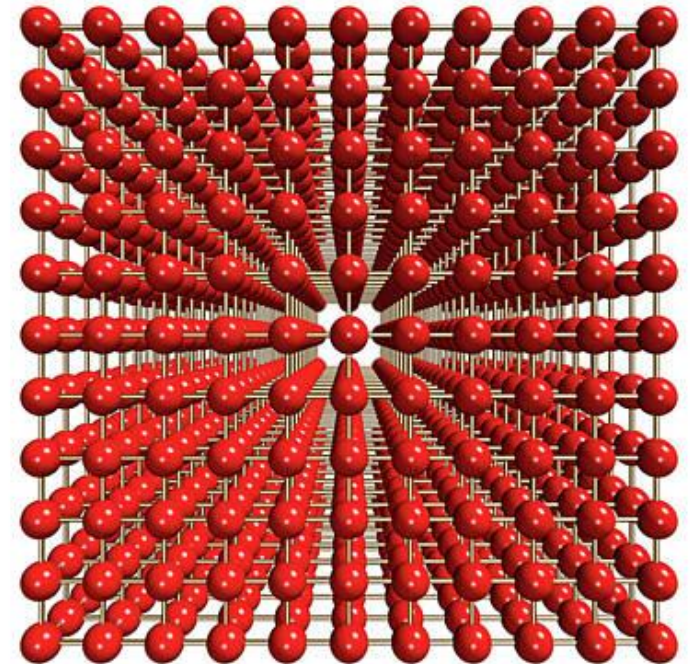
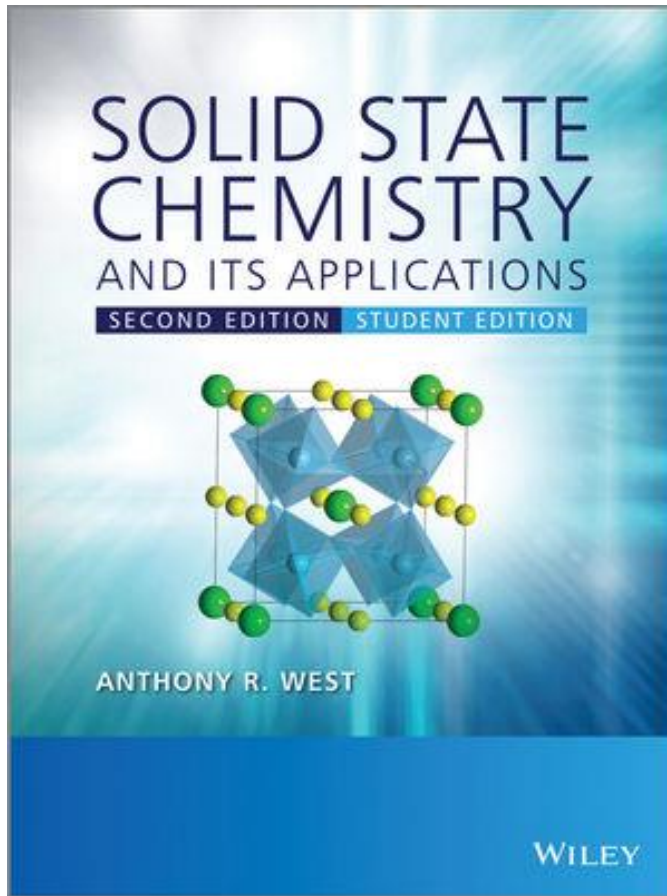


# Дефекти та їх вплив на властивості магнітних матеріалів



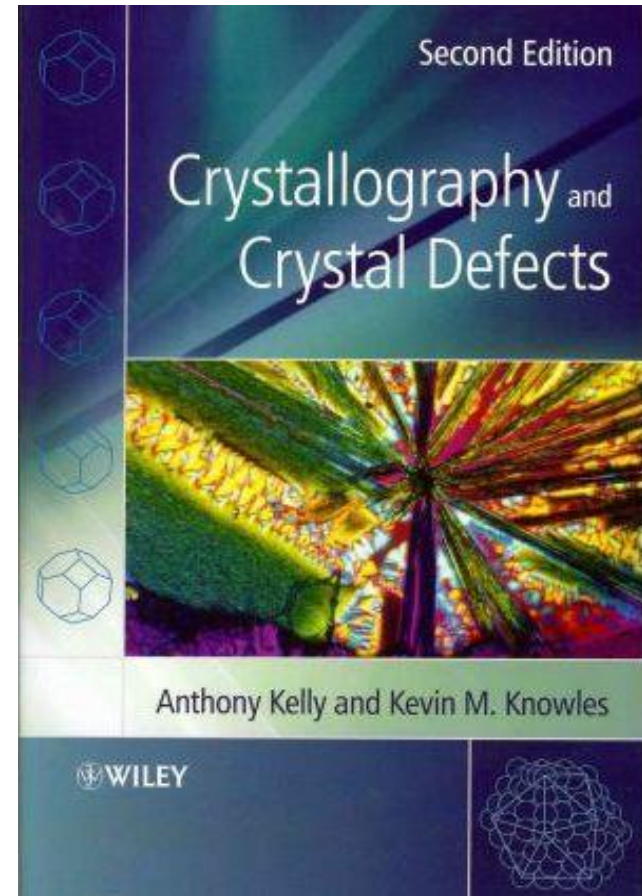


**Solid State Chemistry and its Applications, 2nd Edition, Student Edition**

Anthony R. West

2014

582 Pages

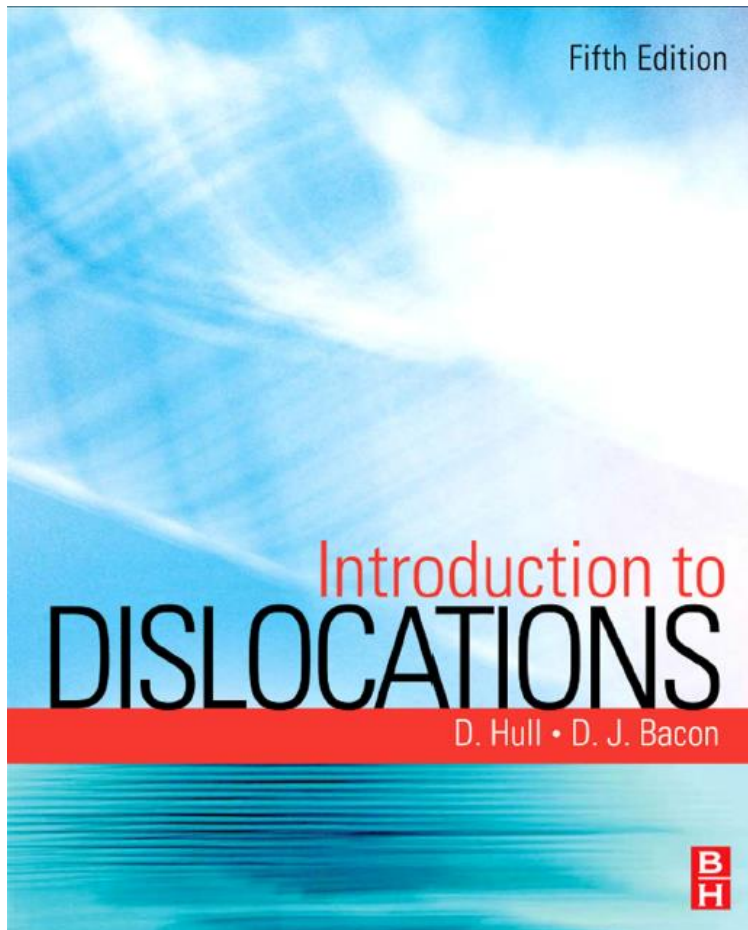


**Crystallography and Crystal Defects, 2nd Edition**

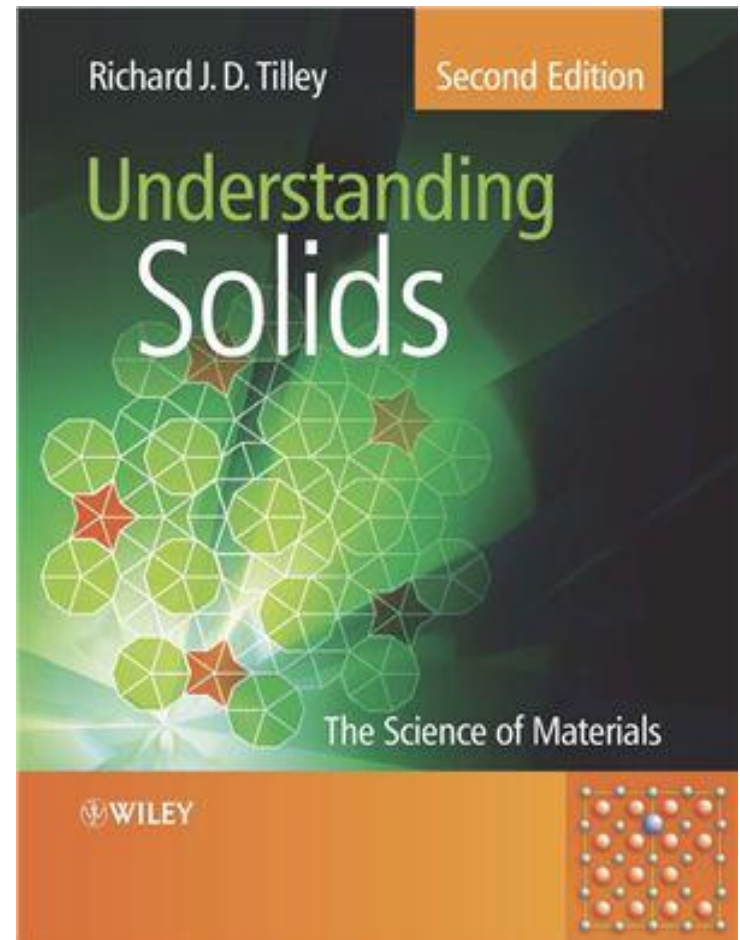
Anthony Kelly, Kevin M. Knowles

2012

536 Pages

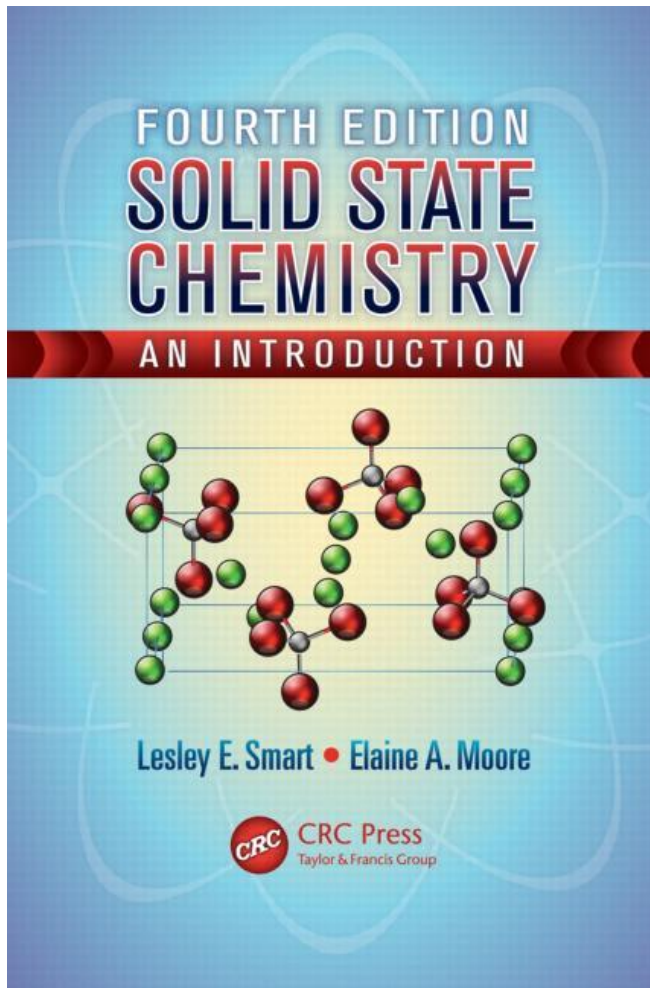


Introduction to Dislocations  
Derek Hull  
(2011, 260 pages)

