



CONDUTIVIDADES IÓNICA E ELECTRÓNICA DUM ÓXIDO PURO MO_y COM DESORDEM DE FRENKEL

Usando o método de aproximação de Brouwer, calculam-se as concentrações de defeitos para o caso dum óxido puro MO_y com desordem de Frenkel em função da pressão parcial do oxigénio na fase gasosa em equilíbrio com o óxido. As expressões matemáticas das condutividades iónica e electrónica, bem como do número de transporte, que se podem deduzir das concentrações, são também apresentadas.

INTRODUÇÃO

O estudo da condutividade eléctrica dos óxidos cerâmicos a alta temperatura apresenta um grande interesse. De facto, estes compostos têm aplicações importantes nos diversos domínios em que as suas propriedades condutoras desempenham um papel preponderante. Eles podem, por exemplo, constituir electrólitos sólidos de pilhas de combustível ou de pilhas destinadas à determinação de grandezas termodinâmicas, ser usados no fabrico de resistências ou de sensores de fornos eléctricos, ser utilizados nos eléctrodos quentes de geradores MHD, etc. Como na maior parte dos cristais iónicos a condução é do tipo misto (iónica e electrónica), é indispensável estudar, para numerosas aplicações, quer a sua condutividade total, quer o seu modo de condução. Concretamente, por exemplo, tanto os electrólitos sólidos usados nas pilhas de combustível como os eléctrodos dos geradores MHD devem possuir elevada condutividade. Mas, a condução nos primeiros deve ser essencialmente iónica, enquanto que nos segundos deve ser o mais electrónico possível. Os trabalhos relativos à medição da condutividade eléctrica total de óxidos cerâmicos a alta temperatura são bastante numerosos. Todavia, para um mesmo óxido, os resultados nem sempre são convergentes, podendo-se atribuir tal divergência a diferenças nas condições de preparação das amostras e a um controlo pouco preciso da composição da atmosfera gasosa em torno das amostras. As dificuldades tecnológicas a altas temperaturas também restringem os estudos acima de 1500°C , quando é precisamente a esses valores elevados que é desprezível a influência das impurezas e se pode atingir a condutividade intrínseca dos materiais.

Os trabalhos consagrados ao modo de condução dos óxidos a alta temperatura são bastante mais raros e, além disso, restringem-se a gamas estreitas de valores de temperatura e de pressão do oxigénio [1-3].

Os resultados relativos à condutividade total e parcial são interpretados considerando que as condutividades iónica e electrónica são devidas à existência de defeitos pontuais na rede cristalina. SCHOTTKY e WAGNER [4-6] foram os primeiros a mostrar que é possível tratar os diferentes defeitos com espécies químicas, dissolvidas no cristal perfeito e em equilíbrio termodinâmico. Este método foi desenvolvido por KROGER, VINK, VAN DEN BOOMGAARD [7-10],

permitindo, particularmente desde que se admita a aplicabilidade das leis das soluções infinitamente diluídas, calcular as concentrações dos defeitos em função da pressão parcial de um dos constituintes do óxido na fase gasosa em contacto com o cristal. Além disso, BROUWER [11] propôs um método de resolução por aproximação que consiste em admitir que numa dada gama de pressões parciais de oxigénio predominam apenas dois tipos de defeitos de cargas opostas.

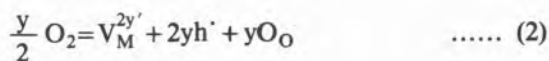
Seguindo o método de aproximação de Brouwer, o qual constitui uma ferramenta típica na análise prática de problemas de química do estado sólido [10], apresenta-se a seguir o cálculo das concentrações de defeitos para o caso dum óxido puro MO_y com desordem de Frenkel em função da pressão parcial de oxigénio na fase gasosa em equilíbrio com o óxido. Estabelecem-se também as expressões das condutividades, bem como dos números de transporte, que se derivam prontamente das relações das concentrações. Trata-se duma situação já analisada por TALLAN e colaboradores [12] para compostos de fórmula geral M_2X_5 , MX , M_2X , M_2X_3 e MX_2 , mas que no presente trabalho é generalizada a óxidos do tipo MO_y com $y = 1/2, 1, 3/2, 2$, etc.

