

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

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой
общей и неорганической химии



проф. Семенов В.Н.

21. 06. 2018 г.

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ

Б1.В. ДВ.03.01 Методы исследования дефектообразования в кристаллах

- 1. Код и наименование направления подготовки/специальности:** 04.04.01 Химия
- 2. Профиль подготовки/специализация/магистерская программа:** Физическая химия
- 3. Квалификация (степень) выпускника:** магистр
- 4. Форма обучения:** очная
- 5. Кафедра, отвечающая за реализацию дисциплины:**
кафедра общей и неорганической химии
- 6. Составитель программы:** Сушкова Татьяна Павловна, доцент кафедры общей и неорганической химии, кандидат химических наук, доцент
- 7. Рекомендована:** НМС химического факультета 24. 05. 2018, протокол № 5
- 8. Учебный год:** 2019/20 **Семестр(ы):** 3

9. Цели и задачи учебной дисциплины: формирование представлений о теоретических и экспериментальных методах исследования природы и концентрации дефектов в реальных кристаллах.

10. Место учебной дисциплины в структуре ООП:

Дисциплина «Методы исследования дефектообразования в кристаллах» относится к вариативной части блока Б1, является курсом по выбору (шифр дисциплины по учебному плану Б1.В.ДВ.03.01) и изучается в 3 семестре (второй курс магистратуры).

Изучение дисциплины базируется на знаниях в объеме федерального компонента государственного стандарта высшего образования (бакалавриат) по направлению «Химия». Для успешного освоения программы дисциплины обучающиеся должны в достаточной мере владеть знаниями по базовым курсам: неорганической химии, физической химии, кристаллохимии, физике, а также по специальным дисциплинам: физике и химии полупроводников, термодинамике гетерогенных равновесий, химии дефектов.

У обучающихся должна быть частично сформирована компетенция ОПК-1 в части **знаний** о природе разупорядочения и типах точечных дефектов в реальных кристаллах.

11. Планируемые результаты обучения по дисциплине (знания, умения, навыки), соотнесенные с планируемыми результатами освоения образовательной программы (компетенциями выпускников):

Компетенция		Планируемые результаты обучения
Код	Название	
ОПК-1	способность использовать и развивать теоретические основы традиционных и новых разделов химии при решении профессиональных задач	<p><u>знать:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - закономерности возникновения дефектов в кристалле, взаимосвязь их природы, концентрации и тех свойств, которые они определяют; - основные экспериментальные методы определения концентрации точечных и линейных дефектов; <p><u>уметь:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - теоретически оценивать концентрацию термодинамически равновесных дефектов в кристаллах как функцию внешних параметров (температуры, давления); - определять экспериментально и оценивать теоретически основные термодинамические параметры (энтальпию, энтропию) дефектообразования; <p><u>владеть:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> навыками построения диаграмм Броуэра и расчета областей гомогенности бинарных фаз.
ПК-3	Готовность использовать современную аппаратуру при проведении научных исследований	<p><u>знать:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - современные экспериментальные методы наблюдения дефектов в кристаллах и их аппаратное оформление; <p><u>уметь:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - выбирать оптимальные методы исследования и оборудование в зависимости от поставленной задачи; <p><u>владеть:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> навыками извлечения информации о природе, концентрации и термодинамических параметрах образования дефектов из результатов экспериментальных измерений.

12. Объем дисциплины в зачетных единицах/час.(в соответствии с учебным планом) —
 __4__ / __144__.

Форма промежуточной аттестации _____зачет с оценкой_____.

13. Виды учебной работы

Вид учебной работы	Трудоемкость			
	Всего	По семестрам		
		3 сем.		
Аудиторные занятия	54	54		
в том числе:				
лекции	18	18		
практические	-	-		
лабораторные	36	36		
Самостоятельная работа	90	90		
Форма промежуточной аттестации (зачет – 0 час. / экзамен – час.)		Зачет с оценкой		
Итого:	144	144		

