

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(ФГБОУ ВО «ВГУ»)

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой
общей и неорганической химии



Семенов В.Н.

30.06.2021

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ

Б1.О.22 Химия твердого тела

1. Код и наименование специальности: 04.05.01 по специальности "Фундаментальная и прикладная химия"

2. Профиль подготовки/специализация: Фундаментальная химия в профессиональном образовании

3. Квалификация выпускника: специалист

4. Форма обучения: Очная

5. Кафедра, отвечающая за реализацию дисциплины: кафедра общей и неорганической химии

6. Составители программы: Семенова Галина Владимировна, д.х.н., профессор

7. Рекомендована НМС химического факультета протокол № 5 от 17.06.2021

8. Учебный год: 2024/2025

Семестр(ы): 8

9. Цели и задачи учебной дисциплины

Целями освоения учебной дисциплины являются:

- формирование представлений о причинах появления дефектов и их классификации
- выявление взаимосвязи структуры и свойств твердофазных материалов.
- установление зависимости дефектной структуры кристалла от условий их получения

Задачи учебной дисциплины:

- освоение квазихимического подхода при анализе процессов дефектообразования в твердом теле;
- привить умение проводить расчеты концентрации дефектов в простых веществах и сложных соединениях методом Броуэра;
- освоение возможности целенаправленно влиять на отклонение от стехиометрии за счет изменения внешних параметров

10. Место учебной дисциплины в структуре ООП: курс входит в блок Б1.О.22 - обязательная часть. Студент для изучения курса должен освоить курсы общей, неорганической и физической химии, владеть математическим аппаратом химии.

11. Планируемые результаты обучения по дисциплине/модулю (знания, умения, навыки), соотнесенные с планируемыми результатами освоения образовательной программы (компетенциями) и индикаторами их достижения:

Код	Название компетенции	Код(ы)	Индикаторы	Планируемые результаты обучения
ОПК-1	Способен анализировать, интерпретировать и обобщать результаты экспериментальных и расчетно-теоретических работ химической направленности	ОПК-1.1	ОПК-1.1. Систематизирует и анализирует результаты химических экспериментов, наблюдений, измерений, а также результаты расчетов свойств веществ и материалов	<p><u>знать:</u> теорию строения твердых тел; основные причины появления дефектов и их классификацию;</p> <p><u>уметь:</u> использовать основные понятия и законы химии твердого тела,</p> <p><u>владеть:</u> - навыками квазихимического описания процессов дефектообразования</p>
		ОПК-1.2	ОПК-1.2. Предлагает интерпретацию результатов собственных экспериментов и расчетно-теоретических работ с использованием теоретических основ традиционных и новых разделов химии	

		ОПК-1.3	ОПК-1.3. Формулирует заключения и выводы по результатам анализа литературных данных, собственных экспериментальных и расчетно-теоретических работ химической направленности	
ОПК-3	Способен применять расчетно-теоретические методы для изучения свойств веществ и процессов с их участием, используя современное программное обеспечение и базы данных профессионального назначения	ОПК-3.1;	ОПК-3.1. Применяет теоретические и полуэмпирические модели при решении задач химической направленности	<p><u>уметь</u>: определять энергии и энтропии образования дефектов, оценивать уровень дефектообразования методами термодинамики</p> <p><u>владеть</u> навыками сопоставления имеющихся данных о дефектах и их оценки</p>
		ОПК-3.2	ОПК-3.2. Использует стандартное программное обеспечение и специализированные базы данных при решении задач профессиональной деятельности	

12. Объем дисциплины в зачетных единицах/час — 5 з.е. / 180 ч.