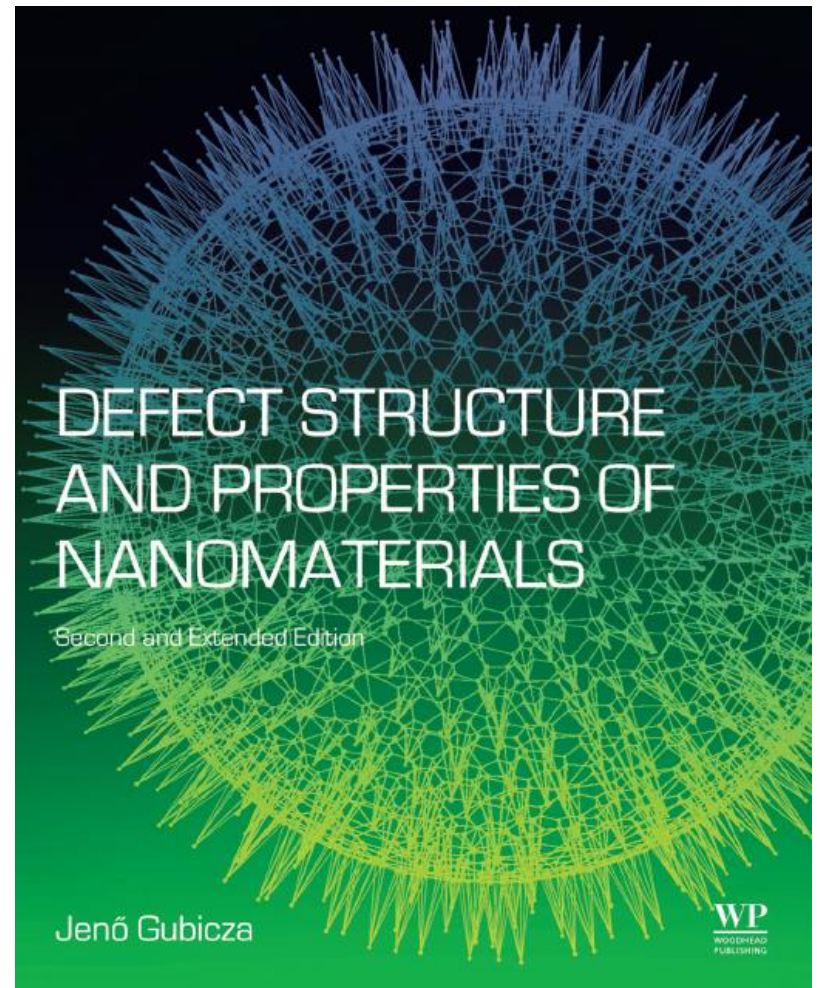


Richard J. D. Tilley  
Understanding Solids:  
The Science of Materials  
(2013, 584 Pages)





Elaine A. Moore, Lesley E. Smart  
**Solid State Chemistry: An Introduction**  
4th Edition  
CRC Press, 2012, 494 Pages



**DEFECT STRUCTURE  
AND PROPERTIES  
OF NANOMATERIALS**  
**JENO GUBICZA**  
2017, 412 pages

# Кристали схожі на людей: саме їх вади, як правило, роблять їх цікавими!

## CHAPTER 11

### STEM IMAGING OF CRYSTALS AND DEFECTS

*C.J. HUMPHREYS*

*DEPARTMENT OF PHYSICS, ARIZONA STATE UNIVERSITY*

*TEMPE, ARIZONA 85281 U.S.A.\**

#### 11.1 INTRODUCTION

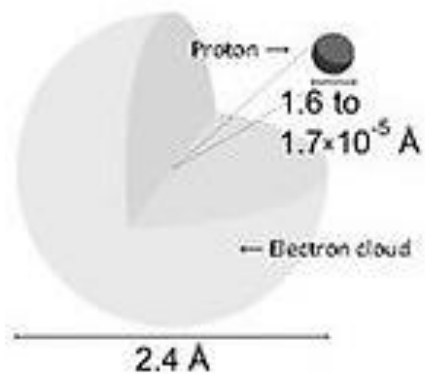
Crystals are like people: it is the defects in them which tend to make them interesting! This chapter describes the use of STEM imaging for the structural characterization of crystalline materials, perfect and imperfect. The object of the chapter is to describe basic principles as clearly as possible, using a minimum of mathematics.



**Sir Colin John Humphreys**  
(народився 24 Мау 1941)  
англ.фізик

*Humphreys C.J. (1979) Stem Imaging of Crystals and Defects. In: Hren J.J., Goldstein J.I., Joy D.C. (eds) Introduction to Analytical Electron Microscopy. Springer, Boston, MA*

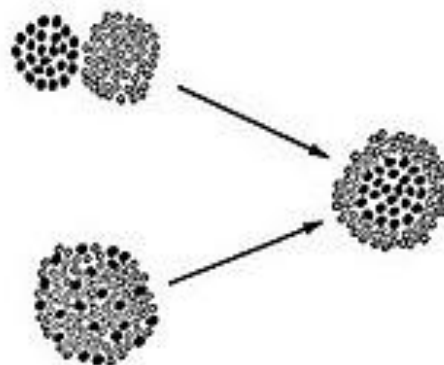
Atom  
(Leucippus, 450BC)



Molecule  
(Gassendi, 1649)



Cell-as-molecule  
(Harrison, 1993)



Human-as-molecule  
(Sales, 1789)





# IUPAC Periodic Table of the Elements

1 <b>H</b> hydrogen 1.008 [1.0078, 1.0082]																	18 <b>He</b> helium 4.0026
3 <b>Li</b> lithium 6.94 [6.938, 6.997]	4 <b>Be</b> beryllium 9.0122																
11 <b>Na</b> sodium 22.990	12 <b>Mg</b> magnesium 24.305 [24.304, 24.307]																
19 <b>K</b> potassium 39.098	20 <b>Ca</b> calcium 40.078(4)	21 <b>Sc</b> scandium 44.956	22 <b>Ti</b> titanium 47.867	23 <b>V</b> vanadium 50.942	24 <b>Cr</b> chromium 51.996	25 <b>Mn</b> manganese 54.938	26 <b>Fe</b> iron 55.845(2)	27 <b>Co</b> cobalt 58.933	28 <b>Ni</b> nickel 58.693	29 <b>Cu</b> copper 63.546(3)	30 <b>Zn</b> zinc 65.38(2)	31 <b>Ga</b> gallium 69.723	32 <b>Ge</b> germanium 72.630(8)	33 <b>As</b> arsenic 74.922	34 <b>Se</b> selenium 78.971(8)	35 <b>Br</b> bromine 79.904 [79.901, 79.907]	36 <b>Kr</b> krypton 83.798(2)
37 <b>Rb</b> rubidium 85.468	38 <b>Sr</b> strontium 87.62	39 <b>Y</b> yttrium 88.906	40 <b>Zr</b> zirconium 91.224(2)	41 <b>Nb</b> niobium 92.906	42 <b>Mo</b> molybdenum 95.95	43 <b>Tc</b> technetium	44 <b>Ru</b> ruthenium 101.07(2)	45 <b>Rh</b> rhodium 102.91	46 <b>Pd</b> palladium 106.42	47 <b>Ag</b> silver 107.87	48 <b>Cd</b> cadmium 112.41	49 <b>In</b> indium 114.82	50 <b>Sn</b> tin 118.71	51 <b>Sb</b> antimony 121.76	52 <b>Te</b> tellurium 127.60(3)	53 <b>I</b> iodine 126.90	54 <b>Xe</b> xenon 131.29
55 <b>Cs</b> caesium 132.91	56 <b>Ba</b> barium 137.33	57-71 lanthanoids	72 <b>Hf</b> hafnium 178.49(2)	73 <b>Ta</b> tantalum 180.95	74 <b>W</b> tungsten 183.84	75 <b>Re</b> rhenium 186.21	76 <b>Os</b> osmium 190.23(3)	77 <b>Ir</b> iridium 192.22	78 <b>Pt</b> platinum 195.08	79 <b>Au</b> gold 196.97	80 <b>Hg</b> mercury 200.59	81 <b>Tl</b> thallium 204.38 [204.38, 204.39]	82 <b>Pb</b> lead 207.2	83 <b>Bi</b> bismuth 208.98	84 <b>Po</b> polonium	85 <b>At</b> astatine	86 <b>Rn</b> radon
87 <b>Fr</b> francium	88 <b>Ra</b> radium	89-103 actinoids	104 <b>Rf</b> rutherfordium	105 <b>Db</b> dubnium	106 <b>Sg</b> seaborgium	107 <b>Bh</b> bohrium	108 <b>Hs</b> hassium	109 <b>Mt</b> meitnerium	110 <b>Ds</b> darmstadtium	111 <b>Rg</b> roentgenium	112 <b>Cn</b> copernicium	113 <b>Nh</b> nihonium	114 <b>Fl</b> flerovium	115 <b>Mc</b> moscovium	116 <b>Lv</b> livermorium	117 <b>Ts</b> tennessine	118 <b>Og</b> oganesesson

Key:  
atomic number  
**Symbol**  
name  
conventional atomic weight  
standard atomic weight