13.1. Содержание дисциплины

п/п	Наименование раздела дисциплины	Содержание раздела дисциплины
1	Введение. Процессы дефектообразования в кристаллах.	Идеальный кристалл. Дефектообразование в реальных кристаллах. Типы разупорядочения.
2	Влияние внешних факторов на процессы разупорядочения в кристалле.	Зависимость концентрации точечных дефектов в кристалле простого вещества и бинарного соединения от температуры и давления пара летучего компонента. Собственное и примесное дефектообразование в легированных кристаллах простых веществ и химических соединений.
3	Методы определения концентрации точечных дефектов и энергии их образования.	Оценка концентрации и энтальпии образования термических вакансий по термодинамическим характеристикам вещества. Экспериментальное определение концентрации термических вакансий (метод параллельного измерения длины образца и периода решетки при нагревании; спектроскопия аннигиляции позитронов; резистометрия закаленных образцов). Определение энергии образования дефектов нестехиометрии расчетными методами. Метод расчета, основанный на зависимости энтальпии образования дефектов от энтальпии образования вещества. Метод, основанный на связи интегральных термодинамических свойств вещества с энергией образования дефектов. Определение энергии образования дефектов нестехиометрии экспериментальными методами. Метод, основанный на измерении величины отклонения от стехиометрии как функции температуры. Калориметрический метод. Метод, основанный на измерении электрической проводимости как функции давления и температуры.
4	Методы наблюдения дислокаций.	Методы травления и ионной бомбардировки поверхности. Ионный проектор. Сканирующая туннельная микроскопия. Просвечивающая электронная микроскопия. Силовая элек-

		тронная микроскопия.
5	Зависимость концентрации дефектов от внешних параметров (температуры или давления пара летучего компонента).	Влияние температуры и давления пара летучего компонента на концентрацию дефектов в бинарных кристаллах. Построение диаграмм Броуэра для чистых и легированных кристаллов (на примере Ge, Te, InP, InAs, InSb, GaAs). Расчет области гомогенности бинарных фаз.
6	Расчет области гомогенности бинарных фаз.	Расчет области гомогенности бинарных полупроводников (InP, InAs, InSb, GaAs) как функции давления пара летучего компонента.

13.2. Темы (разделы) дисциплины и виды занятий

№ п/п	Наименование темы (раздела) дисциплины	Виды занятий (часов)				
		Лекции	Практические	Лабораторные	Самостоятельная работа	Всего
1	Введение. Процессы дефектообразования в кристаллах.	2			5	7
2	Влияние внешних факторов на процессы разупорядочения в кристалле.	2		6	5	13
3	Методы определения концентрации точечных дефектов и энергии их образования.	8			20	28
4	Методы наблюдения дислокаций.	6			10	16
5	Зависимость концентрации дефектов от внешних параметров (температуры или давления пара летучего компонента).			20	34	54
6	Определение области гомогенности бинарных полупроводников.			10	14	24
	Итого:	18		36	88	144

14. Методические указания для обучающихся по освоению дисциплины

№ п/п	Название формы самостоятельной работы	Тема, по которой предусмотрена данная форма работы	Рекомендуемая литература
1	Самостоятельное изучение некоторых разделов курса	1. Зависимость концентрации дефектов от внешних параметров (температуры или давления пара летучего компонента). 2. Методы определения концентрации дефектов и энергии их образования.	Ковтуненко П.В. Физическая химия твердого тела. Кристаллы с дефектами / П.В. Ковтуненко. — М. : Высш. шк., 1993. — 352 с. Кнотько А.В. Химия твердого тела / А.В. Кнотько, И.А. Пресняков, Ю.Д. Третьяков. — М. : Академия, 2006. — 301 с. Синельников Б.М. Физическая химия кристаллов с дефектами : учеб. по-

			собие / Б.М. Синельников. — М. : Высш. шк., 2005. — 134 с.
2	Выполнение работ по текущей аттестации во внеаудиторное время.	<p>1. Построение диаграмм Броуэра (зависимость концентрации дефектов от температуры или давления пара летучего компонента) для чистых и легированных кристаллов (на примере Ge, Te, InP, InAs, InSb, GaAs).</p> <p>2. Расчет области гомогенности бинарных соединений.</p>	<p>Синельников Б.М. Физическая химия кристаллов с дефектами : учеб. пособие / Б.М. Синельников. — М. : Высш. шк., 2005. — 134 с.</p> <p>Гончаров Е.Г. Химия полупроводников: учеб. пособие / Е.Г. Гончаров, Г.В. Семенова, Я.А. Угай. — Воронеж : Изд-во Воронеж. ун-та, 1995. — 270 с.</p> <p>Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов / Ф. Крегер. — М. : Мир, 1969. — 654 с.</p>

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

а) основная литература:

№ п/п	Источник
1	Фахльман Б. Химия новых материалов и нанотехнологии / Б. Фахльман ; пер. с англ. Д.О. Чаркина и В.В. Уточниковой ; под ред. Ю.Д. Третьякова и Е.А. Гудилина.— Долгопрудный : Интеллект, 2011. — 463 с.
2	Ярославцев А.Б. Химия твердого тела / А.Б. Ярославцев.— М. : Науч. мир, 2009. — 322 с.
3	Семенова Г.В. Химия дефектов : учебное пособие / Г.В. Семенова, Т.П. Сушкова ; Воронежский гос. университет. – Воронеж : Издат. дом ВГУ, 2017. – 130 с.