Форма промежуточной аттестации Экзамен

13. Трудоемкость по видам учебной работы

Вид учебной работы		Трудоемкость			
		Всего	По семестрам		
			№ семестра	№ семестра	...
Контактная работа		108	8		
в том числе:	лекции	54	8		
	практические				
	лабораторные	54	8		
	курсовая работа				
Самостоятельная работа		36	8		
Промежуточная аттестация		36	8		
Итого:		180	8		

13.1. Содержание дисциплины

п/п	Наименование раздела дисциплины	Содержание раздела дисциплины	Реализация раздела дисциплины с помощью он-лайн-курса, ЭУМК *
1. Лекции			
1.1	Общие понятия теории дефектов	Совершенные и несовершенные кристаллы. Тепловой беспорядок в кристалле. Равновесные и неравновесные дефекты. Структурные дефекты и их классификация. Точечные дефекты, их характеристика. Эффективные заряды дефектов. Номенклатура точечных дефектов. Квазихимический метод. Термодинамическая оценка температурной зависимости концентрации точечных дефектов при разупорядочении по Шоттки и по Френкелю.	
1.2	Дефектообразование в кристаллах простых веществ.	Полное термическое равновесие дефектов. Точное и приближенное решение системы уравнений, описывающей равновесие в кристалле простого вещества. Метод Броуэра. Дефектообразование в кристаллах простых веществ, содержащих примесь. Механизм вхождения примеси в решетку кристалла простого вещества. Частичное равновесие, процессы закалки в кристаллах простых веществ, легированных примесью.	
1.3	Теория нестехиометрии.	Типы собственного разупорядочения в кристаллах бинарных соединений стехиометрического состава. Константы квазихимических процессов разупорядочения. Основные понятия теории нестехиометрии. Отображение отклонения от стехиометрии на фазовых диаграммах. Природа процессов, лежащих в основе образования фаз переменного состава: фазы с недостатком металла и фазы с избытком металла. Отклонение от стехиометрии с позиций классической термодинамики.	Химия твердого тела https://edu.vsu.ru/course/view.php?id=5546
1.4	Полное равновесие дефектов в беспримесных кристаллах бинарных соединений.	Концентрация дефектов как функция температуры и давления пара летучего компонента для полупроводника и для широкозонного материала. Отклонение от стехиометрии как функция температуры и давления пара летучего компонента. Частичное равновесие, процессы закалки в кристаллах бинарных соединений	Химия твердого тела https://edu.vsu.ru/course/view.php?id=5546
1.5	Примесные дефекты в кристаллах бинарных соединений.	Механизмы введения примеси. Дефектообразование в кристаллах бинарных соединений, легированных гетеровалентной примесью, в зависимости от давления пара примеси для случая узкозонного и широкозонного материала	
1.6	Линейные дефекты	Дислокации. Определение дислокаций. Контур и вектор Бюргерса. Геометрические свойства дислокаций. Типы дислокаций. Энергия дислокаций. Взаимодействие дислокаций с точечными дефектами и между собой. Движение дислокаций. Образование и размножение	Химия твердого тела https://edu.vsu.ru/course/view.php?id=5546

		дислокаций. Методы исследования дислокаций	
3. Лабораторные занятия			
3.1	Номенклатура точечных дефектов	Системы структурных элементов (Крегер) и относительных составляющих единиц (Риз).	
3.2	Метод квазихимических реакций	Правила составления квазихимических уравнений и записи развернутых формул.	
3.3	Основные типы разупорядочения в кристаллах	Разупорядочение по Шоттки; по Френкелю; антиструктурное разупорядочение	
3.4	Термодинамика точечных дефектов.	Химические потенциалы точечных дефектов. Термодинамическая оценка температурной зависимости концентрации точечных дефектов при разупорядочении по Шоттки и по Френкелю.	Химия твердого тела https://edu.vsu.ru/course/view.php?id=5546
3.5	Расчет концентрации собственных точечных дефектов для простого вещества	Расчет концентрации собственных точечных дефектов в германии. Оценка энергии и энтропии образования СТД. Расчет констант квазихимических процессов разупорядочения в кристалле германия. Оценка концентрации СТД в германии. Построение диаграммы Броуэра для германия. Частичное равновесие – диаграмма Броуэра. Легирование германия фосфором – частичное равновесие.	
3.6	Влияние дефектов на свойства твердофазных материалов	Зависимость электрофизических свойств кристаллов от дефектности структуры. Оптические свойства, центры окраски. Люминесценция. Зависимость магнитных и механических свойств кристаллов от дефектности структуры. Влияние дефектов на интенсивность процессов диффузии. Механизмы диффузии. Процессы окисления. Гетерогенный катализ. Влияние дефектов на интенсивность твердофазных процессов.	

