБЪЕКТОВ.
3. ГОСТ 12.1.019-2017. Система стандартов безопасности труда ЭЛЕКТРО-БЕЗОПАСНОСТЬ. Общие требования и номенклатура видов защиты.
4. ГОСТ 12.1.007-76 Система стандартов безопасности труда. ВРЕДНЫЕ ВЕЩЕСТВА. Классификация и общие требования безопасности. Основные виды. Размещение и обслуживание.
5. Шаскольская, М. П. Кристаллография / М. П. Шаскольская. – М. : Высшая школа, 1976. – 391 с.
6. Буланов, В. А. Решение кристаллографических задач с помощью стереографических проекций : учебное пособие / В. А. Буланов, М. А. Юденко. – Иркутск : Иркутский гос. ун-т, 2006. – 175 с.
7. Бокий, Г. Б. Кристаллохимия / Г. Б. Бокий. – М. : Мир, 1974. – 486 с.
8. Кузмичева, Г. М. Основные разделы кристаллографии : учебное пособие / Г. М. Кузмичева. – М. : МИТХТ, 2002. – 80 с.
9. Келли, А. Кристаллография и дефекты в кристаллах : пер. с англ. / А. Келли, Г. Гровс ; под ред. М. П. Шаскольской. – М. : Наука, 1971. – 401 с.
10. Солнцев Ю. П., Пряхин Е. И. Материаловедение: Учебник для вузов. Изд. 4-е, перераб. и доп.–СПб.: ХИМИЗДАТ, 2007 –784 с.
11. Гуляев А. П., Гуляев А. А. Металловедение: Учебник для вузов. 7-е изд., перераб. и доп. ИД Альянс, 2011 – 644 с.
12. Лахтин Ю. М., Леонтьева В. П. Материаловедение: Учебник для вузов. – 5-е изд. стереотип. –М.: ИД Альянс, 2009.–528 с.

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ КРИСТАЛЛОВ С ДЕФЕКТАМИ

**Методические указания для обучающихся по организации и проведению
самостоятельной работы**

Направление подготовки 28.03.02 «Наноинженерия» Направленность
(профиль)
«Нанотехнологии и наноматериалы»

Ставрополь 2026

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 91

1. ЛЕКЦИИ. РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОРГАНИЗАЦИИ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЕ СТУДЕНТОВ 92

Вопросы для самоконтроля 98

2. ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАНЯТИЯ 100

Вопросы для самоконтроля при подготовке к практическим занятиям..... 106

3. ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ 107

Контрольные вопросы и защита лабораторных работ 109

4..... РЕ КОМЕНДАЦИИ ПО ОРГАНИЗАЦИИ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТОВ ПРИ ПОДГОТОВКЕ К ЗАЧЕТУ/ЭКЗАМЕНУ 110

Вопросы к экзамену..... 111

ВВЕДЕНИЕ

Предлагаемое методическое пособие по организации самостоятельной работы поможет студентам при изучении курса физической химии кристаллов с дефектами. Он состоит из четырех разделов, знакомство с которыми поможет студентам приобрести необходимые знания, умения и навыки.

1. Умение слушать лекции и правильно их конспектировать; систематически, добросовестно и осознанно работать над конспектами с привлечение дополнительных источников, избегая зубрежки.

2. Умение решать задачи, которые расширяют и углубляют знания, полученные из лекционного курса и учебников. Студенты учатся глубже понимать физические законы, разбираться в их особенностях, границах применения, приобретают умения применять общие закономерности к конкретным случаям.

3. Приобретать навыки по изучению элементов техники измерения физических величин и расчета их погрешностей. Знакомится с современными приборами, приобретать умения видеть физическую задачу в технической проблеме при выполнении физического практикума.

4. Приобретать знание и умение по наиболее эффективной организации самостоятельной работы при подготовке к экзаменам, зачетам, коллоквиуму.

Актуальность учебной дисциплины «Физическая химия кристаллов с дефектами» обусловлена необходимостью формирования у будущих бакалавров профессиональных компетенций, практических умений на которых базируется профессиональная деятельность в области нанотехнологии и наноматериалов. В современных условиях важнейшим элементом подготовки бакалавров в области наноинженерии является формирование у них самостоятельности и культуры научного мышления, способности вести научную и профессиональную деятельность, навыков постановки целей, задач при решении проблемных ситуаций.

Целью лабораторных занятий является формирование профессиональных компетенций бакалавра по направлению 28.03.02 «Наноинженерия», связанных со способностью проводить научные исследования в избранной области экспериментальных и (или) теоретических физических исследований с помощью современной приборной базы (в том числе сложного физического оборудования) и информации- онных технологий с учетом отечественного и зарубежного опыта.

Основные задачи дисциплины:

- ознакомление студентов с типами дефектов, которые могут возникать в кристаллической структуре твердого тела;
- овладение навыками теоретического расчета условий получения собственных и примесных точечных дефектов в твердом теле;
- овладение практическими навыками получения кристаллов твердого тела с заданной концентрацией точечных дефектов;
- овладение методами статистической обработки результатов эксперимента и их наглядного представления.

ЛЕКЦИИ. РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОРГАНИЗАЦИИ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЕ СТУДЕНТОВ

О лекции

В высшем учебном заведении лекция является важной формой учебного процесса. На лекции студенты получают глубокие и разносторонние знания. Лекция способствует развитию творческих способностей, формирует идейную убежденность, позволяет устанавливать связь учебного материала с производством, новейшими научными достижениями. Исходя из этого, можно выделить несколько основных функций, которые должна осуществлять вузовская лекция – это информативная, ориентирующая и стимулирующая, методологическая, развивающая и воспитывающая.

Лекции могут быть **вводными, обзорными, тематическими** (лекции по изучению нового материала), **итоговыми**.

Вводные лекции готовят студента к восприятию данной дисциплины (физической химии кристаллов с дефектами) или раздела. Они должны вызывать интерес к предмету, давать о нем целостное представление. На вводной лекции излагаются цели, задачи курса, его актуальность, практическая значимость, методы научного исследования и т.д.

Тематические лекции посвящены глубоко осмысленному и методически подготовленному систематическому изложению содержания курса.

Основные идеи и выводы по курсу физической химии кристаллов с дефектами, выводы о достижении поставленных учебных целей содержит заключительная, **итоговая лекция**.

На **обзорных лекциях** рассматриваются наиболее сложные, проблемные вопросы курса. Здесь могут разбираться типичные ошибки студентов, излагаться вопросы в определенной логической связи, новейшие достижения физической химии кристаллов с дефектами в данной области.

Самостоятельная работа – это важнейшая часть любого образования. Для студента она начинается с первых дней учебы в высшем учебном заведении. Это работа, которую за него никто не в состоянии выполнить и обязанность преподавателя – научить студента самостоятельно трудиться, самостоятельно пополнять запас знаний.

Известно, что методы обучения физической химии кристаллов с дефектами в университете значительно отличаются от школьных. Студент - первокурсник, вчерашний выпускник школы, с первых дней получает большое количество информации и заданий на лекциях, практических и лабораторных занятиях. Не имея необходимых навыков, особенно он испытывает большие сложности в систематизации полученных знаний и ему нужна помощь в организации самостоятельной работы.