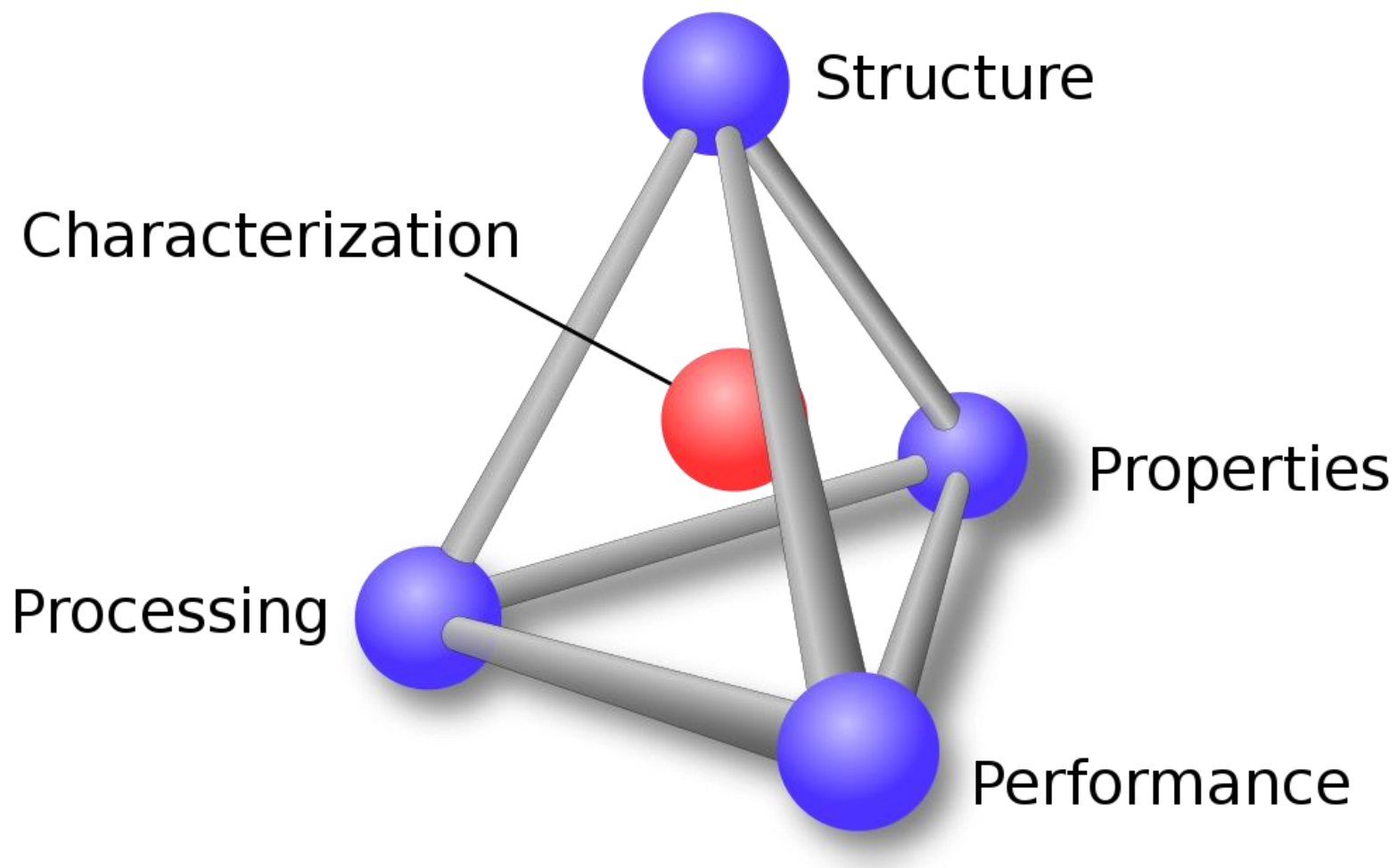


INTERNATIONAL UNION OF  
PURE AND APPLIED CHEMISTRY

57 <b>La</b> lanthanum 138.91	58 <b>Ce</b> cerium 140.12	59 <b>Pr</b> praseodymium 140.91	60 <b>Nd</b> neodymium 144.24	61 <b>Pm</b> promethium	62 <b>Sm</b> samarium 150.36(2)	63 <b>Eu</b> europium 151.96	64 <b>Gd</b> gadolinium 157.25(3)	65 <b>Tb</b> terbium 158.93	66 <b>Dy</b> dysprosium 162.50	67 <b>Ho</b> holmium 164.93	68 <b>Er</b> erbium 167.26	69 <b>Tm</b> thulium 168.93	70 <b>Yb</b> ytterbium 173.05	71 <b>Lu</b> lutetium 174.97
89 <b>Ac</b> actinium 232.04	90 <b>Th</b> thorium 232.04	91 <b>Pa</b> protactinium 231.04	92 <b>U</b> uranium 238.03	93 <b>Np</b> neptunium	94 <b>Pu</b> plutonium	95 <b>Am</b> americium	96 <b>Cm</b> curium	97 <b>Bk</b> berkelium	98 <b>Cf</b> californium	99 <b>Es</b> einsteinium	100 <b>Fm</b> fermium	101 <b>Md</b> mendelevium	102 <b>No</b> nobelium	103 <b>Lr</b> lawrencium

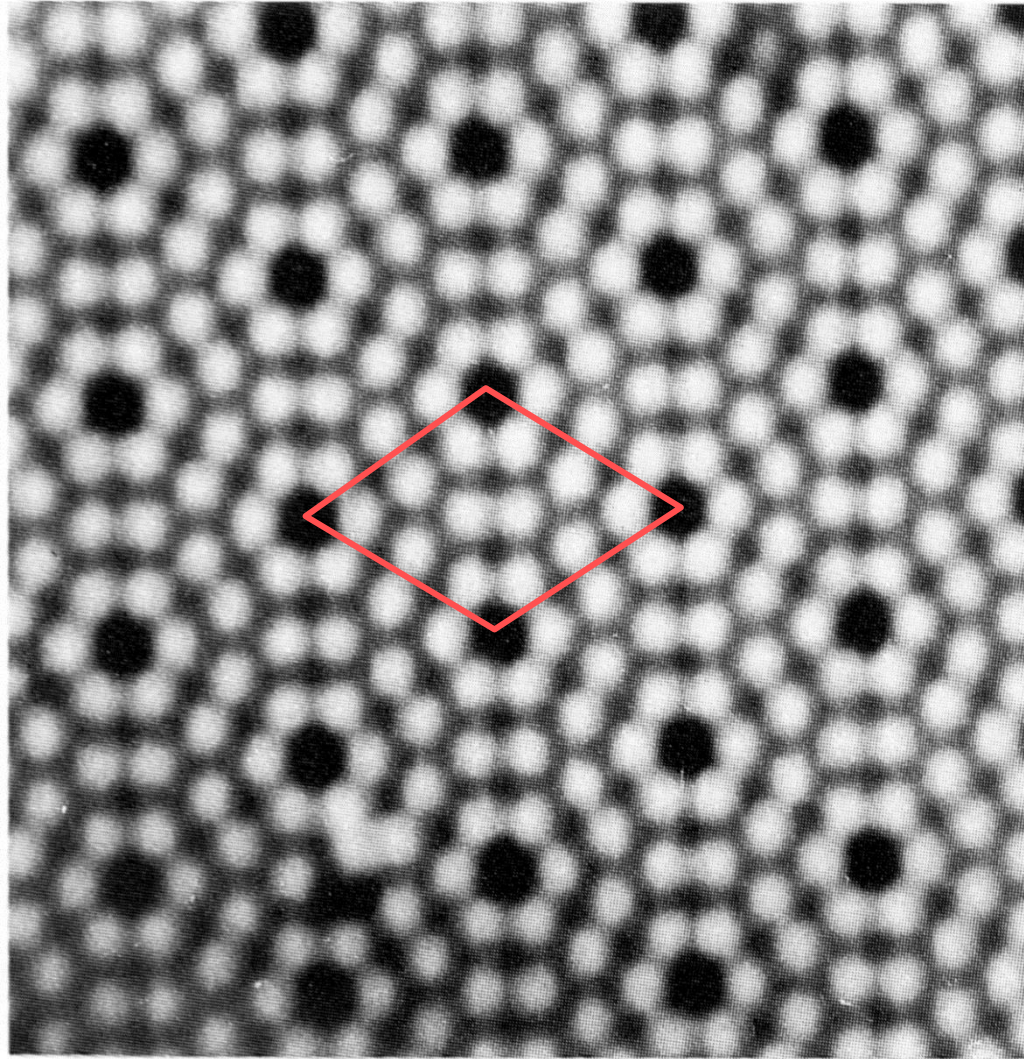
For notes and updates to this table, see [www.iupac.org](http://www.iupac.org). This version is dated 28 November 2016.  
Copyright © 2016 IUPAC, the International Union of Pure and Applied Chemistry.