13.2. Темы (разделы) дисциплины и виды занятий

№ п/п	Наименование темы (раздела) дисциплины	Виды занятий (количество часов)				
		Лекции	Практические	Лабораторные	Самостоятельная работа	Всего
1.1	Общие понятия теории дефектов	6		10	2	18
1.2	Дефектообразование в кристаллах простых веществ.	8		14	4	26
1.3	Теория нестехиометрии.	4		8	2	14
1.4	Полное равновесие дефектов в беспримесных кристаллах бинарных соединений.	8		10	4	22

1.5	Примесные дефекты в кристаллах бинарных соединений.	6		8	2	16
1.6	Линейные дефекты	4		4	4	12
	Итого:	54		54	36	144

14. Методические указания для обучающихся по освоению дисциплины

Организация изучения дисциплины предполагает:

- проведение лекций – при необходимости могут быть проведены в дистанционном режиме
- проведение лабораторных занятий
- внеаудиторная самостоятельная работа студентов

Организационная структура лекционного занятия:

1. Формулировка темы, постановка проблемного вопроса
2. Разъяснение теоретических и практических вопросов для решения поставленной проблемы
3. Конкретные примеры решения поставленных вопросов
4. Выводы
5. Формулировка задания для самостоятельной работы

Организационная структура лабораторного занятия.

1. Формулировка цели занятия
2. Обсуждение теоретических основ темы, опрос студентов
3. Выполнение работы
4. Проверка выполненных заданий
5. Выводы

Текущий контроль проводится путем устного опроса студентов, обсуждения материала для самостоятельной работы, выполнения контрольных работ.

- изучение основных и дополнительных литературных источников;
- работа с конспектами лекций;
- выполнение заданий текущей аттестации;
- текущий контроль успеваемости

15. Перечень основной и дополнительной литературы, ресурсов интернет, необходимых для освоения дисциплины

а) основная литература:

№ п/п	Источник
1	Гончаров Е.Г. Краткий курс теоретической неорганической химии/ Е.Г. Гончаров В.Ю. Кондрашин, А.М. Ховив – СПб: Лань, 2017. – 464 с.
2	Семенова Г.В. Химия дефектов. / Г.В. Семенова, Т.П. Сушкова // Учебн. пособие. Воронеж : Издательский дом ВГУ. – 2017. – 130 с. ISBN 987-5-9273-2538-2

б) дополнительная литература:

№ п/п	Источник
-------	----------

3	Ярославцев А.Б. Химия твердого тела / А.Б. Ярославцев.— М. : Науч. мир, 2009. — 322 с.
4	Кнотько А.В. Химия твердого тела/ А.В. Кнотько, И.А.Пресняков, Ю.Д. Третьяков. - М. : Академия. - 2006. – 306 с.
5	Синельников Б.М. Физическая химия кристаллов с дефектами/ Б.М.Синельников – М. : Высш. шк., 2005. – 137 с.
6	Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов / Ф. Крегер. - М. : Мир, 1969. - 654 с.
7	Вест А. Химия твердого тела : Теория и приложения: в 2-х ч./ А. Вест. - М. : Мир, 1988. - Ч. 1. - 555 с. ; Ч. 2. – 334 с.