Для успешной самостоятельной работы студент должен планировать свое время и за основу рекомендуется брать рабочую программу учебной дисциплины (в данном случае физической химии кристаллов с дефектами), которая имеется на кафедре физической химии кристаллов с дефектами, выпускающих кафедрах и в

деканатах. На самостоятельную работу по физической химии кристаллов с дефектами на разных факультетах отводится разное количество часов. Это зависит от аудиторной учебной нагрузки. Значительная часть самостоятельной работы отводится на подготовку к лекциям.

Самостоятельная работа студента на лекции

После прослушивания лекции студент должен проработать и осмыслить полученный материал. В этом, казалось бы, и заключается его самостоятельная работа. Однако подготовка к самостоятельной работе над лекцией должна начинаться на самой лекции. Умение слушать, творчески воспринимать излагаемый материал – это необходимое условие для его понимания. Например, можно слышать, как разговаривают соседи по парте, но не слушать их. Существует избирательность внимания. Стремление внимательно слушать все нереально. Внимательное слушание требует умственного напряжения, волевых усилий. Необходимо исключить причины, которые мешали бы установлению контакта с лектором: отвлечься от посторонних забот, отбросить поспешные выводы о том, что лекция не принесет ничего нового и ценного и не заслуживает внимания и т.п.

В процессе лекционного занятия студент должен выделять важные моменты, выводы, анализировать основные положения. Если при изложении материала преподавателем создана проблемная ситуация, пытаться предугадать дальнейший ход рассуждений. Это способствует лучшему усвоению материала лекции и облегчает запоминание отдельных выводов.

Недостаточно только слушать лекцию. Возможности памяти человека не универсальны.

Как бы внимательно студент не слушал лекцию, большая часть информации вскоре после восприятия будет забыта.

Процесс забывания обычно происходит по экспоненциальной зависимости

– начальный и конечный объемы информации, β – постоянная забывания, t – время.

Постоянная забывания β зависит от внешних факторов, физиологических особенностей человека, числа повторений информации. На графике процесс изображен кривой 1. Чтобы восстановить лекционный материал, его нужно повторить. Повторение и воспроизведение осуществляется при подготовке к практическим и лабораторным занятиям, контрольным, коллоквиумам. Как показывает опыт, при каждом последующем повторении для восстановления материала требуется всё меньше умственных усилий.

График закрепления информации показан кривой 2.

Из сказанного следует, что для более прочного усвоения знаний лекцию необходимо конспектировать. Конспект лекций должен быть в отдельной тетради. Не надо стремиться подробно слово в слово записывать всю лекцию. Конспектируйте только самое важное в рассматриваемом параграфе: формулировки определений и законов, выводы основных уравнений и формул, то, что старается выделить лектор, на чем акцентирует внимание студентов. Старайтесь отфиль-

тровывать и сжимать подаваемый материал. Более подробно записывайте основную информацию и кратко – дополнительную. Научитесь в процессе лекции разбивать текст на смысловые части и заменять их содержание короткими фразами и формулировками. Не нужно просить лектора несколько раз повторять одну и ту же фразу для того, чтобы успеть записать. По возможности записи ведите своими словами, своими формулировками. Лекция не должна превращаться в своеобразный урок-диктант. Студент в этом случае не учится мыслить и анализировать услышанное. Лекция для него превращается в механический процесс.

Тетрадь для конспекта лекций также требует особого внимания. Ее нужно сделать удобной, практичной и полезной, ведь именно она является основным информативным источником при подготовке к различным отчетным занятиям, зачетам, экзаменам. Конечно, оформление лекционной тетради – это дело вкуса. Но целесообразно выделить поля, где студент мог бы изложить свои мысли, вопросы, появившиеся в ходе лекции. Полезно одну из страниц оставлять свободной. Она потребуется потом, при самостоятельной подготовке. Сюда можно будет занести дополнительную информацию по данной теме, полученную из других источников: чертежи и рисунки, схемы и графики, цитаты и биографии выдающихся ученых и т.д.

Таким образом, на лекции студент должен совместить два момента: внимательно слушать лектора, прикладывая максимум усилий для понимания излагаемого материала и одновременно вести его осмысленную запись. Конечно, это не просто. В этом случае помогает система сокращений и условных обозначений. Сокращайте длинные слова. Придумайте определенные значки, заменяющие слова, наиболее часто применяемые лектором. Используйте стенографические знаки для сокращения слов или целых фраз, широко применяйте аббревиатуру (СТО – специальная теория относительности, ИСО – инерциальная система отсчета, МТ – материальная точка, АТТ – абсолютно твердое тело и т.д.). Но следует предостеречь от чрезмерного употребления сокращений. Это может привести к тому, что текст лекции окажется трудно читаемым и вызовет нежелание работы с ним.

Самостоятельная работа студента над лекцией

Прослушанный материал лекции студент должен проработать. Насколько эффективно он это делает, зависит и прочность усвоения знаний, и, соответственно, качество восприятия предстоящей лекции, так как он более целенаправленно будет её слушать.

Опыт показывает, что только многократная, планомерная и целенаправленная обработка лекционного материала обеспечивает его надежное закрепление в долговременной памяти человека. Предсессионный шторм непродуктивен, материал запоминается ненадолго. Необходим систематический труд в течение всего семестра. Повторение нужно разнообразить. При первом повторении изучаются все параграфы и абзацы, при втором, возможно, будет достаточно рассмотреть только отдельные параграфы, а в дальнейшем лишь тему лекции.

Многое определяется памятью человека. Исследованы три её типа:

зрительная, слуховая и двигательная. Люди со зрительной памятью хорошо усваивают зрительные образы, иллюстрации, точно помнят расположение текста, оформление записи. Студент, обладающий слуховой памятью, перечитывает записи вслух, стремится пересказать текст. Люди с двигательной памятью работают над изучаемым материалом с карандашом в руках, рисуя схемы, делая выписки и наброски. Независимо от того, какой тип памяти преобладает, желательно использовать все типы памяти.

При изучении теоретической части курса физической химии кристаллов с дефектами рекомендуется обучающимся составлять подробный конспект лекций. Особенно полезной эта работа оказывается в том случае, когда студенты знакомятся с теми вопросами, которые им еще необходимо как следует осмыслить. Осмысление и происходит во время описания материала своими словами, разъяснения его в первую очередь для себя. Естественно, что это конспектирование совершенно не то, что запись со слов лектора. Поэтому конспект, ведущийся студентами с целью осмысления и усвоения материала, получил название «свой собственный конспект» (ССК). ССК ведется на основе записей лекций, книг (вообще говоря, разных), консультаций преподавателей, бесед с товарищами и, конечно, в результате размышлений.

Главная роль ССК заключается в том, что он помогает пониманию изучаемого предмета. Как убедиться в том, что данная тема понята? Прежде всего — попытаться рассказать ее содержание своими словами. Нужно вспоминать не буквальные фразы, написанные в книге, конспекте или сказанные преподавателем, а смысл изучаемых положений. Если смысл понят, то слова для его выражения найдутся.

При ведении ССК следует придерживаться следующих правил и рекомендаций.

Правило 1. ССК нужно записывать своими словами, следовательно, лишь после того, как излагаемый в нём материал будет вам ясен (механическое переписывание из одной тетради в другую или из книги в тетрадь, разумеется, не имеет никакого смысла).