б) дополнительная литература:

№ п/п	Источник
4	Кнотько А.В. Химия твердого тела / А.В. Кнотько, И.А. Пресняков, Ю.Д. Третьяков. — М. : Академия, 2006. — 301 с.
5	Третьяков Ю. Д. Введение в химию твердофазных материалов : учеб. пособие / Ю. Д. Третьяков, В. И. Путляев. – М. : Изд-во Моск. ун-та : Наука, 2006. – 399 с.
6	Синельников Б.М. Физическая химия кристаллов с дефектами : учеб. пособие / Б.М. Синельников. — М. : Высш. шк., 2005. — 134 с.
7	Готтштайн Г. Физико-химические основы материаловедения / Г. Готтштайн. — М. : Бинном. Лаборатория знаний, 2009. — 400 с.
8	Петров А.Н. Твердые материалы. Химия дефектов. Структура и свойства твердых тел : учеб. пособие / А.Н. Петров. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2008. — 168 с.
9	Фистуль В.И. Физика и химия твердого тела: в 2-х т. / В.И. Фистуль. – М. : Metallurgia, 1995. — Т.1. — 480 с. ; Т.2. — 320 с.
10	Васильев А.В. Дефектно-примесные реакции в полупроводниках / А.В. Васильев, А.И. Баранов. – Новосибирск : Изд-во Сиб. Отд. РАН, 2001. — 255 с.
11	Булярский С.В. Термодинамика и кинетика взаимодействующих дефектов в полупроводниках / С.В. Булярский, В.И. Фистуль. — М. : Наука, 1997. — 350 с.
12	Ковтуненко П.В. Физическая химия твердого тела. Кристаллы с дефектами / П.В. Ковтуненко. — М. : Высш. шк., 1993. — 352 с.
13	Гончаров Е.Г. Химия полупроводников: учеб. пособие / Е.Г. Гончаров, Г.В. Семенова, Я.А. Угай. — Воронеж : Изд-во Воронеж. ун-та, 1995. — 270 с.
14	Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов / Ф. Крегер. — М. : Мир, 1969. — 654 с.

в) информационные электронно-образовательные ресурсы:

№ п/п	Источник
1	www.lib.vsu.ru Сайт Зональной научной библиотеки ВГУ
2	www.plib.ru/library/ Публичная электронная библиотека
3	http://rushim.ru/books/books.htm Электронная библиотека по химии и технике

16. Перечень учебно-методического обеспечения для самостоятельной работы

№ п/п	Источник
1	Матвиенко А.А. Типовые задачи по химии твердого тела. Дефекты в кристаллах: учебно-метод. пособие / А.А. Матвиенко. – Новосибирск : изд-во Новосибирского государственного университета, 2011. – 43 с. http://window.edu.ru/resource/856/74856
2	Семенова Г.В. Химия дефектов: методические указания / Г.В. Семенова, Т.П. Сушкова – Воронеж: изд-во Воронежского государственного университета, 2000. – 28 с.

17. Информационные технологии, используемые для реализации учебной дисциплины, включая программное обеспечение и информационно-справочные системы (при необходимости)

18. Материально-техническое обеспечение дисциплины:

Мультимедийная техника

19. Фонд оценочных средств:

19.1. Перечень компетенций с указанием этапов формирования и планируемых результатов обучения

Код и содержание компетенции (или ее части)	Планируемые результаты обучения (показатели достижения заданного уровня освоения компетенции посредством формирования знаний, умений, навыков)	Этапы формирования компетенции (разделы (темы) дисциплины или модуля и их наименование)	ФОС* (средства оценивания)
ОПК-1 способность использовать и развивать теоретические основы традиционных и новых разделов химии при решении профессиональных задач	Знать: - закономерности возникновения дефектов в кристалле, взаимосвязь их природы, концентрации и тех свойств, которые они определяют; - основные экспериментальные методы определения концентрации точечных и линейных дефектов;	Введение. Процессы дефектообразования в кристаллах. Влияние внешних факторов на процессы разупорядочения в кристалле. Методы определения концентрации точечных дефектов и энергии их образования.	Контрольная работа №1

