

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.

21.06.2018 г.

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ

С1.В.ОД.13 Химия твердого тела

1. Шифр и наименование направления подготовки/специальности: 04.05.01 по специальности "Фундаментальная и прикладная химия"

2. Профиль подготовки/специализации:

3. Квалификация (степень) выпускника: специалист

4. Форма образования: очная

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

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

7. Рекомендована: НМС химического факультета, протокол № 5 от 24.05.2018

8. Учебный год: 2021/ 2022 **Семестр(-ы):** 8

9. Цели и задачи учебной дисциплины: Фундаментальной задачей химии твердого тела является выявление взаимосвязи структуры и свойств твердофазных материалов. Это развивает у студентов более глубокое представление о природе твердофазного состояния, способствует формированию научного подхода к решению важных практических задач современного материаловедения. В рамках изучения химии твердого тела ярко демонстрируется тесная взаимосвязь между

химическим строением вещества и его свойствами, что позволяет сформировать у студентов химическое мышление, закрепляя знания, полученные при изучении общей и неорганической химии.

10. Место учебной дисциплины в структуре ООП: Цикл С1.В.ОД.12 – профессиональный цикл, вариативная часть, обязательные дисциплины.

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 дипломной работы и в их последующей работе.

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

| Компетенция | | Планируемые результаты обучения |
|-------------|--|---|
| Код | Название | |
| ОПК-1 | Способность воспринимать, развивать и использовать теоретические основы традиционных и новых разделов химии при решении профессиональных задач | <u>знать:</u> теорию строения твердых тел; основные причины появления дефектов и их классификацию; <u>уметь:</u> использовать основные понятия и законы химии твердого тела, <u>владеть:</u> - навыками квазихимического описания процессов дефектообразования |
| ОПК-5 | Способность к поиску, обработке, анализу научной информации и формулировке на их основе выводов и предложений | <u>уметь:</u> определять энергии и энтропии образования дефектов, оценивать уровень дефектообразования методами термодинамики <u>владеть</u> навыками сопоставления имеющихся данных о дефектах и их оценки |
| ПК-3 | Владение системой фундаментальных химических понятий и методологических аспектов химии, формами и методами научного познания | <u>знать:</u> - взаимосвязь природы и концентрации дефектов в твердом теле с внешними параметрами <u>уметь:</u> целенаправленно влиять на отклонение от стехиометрии за счет изменения внешних параметров; <u>владеть навыками</u> описания процессов дефектообразования в зависимости от температуры, давления собственного пара, наличия примесей |

12. Объем дисциплины в зачетных единицах/час.(в соответствии с учебным планом) - 4 зач. ед. / 144 ч.

Форма промежуточной аттестации(зачет/экзамен) Экзамен

13. Виды учебной работы

| Вид учебной работы | Трудоемкость | | | |
|--------------------|--------------|--------------|-----------|-----|
| | Всего | По семестрам | | |
| | | № семестра | 8 семестр | ... |
| Аудиторные занятия | 90 | | 90 | |

| | | | | |
|---|-----|--|-----|--|
| в том числе: лекции | 36 | | 36 | |
| практические | | | | |
| лабораторные | 54 | | 54 | |
| Самостоятельная работа | 18 | | 18 | |
| Форма промежуточной аттестации (зачет – 0 час. / экзамен – ___ час.) | 36 | | 36 | |
| Итого: | 144 | | 144 | |

13.1. Содержание дисциплины

| п/п | Наименование раздела дисциплины | Содержание раздела дисциплины |
|------------------|---|---|
| 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. |
| 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. |
| 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 дислокаций. Методы исследования дислокаций |
| 2. Лабораторные работы | | |
| 2.1 | Номенклатура точечных дефектов | Системы структурных элементов (Крегер) и относительных составляющих единиц (Риз). |
| 2.2 | Метод квазихимических реакций | Правила составления квазихимических уравнений и записи развернутых формул. |
| 2.3 | Основные типы разупорядочения в кристаллах | Разупорядочение по Шоттки; по Френкелю; антиструктурное разупорядочение |
| 2.4 | Термодинамика точечных дефектов. | Химические потенциалы точечных дефектов. Термодинамическая оценка температурной зависимости концентрации точечных дефектов при разупорядочении по Шоттки и по Френкелю. |
| 2.5 | Расчет концентрации собственных точечных дефектов для простого вещества | Расчет концентрации собственных точечных дефектов в германии. Оценка энергии и энтальпии 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. |
| 2.6 | Расчет концентрации собственных точечных дефектов для соединения | Основные приемы расчета отклонения от стехиометрии в кристаллах бинарных соединений. Расчет области гомогенности арсенида германия |
| 2.7 | 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 (часов) | | | | |
|-------|---|----------------------|--------------|--------------|------------------------|-------|
| | | Лекции | Практические | Лабораторные | Самостоятельная работа | Всего |
| | Общие понятия теории дефектов | 6 | | 10 | 2 | 18 |
| | Дефектообразование в кристаллах простых веществ. | 8 | | 14 | 4 | 26 |
| | Теория нестехиометрии. | 4 | | 8 | 2 | 14 |
| | Полное равновесие дефектов в беспримесных кристаллах бинарных соединений. | 8 | | 10 | 4 | 22 |
| | Примесные дефекты в кристаллах бинарных | 6 | | 8 | 2 | 16 |