Правило 2. Основой для составления ССК могут служить учебники (лучше, чтобы книг было несколько) и конспект лекций. Хорошо, если это ваш конспект, так как свои записи и технически легче разбирать (почерк — ваш, вами введены сокращения, обозначения и т. д., но главное, при записывании лекции вы отмечали именно вам непонятные места, записывали те пояснения лектора, которые вам показались особенно важными). Однако можно пользоваться и записями товарищей и даже обращаться к чужому ССК. Но если у вас есть чужой ССК, все равно нужно вести свой конспект. Дело ведь не в том, чтобы был в наличии конспект, а в том, чтобы вы сами его писали, чтобы в нем фиксировались ваши мысли, выраженные вашими словами. Чужой конспект для вас играет роль книги: его еще нужно осмысливать.

Правило 3. При составлении ССК следует придерживаться плана, который у вас должен иметься заранее, по крайней мере, для описываемой вами завершённой части курса. Иногда детальный план курса сообщается студентам заранее; если этого нет, то вы сами можете составить такой план, на основании конспекта

лекций или учебника. Ведь берясь за написание ССК, вы уже прорабатывали материал и в общих чертах знаете его содержание.

Если в данный момент вы собираетесь писать ССК по материалам одной - двух лекций, то план нужно составить самому (лекторы редко обозначают план одной лекции).

Приступая к новому пункту вашего описания и смотря на план, вы должны в первую очередь понять, о чем будете писать (т. е. ответить на вопрос «О чем это?»).

Правило 4. При описании отдельного вопроса не обязательно точно придерживаться того порядка изложения, который был в вашем основном источнике (книге или конспекте лекций). Например, начинать новый пункт можно с описания, отвечающего на вопрос «О чем это?». Еще пример. Предположим, что в источнике формулируется теорема и следом приводится детальный ход ее доказательства. А вы, осмыслив это доказательство, можете сформулировать его идею. Эту идею и опишите сначала; тогда ход доказательства будет восприниматься как реализация идеи. При повторении материала (например, перед экзаменом) достаточно вспомнить идею, что и проще и, чаще всего, полезнее, чем помнить наизусть детали математических преобразований.

Правило 5. Составляя ССК, старайтесь в каждом более или менее законченном пункте выразить свое мнение по отношению к вопросам, помогающим осмыслению. После ответа на вопрос «О чем это?» (см. правило 3) естественно сказать о том, какими средствами можно воспользоваться для доказательства, оправдания сделанного утверждения, для решения поставленной проблемы.

Очень полезно продумать и описать ответ на вопрос: «Почему в этом утверждении указываются такие условия?», «Что будет, если то или иное условие нарушить?». Вообще не забывайте почаще задавать себе вопрос «Почему?» и записывать ответ на него. Это «Почему?» может относиться к частностям («Почему здесь выбран знак минуса?»), когда ответ находится с помощью формального математического преобразования или анализа физической картины. Он может затрагивать и более общие, методологические стороны изучаемого материала. Например, если вы встретились с разными доказательствами одного и того же утверждения, то можете поставить вопрос: «Чем эти доказательства принципиально различаются?».

В заключении описываемого пункта полезно сказать о том, какое применение находит изучаемое положение, какие его частные случаи представляют особый интерес.

Иногда в результате изучения данного материала у вас могут возникнуть вопросы типа: «А что будет, если...?», «Нельзя ли сделать так...?», «Не может ли полученное соотношение оказаться верным и в такой-то ситуации?». На такие вопросы вы можете не найти ответа в используемых вами источниках. Но и в этом случае запишите в конспекте заинтересовавший вас вопрос. Возможно, что в последующих курсах вы найдете ответы на ваши вопросы. Да и к преподавателю можно с ними обратиться, и с товарищами их обсудить. Большинство ответов на ваши вопросы окажутся тривиальными. Сами вопросы, скорее всего, возникают от пока еще слабой вашей эрудиции, скудости знаний, неумения видеть глубоко. И все-таки обязательно задавайте такие вопросы! Привычка и вкус к ним, в конце

концов, выведет вас на дорогу большого знания. Когда-нибудь вы зададите такой вопрос, на который уже не будет тривиального ответа. Это не обязательно будет вопрос по физической химии кристаллов с дефектами или математике, но готовиться к такому вопросу удобнее всего на физико-математических предметах, ибо их изучение в большой степени развивает мышление.

Правило 6. Приводя доказательство, описание, рассуждение, не оставляйте что-либо непонятым, записанным формально. Воспользовавшись какой-либо формулой, вы должны не только указать, почему эта формула здесь применима, но и прокомментировать ее самую. Например, если формула не общеизвестна, то указать, откуда она получена (хотя бы в принципе), каковы условия ее применения, каков ее физический смысл (если она выражает некие физические соотношения), сослаться на то место вашего конспекта или книги, где эта формула была выведена ранее и т. д.

Правило 7. Оформление ССК. ССК— это ваш собственный конспект, записан он для вас лично, пользоваться им будете вы сами, поэтому «этикета» здесь можно не соблюдать (например, можно не заботиться о почерке). Пишите ССК так, чтобы вам было удобно пользоваться им.

Если в качестве базы для составления ССК у вас служит учебник, то регулярность записи конспекта может регламентироваться его главами или параграфами. Глава учебника обычно содержит достаточно полный материал, так что и ССК по ней можно составлять, хорошо осознавая вопрос.

Если же вы изучили лишь один параграф, то ваши познания вопроса в дальнейшем могут существенно расшириться. Поэтому к описанию данного параграфа следует ещё вернуться (и, может быть, не один раз), а в ССК оставить для этого место.

Когда базой для написания ССК является конспект лекций, следует поступать аналогично: если вам удобнее вести ССК после каждой лекции, необходимо помнить, что в будущих лекциях материал, относящийся непосредственно к данной лекции, может быть расширен, уточнен, углублен, так что возвращаться к описываемому вами теперь вопросу придётся обязательно. Значит ли это, что не следует браться за написание ССК, пока по данной теме не будет прочитано достаточно много материала? В какой-то мере да. Во всяком случае, не обязательно писать ССК после каждой лекции, хотя, если вам удобнее осуществлять работу над ССК именно с такой регулярностью, то можно поступать и так. Ведь выбрать два-три часа в неделю для занятий данным предметом легче, чем сразу большое число часов для написания существенной части ССК.

Как бы вы не составляли ССК, окончив тему, нужно непременно продумать ее в целом, ответить на вопросы: «Чему посвящена тема?», «Что в ней главное?», «Что из этой темы следует запомнить наизусть?» Ответы на эти вопросы целесообразно поместить в конце описания темы в виде небольшого вывода (резюме).

Составление ССК полезно во многих отношениях: оно учит студента работе с книгой; оттачивает его способность выражать свои мысли словами и переносить их на бумагу, что способствует ясности мышления; позволяет лучше запоминать материал и, главное, понимать его; наконец, существенно упрощает подготовку к экзамену.

В любом случае будет полезным составление логических схем изучаемого материала. Уже само то, что составление их невозможно без детального осмысления и обобщения материала, говорит в пользу этого метода, так как доказано, что эффективность усвоения и запоминания материала в огромной степени зависит от глубины его осмысления.

Механического заучивания следует избегать. зубрежку нельзя назвать учением уже потому, что она создает внутреннее сопротивление какому бы то ни было запоминанию (мозг защищается от насилия) и, конечно уменьшает память. Призовите на помощь воображение и изобретательность. Почти всегда есть возможность превратить выучивание в увлекательную игру. Нужно находить какую-то цель, сверхзадачу, которая сумела бы захватить и по отношению к которой механическое усвоение оказалось бы только побочным средством. Тогда связи в памяти устанавливаются сами собой, приобретают богатство и свободу, и вы обманываете зубрежку.

