

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.

23.05.2024

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ

Б1.В.ДВ.02.01 Дефектообразование в технологии синтеза кристаллов

1. Шифр и наименование направления подготовки/специальности: 04.03.01 по направлению «Химия»
2. Профиль подготовки/специализации: «Химия»
3. Квалификация (степень) выпускника: бакалавр
4. Форма образования: 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 № 4 от 11.04.2024
8. Учебный год: 2027/2028 Семестр(ы): 4

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 часть Б.1.В, формируемую участниками образовательных отношений часть блока Б1. Необходимо владеть целостным представлением о природе химической связи в неорганических соединениях, их кристаллохимическом строении, уметь использовать знания для интерпретации процессов синтеза и свойств материалов. Материал, рассматриваемый в курсе полезен, а по ряду тематик является основой выполнения студентами квалификационной бакалаврской работы и в их последующей работе.

11. Планируемые результаты обучения по дисциплине/модулю (знания, умения, навыки), соотнесенные с планируемыми результатами освоения образовательной

Код	Название компетенции	Код(ы)	Индикаторы	Планируемые результаты обучения
ПК-1	Способен проводить сбор, анализ и обработку научнотехнической (научной) информации, необходимой для решения задач химической направленности, поставленных специалистом более высокой квалификации	ПК-1.1	Обеспечивает сбор научно-технической (научной) информации, необходимой для решения задач исследования, поставленных специалистом более высокой квалификации	<i>знать:</i> теорию строения твердых тел; основные причины появления дефектов и их классификацию; <i>уметь:</i> использовать основные понятия и законы химии твердого тела, <i>владеть:</i> - навыками квазихимического описания процессов дефектообразования
		ПК-1.2	Составляет аналитический обзор литературных источников по заданной тематике, оформляет отчеты о выполненных научно-исследовательских работах по заданной форме	

ПК-2	Способен проектировать и осуществлять направленный синтез химических соединений с полезными свойствами под руководством специалиста более высокой	ПК-2.1	Способен проектировать направленный синтез химических соединений с заданным набором свойств в рамках поставленной задачи	<i>знать:</i> природу процессов, лежащих в основе образования фаз переменного состава: фазы с недостатком металла и фазы с избытком металла. <i>уметь:</i> связывать отклонение от стехиометрии с условиями синтеза материалов <i>владеть:</i> основными понятиями теории нестехиометрии
		ПК-2.2	Способен осуществлять направленный синтез химических соединений по заданию специалиста более высокой квалификации	
ПК-3	Способен использовать современные экспериментальные и расчетно-теоретические методы для установления структуры и исследования реакционной способности химических соединений под руководством специалиста более высокой квалификации	ПК-3.1	Знает и может применять на практике современные экспериментальные методы для установления структуры химических соединений	<i>уметь:</i> определять энергии и энтропии образования дефектов, оценивать уровень дефектообразования методами термодинамики
		ПК-3.2	Способен изучать реакционную способность химических соединений с применением типовых экспериментальных и расчетно-теоретических методов	<i>владеть</i> навыками термодинамического расчета концентрации дефектов

12. Объем дисциплины в зачетных единицах/час — 3 з.е. / 108 ч.

Форма промежуточной аттестации Зачет

13. Трудоемкость по видам учебной работы

Вид учебной работы		Трудоемкость			
		Всего	По семестрам		
			№ семестра	№ семестра	
Контактная работа		72	8		
в том числе:	лекции	36	8		

	практические	36			
	лабораторные		8		
	курсовая работа				
Самостоятельная работа		36	8		
Промежуточная аттестация					
Итого:		108	8		

13.1. Содержание дисциплины

п/п	Наименование раздела дисциплины	Содержание раздела дисциплины	Реализация раздела дисциплины с помощью онлайн-курса, ЭУМК *
1. Лекции			
1.1	Общие понятия теории дефектов	Совершенные и несовершенные кристаллы. Тепловой беспорядок в кристалле. Равновесные и неравновесные дефекты. Разупорядочение собственное и примесное. Структурные дефекты и их классификация. Точечные дефекты, их характеристика. Эффективные заряды дефектов. Квазихимический метод. Химические потенциалы точечных дефектов. 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. Использование метода Броуэра при описании дефектообразования в кристалле простого вещества (вакансии - единственный тип точечных дефектов). Дефектообразование в кристаллах простых веществ, содержащих примесь. Температурная зависимость концентрации дефектов в кристалле полупроводника и широкозонного материала. Механизм вхождения примеси в решетку кристалла простого вещества: случай донорной и акцепторной примеси. 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	https://edu.vsu.ru/course/view.php?id=5542