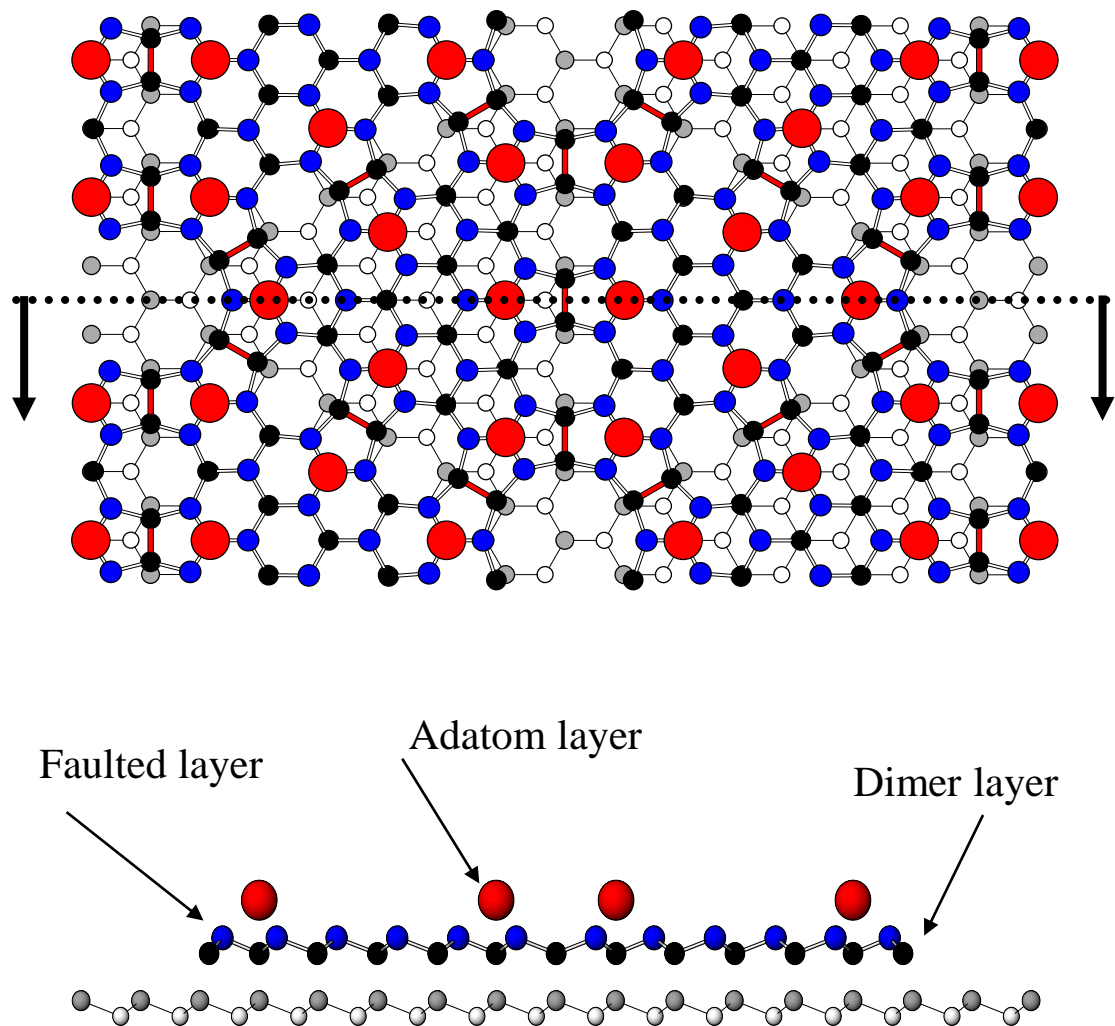
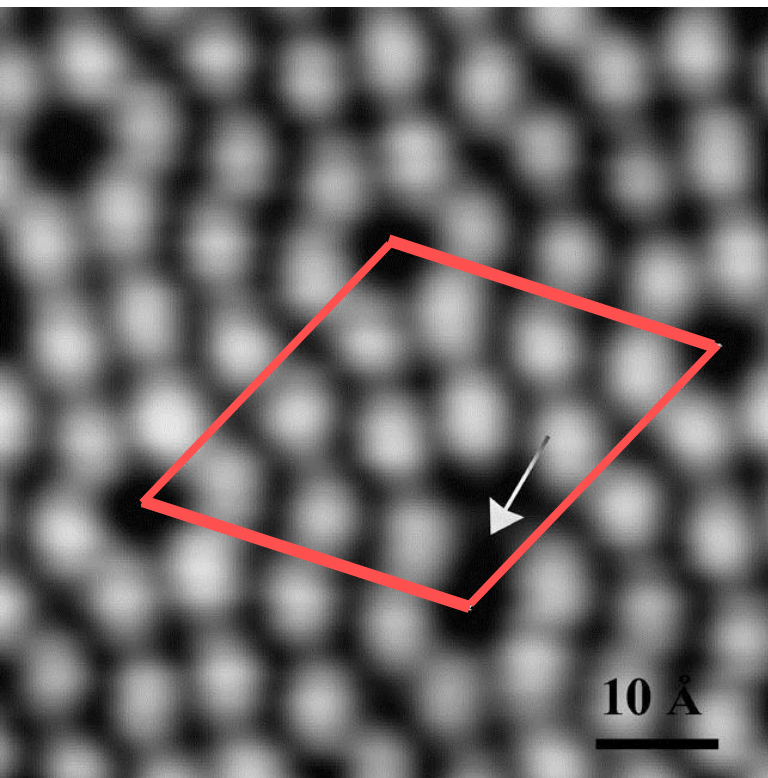
*The periodic table contains 118 elements. Only 90 of these elements occur naturally in the environment, and still fewer elements comprise the living world.  
From bacteria to higher vertebrates and humans, nature has repeatedly selected for all life forms a basic group of only six elements.*



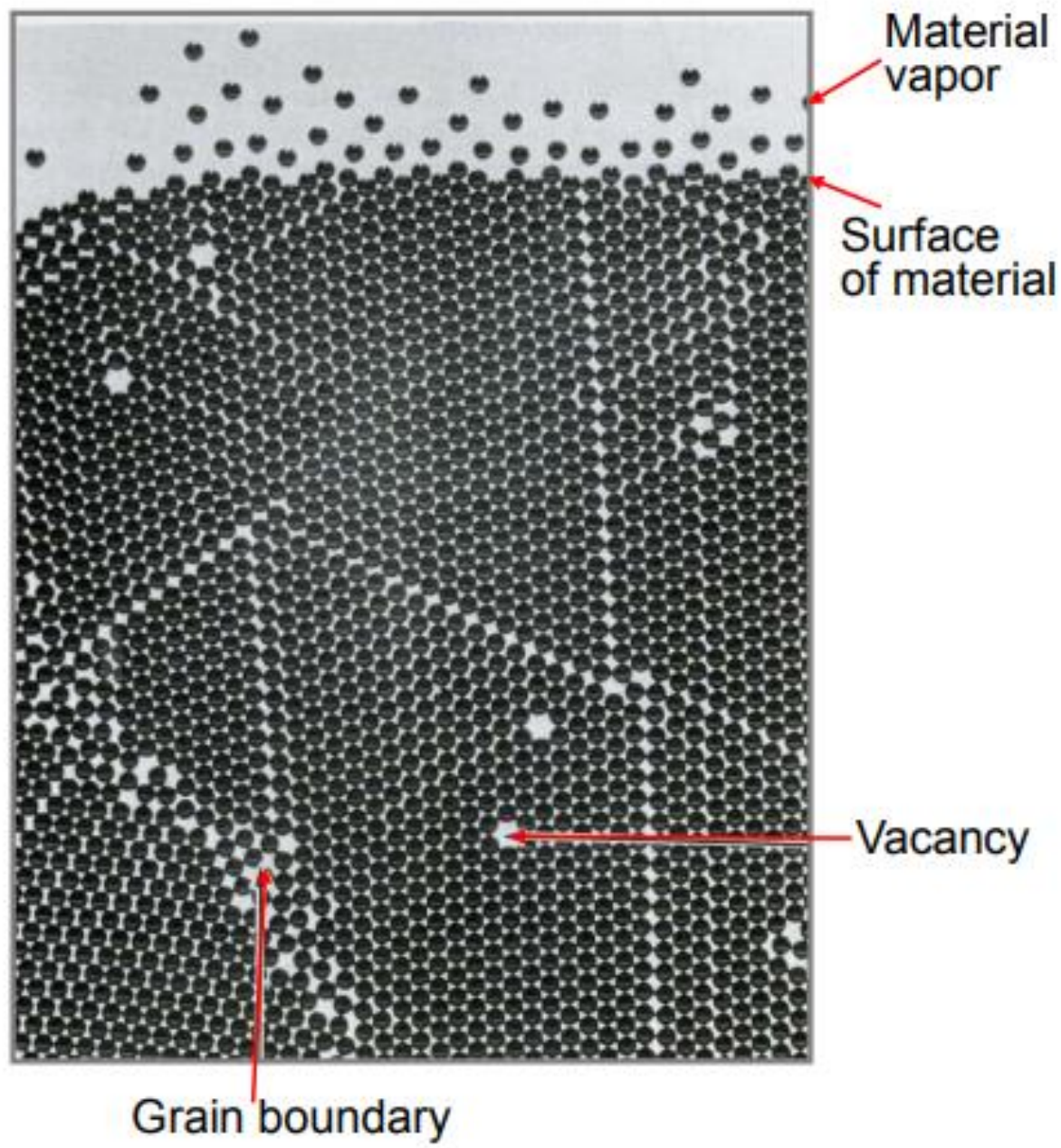


# Ідеальна структура









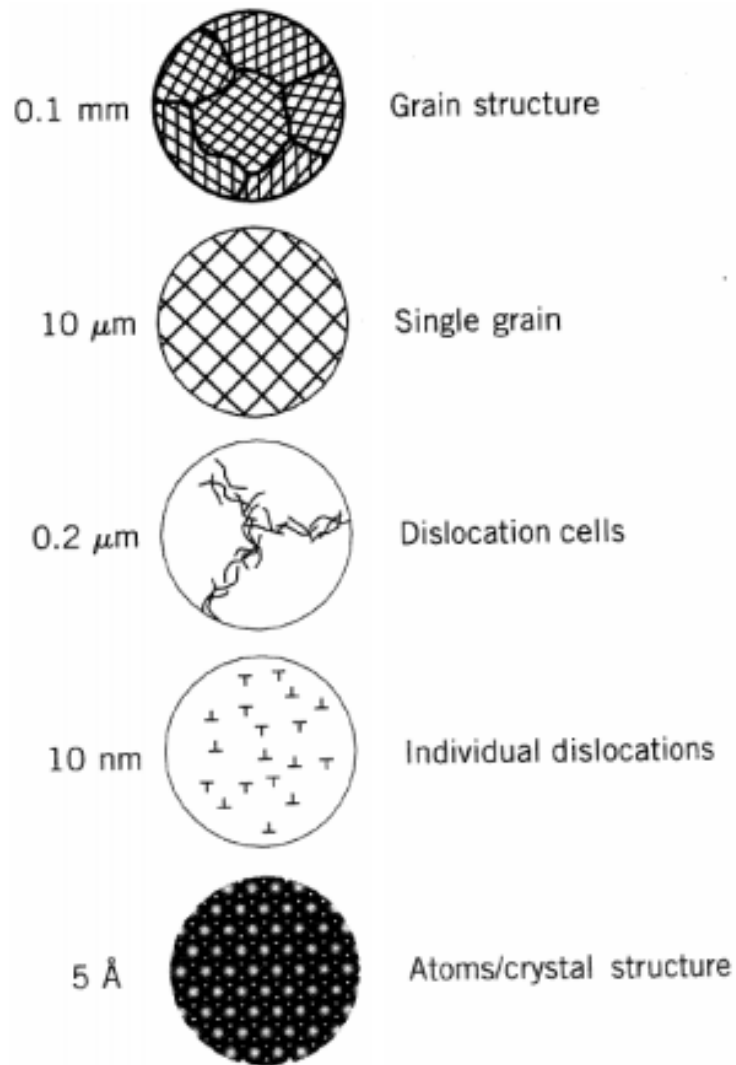


# Кристалічні дефекти та мікроструктура в матеріалознавстві

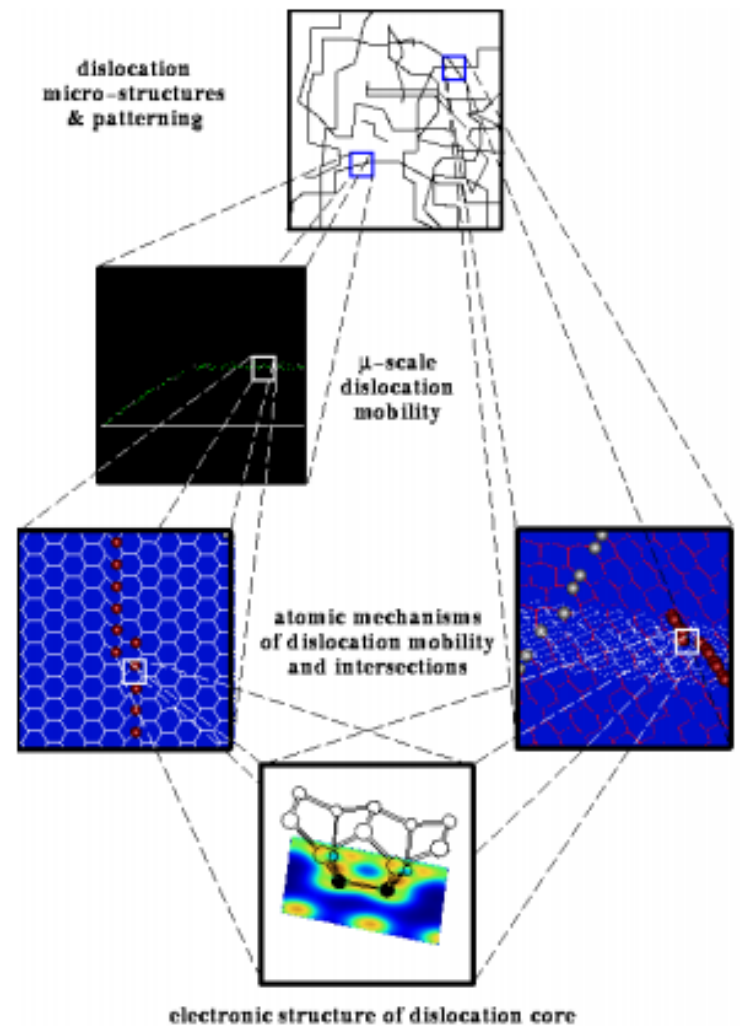
Дефекти впливають на різні властивості матеріалів:

- механічні (пластичність, руйнування),
- оптичні (наприклад, кольорові центри),
- теплопровідність та електропровідність (наприклад, розсіювання фононів та електронів),
- електронні (наприклад, легування напівпровідників) тощо.