Таким образом, умение слушать лекцию и правильно её конспектировать, систематически, добросовестно и осознанно работать над конспектом с привлечением дополнительных источников – залог успешного усвоения учебного материала.

Вопросы для самоконтроля

Раздел 1 «Введение в физическую химию кристаллов с дефектами».

Общие понятия физической химии кристаллов с точечными дефектами.

Основные правила составления кристалло-химических уравнений.

Тепловое разупорядочение одноатомного кристалла

1. Цели и задачи дисциплины.
2. Монокристаллы полупроводниковых материалов. Их применение.
3. Закон постоянства состава.
4. Ограничения применения закона постоянства состава.
5. Синтез нестехиометрических твердых соединений.
6. Причины отклонения от нестехиометрии.
7. Типы точечных дефектов.
8. Вакансии, междоузельные атомы, собственные и примесные дефекты.
9. Правило соотношения мест.
10. Правило создания мест.
11. Баланс масс.
12. Правило электронейтральности.
13. Закон действующих масс.
14. Зонная диаграмма.
15. Образование вакансий в одноэлементном кристалле.
16. Термодинамика процесса.

Раздел 2 «Термодинамика точечных дефектов»

Бинарный кристалл. Термодинамика образования дефектов по Шоттки и Френкелю

1. Термодинамика образования дефектов по Шоттки в бинарном кристалле.
2. Термодинамика образования дефектов по Френкелю в бинарном кристалле.

3. Высокотемпературное равновесие собственных дефектов в твердом теле.

Раздел 3 «Основные закономерности, управляющие синтезом твердого тела с заданными свойствами»

Синтез стехиометрического соединения MX. Расчет газофазного равновесия при синтезе твердого тела

1. Условия синтеза стехиометрического соединения.
2. Термодинамические аспекты образования стехиометрического соединения.
3. Влияние парциального давления паров элементов на собственное разупорядочение твердого тела.
4. Влияние парциальных давлений паров металла и металлоида на собственное разупорядочение твердого тела
5. Зависимость электропроводности от давления паров элементов.
6. Расчет газофазного равновесия в на примере ZnS.

Раздел 4 «Роль уровня Ферми в термодинамическом равновесии заряжен- ных состояний дефектов»

Электронно-дырочное равновесие. Расчет констант равновесия реак- ций ионизации дефектов

1. Равновесие между различными точечными носителямию
2. Применение закона действующих масс для расчета концентраций дырок и электронов.
3. Константа ионизации точечных дефектов.
4. Температурная зависимость концентрации собственных носителей в элемен- тарных полупроводниках.
5. Статистика Ферми-Дирака.
6. Схема заполнения электронных уровней при различных температурах.
7. Уровень Ферми и распределение электронов в собственном полупроводнике.

Раздел 5. «Высокотемпературное равновесие беспримесных соединений». Полное собственное разупорядочение соединения MX. Равновесие собствен- ных дефектов в простых полупроводниках (Ge, Si). Низкотемпературное равновесие точечных дефектов твердого тела

1. Ионизация дефектов одного типа.
2. Полное собственное разупорядочение соединения MX.
3. Основные принципы, управляющие доминирующим разупорядочением твердого тела.
4. Простые полупроводники.
5. Образование дефектов по Шоттки в простых полупроводниках.
6. Образование дефектов по Френкелю в простых полупроводниках.
7. Охлаждение полупроводника после синтеза.
8. Отпуск и закалка.
9. Изменение дефектной ситуации в полупроводнике после «отпуска».
10. Изменение дефектной ситуации в полупроводнике после закалки.

Раздел 6. «Высокотемпературное равновесие примесных соединений» Доминирующая роль примесных дефектов. Влияние давления паров компо-

нентов на растворимость примесей.

1. Примесные соединения.
2. Основные характеристики и свойства примесных соединений на примере ZnS активированного Cu.
3. Изменение дефектной ситуации в кристалле ZnS в присутствии примесных паров соединений меди.

Раздел 6. «Высокотемпературное равновесие примесных соединений» Взаимодействие собственных заряженных дефектов с примесью. Влияние примесей на концентрации вакансий в подрешетках соединений MX. Взаимное влияние заряженных примесей на их растворимость в полупроводнике. Распределение примеси в решетке полупроводникового кристалла.

1. Легирование кристалла простого полупроводника донорской примесью из газовой фазы.
2. Условия равновесия дефектов при легировании полупроводников из газовой фазы.
3. Положение энергетических уровней доноров и акцепторов в запрещенной зоне.
4. Растворение донора и акцептора в простом полупроводнике.
5. Условия равновесия при растворении примесей.
6. Распределение примесей в простом полупроводнике.

Раздел 7 «Ассоциации примесей»

Ассоциации вакансий с примесью в легированных полупроводниках Ассоциации примеси и дислокации. Образование ионной пары при донорно-акцепторном взаимодействии.

1. Перегруппировка дефектов.
2. Энергия образования ассоциатов.
3. Взаимодействие атомных дефектов с дислокациями и их влияние на электрофизические свойства полупроводников.
4. Термодинамические аспекты взаимодействия примесей с дислокациями. Расчет энергии образования ассоциатов.
5. Константа равновесия процесса ассоциации по теории Беррума-Фосса.

Раздел 7 «Ассоциации примесей»

Влияние ассоциации примесей на скорость их диффузии. Кинетика процесса образования ассоциатов

1. Влияние ассоциатов на скорость диффузии.
2. Коэффициент диффузии.
3. Закон Фика, диффузионный поток, константа скорости образования ассоциата, время релаксации ионов как функция от температуры.
4. Образование ассоциатов вакансий разных подрешеток соединения

1. ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАНЯТИЯ

Общие положения

Практические занятия по решению задач существенно дополняют лекции по физической химии кристаллов с дефектами. В процессе анализа и решения задач студенты расширяют и углубляют знания, полученные из лекционного курса и

учебников, учатся глубже понимать физические законы и формулы, разбираться в их особенностях, границах применения, приобретают умение применять общие закономерности к конкретным случаям. В процессе решения задач вырабатываются навыки вычислений, работы со справочной литературой, таблицами. Решение задач не только способствует закреплению знаний и тренировке в применении изучаемых законов, но и формирует особый стиль умственной деятельности, особый метод подхода к физическим явлениям. Последнее тесным образом связано с методологией физической химии кристаллов с дефектами как науки.

Говоря о методологически проблемах курса физической химии кристаллов с дефектами, мы подчеркивали важность знакомства студентов с тем, что любой её раздел должен базироваться на основных постулатах, так что все остальные характеристики изучаемых явлений в принципе могут быть получены из этих постулатов. Идея построения разделов физической химии кристаллов с дефектами на базе основных постулатов должна найти своё отражение и в содержании практических занятий по решению задач. Когда студенты решают задачи по определённой теме, очень важно, чтобы в результате знакомства с конкретными задачами они усвоили принципиальный подход к познанию достаточно широкого класса явлений.

Мы считаем, что во всех разделах физической химии кристаллов с дефектами очень важно подводить студентов к методологическому осмыслению задач, а не останавливаться лишь на технике их решения.