в) информационные электронно-образовательные ресурсы (официальные ресурсы интернет)*:

№ п/п	Ресурс
1.	www.lib.vsu.ru
2.	http://www.chem.ac.ru/Chemistry/Databases/MAIN.ru.html
3.	http://www.iucr.org/resources/cif

* Вначале указываются ЭБС, с которыми имеются договора у ВГУ, затем открытые электронно-образовательные ресурсы, онлайн-курсы, ЭУМК

16. Перечень учебно-методического обеспечения для самостоятельной работы (учебно-методические рекомендации, пособия, задачки, методические указания по выполнению практических (контрольных), курсовых работ и др.)

№ п/п	Источник
1	Семенова Г.В. Химия дефектов. Задачи и упражнения. / Г.В. Семенова, Т.П. Сушкова, Б.В. Сладкопевцев // Учебно-методическое пособие. Воронеж : Издательский дом ВГУ. – 2018. –32 с.
2	Зломанов В.П. Фазовые равновесия. Химия дефектов в кристалле.: учеб. пособие / В.П. Зломанов. – М. : 2011. – 114 с.

17. Образовательные технологии, используемые при реализации учебной дисциплины, включая дистанционные образовательные технологии (ДОТ), электронное обучение (ЭО), смешанное обучение):

При реализации дисциплины используются классические образовательные технологии без замены аудиторных занятий на ДОТ.. Основные типы лекций – вводные (в начале изучения дисциплины) и информационные. Проведение текущих аттестаций и промежуточных аттестаций осуществляется в форме устного собеседования по КИМ.

В случае необходимости перехода на дистанционный режим обучения для создания электронных курсов, чтения лекций он-лайн и проведения лабораторно- практических занятий используется информационные ресурсы Образовательного портала "Электронный университет ВГУ (<https://edu.vsu.ru>), базирующегося на системе дистанционного обучения Moodle, развернутой в университете.

18. Материально-техническое обеспечение дисциплины:

Мультимедийная техника

19. Оценочные средства для проведения текущей и промежуточной аттестаций

Порядок оценки освоения обучающимися учебного материала определяется содержанием следующих разделов дисциплины:

№ п/п	Наименование раздела дисциплины (модуля)	Компетенция(и)	Индикатор(ы) достижения компетенции	Оценочные средства
1.	Общие понятия тео-	ОПК-1	ОПК-1.1	Контрольная работа № 1

№ п/п	Наименование раздела дисциплины (модуля)	Компетенция(и)	Индикатор(ы) достижения компетенции	Оценочные средства
	рии дефектов			
2.	Дефектообразование в кристаллах простых веществ.	ОПК-1	ОПК-1.1 ОПК-1.2 ОПК-1.3	<i>Контрольная работа № 1</i>
3	Теория нестехиометрии.	ОПК-3	ОПК-3.1 ОПК 3.2	<i>Контрольная работа № 2</i>
4	Полное равновесие дефектов в беспримесных кристаллах бинарных соединений.	ОПК-1	ОПК-1.1 ОПК-1.2 ОПК-1.3	<i>Контрольная работа № 3</i>
5	Примесные дефекты в кристаллах бинарных соединений.	ОПК-1	ОПК-1.2 ОПК-1.3	<i>Контрольная работа № 3</i>
6	Линейные дефекты	ОПК-1	ОПК-1.2 ОПК-1.3	Устный опрос
Промежуточная аттестация форма контроля - экзамен				<i>Перечень вопросов</i>

20 Типовые оценочные средства и методические материалы, определяющие процедуры оценивания

20.1 Текущий контроль успеваемости

Контроль успеваемости по дисциплине осуществляется с помощью следующих оценочных средств:

Контрольные работы

Перечень заданий для контрольных работ

1. Напишите с использованием систем Крегера и Риза и учетом возможной ионизации дефектов следующие процессы разупорядочения в кристаллах :
 - a. по Шоттки Fe_2O_3 ; HgIn_2Te_4
 - b. по Френкелю CuCl_2
 - c. антиструктурное в ВР

2. Напишите развернутые формулы

- a) фазы NaI , которая имеет 0,3 мол. % вакансий в катионной подрешетке за счет разупорядочения по Френкелю;
- b) кристалла CdCl_2 , в котором 1,5 мол. % всех узлов вакантны за счет разупорядочения по Шоттки.