| | | | | | |
|--|------------------|----|--|----|-----|
| | соединений. | | | | |
| | Линейные дефекты | 4 | | 4 | 4 |
| | Итого: | 36 | | 54 | 18 |
| | | | | | 108 |

14. Методические указания для обучающихся по освоению дисциплины:

Организация изучения дисциплины предполагает:

- изучение основных и дополнительных литературных источников;
- работа с конспектами лекций;
- выполнение заданий текущей аттестации;
- текущий контроль успеваемости в форме устного опроса.

15. Перечень основной и дополнительной литературы, ресурсов интернет, необходимых для освоения дисциплины (список литературы оформляется в соответствии с требованиями ГОСТ и используется общая сквозная нумерация для всех видов источников)

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 | Гончаров Е.Г. Краткий курс теоретической неорганической химии/ Е.Г. Гончаров В.Ю. Кондрашин, А.М. Ховив – СПб: Лань, 2017. – 464 с. |

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 |
|-------|---|
| 7 | www.lib.vsu.ru |
| 8 | http://www.chem.ac.ru/Chemistry/Databases/MAIN.ru.html |
| 9 | http://www.iucr.org/resources/cif |

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

| № п/п | Источник |
|-------|---|
| 1 | Зломанов В.П. Фазовые равновесия. Химия дефектов в кристалле.: учеб. пособие / В.П. Зломанов. – М. : 2011. – 114 с. |
| 2 | Гончаров Е.Г. Химия полупроводников: учеб. пособие / Е.Г. Гончаров, Г.В. Семёнова, Я.А. Угай. - Воронеж : Изд-во Воронеж. ун-та, 1995. – 270 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 воспринимать, развивать и использовать теоретические основы традиционных и новых разделов химии при решении профессиональных задач | <u>знать:</u> теорию строения твердых тел; основные причины появления дефектов и их классификацию; | 1.1,1.2,1.4 | |
| | <u>уметь:</u> использовать основные понятия и законы химии твердого тела, | 1.2 | Контрольная работа |
| | <u>владеть:</u> - навыками квазихимического описания процессов дефектообразования | 1.2 | Контрольная работа |
| ОПК-5 Способность к поиску, обработке, анализу научной информации и формулировке на их основе выводов и предложений | <u>уметь:</u> определять энергии и энтропии образования дефектов, оценивать уровень дефектообразования методами термодинамики | 1.1 | реферат |
| | <u>владеть</u> навыками сопоставления имеющихся данных о дефектах и их оценки | | |
| ПК-3 Владение системой фундаментальных химических понятий и методологических аспектов химии, формами и методами научного познания | <u>знать:</u> - взаимосвязь природы и концентрации дефектов в твердом теле с внешними параметрами | 1.2 | |
| | <u>уметь:</u> целенаправленно влиять на отклонение от стехиометрии за счет изменения внешних параметров; | 1.2,1.3 | Контрольная работа |
| | <u>владеть навыками</u> описания процессов дефектообразования в зависимости от температуры, давления собственного пара, наличия примесей | 1.2,1.3 | Контрольная работа |
| Промежуточная аттестация | | | КИМ |

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

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 |

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 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 Бюргерса.
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

19.3.4 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 $ZnTe_{0,975}$, 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 ($\square E_0 = 2,2$ эВ), собственные вакансии являются акцепторами ($\square H_V = 0,6$ эВ, $\square E_A = 0,1$ эВ), легируется донорной примесью ($\square H_D = 0,8$ эВ, $\square E_D = 0,1$ эВ).

5. В системе М - X 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 - X.

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

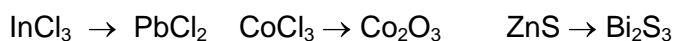
7. Чему равна концентрация вакансий в Co_2O_3 , если $[Co^{3+}]/[Co^{2+}] = 18 : 1$?

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} .

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 работ (контрольные работы)*. 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.