Виды задач и планы их решения

На практических занятиях по физической химии кристаллов с дефектами используются:

- 1) задачи-упражнения, помогающие студентам приобрести твёрдые навыки расчёта и вычислений;
- 2) задачи для демонстрации практического применения тех или иных законов;
- 3) задачи для закрепления и контроля знаний;
- 4) познавательные задачи.

Задачи для закрепления и контроля знаний и задачи-упражнения рассчитаны на использование готовых знаний, полученных из книг, лекций, от преподавателя. Решение таких задач опирается в основном на механизмы памяти и внимания. Оно в известном смысле полезно и даже необходимо. Например, при решении задачи-упражнения на количественный расчёт средней квадратичной скорости молекул газа при заданных условиях (температуре) студенты должны знать формулу для расчёта средней квадратичной скорости молекул, значение универсальной газовой постоянной, и убедиться, что скорости молекул очень велики даже при комнатных температурах. Всё это полезно для изучения физической химии кристаллов с дефектами. Однако только те задачи, в которых устанавливаются новые, неизвестные ранее студентам связи между знакомыми физическими характеристиками, являются стимулятором их умственной деятельности. К таким задачам в первую очередь относятся познавательные задачи. Отличие познавательных задач от задач других видов состоит в том, что в процессе их решения обучающийся приобретает новые знания.

Если студент имеет слабую теоретическую подготовку, решение задач подобного рода может оказаться для него непосильным. Даже в этом случае, если, присутствуя на занятиях, он познакомится с ходом решения и результатом, этого будет недостаточно для достижения цели познавательной задачи. Поэтому нужно требовать, чтобы студенты готовили теоретический материал, и показывать им, что именно невыполнение этого требования приводит к неудаче при решении задач.

Для решения задач расчётного характера достаточно составить систему уравнений, а дальше всё сводится к математическим действиям. Некоторые задачи требуют для решения геометрических построений и использования графиков.

Несмотря на различие в видах задач, их решение можно проводить по следующему общему плану (некоторые пункты плана могут выпадать в некоторых конкретных случаях), который надо продиктовать студентам:

1. прочесть внимательно условие задачи;
2. посмотреть, все ли термины в условиях задачи известны и понятны (если что-то неясно, следует обратиться к учебнику, просмотреть решения предыдущих задач, посоветоваться с преподавателем);
3. записать в сокращенном виде условие задачи (когда введены стандартные обозначения, легче вспоминать формулы, связывающие соответствующие величины, чётче видно, какие характеристики заданы, все ли они выражены в одной системе единиц и т.д.);
4. сделать чертёж, если это необходимо (делая чертёж, нужно стараться представить ситуацию в наиболее общем виде, например, если решается задача о колебании маятника, его следует изобразить не в положении равновесия, а отклонённым);
5. произвести анализ задачи, вскрыть её физический смысл (нужно чётко понимать, в чем будет заключаться решение задачи; так, если требуется найти траекторию движения точки, то ответом должна служить запись уравнений кривой, описывающей эту траекторию; на вопрос, будет ли траектория замкнутой линией, следует ответить «да» или «нет» и объяснить, почему выбран такой ответ);
6. установить, какие физические законы и соотношения могут быть использованы при решении данной задачи;
7. составить уравнения, связывающие физические величины, которые характеризуют рассматриваемые явления с количественной стороны;
8. решить эти уравнения относительно неизвестных величин, получить ответ в общем виде. Прежде чем переходить к численным значениям, полезно провести анализ этого решения: он поможет вскрыть такие свойства рассматриваемого явления, которые не видны в численном ответе;
9. перевести количественные величины в общепринятую систему единиц (СИ), найти численный результат;
10. проанализировать полученный ответ, выяснить как изменяется искомая величина при изменении других величин, функцией которых она является, исследовать предельные случаи.

Приведённая последовательность действий при решении задач усваивается

студентами, как правило, в ходе занятий, когда они на практике убеждаются в её целесообразности. Поэтому в конце занятия полезно подвести итог, сформулировать найденный алгоритм рассуждений. Заметим, впрочем, что не всегда может быть предложен алгоритм решения задачи.

При анализе задач на аудиторных занятиях полезно возвращаться к плану. Отклонение от него в большинстве случаев не позволяет студенту решить задачу. Тогда нужно напомнить ему, какой этап пропущен и указать, что именно это и послужило причиной неудачи.

Информационно–репродуктивное обучение

Традиционный метод обучения базируется на информационно- иллюстративной деятельности (рассказ, показ, беседа) преподавателя и репродуктивной деятельности обучающегося. Обучающийся знакомится с неизвестными ему фактами, путями рассуждений, действий, решая задачу, осмысливает их и применяет. При этом у студента работает в основном ассоциативная память, так как знания даются в готовом виде. Цель традиционного метода обучения на практических занятиях по физической химии кристаллов с дефектами – выработать у студентов умение решать типовые задачи.

Практическому занятию предшествует самостоятельная работа студентов по его теме. Для самостоятельной работы студенты используют рекомендованный на предыдущем занятии материал для подготовки – из учебника, лекций и учебных пособий. Этот вид работы студентами должен быть выполнен обязательно самостоятельно.

В результате подготовки к занятию студенты должны понимать и уметь формулировать фундаментальные законы и помнить наизусть те формулы, которые были отмечены лектором. Не следует требовать знания всех встречающихся в данном разделе констант, кроме самых важных (ускорение силы тяжести, скорость света и т.п.). Студентов нужно приучать пользоваться справочной литературой. Следует порекомендовать им иметь индивидуальный справочник, в который по указанию преподавателя выписываются громоздкие (не требующие прочного запоминания) формулы, некоторые табличные интегралы и формулы связей между единицами измерений. Таким справочником можно разрешить пользоваться студентам и во время контрольных работ.

Общая методика проведения занятий по традиционной системе заключается в следующем. Сначала вы проводите краткое обобщение по теме предстоящего занятия, напоминаете основные законы и формулы. Лучше это делать с помощью студентов, задавая аудитории соответствующие вопросы. Если нужно писать на доске, можно вызвать одного из студентов, а других спрашивать с места. При этом не только повторяется материал, но и выясняется, как студенты готовились к занятиям. В том случае, когда студенты не могут чётко ответить на вопрос, попробуйте выяснить, в чём состоит затруднение, а затем сами дайте соответствующее разъяснение. Если выяснится, что какое-то важное положение студентами не усвоено, нужно сказать об этом лектору, так как, возможно, эта недоработка студентов есть результат его упущения. На такой предварительный опрос уходит 5-7 минут.

Далее на доске студентом с вашей помощью или вами решается типовая за-

дача и даётся подробный анализ полученного ответа. По тому, как студенты отвечают на ваши вопросы в процессе решения задачи и анализа ответа, по вопросам студентов, по их записям в тетрадях и т.д. Вы почувствуете, что задача и ход решения её студентами понятны. После этого следует дать аналогичную задачу для самостоятельного решения. Каждый студент решает её в свойственной ему манере, поэтому для того чтобы сильные студенты не остались без дела, можно предложить сразу несколько задач. Если самостоятельная работа у кого-либо из студентов не ладится, проконсультируйте его индивидуально тут же на занятии, если задача вызывает затруднение у большинства студентов, разберите её решение на доске. Самым нежелательным является такой вид занятий, когда каждую задачу один студент решает у доски, а все остальные, не задумываясь, списывают её решение в тетради. Обязательно нужно давать задачи для самостоятельного решения, даже такого типа, как решенная на доске.