3. Какие типы дефектов можно ожидать у фазы, состав которой описывается формулой $\text{ZnTe}_{0,975}$, если известно, что плотность ее повышена по сравнению со стехиометрическим ZnTe . Напишите развернутую формулу.

4. Полагая, что K_0 в выражениях констант дефектообразования невелики сравнительно с экспонентой, расположите имеющиеся в кристалле дефекты в порядке убывающей концентрации при низкой температуре. Кристалл простого вещества ($\chi E_0 = 2,2$ эВ), собственные вакансии являются акцепторами ($\chi N_V = 0,6$ эВ, $\chi E_A = 0,1$ эВ), легируется донорной примесью ($\chi N_D = 0,8$ эВ, $\chi E_D = 0,1$ эВ).

5. В системе М - Х имеется одно инконгруэнтно плавящееся соединение с соотношением атомов 1:1. Соединение образует простые эвтектики с индивидуальными компонентами. Фаза - одно-

сторонняя, предельная. Максимальная ширина области гомогенности составляет ~5 % (ат.) - избыток компонента М. Изобразите схематично Т-х проекцию фазовой диаграммы системы М – Х.

6. При получении $ZnNi_2O_4$ ZnO был взят в избытке. Составьте развернутую формулу конечного продукта.

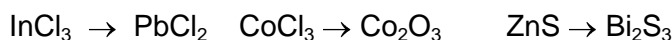
7. Чему равна концентрация вакансий в Co_2O_3 , если $[Co^{3+}]/[Co^{2+}] = 18 : 1$?

8. Напишите с использованием систем Крегера и Риза и учетом возможной ионизации дефектов следующие процессы разупорядочения в кристаллах :

по Шоттки MnO_2 ; $ZnGa_2Se_4$ по Френкелю In_2O_3

9. Соединение MX ($\square E_0 = 1,2$ эВ) находится в равновесии с паром компонента X. В подрешетке X происходит разупорядочение по Френкелю ($\square H_F = 2,7$ эВ). Как упростить уравнение электронейтральности при различных значениях P_x ? Постройте (схематично) диаграмму Броуэра в координатах $\ln [i] - \ln P_x$ (i- тип точечных дефектов). Постройте зависимость отклонения от стехиометрии соединения MX от давления пара компонента X при постоянной температуре.

10. Напишите уравнения, отражающие введение примеси (1) в матрицу (2) по методу КАД и методу КЭД :



11. Построить диаграммы Броуэра (схематично) для случая вхождения акцепторной примеси в полупроводник MX (дефектообразование по Шоттки) при давлении собственного пара, близкого к P_{st} .

20.2 Промежуточная аттестация

Промежуточная аттестация по дисциплине осуществляется с помощью следующих оценочных средств:

Собеседование по экзаменационным билетам

При переходе на дистанционную форму промежуточная аттестация может проводиться в виде контрольных, позволяющих оценить уровень полученных знаний и практических заданий, позволяющих оценить степень сформированности умений и навыков.

Перечень вопросов к экзамену:

1. Понятие о твердой фазе. Совершенные несовершенные кристаллы. Тепловой беспорядок в кристалле.
2. Разупорядочение собственное и примесное. Структурные дефекты и их классификация.
3. Точечные дефекты, их характеристика. Нейтральные и заряженные дефекты.
4. Номенклатура точечных дефектов. Основные типы разупорядочения в кристаллах простых веществ.
5. Метод квазихимических реакций. Химические потенциалы точечных дефектов.
6. Термодинамическая оценка температурной зависимости концентрации точечных дефектов - разупорядочение по Шоттки
7. Термодинамическая оценка температурной зависимости концентрации точечных дефектов - разупорядочение по Френкелю
8. Дефектообразование в беспримесных кристаллах простых веществ. Полное равновесие дефектов. Метод Броуэра.
9. Использование метода Броуэра при описании дефектообразования в кристалле простого вещества (вакансии - единственный тип точечных дефектов).
10. Дефектообразование в кристаллах простых веществ, содержащих примесь - температурная зависимость концентрации дефектов в кристалле полупроводника. температурная зависимость концентрации дефектов в кристалле полупроводника
11. Механизм вхождения примеси в решетку кристалла простого вещества.
12. Теория нестехиометрии, основные понятия. Отображение отклонения от стехиометрии на фазовых диаграммах.

13. Природа процессов, лежащих в основе образования фаз переменного состава - фазы с недостатком металла
14. Природа процессов, лежащих в основе образования фаз переменного состава - фазы с избытком металла.
15. Полное равновесие дефектов в беспримесных кристаллах бинарных соединений: концентрация дефектов как функция давления пара летучего компонента- зависимость концентрации дефектов в кристалле полупроводника.
16. Полное равновесие дефектов в беспримесных кристаллах бинарных соединений: концентрация дефектов как функция давления пара летучего компонента - частичное равновесие, процессы закалки в кристаллах бинарных соединений.
17. Полное равновесие дефектов в беспримесных кристаллах бинарных соединений: концентрация дефектов как функция давления пара летучего компонента отклонение от стехиометрии как функция давления пара летучего компонента
18. Примесные дефекты в кристаллах бинарных соединений. Механизмы введения примеси.
19. Дефектообразование в кристаллах бинарных соединений, легированных гетеровалентной примесью в зависимости от давления пара примеси: - случай узкозонного материала
20. Дислокации. Контур и вектор Бюргера.
21. Геометрические свойства дислокаций. Типы дислокаций.
22. Энергия дислокаций. Взаимодействие дислокаций с точечными дефектами и между собой.
23. Движение дислокаций. Образование и размножение дислокаций
24. Структурно-чувствительные и объемные свойства. Механические свойства
25. Оптическое поглощение, центры окраски
26. Влияние дефектов на электрические свойства материалов
27. Механизмы диффузии
28. Твердофазные реакции

Требования к выполнению заданий, шкалы и критерии оценивания

Для оценивания результатов обучения на зачете с оценкой используются следующие показатели:

владение теоретическими основами химии твердого тела, способность иллюстрировать ответ примерами, фактами, данными научных исследований, применять теоретические знания для объяснения взаимосвязи свойств материалов с их дефектной структурой и условиями получения.

Для оценивания результатов обучения на экзамене используется 4-балльная шкала: «отлично», «хорошо», «удовлетворительно», «неудовлетворительно».

Соотношение показателей, критериев и шкалы оценивания результатов обучения.

Критерии оценивания компетенций	Уровень сформированности компетенций	Шкала оценок
Студент хорошо владеет теоретическим материалом: понимает суть основных закономерностей, правильно записывает все основные формулы, применяет их к решению практических задач, приводит примеры. Правильно отвечает на все дополнительные вопросы. Ответ соответствует в полной мере всем перечисленным компетенциям.	Повышенный уровень	Отлично
То же, что для оценки «отлично», но студент допускает неточности в формулировках, несущественные ошибки в написании формул или уравнений реакций, отвечает не на все дополнительные вопросы. Ответ соответствует не полному освоению компетенций.	Базовый уровень	Хорошо
Студент не знает некоторые разделы курса; допускает многочисленные ошибки при написании формул и уравнений квазихимических реакций, но способен их исправить. Понимает основные закономерности, но с трудом применяет их к решению практических задач.	Пороговый уровень	Удовлетворительно

Студент не приобрел никаких новых знаний, либо эти знания фрагментарны. Компетенции не освоены.	–	Неудовлетворительно
---	---	---------------------