# Structural hierarchy, characteristic length- and time-scales



from Allen & Thomas, The Structure of Materials



modeling of dislocations in semiconductors  
V. Bulatov, LLNL

# Дефекти → Властивості

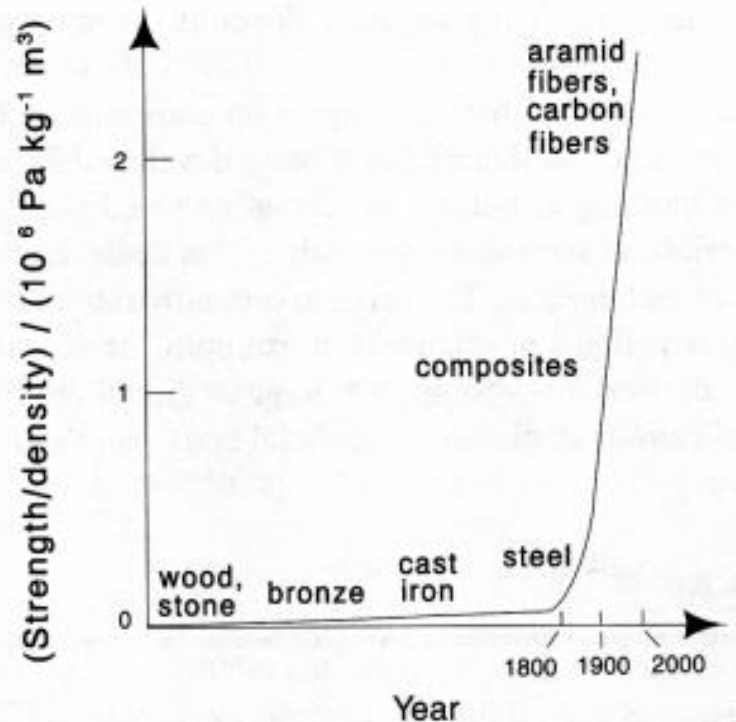
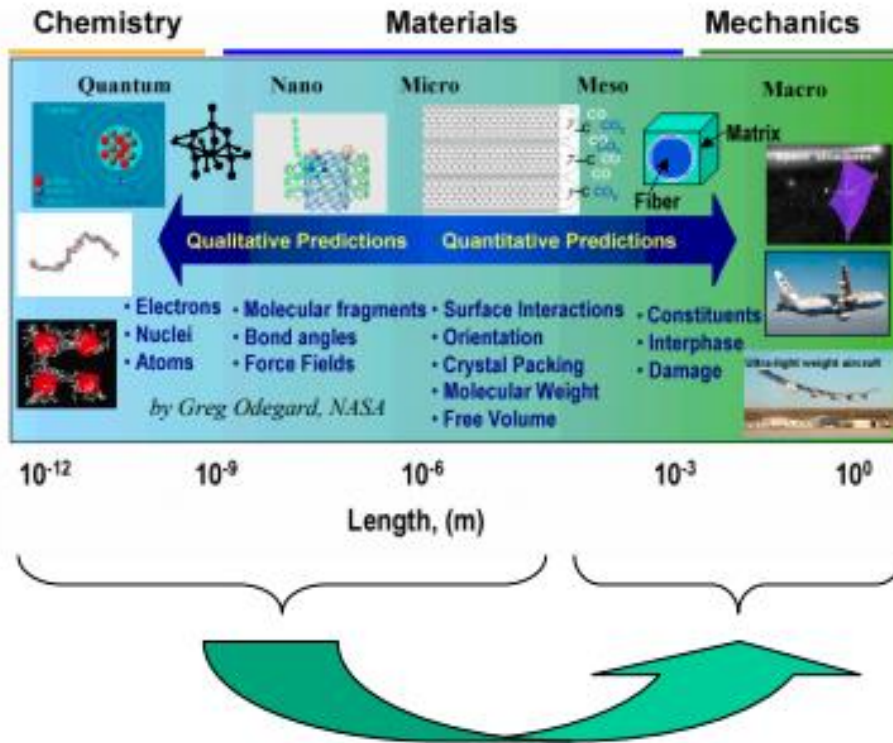
Вплив мікроструктури на властивості матеріалу визначається характеристиками окремих дефектів:

- Структурні - спотворення кристалічних атомних компонентів
- Електронні - локальна модифікація електронної структури
- Термодинамічні - ентальпії та ентропії дефектів
- Кінетична - рухливість дефектів
- Еластичні - дефекти можуть бути м'якшими або жорсткішими, ніж ідеальний кристал ... тощо.

і колективна поведінка сукупності дефектів кристалів (мікроструктура).



# Structural hierarchy, characteristic length- and time-scales



from M. A. White, *Properties of Materials*

An emerging understanding of the connections between the structure and properties of materials has led to a remarkable progress in the design of new advanced materials.

# Чому дефекти важливі?

Дефекти кристалічних твердих речовин важливі, оскільки вони змінюють властивості.

Наприклад:

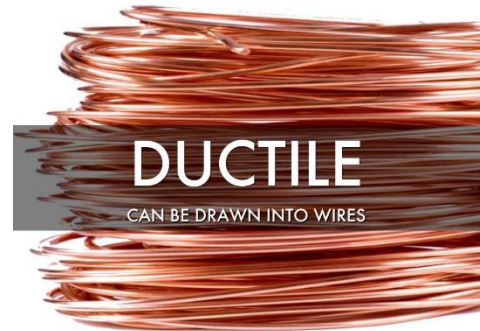
- лише сліди домішок хрому перетворюють безбарвний оксид алюмінію в рубін;
- метали пластичні, коли лінійні дефекти (дислокації) вільно рухаються;
- кристали розчиняються і реагують із підвищеною швидкістю в точках, де дислокації перетинають зовнішні поверхні.



$\text{Al}_2\text{O}_3$

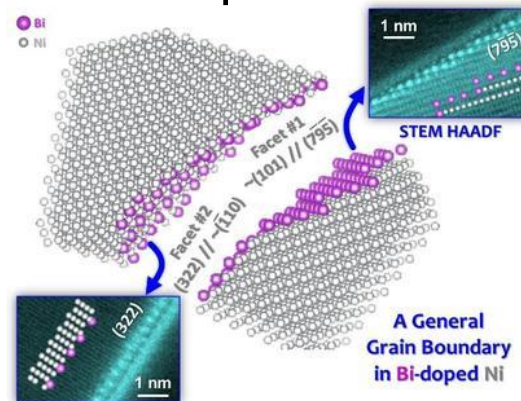


Ruby  
 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}^{3+}$



DUCTILE

CAN BE DRAWN INTO WIRES

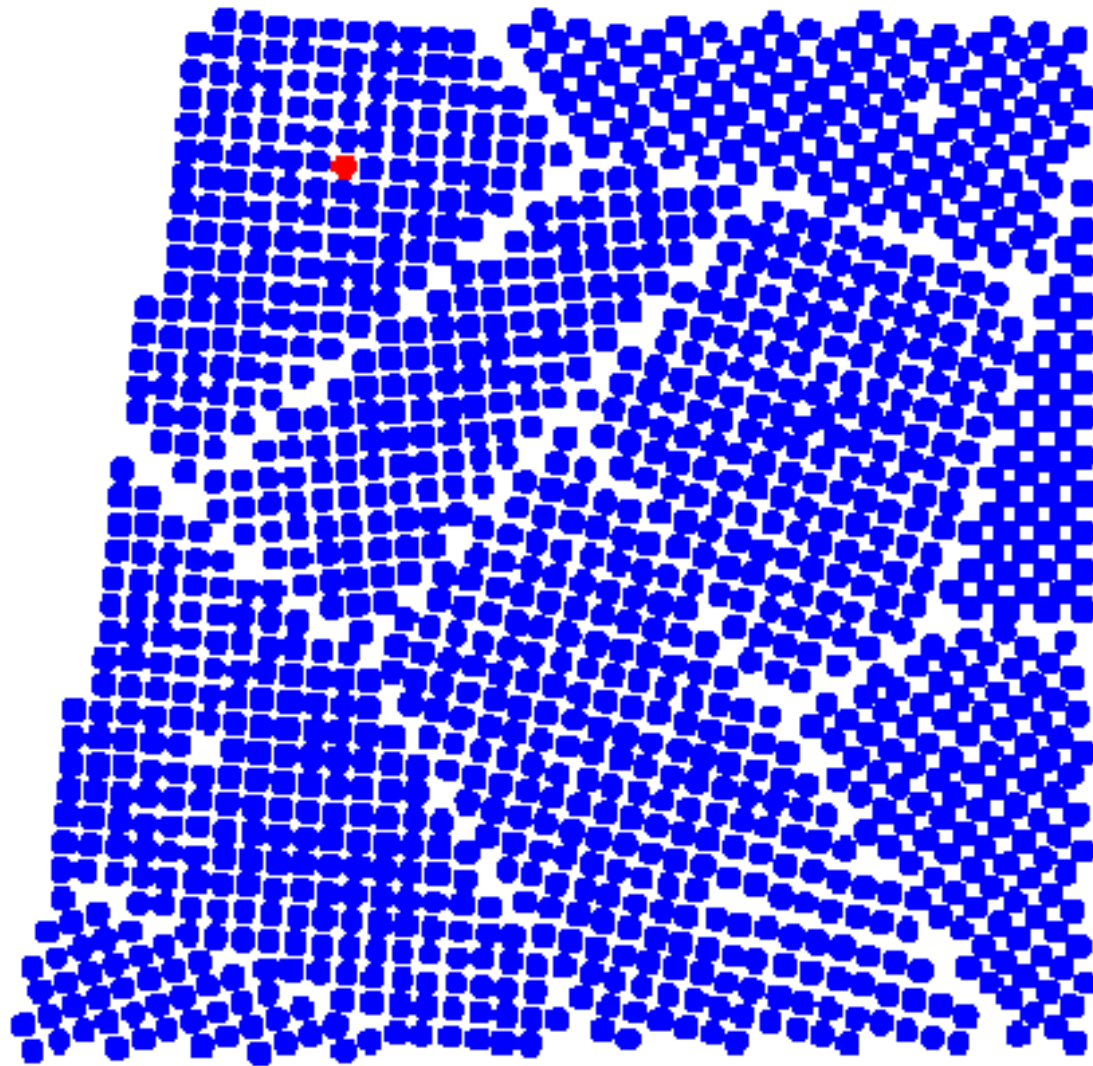


# Чому дефекти важливі?

Є багато властивостей, які контролюються дефектами, наприклад:

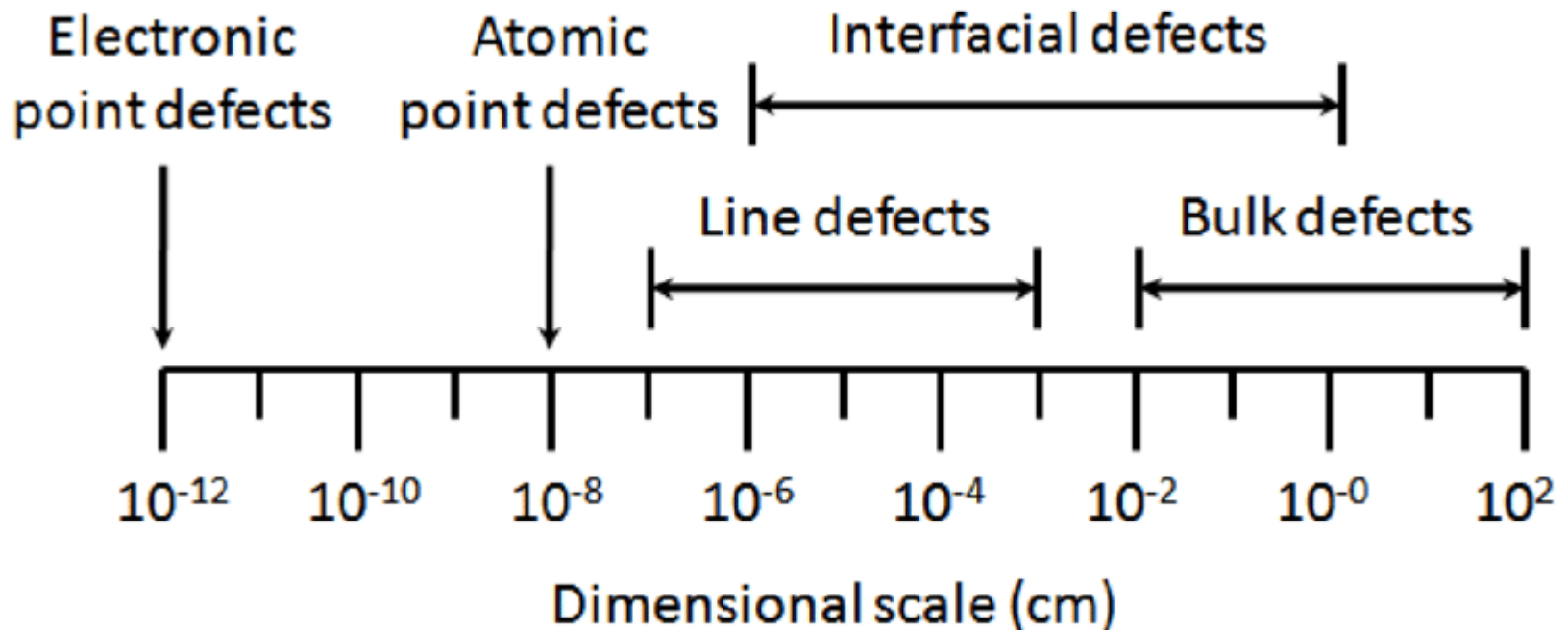
- Електрична і теплопровідність у металах (сильно знижена точковими дефектами).
- Електронна провідність у напівпровідниках (контролюється дефектами заміщення).
- Дифузія (контролюється вакансіями).
- Іонічна провідність (контролюється вакансіями).
- Пластична деформація в кристалічних матеріалах (контрольована дислокацією).
- Механічна міцність (сильно залежить від дефектів).



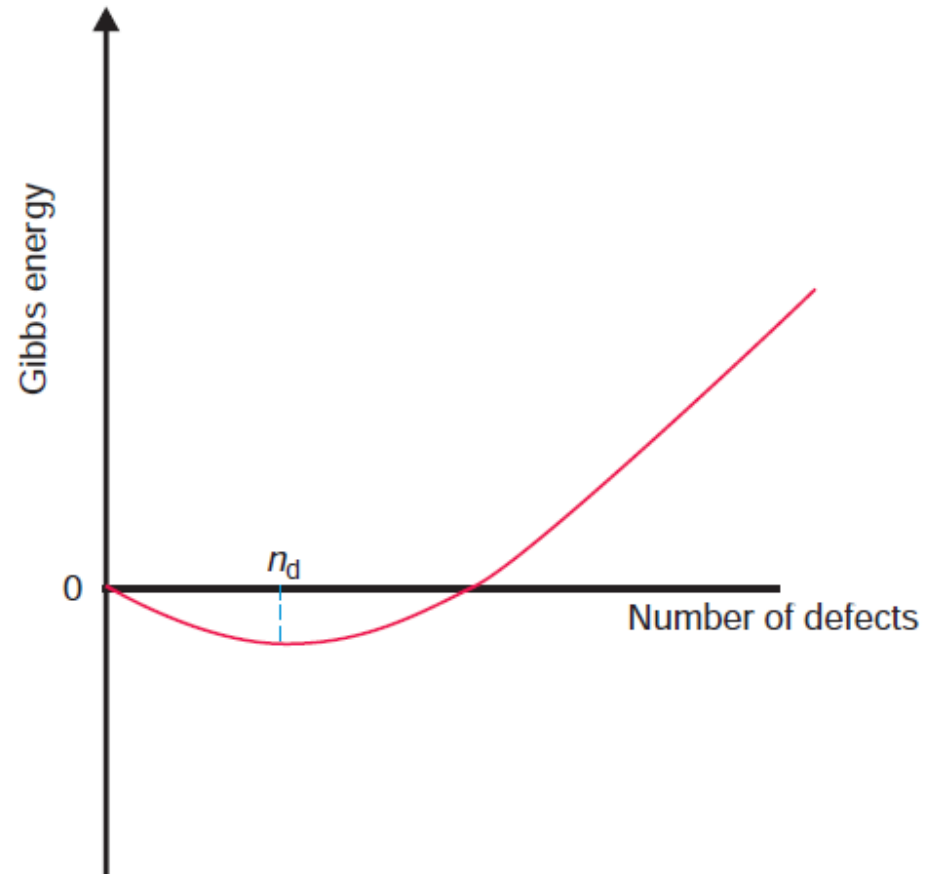


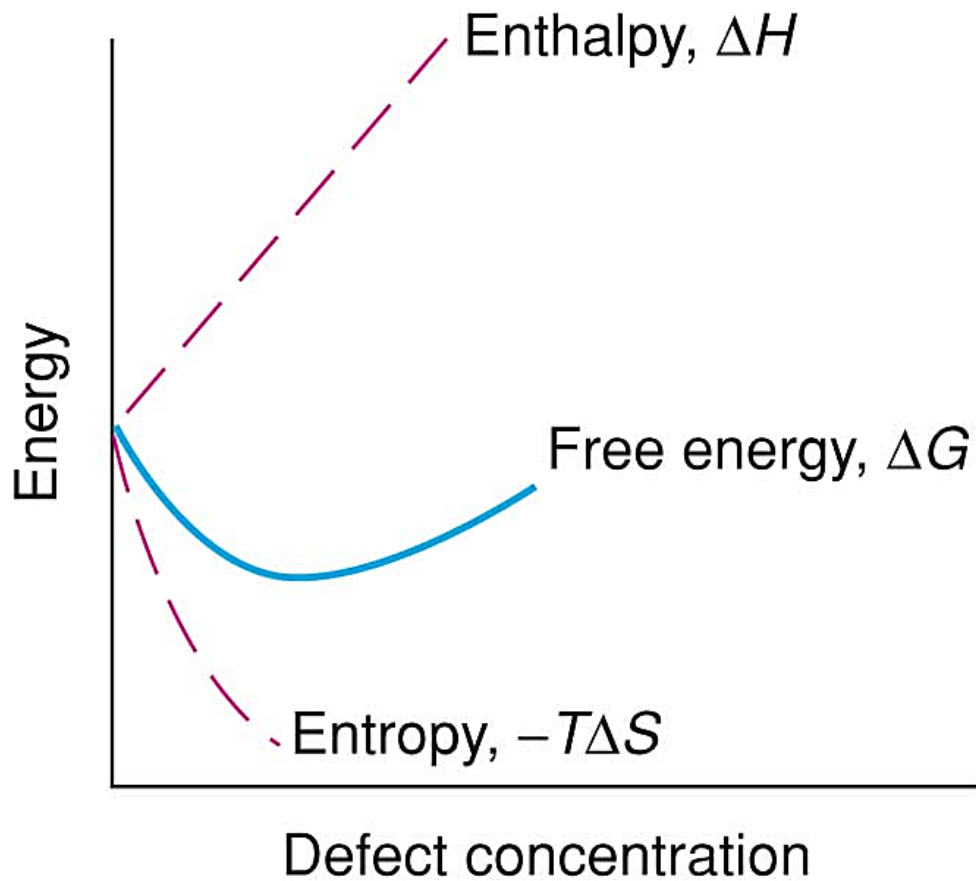
Schematic drawing of a poly-crystal with many defects by Helmut Föll, University of Kiel, Germany.

# Various classes of imperfections over the size range



✓ Щоб дефекти (вакансії та інтерстиціальні) були стабільними, енергія Гіббса кристала, що містить дефекти, повинна бути менше енергії Гіббса кристала без дефектів.