Иногда занятия можно проводить по плану, согласно которому все аудиторное время тратится на показ решения задач, которое принимается за образец, а самостоятельная работа над задачами служит домашним заданием. Мы считаем, что такого плана допустимо придерживаться лишь в крайнем случае, когда на решение задач отводится слишком мало часов аудиторного времени. Дело в том, что, во-первых, при таком распределении заданий самая трудная в интеллектуальном отношении деятельность студента проходит без помощи преподавателя. После того, как студент решит задачу самостоятельно, можно быть уверенным, что он усвоил метод её решения. Пока такой уверенности нет, нецелесообразно переходить к задачам следующего типа.

Умение решать типовые задачи гарантирует хорошее усвоение лишь готовых знаний. Конечно, после такого обучения некоторые студенты смогут решать и сложные, нетиповые задачи. Однако невозможно уловить, на какой стадии преподавания возникает у студента такая способность, что порождает качественный переход от способности репродуцирования знаний к умению их творческого преобразования. Известно, что у некоторых педагогов, применяющих традиционный метод обучения, получаются хорошие результаты, но никто не может сформулировать алгоритма соответствующих действий преподавателя. Поэтому обобщение опыта лучших педагогов дает очень скромные результаты.

Главный недостаток традиционного метода обучения — получение обучающимися знаний-копий, которые быстро забываются и не могут быть перенесены на другой класс задач. Информационно-репродуктивное обучение не является развивающим.

Применение проблемного метода обучения

Знания, которые приобретаются в готовом виде (при традиционном обучении), оказываются недостаточно прочными и не вызывают дальнейшего развития мыслительной деятельности обучаемого. Гораздо более прочными оказываются

знания, добытые самостоятельным трудом. Интеллектуальные затруднения вынуждают обучающегося искать новые пути, формы связи того, что было известно, с новым, т.е. получать новые знания. Этим требованиям отвечает

проблемное обучение, когда обучаемый, решая задачу, прибегает к элементам учебного поиска и научного исследования.

Занятия с применением проблемного метода строятся таким образом, что студент последовательно решает задачи переходя от простых к более сложным уровням проблемности. Сложность задач постепенно нарастает, усложняется и форма самостоятельной работы.

Существенным недостатком проблемного метода обучения является то, что в решении проблем принимают участие далеко не все студенты, присутствующие на занятиях. Это происходит потому, что для одних студентов поставленная проблемная ситуация слишком проста, для других — слишком сложна. Поэтому в чистом виде применение проблемного метода не всегда целесообразно. Процесс обучения решению задач может быть успешным лишь при использовании комплекса эффективных форм и методов обучения. На одном и том же занятии уместно применять традиционный и проблемный методы. Конечно, есть такие темы, при изучении которых невозможно использование никакого другого метода, кроме традиционного. Однако в большей части случаев целесообразнее применять комплекс различных методов и способов обучения. В этом случае остается в силе способность проблемного метода обучения делать обучение развивающим.

Самостоятельная работа студентов с помощью учебного пособия

Согласно учебным и рабочим планам, соответствующим реформе высшей школы, должны быть организованы самостоятельные занятия по решению задач. В часы самостоятельной работы студенты должны решать задачи, с которыми они не успели решить во время аудиторных занятий, и те задачи, которые не получились дома. Роль преподавателя-консультанта здесь очень велика. Преподаватель помогает найти ошибку, советует к какому учебнику или учебному пособию лучше всего обратиться, делает небольшие подсказки, не нарушая при этом самостоятельности рассуждений студентов, и т.д.

Для проведения таких занятий нужно, прежде всего, место и, конечно, обеспеченность учебной литературой и пособиями для самостоятельной работы. Отсутствие спешки на таких занятиях (которая нередко бывает на учебных занятиях из-за недостатка времени и напряженности рабочего плана), возможность задать преподавателю любой вопрос, обеспеченность литературой несомненно должны дать положительный эффект. К сожалению, реальное наличие аудиторного фонда в вузе не всегда позволяет выделить достаточное количество часов на самостоятельную работу студентов в аудитории. Всё-таки большую часть времени студенты должны работать дома. В связи с этим возникает потребность в специальной литературе.

Допустим, что у студента есть и задачник и учебник, но задача не получается: не совпадает ответ или он не знает, как взяться за задачу. Предположим, что в задачнике есть указания к решению, студент им воспользовался, но безрезультатно. Некоторые задачи снабжены решениями, но разбирая их решение, студент

фактически делает то же, что при изучении теоретического материала. Конечно, и это полезно: он углубляет знания, развивает умение самостоятельно разбирать материал, получает информацию об алгоритме решения задачи и т.д. Но всё же такой способ работы над задачником не соответствует его прямому назначению. Для того чтобы студенты научились самостоятельно решать задачи, необходимо обратиться к специальным методическим указаниям или учебно-методической литературе по решению задач. Обратившись к ним и получив необходимые указания и рекомендации студент сам самостоятельно сможет пройти по всем этапам предлагаемой задачи и решить её. Прежде чем обратиться к специальной литературе, разумеется, студент должен был проанализировать задачу, задуматься над ней и только тогда решить, что неясно и где в специальной литературе следует искать ответ на возникающие вопросы.

Вопросы для самоконтроля при подготовке к практическим занятиям

Раздел 1 «Введение в физическую химию кристаллов с дефектами»

1. Закон постоянства состава.
2. Ограничения применения закона постоянства состава.
3. Причины отклонения от нестехиометрии.
4. Типы точечных дефектов.
5. Вакансии, междоузельные атомы, собственные и примесные дефекты.
6. Правило соотношения мест.
7. Правило создания мест.
8. Баланс масс.
9. Правило электронейтральности.
10. Закон действующих масс.
11. Зонная диаграмма.
12. Образование вакансий в одноэлементном кристалле.
13. Термодинамика процесса.

Раздел 2 «Термодинамика точечных дефектов».

1. Термодинамика образования дефектов по Шоттки в бинарном кристалле.
2. Термодинамика образования дефектов по Френкелю в бинарном кристалле.
3. Высокотемпературное равновесие собственных дефектов в твердом теле.

Раздел 3 «Основные закономерности, управляющие синтезом твердого тела с заданными свойствами»

1. Влияние парциального давления паров элементов на собственное разупорядочение твердого тела.
2. Влияние парциальных давлений паров металла и металлоида на собственное разупорядочение твердого тела.
3. Зависимость электропроводности от давления паров элементов.
4. Расчет газофазного равновесия на примере ZnS.

Раздел 6. «Высокотемпературное равновесие примесных соединений»

1. Примесные соединения.
2. Основные характеристики и свойства примесных соединений на

примере ZnS активированного Cu.

3. Изменение дефектной ситуации в кристалле ZnS в присутствии примесных паров соединений меди.

Раздел 6. «Высокотемпературное равновесие примесных соединений»

1. Взаимодействие собственных заряженных дефектов с примесью.
2. Влияние примесей на концентрации вакансий в подрешетках соединений MX.

Раздел 6. «Высокотемпературное равновесие примесных соединений»

1. Взаимное влияние заряженных примесей на их растворимость в полупроводнике.
2. Распределение примеси в решетке полупроводникового кристалла.