Simplifica-se este estudo admitindo que o óxido MO_y é essencialmente iónico, possuindo os seus defeitos pontuais cargas efectivas normais (isto é, não se considera a ionização desses defeitos) e que não existe associação de defeitos. Trata-se duma situação bastante frequente em estudos de sistemas do tipo óxido-gás a altas temperaturas.

Para facilitar a comparação com outros trabalhos publicados sobre assuntos análogos, usa-se a notação atómica de KROGER e VINK [9].

EXPRESSÕES DAS CONCENTRAÇÕES

O sistema $\text{MO}_y - \text{O}_2$ a alta temperatura, no caso em consideração em que, portanto, a desordem predominante é uma desordem de Frenkel, é sede dos seguintes equilíbrios:



em que M_M e O_O representam átomos de M e de O, respectivamente, em lugares normais da rede cristalina do óxido MO_y , $\text{V}_\text{M}^{2y'}$ representa uma lacuna de M dotada de carga efectiva $-2y$, M_i^{2y} representa um defeito intersticial de M dotado de carga efectiva $+2y$, e' e h' representam electrões livres e buracos de electrões com as cargas efectivas -1 e $+1$, respectivamente, e O designa o cristal perfeito MO_y . Designando por K_1 , K_2 , K_3 as constantes de equilíbrio correspondentes respectivamente às relações (1), (2) e (3), por P_{O_2} a pressão de oxigénio e por n e p as concentrações de electrões livres e buracos de electrões, podem deduzir-se as três relações seguintes:

$$n.p = K_1 \quad \text{..... (4)}$$

$$|\text{V}_\text{M}^{2y'}| \cdot p^{2y} = K_2 P_{\text{O}_2}^{y/2} \quad \text{..... (5)}$$

$$|\text{M}_\text{i}^{2y}| \cdot |\text{V}_\text{M}^{2y'}| = K_3 \quad \text{..... (6)}$$

em que as concentrações dos diversos elementos estruturais se exprimem em fracções de lugares da rede cristalina. Às relações básicas acabadas de escrever, pode juntar-se uma 4.ª relação tradutora da electroneutralidade do sistema, a qual se escreve:

$$2y |\text{V}_\text{M}^{2y'}| + n = 2y |\text{M}_\text{i}^{2y}| + p \quad \text{..... (7)}$$

Resulta então um sistema de quatro equações a quatro incógnitas — as concentrações n, p , $|\text{V}_\text{M}^{2y'}|$ e $|\text{M}_\text{i}^{2y}|$ — que são calculáveis a uma dada temperatura T , em função de P_{O_2} e das constantes K_1 , K_2 e K_3 . De acordo com o método de aproximação de Brouwer o cálculo pode simplificar-se desde que se considerem domínios de P_{O_2} tais que em cada membro da relação (7) só uma das concentrações seja predominante. Obtêm-se assim três simplificações possíveis:

1. Domínio em que as pressões parciais de oxigénio são elevadas — neste caso o equilíbrio (2) está muito deslocado para a direita, resultando $p \gg n$ e $|\text{V}_\text{M}^{2y'}| \gg |\text{M}_\text{i}^{2y}|$. A equação de neutralidade reduz-se a:

$$2y |\text{V}_\text{M}^{2y'}| \approx p \quad \text{..... (8)}$$

2. Domínio em que as pressões parciais de oxigénio são fracas — agora tem-se $p \ll n$ e $|V_M^{2y'}| \ll |M_i^{2y}|$, de modo que a relação de electroneutralidade se reduz a:

$$2y |M_i^{2y}| \approx n \quad \text{..... (9)}$$

3. Domínio em que as pressões de oxigénio são intermédias — neste caso é preciso distinguir duas situações:

(a) Se $K_1 \gg K_3$, $n \gg |V_M^{2y'}|$ e $p \gg |M_i^{2y}|$, de modo que a equação de neutralidade se reduz a:

$$n \approx p \quad \text{..... (10)}$$

(b) Se $K_1 \ll K_3$, $n \ll |V_M^{2y'}|$ e $p \ll |M_i^{2y}|$, vindo para a equação de neutralidade a relação:

$$|V_M^{2y'}| \approx |M_i^{2y}| \quad \text{..... (11)}$$

No domínio de P_{O_2} elevadas, para o qual se tem $2y |V_M^{2y'}| \approx p$, o cálculo das concentrações dos diferentes defeitos conduz aos seguintes resultados;

$$\begin{aligned} n &= K_1 K_2^{-1/(2y+1)} (2y)^{-1/(2y+1)} P_{O_2}^{-y/2(2y+1)} \\ p &= K_2^{1/(2y+1)} (2y)^{1/(2y+1)} P_{O_2}^{y/2(2y+1)} \quad \text{..... (12)} \end{aligned}$$

$$|M_i^{2y}| = K_3 K_2^{-1/(2y+1)} (2y)^{2y/(2y+1)} P_{O_2}^{-y/2(2y+1)}$$

$$|V_M^{2y'}| = K_2^{1/(2y+1)} (2y)^{-2y/(2y+1)} P_{O_2}^{y/2(2y+1)}$$

Nesta região predominam as lacunas de M e os buracos de electrões complementares, de modo que os óxidos se comportam como não estequiométricos com déficit de metal ($M_{1-x}O_y$). Das relações (12), vê-se que p e $|V_M^{2y'}|$ aumentam com P_{O_2} . Como exemplos de óxidos que apresentam déficit de metal e apreciável condutividade iónica a pressões parciais de oxigénio elevadas podem referir-se o FeO, BeO, MgO, CaO, SrO, BaO, etc.

No domínio de P_{O_2} fracas, para o qual se tem $2y |M_i^{2y}| \approx n$, as concentrações exprimem-se por:

$$\begin{aligned} n &= K_1^{2y/(2y+1)} K_2^{-1/(2y+1)} K_3^{1/(2y+1)} \\ &\quad (2y)^{1/(2y+1)} P_{O_2}^{-y/2(2y+1)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} p &= K_1^{1/(2y+1)} K_2^{1/(2y+1)} K_3^{-1/(2y+1)} \\ &\quad (2y)^{-1/(2y+1)} P_{O_2}^{y/2(2y+1)} \quad \text{..... (13)} \end{aligned}$$

$$|M_i^{2y}| = K_1^{2y/(2y+1)} K_2^{-1/(2y+1)} K_3^{1/(2y+1)} (2y)^{-2y/(2y+1)} P_{O_2}^{-y/2(2y+1)}$$

$$|V_M^{2y'}| = K_1^{-2y/(2y+1)} K_2^{1/(2y+1)} K_3^{2y/(2y+1)} (2y)^{2y/(2y+1)} P_{O_2}^{y/2(2y+1)}$$

Neste domínio, predominam os defeitos intersticiais de M e os electrões complementares, havendo um afastamento da estequiometria que se traduz pelo aparecimento de redes $M_{1+x}O_y$ com déficit de oxigénio. Como mostram as relações (13), n e $|M_i^{2y}|$ diminuem à medida que P_{O_2} aumenta, enquanto que p e $|V_M^{2y'}|$ crescem com P_{O_2} . No caso dos compostos (condutores mistos) citados acima, observa-se uma transição da sua condutividade electrónica do tipo p a elevadas P_{O_2} para uma condutividade do tipo n a baixos P_{O_2} , o que mostra que um mesmo óxido pode ser caracterizado por estruturas defeituosas diferentes conformes com a pressão parcial de oxigénio na fase gasosa em equilíbrio com o óxido.