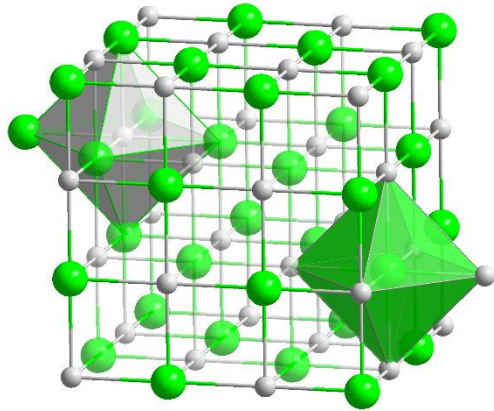


$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

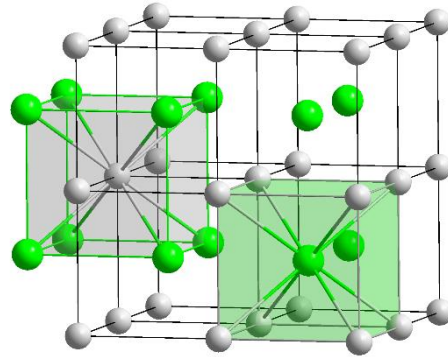


# Переважаючі точкові дефекти в різних іонних кристалах

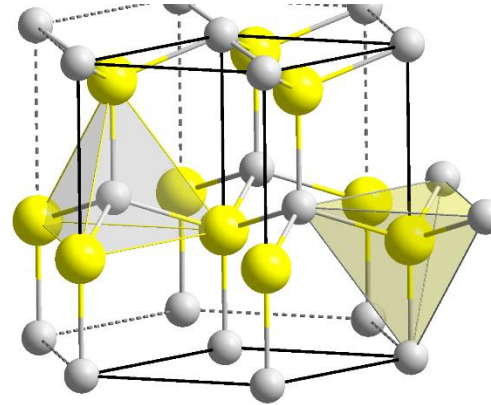
Crystal	Crystal structure	Predominant intrinsic defect
Alkali halides (not Cs)	Rock salt, NaCl	Schottky
Alkaline earth oxides	Rock salt	Schottky
AgCl, AgBr	Rock salt	Cation Frenkel
Cs halides, TlCl	CsCl	Schottky
BeO	Wurtzite, ZnS	Schottky
Alkaline earth fluorides, $\text{CeO}_2$ , $\text{ThO}_2$	Fluorite, $\text{CaF}_2$	Anion Frenkel



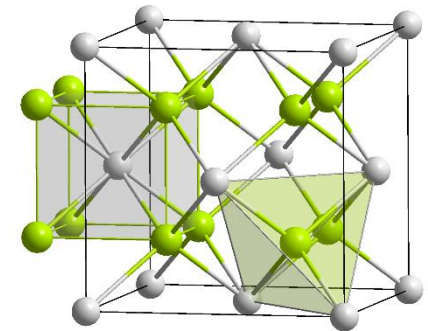
**NaCl**



**CsCl**



**ZnS**



**CaF<sub>2</sub>**

The number of **Frenkel defects** present in a MX crystal is:

$$n_s \approx (NN_i)^{1/2} \exp\left(\frac{-\Delta H_F}{2kT}\right)$$

where  $n_f$  is the number of Frenkel defects per unit volume,  $N$  is the number of lattice sites, and  $N_i$  the number of interstitial sites available., and  $\Delta H_F$  is the enthalpy of formation of one Frenkel defect.

If  $\Delta H_F$  is the enthalpy of formation of one mole of Frenkel defects:

$$n_s \approx (NN_i)^{1/2} \exp\left(\frac{-\Delta H_F}{2RT}\right)$$

Knowing the enthalpy of formation for Schottky and Frenkel defects, one can estimate how many defects are present in a crystal.

## Schottky Defects

Compound	$\Delta H$ ( $10^{-19}$ J)	$\Delta H$ (eV)
MgO	10.57	6.60
CaO	9.77	6.10
LiF	3.75	2.34
LiCl	3.40	2.12
LiBr	2.88	1.80
LiI	2.08	1.30
NaCl	3.69	2.30
KCl	3.62	2.26

## Frenkel Defects

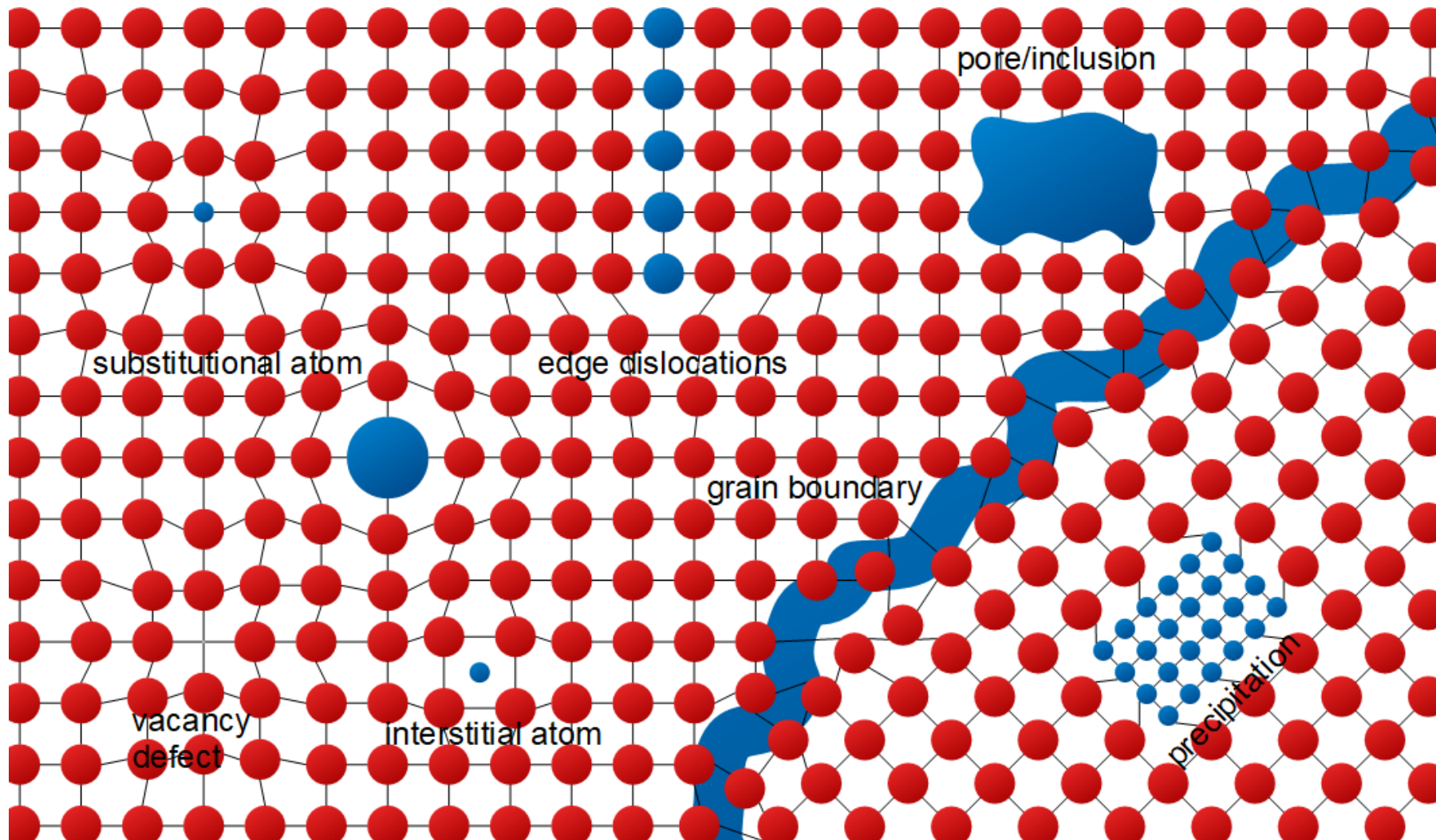
Compound	$\Delta H$ ( $10^{-19}$ J)	$\Delta H$ (eV)
UO <sub>2</sub>	5.45	3.40
ZrO <sub>2</sub>	6.57	4.10
CaF <sub>2</sub>	4.49	2.80
SrF <sub>2</sub>	1.12	0.70
AgCl	2.56	1.60
AgBr	1.92	1.20
$\beta$ -AgI	1.12	0.70

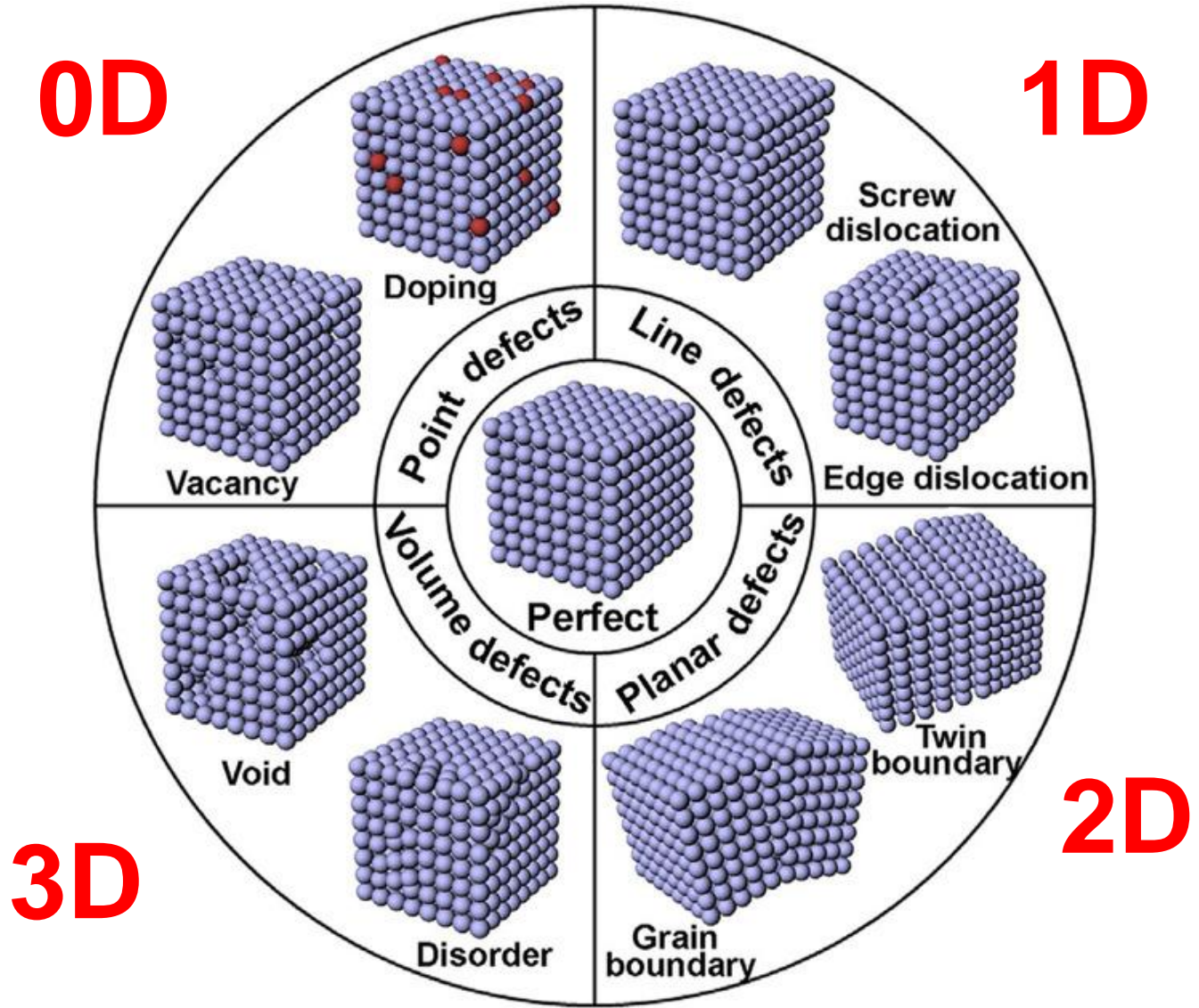
**NaCl** ( $T_f=801\text{ }^\circ\text{C}$ )  $\Delta H_s = 3.69 \times 10^{-19}\text{ J}$   
T=300K  $n_s = 2.64 \times 10^4$  vacancies/mol  
T=1000K  $n_s = 9.38 \times 10^{17}$  vacancies/mol