		Методы наблюдения дислокаций. Зависимость концентрации дефектов от внешних параметров (температуры или давления пара летучего компонента).	
	Уметь: - теоретически оценивать концентрацию термодинамически равновесных дефектов в кристаллах как функцию внешних параметров (температуры, давления); - определять экспериментально и оценивать теоретически основные термодинамические параметры (энтальпию, энтропию) дефектообразования;	Методы определения концентрации точечных дефектов и энергии их образования.	Контрольная работа №1 Индивидуальное практическое задание
	Владеть: навыками построения диаграмм Броуэра и расчета областей гомогенности бинарных фаз.	Определение области гомогенности бинарных полупроводников. Зависимость концентрации дефектов от внешних параметров (температуры или давления пара летучего компонента).	Индивидуальное практическое задание
ПК-3 Готовность использовать современную аппаратуру при проведении научных исследований	<u>знать:</u> - современные экспериментальные методы наблюдения дефектов в кристаллах и их аппаратное оформление; <u>уметь:</u> - выбирать оптимальные методы исследования и оборудование в зависимости от поставленной задачи; <u>владеть:</u> навыками извлечения информации о природе, концентрации и термодинамических параметрах образования дефектов из результатов экспериментальных измерений.	Методы определения концентрации точечных дефектов и энергии их образования. Методы наблюдения дислокаций.	Контрольная работа №2
Промежуточная аттестация			КИМ

19.2 Описание критериев и шкалы оценивания компетенций (результатов обучения) при промежуточной аттестации

Для оценивания результатов обучения на дифференцированном зачете используются следующие показатели:

- владение понятийным аппаратом химии дефектов (теоретическими основами дисциплины),
- способность иллюстрировать ответ примерами, фактами, данными научных исследований,
- применять теоретические знания для решения практических задач по оценке концентрации и энергии образования точечных дефектов в кристаллах,
- знание современных методов экспериментального наблюдения дефектов в кристаллах.

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

Соотношение показателей, критериев и шкалы оценивания результатов обучения.

Критерии оценивания компетенций	Уровень сформированности компетенций	Шкала оценок
Полное соответствие ответа обучающегося всем перечисленным критериям. Обучающийся в полной мере владеет понятийным аппаратом химии дефектов (теоретическими основами дисциплины), способен иллюстрировать ответ примерами, фактами, данными научных исследований, применять теоретические знания для решения практических задач по оценке концентрации и энергии образования точечных дефектов в кристаллах, знает основы современных методов экспериментального наблюдения дефектов в кристаллах.	Повышенный уровень	Отлично
Ответ на контрольно-измерительный материал не соответствует одному из перечисленных показателей, но обучающийся дает правильные ответы на дополнительные вопросы. Недостаточно демонстрирует умение применять теоретические знания для решения ситуационных практических задач.	Базовый уровень	Хорошо
Ответ на контрольно-измерительный материал не соответствует двум из перечисленных показателей. Знание основного учебного материала, предусмотренного программой; ответ неполный, без обоснований, объяснений, с ошибками, которые устраняются по дополнительным вопросам преподавателя.	Пороговый уровень	Удовлетворительно
Ответ на контрольно-измерительный материал не соответствует любым трем из перечисленных показателей. Знания несистематические, отрывочные; в ответах допущены грубые, принципиальные ошибки, которые не устраняются после наводящих вопросов преподавателя.	–	Неудовлетворительно

Зачет по дисциплине может быть выставлен на основании положительных оценок по текущим аттестациям (контрольным работам и индивидуальным практическим заданиям).

19.3 Типовые контрольные задания или иные материалы, необходимые для оценки знаний, умений, навыков и (или) опыта деятельности, характеризующие этапы формирования компетенций в процессе освоения образовательной программы

19.3.1 Перечень вопросов к зачету:

1. Модель идеального кристалла. Причины возникновения дефектов в реальных кристаллах.
2. Типы собственного разупорядочения.
3. Основные типы атомного структурного разупорядочения в бинарных кристаллах (по Френкелю, по Шоттки, антиструктурное разупорядочение).