No domínio de P_{O_2} intermédias, para o qual se tem $n \approx p$, as relações das concentrações de defeitos são as seguintes:

$$\begin{aligned} n &= K_1^{1/2} \\ p &= K_1^{1/2} \quad \text{..... (14)} \end{aligned}$$

$$|M_i^{2y}| = K_1^y K_2^{-1} K_3 P_{O_2}^{-y/2}$$

$$|V_M^{2y'}| = K_1^{-y} K_2 P_{O_2}^{y/2}$$

Agora $|V_M^{2y'}|$ aumenta e $|M_i^{2y}|$ diminui à medida que P_{O_2} aumenta, enquanto que n e p permanecem constantes. Trata-se duma situação particularmente importante nos sistemas de óxidos em que a ionização intrínseca é elevada sendo mais importante que os desvios à estequiometria, predominando as concentrações dos portadores electrónicos na rede cristalina (ex. Fe_2O_3 a cerca de 1000°C).

Finalmente, no domínio para o qual se tem $|V_M^{2y'}| \approx |M_i^{2y}|$, as concentrações exprimem-se de maneira análoga por:

$$n = K_1 K_2^{-1/2y} K_3^{1/4y} P_{O_2}^{-1/4}$$

$$p = K_1^{1/2y} K_3^{-1/4y} P_{O_2}^{1/4} \quad \dots\dots (15)$$

$$|M_i^{2y}| = K_3^{1/2}$$

$$|V_M^{2y'}| = K_3^{1/2}$$

Neste domínio n decresce e p aumenta à medida que P_{O_2} aumenta, enquanto que $|M_i^{2y}|$ e $|V_M^{2y'}|$ permanecem constantes. É uma situação típica de electrólitos sólidos em que predominam os defeitos de Frenkel. Como exemplo, pode referir-se o Cr_2O_3 a temperaturas acima de 1000 a 1200° C, o MgO a pressões parciais de oxigénio muito reduzidas, etc. As curvas representativas das variações logarítmicas das concentrações em função de P_{O_2} (fig. 1) são rectas que se intersectam nas fronteiras dos diferentes domínios de simplificação. Na realidade, não se passa bruscamente dum domínio para outro. Nas

zonas vizinhas das fronteiras, as variações deverão ser representadas por curvas como as traçadas a traçado na fig. 1.

EXPRESSÕES DAS CONDUTIVIDADES

Como se disse na introdução, a condutividade eléctrica dum cristal deve-se à presença de defeitos pontuais carregados na rede cristalina, defeitos esses que podem ser de natureza electrónica (e' ou h') ou atómica (por exemplo, $V_M^{2y'}$ e M_i^{2y}). A condutividade eléctrica devida a uma partícula carregada i está ligada à mobilidade desta partícula pela relação:

$$\sigma = c_i z_i e v_i$$

onde c_i é a concentração, z_i a valência, v_i a mobilidade da partícula i e e é a carga do electrão.

Uma vez que para os óxidos MO_y que estamos a tratar, a corrente iónica é transportada por lacunas e os buracos de electrões os responsáveis pela corrente electrónica, pode excrever-se:

$$\sigma_{io} = \sigma(V_M^{2y'}) + \sigma(M_i^{2y})$$

$$\sigma_{el} = \sigma(e') + \sigma(h')$$

em que $\sigma(V_M^{2y'})$, $\sigma(M_i^{2y})$, $\sigma(e')$ e $\sigma(h')$ são as condutividades das partículas $V_M^{2y'}$, M_i^{2y} , e' e h' , respectivamente.

Representando as mobilidades dos electrões, dos buracos de electrões, das lacunas catiónicas e dos interstícios por $v_{e'}$, $v_{h'}$, $v_{V_M^{2y'}}$ e $v_{M_i^{2y}}$, respectivamente, e atendendo à forma como estamos a definir as concentrações de defeitos, podemos então exprimir as condutividades iónicas e electrónicas, σ_{io} e σ_{el} , pelas seguintes relações:

1. Domínio em que $2y |V_M^{2y'}| \approx p$
Fazendo:

$$K_4 = K_2^{1/(2y+1)} (2y)^{1/(2y+1)} v_{V_M^{2y'}}$$

$$K_5 = K_3 K_2^{-1/(2y+1)} (2y)^{(4y+1)/(2y+1)} v_{M_i^{2y}}$$

$$K_6 = K_1 K_2^{-1/(2y+1)} (2y)^{-1/(2y+1)} v_{e'}$$

$$K_7 = K_2^{1/(2y+1)} (2y)^{1/(2y+1)} v_{h'}$$

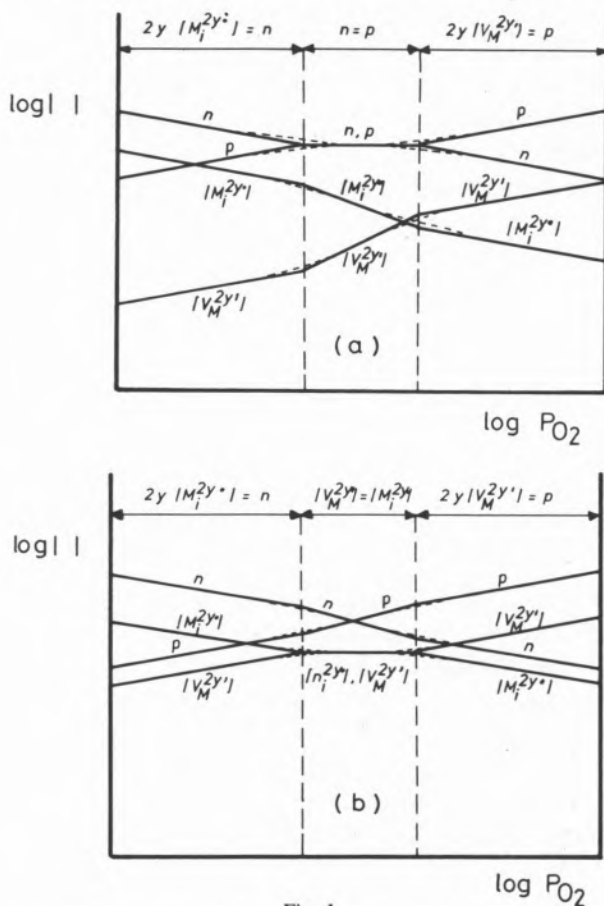


Fig. 1

Variações logarítmicas das diferentes concentrações de defeitos com P_{O_2} nos casos em que: (a) $K_1 \gg K_3$; e (b) $K_3 \gg K_1$

tira-se que,

$$\begin{aligned}\sigma_{\text{io}} &= K_4 P_{\text{O}_2}^{y/2(2y+1)} + K_5 P_{\text{O}_2}^{-y/2(2y+1)} \\ \sigma_{\text{el}} &= K_6 P_{\text{O}_2}^{-y/2(2y+1)} + K_7 P_{\text{O}_2}^{y/2(2y+1)} \quad \dots\dots (16)\end{aligned}$$

2. domínio em que $2y \mid M_i^{2y} \mid \approx n$
Fazendo agora:

$$\begin{aligned}K_8 &= K_1^{-2y/(2y+1)} K_2^{1/(2y+1)} K_3^{2y/(2y+1)} \\ &\quad (2y)^{(4y+1)/(2y+1)} v_{\text{M}}^{2y'} \\ K_9 &= K_1^{2y/(2y+1)} K_2^{-1/(2y+1)} K_3^{1/(2y+1)} \\ &\quad (2y)^{1/(2y+1)} v_{\text{M}_i}^{2y} \\ K_{10} &= K_1^{2y/(2y+1)} K_2^{-1/(2y+1)} K_3^{1/(2y+1)} \\ &\quad (2y)^{1/(2y+1)} v_{\text{e}}' \\ K_{11} &= K_1^{1/(2y+1)} K_2^{1/(2y+1)} K_3^{-1/(2y+1)} \\ &\quad (2y)^{-1/(2y+1)} v_{\text{h}}.\end{aligned}$$

vem,

$$\begin{aligned}\sigma_{\text{io}} &= K_8 P_{\text{O}_2}^{y/2(2y+1)} + K_9 P_{\text{O}_2}^{-y/2(2y+1)} \\ \sigma_{\text{el}} &= K_{10} P_{\text{O}_2}^{-y/2(2y+1)} + K_{11} P_{\text{O}_2}^{y/2(2y+1)} \quad \dots\dots (17)\end{aligned}$$