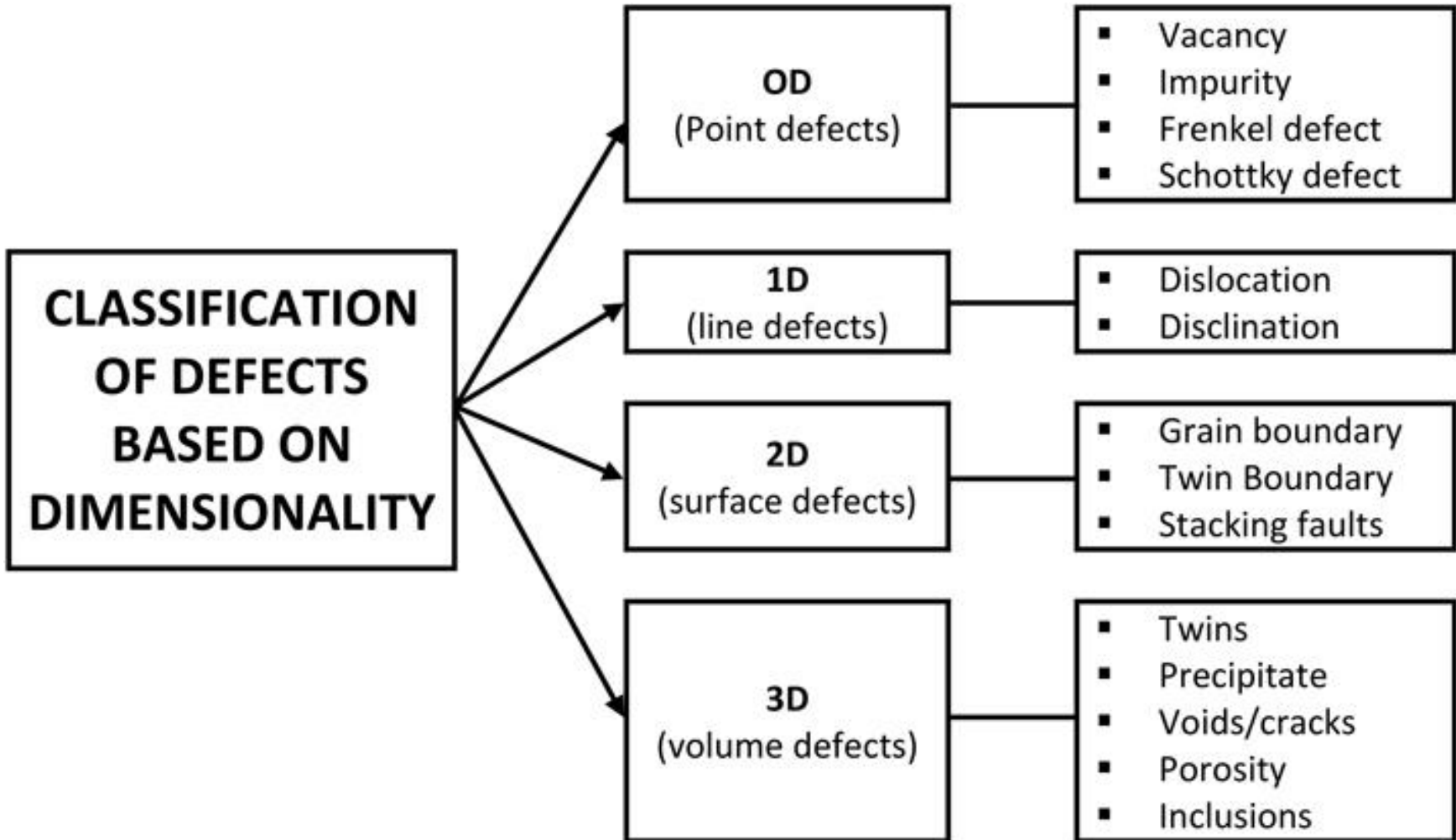
**MgO**  $\Delta H_s = 10.57 \times 10^{-19}\text{ J}$   
T=300K  $n_s = 2.12 \times 10^{-32}$  vacancies/mol  
T=1000K  $n_s = 1.39 \times 10^7$  vacancies/mol

$\Delta H_s(\text{MgO}) > \Delta H_s(\text{NaCl})$   
 $\Rightarrow n_s$  low, more difficult to create vacancies.





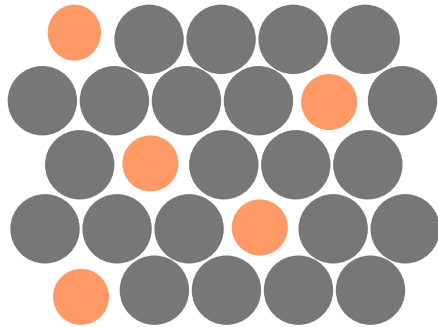




# POINT DEFECTS IN ALLOYS

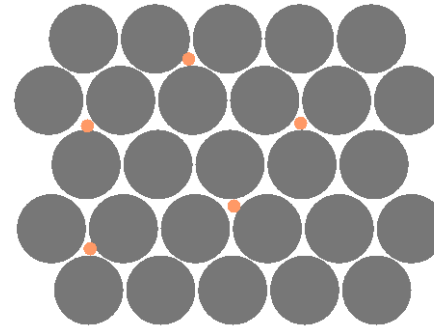
Two outcomes if impurity (B) added to host (A):

- **Solid solution** of B in A (i.e., random dist. of point defects)



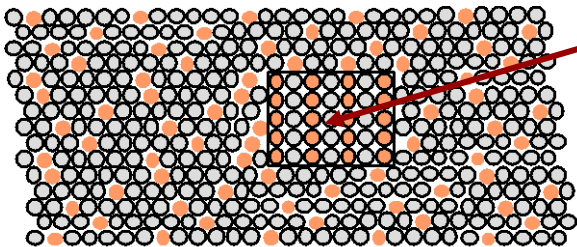
**Substitutional** alloy  
(e.g., **Cu** in Ni)

OR



**Interstitial** alloy  
(e.g., **C** in Fe)

- Solid solution of B in A plus particles of a new phase (usually for a larger amount of B)



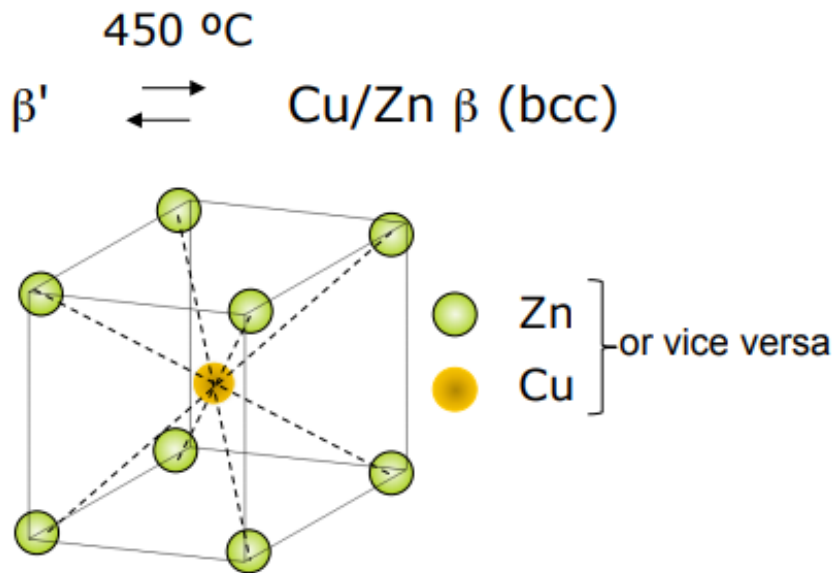
Second phase particle  
--different **composition**  
--often different structure.



# ORDER-DISORDER IN SOLID SOLUTIONS

Order-disorder phenomena (in substitutional solid solutions):

- ✓ Atoms of one sub-lattice occupy positions corresponding to the other and vice versa (metallic alloys).
- ✓ Solids with elements that have similar electronegativity



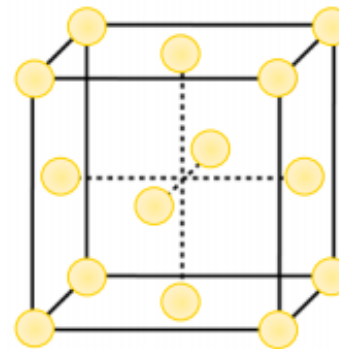
**Brass  $\beta'$  (ordered)**

**Brass  $\beta'$ :** Cu centre Zn corners

**Brass  $\beta$ :** Cu and Zn arbitrarily distributed in BCC

$T > 390 \text{ }^\circ\text{C}$

Disordered



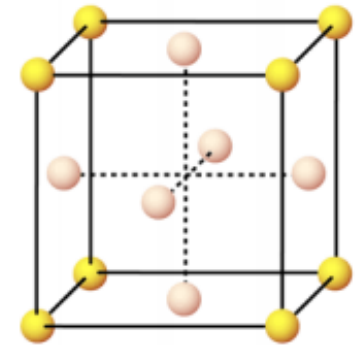
● "average" gold-copper atom

● copper atom

● gold atom

$T < 390 \text{ }^\circ\text{C}$

Ordered



**Cu-Au Alloys**

# COMPOSITION

Definition: Amount of impurity (B) and host (A) in the **system**.

Two descriptions:

- Weight % (solid solutions)

$$C_B = \frac{\text{mass of B}}{\text{total mass}} \times 100$$

- Atom % (atomic level)

$$C'_B = \frac{\# \text{ atoms of B}}{\text{total \# atoms}} \times 100$$

- Conversion between wt % and at% in an A-B alloy:

$$C_B = \frac{C'_B A_B}{C'_A A_A + C'_B A_B} \times 100$$

$$C'_B = \frac{C_B / A_B}{C_A / A_A + C_B / A_B}$$

- Basis for conversion:

$$\text{mass of B} = \text{moles of B} \times A_B$$

$$\text{mass of A} = \text{moles of A} \times A_A$$

atomic weight of B

atomic weight of A