4. Равновесие дефектов в беспримесных кристаллах бинарных соединений. Зависимость концентрации дефектов и величины отклонения от стехиометрии от давления пара летучего компонента. (На примере полупроводника).
5. Равновесие дефектов в беспримесных кристаллах бинарных соединений. Зависимость концентрации дефектов и величины отклонения от стехиометрии от давления пара летучего компонента. (На примере материала с широкой запрещенной зоной).
6. Термодинамика процесса разупорядочения по Шоттки.
7. Термодинамика процесса разупорядочения по Френкелю.
8. Оценка концентрации термических вакансий по термодинамическим характеристикам вещества.
9. Оценка энтальпии образования термических вакансий по термодинамическим характеристикам вещества.
10. Экспериментальное определение концентрации термических вакансий. Метод параллельного измерения длины образца и периода решетки при нагревании.
11. Экспериментальное определение концентрации термических вакансий. Спектроскопия аннигиляции позитронов.
12. Экспериментальное определение концентрации термических вакансий. Резистометрия закаленных образцов.
13. Определение энергии образования дефектов нестехиометрии расчетными методами. Метод расчета, основанный на зависимости энтальпии образования дефектов от энтальпии образования вещества.
14. Определение энергии образования дефектов нестехиометрии расчетными методами. Метод расчета, основанный на связи интегральных термодинамических свойств вещества с энергией образования дефектов.
15. Определение энергии образования дефектов нестехиометрии экспериментальными методами. Метод, основанный на измерении величины отклонения от стехиометрии как функции температуры.
16. Определение энергии образования дефектов нестехиометрии экспериментальными методами. Калориметрический метод.
17. Определение энергии образования дефектов нестехиометрии экспериментальными методами. Метод, основанный на измерении электрической проводимости как функции давления и температуры.
18. Методика расчета области гомогенности бинарных фаз.
19. Методы экспериментального наблюдения дефектов в кристаллах. Метод химического травления и ионной бомбардировки поверхности кристалла.
20. Методы экспериментального наблюдения дефектов в кристаллах. Ионная микроскопия (ионный проектор).
21. Методы экспериментального наблюдения дефектов в кристаллах. Сканирующая туннельная микроскопия.
22. Методы экспериментального наблюдения дефектов в кристаллах. Атомная силовая микроскопия.
23. Методы экспериментального наблюдения дефектов в кристаллах. Просвечивающая электронная микроскопия.

19.3.2 Индивидуальное практическое задание

Построить диаграмму Броуэра (зависимость концентрации дефектов от давления пара летучего компонента) для нелегированного кристалла InP (или InAs, InSb, GaAs), если известны данные об энтальпиях (эВ) образования собственных точечных дефектов.

Тип дефекта	InP	InAs	InSb	GaAs
V_A^x	2,47	2,44	2,05	2,31
V_B^x	1,87	1,90	2,05	2,31
B_i^x	1,4	1,50	1,58	1,56
A''_B	0,89	0,57	0,27	0,35
B''_A	0,42	0,33	0,27	0,35

19.3.3 Примеры контрольных работ

Контрольная работа №1

1. Экспериментальные методы определения концентрации термических вакансий.
2. Теоретическая оценка энтальпии образования термических вакансий по термодинамическим характеристикам вещества.

Контрольная работа №2

Оксид ниобия NbO является соединением с широкой областью нестехиометрии ($0.9 < x < 1.15$). Эксперименты показали, что повышение давления кислорода в 16 раз приводит к увеличению электронной проводимости в 2 раза при температуре 500°C. При этом плотность вещества уменьшается с 6.7 до 6.4 г/см³.

1. Какой вид дефектов является преобладающим? Напишите квазихимическое уравнение объясняющее наблюдаемую зависимость электронной проводимости от давления кислорода.
2. Определите концентрацию дефектов до и после повышения давления кислорода если известно, что NbO имеет структуру NaCl с $a=4.7 \text{ \AA}$ (500°C). Атомная масса ниобия равна 92.9.

19.4. Методические материалы, определяющие процедуры оценивания знаний, умений, навыков и (или) опыта деятельности, характеризующих этапы формирования компетенций

Оценка знаний, умений и навыков, характеризующая этапы формирования компетенций в рамках изучения дисциплины осуществляется в ходе текущей и промежуточной аттестаций.

Текущая аттестация проводится в соответствии с Положением о текущей аттестации обучающихся по программам высшего образования Воронежского государственного университета. Текущая аттестация проводится в форме письменных контрольных работ и практико-ориентированных заданий. Критерии оценивания приведены выше.

Промежуточная аттестация проводится в соответствии с Положением о промежуточной аттестации обучающихся по программам высшего образования.

Контрольно-измерительные материалы промежуточной аттестации включают в себя теоретические вопросы, позволяющие оценить уровень полученных знаний. При оценивании используются качественные шкалы оценок. Критерии оценивания приведены выше.