3. Domínio em que $n \approx p$

$$\begin{aligned}\sigma_{\text{io}} &= K_{12} P_{\text{O}_2}^{y/2} + K_{13} P_{\text{O}_2}^{-y/2} \\ \sigma_{\text{el}} &= K_{14} \quad \dots\dots (18)\end{aligned}$$

com,

$$\begin{aligned}K_{12} &= K_1^{-y} K_2 (2y) v_{\text{M}}^{2y'} \\ K_{13} &= K_1^y K_2^{-1} K_3 (2y) v_{\text{M}_i}^{2y} \\ K_{14} &= K_1^{1/2} (v_{\text{e}}' + v_{\text{h}}).\end{aligned}$$

4. Domínio em que $\mid V_{\text{M}}^{2y'} \mid \approx \mid M_i^{2y} \mid$

$$\begin{aligned}\sigma_{\text{io}} &= K_{15} \\ \sigma_{\text{el}} &= K_{16} P_{\text{O}_2}^{-1/4} + K_{17} P_{\text{O}_2}^{1/4} \quad \dots\dots (19)\end{aligned}$$

com,

$$\begin{aligned}K_{15} &= K_3^{1/2} (2y) (v_{\text{M}}^{2y'} + v_{\text{M}_i}^{2y}) \\ K_{16} &= K_1 K_2^{-1/2y} K_3^{1/4y} v_{\text{e}}' \\ K_{17} &= K_2^{1/2y} K_3^{-1/4y} v_{\text{h}}.\end{aligned}$$

Se a mobilidade dum defeito é independente da sua concentração, a condutividade resultante é directamente proporcional a essa concentração. Esta proporcionalidade verifica-se geralmente no caso dos óxidos puros desde que a concentração em defeitos carregados seja reduzida. Então, as equações acima permitem exprimir as leis de variação das condutividades iónica e electrónica em função da pressão parcial de oxigénio em equilíbrio como o óxido, tendo as suas variações logarítmicas um andamento análogo ao representado na fig. 1 para as concentrações de defeitos em função de P_{O_2} .

EXPRESSÕES DOS NÚMEROS DE TRANSPORTE

Num composto inorgânico de condução mista, os números de transporte das espécies iónicas e electrónicas, t_{io} e t_{el} , estão ligados às condutividades pelas relações:

$$t_{\text{io}} = \sigma_{\text{io}} / \sigma \quad t_{\text{el}} = \sigma_{\text{el}} / \sigma$$

uma vez que $\sigma = \sigma_{\text{io}} + \sigma_{\text{el}} = \sigma(t_{\text{io}} + t_{\text{el}})$, com $t_{\text{io}} + t_{\text{el}} = 1$. Por conseguinte, as expressões matemáticas do número de transporte podem deduzir-se facilmente a partir das relações das condutividades electrónica e iónica, estabelecidas acima. Tem-se, para os números de transporte:

1. Caso em que $2y \mid V_{\text{M}}^{2y'} \mid \approx p$

$$\begin{aligned}t_{\text{io}} &= \frac{K_4 P_{\text{O}_2}^{y/(2y+1)} + K_5}{(K_4 + K_7) P_{\text{O}_2}^{y/(2y+1)} + K_5 + K_6} \\ t_{\text{el}} &= \frac{K_7 P_{\text{O}_2}^{y/(2y+1)} + K_6}{(K_4 + K_7) P_{\text{O}_2}^{y/(2y+1)} + K_5 + K_6} \quad \dots\dots (20)\end{aligned}$$

2. Caso em que $2y \mid M_i^{2y} \mid \approx n$

$$t_{io} = \frac{K_8 P_{O_2}^{y/(2y+1)} + K_9}{(K_8 + K_{11}) P_{O_2}^{y/(2y+1)} + K_9 + K_{10}} \quad \dots\dots (21)$$

$$t_{el} = \frac{K_{11} P_{O_2}^{y/(2y+1)} + K_{10}}{(K_8 + K_{11}) P_{O_2}^{y/(2y+1)} + K_9 + K_{10}}$$