Раздел 7 «Ассоциации примесей»

1. Перегруппировка дефектов.
2. Энергия образования ассоциатов.
3. Взаимодействие атомных дефектов с дислокациями и их влияние на электрофизические свойства полупроводников.

Раздел 7 «Ассоциации примесей»

1. Термодинамические аспекты взаимодействия примесей с дислокациями. Расчет энергии образования ассоциатов.
2. Константа равновесия процесса ассоциации по теории Беррума-Фосса.

Раздел 7 «Ассоциации примесей»

1. Влияние ассоциатов на скорость диффузии.
2. Коэффициент диффузии.
3. Закон Фика, диффузионный поток, константа скорости образования ассоциата, время релаксации ионов как функция от температуры.
4. Образование ассоциатов вакансий разных подрешеток соединения

2. ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

Общие положения

Инженер пользуется методами физической химии кристаллов с дефектами для решения инженерных задач. Он не должен открывать новые физические явления, но обязан уметь применять физические законы. Поэтому для студентов технических вузов наиболее существенно изучение элементов техники измерений, ознакомление с современными видами приборов, приобретение умения видеть физическую задачу в технической проблеме.

Главные задачи лабораторного практикума по физической химии кристаллов с дефектами таковы:

- 1) экспериментальная проверка физических законов;
- 2) освоение методики измерений и приобретение навыков физического и химического эксперимента;
- 3) изучение принципов работы физических приборов;
- 4) приобретения умения обработки результатов эксперимента.

Прежде чем приступить к выполнению эксперимента, студенту необходимо внимательно ознакомиться с методическим описанием

лабораторной работы. Методические описания содержат:

- 1) название работы, ее цель;

- 2) перечень приборов и принадлежностей;
- 3) общую часть (справочные сведения о сути изучаемого явления или эффекта);
- 4) методику проведения работы;
- 5) описание измерений;
- 6) обработку результатов измерений;
- 7) контрольные вопросы.

Основная часть времени, выделенная на выполнение лабораторной работы, затрачивается на самостоятельную подготовку. Студент должен понимать, что методическое описание – это только основа для выполнения работы, что навыки экспериментирования зависят не от качества описания, а от отношения студента к работе и что формально, бездумно проделанные измерения – это потраченное впустую время. Если студент приступает к работе без чёткого представления о теории изучаемого вопроса, он не может «узнать в лицо» физическое явление, не сумеет отделить изучаемый эффект от случайных помех, а также окажется не в состоянии судить об исправности и неисправности установки. Поэтом этапу выполнения работы предшествует «допуск к работе». Этот этап необходим и по той причине, что в лабораторном практикуме часто изучаются темы еще не прочитанные на лекциях и даже не включенные в лекционный курс. Для облегчения подготовки к сдаче теоретического материала полезно ответить на контрольные вопросы, сформулированные в методическом описании.

Для успешного выполнения лабораторной работы студенту необходимо разобраться в устройстве установки или макета. Проверив приборы установки, подготовив их к работе, студент приступает к наблюдению тех эффектов или явлений, которым посвящена данная работа. Опыт экспериментальной работы нельзя приобрести без самостоятельного экспериментирования. Отсчёт измеряемых величин полагается производить с максимальной точностью. Поэтому перед снятием результатов измерений необходимо проверять нулевые показания приборов и установить цены деления на шкалах.

Этап обработки результатов измерений не менее важен, чем проведение эксперимента. Многие физические законы, полученные в результате экспериментальных исследований, выражаются в виде математических формул, связывающих числовые значения физических характеристик. Поэтому обязательно следите за тем, чтобы, при выполнении тех или иных измерений, были разумно согласованы друг с другом точность определения различных величин.

Если в лабораторной работе исследуется зависимость одной величины от другой, эту зависимость следует представить графически. Число точек на различных участках кривой и масштабы выбираются с таким расчетом, чтобы наглядно были видны места изгибов, экстремумов и скачков. Кроме системы координат с равномерным масштабом применяют полулогарифмические и логарифмические шкалы.

Вычисление искомой величины содержит и расчет погрешностей измерения. Правила расчета погрешностей изложены ниже.

Выполнение каждой из запланированных работ заканчивается предоставлением отчета. Требования к форме и содержанию отчета приведены в каждой из

лабораторий.

Контрольные вопросы и защита лабораторных работ

1. Перечислите способы борьбы с паразитными кристаллами.
2. Расскажите о процессах, протекающих в кристаллизаторе, во время выращивания монокристалла.
3. Какие грубые дефекты может иметь выращенный кристалл и как их избежать?
4. Из какой части кристалла лучше вырезать образец для исследования или применения?
5. Что такое F и V_1 -центры, как они обозначаются, какова их природа?
6. Как экспериментально можно получить в кристалле дефекты, называемые F и V_1 -центрами?
7. Как можно объяснить несовпадение аналитически обнаруживаемой концентрации избыточного натрия в аддитивно окрашенных кристаллах с концентрацией центров окраски?
8. Термодинамика образования дефектов по Шоттки в бинарном кристалле. Потенциал Гиббса, энтальпия и энтропия процесса образования дефектов по Шоттки. Термодинамическая вероятность. Вывод константы равновесия процесса образования дефектов по Шоттки.
9. Термодинамика образования дефектов по Френкелю в бинарном кристалле. Потенциал Гиббса, энтальпия и энтропия процесса образования вакансий. Термодинамическая вероятность. Вывод константы равновесия процесса образования дефектов по Френкелю.
10. Влияние парциальных давлений паров элементов на ситуацию собственного разупорядочения. Причины появления только электронной, только дырочной или смешанной проводимости. Показать графически связь проводимости и доминирующих типов дефектов.
11. Зависимость структурно – чувствительных свойств сложных полупроводников от энергии диссоциации молекул полупроводника в газовой фазе. Показать графически типы доминирующих дефектов и тип проводимости в зависимости от степени диссоциации молекулы металлоида (большая, средняя, малая).
12. Типы дефектов в кристаллах и их обозначение.
13. Типы точечных дефектов.
14. Заряженные и незаряженные точечные дефекты. Понятие относительного заряда.
15. Основные правила составления кристаллохимических уравнений.
16. Закон действующих масс для точечных дефектов.
17. Влияние парциального давления неметалла, в котором происходит синтез соединений, на электропроводность.
18. Константы ионизации дефектов.
19. Зонная диаграмма кристаллов с дефектами.
20. Схематичный вид спектра отражения кристалла при наличии ионизированных дефектов.

21. Основные механизмы образования собственных дефектов.
22. Факторы, определяющие преобладание одного из типов образования дефектов для полупроводников с различным типом связи и упаковки решетки.
23. Константа образования дефектов по Шоттки.
24. Константа образования дефектов по Френкелю.
25. Тепловое разупорядочение решетки одноатомного кристалла.
26. Потенциал Гиббса, энтальпия и энтропия процесса образования вакансий. Тер- модинамическая вероятность.
27. Вывод константы равновесия процесса образования вакансий.
28. Равновесие собственных дефектов в простых полупроводниках.
29. Процессы ассоциации.

3. РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОРГАНИЗАЦИИ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТОВ ПРИ ПОДГОТОВКЕ К ЗАЧЕТУ/ЭКЗАМЕНУ

В высшей школе студент должен прежде всего сформировать потребность в знаниях и научиться учиться, приобрести навыки самостоятельной работы, необходимые для непрерывного самосовершенствования, развития профессиональных и интеллектуальных способностей. Кажущийся по сравнению со средней школой «свободный режим» в вузе очень обманчив. Если с первых дней студент не поймет этого и не приучит себя к ежедневной самостоятельной учебе, то пропущенное время будет потеряно безвозвратно, а предусмотренные учебным графиком домашние задания и типовые расчеты придется «брать штурмом». Опыт показывает, что это неизбежно приводит не только к снижению качества работы студента, но нередко является причиной серьезных срывов в учебе, ведущих подчас к отчислению из вуза.

Многочисленные исследования бюджета времени студентов показывают, что для овладения всеми дисциплинами, изучаемыми в течение семестра, студенту необходимо самостоятельно заниматься 4-5 часов ежедневно, кроме выходных дней. Особенно важно выработать свой собственный, с учетом индивидуальных особенностей, стиль в работе, установить равномерный ритм на весь семестр. Под ритмом понимается ежедневная работа приблизительно в одни и те же часы, при целесообразности чередования ее с перерывами для отдыха. Вначале для того, чтобы организовать ритмичную работу, требуется сознательное напряжение воли, самопринуждение. Однако со временем принуждение постепенно будет ослабевать, возникнет привычка и установленный режим превратится в потребность. Правильно организованный, разумный режим работы обеспечит высокую эффективность без существенных перегрузок.

Формы учета знаний

Зачет – 1) аттестационное испытание, которое служит формой проверки успешного выполнения студентом лабораторных работ, практических занятий, курсовых проектов (работ), освоения учебного материала практических и семинарских занятий, а также формой проверки прохождения учебной и производственной практики и выполнения в процессе этих практик всех учебных заданий в соответствии с утвержденной рабочей программой. Зачет может устанавливаться как по дисциплине в целом, так и по отдельным ее частям; 2) форма итоговой

проверки и оценки полноты и прочности знаний студентов, а также сформированности умений и навыков; проводится в виде собеседования по важнейшим вопросам каждого раздела изученного курса или по курсу в целом в индивидуальном порядке. Может проводиться с применением тестирования.

Собеседование – форма проверки текущей успеваемости студента по законченной теме курса. Он проводится в течение семестра один, два или большее число раз, в зависимости от характера дисциплины, и проходит в форме собеседования преподавателя со студентом.

Вопросы к экзамену

1. Общие понятия физической химии кристаллов с точечными дефектами.

1. Цели и задачи дисциплины.
2. Монокристаллы полупроводниковых материалов. Их применение.
3. Закон постоянства состава.
4. Ограничения применения закона постоянства состава.
5. Синтез нестехиометрических твердых соединений.
6. Причины отклонения от нестехиометрии.
7. Типы точечных дефектов.
8. Вакансии, междоузельные атомы, собственные и примесные дефекты.

2. Основные правила составления кристалло-химических уравнений.

1. Правило соотношения мест.
2. Правило создания мест.
3. Баланс масс.
4. Правило электронейтральности.
5. Закон действующих масс.
6. Зонная диаграмма.

3. Тепловое разупорядочение одноатомного кристалла

1. Образование вакансий в одноэлементном кристалле.
2. Термодинамика процесса.

4. Бинарный кристалл. Термодинамика образования дефектов по Шоттки и Френкелю

1. Термодинамика образования дефектов по Шоттки в бинарном кристалле.
2. Термодинамика образования дефектов по Френкелю в бинарном кристалле.
3. Высокотемпературное равновесие собственных дефектов в твердом теле.

5. Синтез стехиометрического соединения MX

1. Условия синтеза стехиометрического соединения.
2. Термодинамические аспекты образования стехиометрического соединения.
3. Влияние парциального давления паров элементов на собственное разупорядочение твердого тела.

6. Расчет газофазного равновесия при синтезе твердого тела

1. Влияние парциальных давлений паров металла и металлоида на собственное разупорядочение твердого тела.

2. Зависимость электропроводности от давления паров элементов.
3. Расчет газофазного равновесия в на примере ZnS.
7. **Электронно-дырочное равновесие**
 1. Равновесие между различными точечными носителями
 2. Применение закона действующих масс для расчета концентраций дырок и электронов.
 3. Константа ионизации точечных дефектов.
 4. Температурная зависимость концентрации собственных носителей в элементар- ных полупроводниках.
8. **Расчет констант равновесия реакций ионизации дефектов**
 1. Статистика Ферми-Дирака.
 2. Схема заполнения электронных уровней при различных температурах.
 3. Уровень Ферми и распределение электронов в собственном полупроводнике.
9. **Полное собственное разупорядочение соединения MX**
 1. Ионизация дефектов одного типа.
 2. Полное собственное разупорядочение соединения MX.
 3. Основные принципы, управляющие доминирующим разупорядочением твердого тела.
10. **Равновесие собственных дефектов в простых полупроводниках (Ge, Si)**
 1. Простые полупроводники.
 2. Образование дефектов по Шоттки в простых полупроводниках.
 3. Образование дефектов по Френкелю в простых полупроводниках.
11. **Низкотемпературное равновесие точечных дефектов твердого тела**
 1. Охлаждение полупроводника после синтеза.
 2. Отпуск и закалка.
 3. Изменение дефектной ситуации в полупроводнике после «отпуска».
 4. Изменение дефектной ситуации в полупроводнике после закалки.
12. **Доминирующая роль примесных дефектов. Влияние давления паров ком- понентов на растворимость примесей.**
 1. Примесные соединения.
 2. Основные характеристики и свойства примесных соединений на примере ZnS активированного Cu.
 3. Изменение дефектной ситуации в кристалле ZnS в присутствии примесных паров соединений меди.
13. **Взаимодействие собственных заряженных дефектов с примесью. Влияние примесей на концентрации вакансий в подрешетках соединений MX.**
 1. Легирование кристалла простого полупроводника донорской примесью из газовой фазы.
 2. Условия равновесия дефектов при легировании полупроводников из газовой фазы.
 3. Положение энергетических уровней доноров и акцепторов в

запрещенной зоне.

14. **Взаимное влияние заряженных примесей на их растворимость в полупроводнике.**

Распределение примеси в решетке полупроводникового кристаллов.

1. Растворение донора и акцептора в простом полупроводнике.

2. Условия равновесия при растворении примесей.

3. Распределение примесей в простом полупроводнике.

15. **Ассоциации вакансий с примесью в легированных полупроводниках**

1. Перегруппировка дефектов.

2. Энергия образования ассоциатов

16. **Ассоциации примеси и дислокации. Образование ионной пары при донорно-акцепторном взаимодействии.**

1. Взаимодействие атомных дефектов с дислокациями и их влияние на электрофизические свойства полупроводников.

2. Термодинамические аспекты взаимодействия примесей с дислокациями.

3. Расчет энергии образования ассоциатов.

4. Константа равновесия процесса ассоциации по теории Беррума-Фосса.

17. **Влияние ассоциации примесей на скорость их диффузии.**

1. Влияние ассоциатов на скорость диффузии.

2. Коэффициент диффузии.

18. **Кинетика процесса образования ассоциатов**

1. Закон Фика, диффузионный поток, константа скорости образования ассоциата, время релаксации ионов как функция от температуры.

2. Образование ассоциатов вакансий разных подрешеток соединения.