		переменного состава: фазы с недостатком металла и фазы с избытком металла. Отклонение от стехиометрии с позиций классической термодинамики.	
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	https://edu.vsu.ru/course/view.php?id=5542
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	https://edu.vsu.ru/course/view.php?id=5542
2. Практические занятия			
3.1	Метод квазихимических реакций	Номенклатура точечных дефектов. Метод атомных структурных элементов. Метод относительных составляющих единиц. Эффективные заряды дефектов. Правила составления квазихимических уравнений и записи развернутых формул. Основные типы разупорядочения в кристаллах.	
3.2	Дефектообразование в кристаллах простых веществ	Метод Броуэра. Легирование простых веществ, факторы, влияющие на механизм вхождения примеси. Частичное равновесие, процессы закалки в кристаллах простых веществ, легированных примесью.	
3.3	Влияние температуры и давления собственного пара на отклонение от стехиометрии.	Природа процессов, лежащих в основе образования фаз переменного состава. Диаграммы Броуэра $\ln[i] = f(R)$; $\ln[i] = f(T)$ для полупроводников и широкозонных соединений	https://edu.vsu.ru/course/view.php?id=5542
3.4	Легирование кристаллов простых веществ и соединений	Механизмы внедрения, замещения и вычитания. Факторы, влияющие на изменение механизма в случае кристалла простого вещества. Метод контролируемых атомных дефектов, контролируемых электронных дефектов.	https://edu.vsu.ru/course/view.php?id=5542

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	6		6	18
1.2	Дефектообразование в кристаллах простых веществ.	6	6		6	18
1.3	Теория нестехиометрии.	8	8		8	18

1.4	Полное равновесие дефектов в беспримесных кристаллах бинарных соединений.	8	8		8	24
1.5	Примесные дефекты в кристаллах бинарных соединений.	8	8		8	24
	Итого:	36	36		36	108

14. Методические указания для обучающихся по освоению дисциплины

Организация изучения дисциплины предполагает:

- проведение лекций
- проведение практических 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 практического занятия.

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

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

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. Сладкопцев // 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. 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 используются информационные ресурсы Образовательного портала "Электронный университет ВГУ (<https://Wedu.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 теории дефектов	ПКВ-1	ПКВ-1.2	Контрольная работа № 1

№ п/п	Наименование раздела дисциплины (модуля)	Компетенция(и)	Индикатор(ы) достижения компетенции	Оценочные средства
2.	Дефектообразование в кристаллах простых веществ.	ПКВ-1	ПКВ-1.1	Контрольная работа № 1
3	Теория нестехиометрии.	ПКВ-2	ПКВ-2.3 ПКВ-2.4	Контрольная работа № 2
4	Полное равновесие дефектов в беспримесных кристаллах бинарных соединений.	ПКВ-2	ПКВ 2.1 ПКВ 2.2	Контрольная работа № 2
5	Примесные дефекты в кристаллах бинарных соединений.	ПКВ-2	ПКВ-2.3 ПКВ-2.4	Контрольная работа № 3
Промежуточная аттестация форма контроля - зачет с оценкой				<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. 1 Напишите с использованием систем Крегера и Риза и учетом возможной ионизации дефектов следующие процессы разупорядочения в кристаллах :

- по Шоттки Fe_2O_3 ; HgIn_2Te_4
- по Френкелю CuCl
- антиструктурное в ВР

2. Напишите развернутые формулы

- фазы NaI , которая имеет 0,3 мол. % вакансий в катионной подрешетке за счет разупорядочения по Френкелю;
- 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 ($E_0 = 2,2$ эВ), собственные вакансии являются акцепторами ($H_V = 0,6$ эВ, $E_A = 0,1$ эВ), легируется донорной примесью ($E_D = 0,8$ эВ, $E_D = 0,1$ эВ).

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

односторонняя, 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 $[\text{Co}^{3+}]/[\text{Co}^{2+}] = 18:1$?

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 ($E_0 = 1,2$ эВ) находится в равновесии с паром компонента Х. В подрешетке Х происходит разупорядочение по Френкелю ($H_F = 2,7$ 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 Х при постоянной температуре.

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

$\text{InCb} \wedge \text{PbCl}_2 \text{ CoCl}_3 \wedge \text{Co}_2\text{O}_3$

$\text{ZnS} \wedge \text{Bi}_2\text{S}_3$

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 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 зачету:

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

Требования к выполнению заданий, шкалы и критерии оценивания

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

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.		зачтено
Студент не приобрел никаких новых знаний, либо эти знания фрагментарны. Компетенции не освоены.		Не зачтено