3. Caso em que $n \approx p$

$$t_{io} = \frac{K_{12} P_{O_2}^{y/2} + K_{13} P_{O_2}^{-y/2}}{K_{12} P_{O_2}^{y/2} + K_{13} P_{O_2}^{-y/2} + K_{14}} \quad \dots\dots (22)$$

$$t_{el} = \frac{K_{14}}{K_{12} P_{O_2}^{y/2} + K_{13} P_{O_2}^{-y/2} + K_{14}}$$

4. Caso em que $V_M^{2y'} \mid \approx M_i^{2y} \mid$

$$t_{io} = \frac{K_{15}}{K_{16} P_{O_2}^{-1/4} + K_{17} P_{O_2}^{1/4} + K_{15}} \quad \dots\dots (23)$$

$$t_{el} = \frac{K_{16} P_{O_2}^{-1/4} + K_{17} P_{O_2}^{1/4}}{K_{16} P_{O_2}^{-1/4} + K_{17} P_{O_2}^{1/4} + K_{15}}$$

As expressões (12) a (23) acabadas de deduzir, embora constituam uma solução aproximada, permitem determinar, duma maneira simples e bastante rigorosa, propriedades de óxidos MO_y e processos neles ocorrentes como os de transferência de massa, reacções óxido-gás, etc., facilitando a discussão prática de inúmeros problemas de química do estado sólido, como refere KROGER [13]. No caso particular aqui tratado de que já se fez uma comunicação [14], os cálculos apresentados constituem uma primeira abordagem a um estudo mais geral sobre as propriedades eléctricas de electrólitos sólidos a alta temperatura.

Recebido 19.Novembro.1982

REFERÊNCIAS

- [1] P. KOFSTAD, "Nonstoichiometry, Diffusion, and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides", Wiley-Interscience, New York, (1972).
- [2] W. VAN GOOL, "Principles of Defect Chemistry of Crystalline Solids", Academic Press, New York, (1966).
- [3] N.N. GREENWOOD, "Ionic Crystals, Lattice Defects and Nonstoichiometry", Butterworths, London, (1970).
- [4] C. WAGNER, W. SCHOTTKY, *Z. Phys. Chem.*, **B11**, 163 (1931).
- [5] C. WAGNER, *Z. Elektrochem.*, **39**, 543 (1933).
- [6] W. SCHOTTKY, *Z. Phys. Chem.*, **B29**, 235 (1935).
- [7] F.A. KROGER, H.J. VINK, J. VAN DEN BOOMGAARD, *Z. Phys. Chem.*, **203**, 1 (1954).
- [8] F.A. KROGER, H.J. VINK, *Physica*, **20**, 990 (1954).
- [9] F.A. KROGER, H.J. VINK, "Solid State Physics", Vol. 3, p. 308, Acad. Press Inc. Publishers, New York, (1956).
- [10] F.A. KROGER, "The Chemistry of Imperfect Crystals", North Holland Publishing Company, Amsterdam, (1964).
- [11] G. BROUWER, *Philips Res. Repts.*, **9**, 366 (1954).
- [12] N.M. TALLAN, H.C. GRAHAM, R.W. WEST, W.C. TRIPP, "Relations between point defects in pure and doped compounds M_2X_5 , MX , M_2X , M_2X_3 and MX_2 ", Office of Aerospace Research Reports, respectively, ARL67-0115, 67-0147, 68-0186, 68-0187 e 68-0188.
- [13] F.A. KROGER, "The Chemistry of Imperfect Crystals", Vol. 2, North-Holland Pub. Co., Amsterdam, (1974).
- [14] C.A.C. SEQUEIRA, 4.º Encontro Anual da Sociedade Portuguesa de Química, Comunicação PC171, I.S.T., (6-11 Abril, 1981).

ABSTRACT

Electronic and ionic conductivities of a pure metal oxide MO_y with Frenkel disorder.

Appropriate defect reactions are formulated and equilibrium defect concentrations for a pure metal oxide MO_y with Frenkel disorder in equilibrium with a surrounding oxygen gas phase are calculated using the Brouwer's method of approximation. Mathematical expressions for the conductivities and transport numbers of the predominating ionic and electronic charge carriers are also deduced.