

## 5. Związki o złożonej strukturze defektów – diagramy Brouwera

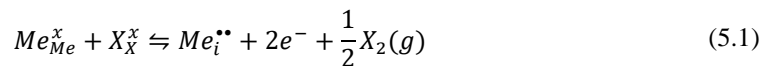
Na poprzednich zajęciach, omawialiśmy zdefektowanie chemiczne w układach jonowych. Przyjmowaliśmy przy tym założenie, że dominujący typ zdefektowania występuje w szerokim zakresie temperatur i ciśnień parcjalnych utleniacza. Z drugiej jednak strony, otrzymanywane przez nas zależności stężeń poszczególnych defektów od ciśnienia parcjalnego utleniacza jasno pokazywały, że zmiany tego drugiego parametru prowadzą albo do pogłębiania się niestechiometrii, albo wręcz przeciwnie, do zbliżania się do stanu stechiometrycznego. W rezultacie, łatwo możemy zauważyć, iż dla większości związków wykazujących niestechiometrię, istnieje obszar ciśnień parcjalnych i temperatur, gdzie ich skład staje się bliski stechiometrycznemu. Co więcej, poprzez dalszą zmianę tych parametrów, możliwa będzie tzw. **inwersja dominującego typu zdefektowania**.

### 5.1. Związki niestechiometryczne o zdefektowanej podsioci kationowej

Ze względu na mniejsze rozmiary kationów, a co za tym idzie mniejsze energie niezbędne do wytworzenia defektów, **zdefektowanie w obrębie podsioci kationowej jest zdecydowanie popularniejsze niż ma to miejsce w przypadku zdefektowania w obrębie podsioci anionowej**. Z tego względu, w pierwszej kolejności skupimy się na związkach z grupy  $Me_{n+y}X_m$ . Oczywiście, nie w każdym związku cechującym się niestechiometrią w podsioci kationowej przejście pomiędzy sytuacjami nadmiaru i niedomiaru metalu jest możliwe. Przykładem może być  $Fe_{1-y}O$ , który nawet w temperaturze 1000 °C i ciśnieniu parcjalnemu tlenu  $p_{O_2}=10^{-15}$  atm, nadal cechuje się stechiometrią na poziomie  $Fe_{0.995}O$ . Jest to jednak dość szczególny przypadek i można go traktować jako swego rodzaju wyjątek.

Rozważmy teraz przypadek związku  $Me_{1+y}X$ . Na początek, rozpiszmy **wszystkie reakcje zdefektowania, jakie mogą zachodzić w obrębie podsioci kationowej**. Uwzględniamy tu również zdefektowanie samoistne, w tym przypadku Frenkla, oraz samoistne zdefektowanie elektronowe, które zachodzi niezależnie od typu zdefektowanej podsioci. Dla uproszczenia przyjmijmy, że wszystkie defekty są w pełni zjonizowane:

**$Me_{1+y}X$ :**



**$Me_{1-y}X$ :**



**Zdefektowanie typu Frenkla:**



**Samoistne zdefektowanie elektronowe:**



Odpowiednie stałe równowagi reakcji będą zatem wyglądały następująco:

**$Me_{1+y}X$ :**

$$K_1 = [Me_i^{*}][e^-]^2 p_{X_2}^{\frac{1}{2}} \quad (5.5)$$

**$Me_{1-y}X$ :**

$$K_3 = [V_{Me}''][h^{\bullet}]^2 p_{X_2}^{-\frac{1}{2}} \quad (5.6)$$

**Zdefektowanie typu Frenkla:**

$$K_F = [Me_i^{*}][V_{Me}''] \quad (5.7)$$

### Samoistne zdefektowanie elektronowe:

$$K_e = [e^-][h^*] \quad (5.8)$$

Chcąc teraz rozpisać warunek elektroobojętności dla dominującego zdefektowania w obrębie podsieci kationowej, dostalibyśmy:

$$2[Me_i^{**}] - 2[V_{Me}'''] + [h^*] - [e^-] = 0 \quad (5.9)$$

Aby jednak uprościć analizę, możemy podzielić analizowane zdefektowanie na 3 obszary:

- **Zakres I - Obszar niedomiaru metalu  $Me_{1-y}X$**
- **Zakres II - Obszar quasi-stechiometryczny  $MeX$**
- **Zakres III - Obszar nadmiaru metalu  $Me_{1+y}X$**

### Zakres I - Obszar niedomiaru metalu $Me_{1-y}X$ :

Podstawowymi równaniami z których będziemy tu korzystać są równania (5.2) oraz (5.6):

$$\frac{1}{2}X_2(g) \rightleftharpoons V_{Me}''' + 2h^*$$

$$K_3 = [V_{Me}'''] [h^*]^2 p_{X_2}^{-\frac{1}{2}}$$

Widzimy zatem, że dominującymi typami defektów są tu wakancje metaliczne oraz dziury elektronowe. Dla tego przypadku warunek elektroobojętności (5.9) upraszcza się do postaci:

$$2[V_{Me}'''] = [h^*] \gg [Me_i^{**}], [e^-] \quad (5.10)$$

Rozwiązując teraz nasz układ równań dostajemy:

$$[V_{Me}'''] = \sqrt[3]{\frac{K_3}{4}} p_{X_2}^{\frac{1}{6}} \quad (5.11)$$

$$[h^*] = \sqrt[3]{2K_3} p_{X_2}^{\frac{1}{6}}$$

Korzystając z równań (5.7) i (5.8), możemy dostać stężenia defektów mniejszościowych:

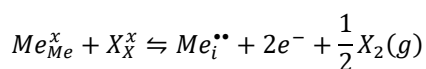
$$[Me_i^{**}] = \frac{K_F}{[V_{Me}''']} = \frac{K_F}{\sqrt[3]{\frac{K_3}{4}}} p_{X_2}^{-\frac{1}{6}} \quad (5.12)$$

$$[e^-] = \frac{K_e}{[h^*]} = \frac{K_e}{\sqrt[3]{2K_3}} p_{X_2}^{-\frac{1}{6}}$$

Patrząc na równania (5.11) i (5.12) łatwo możemy zauważyć, iż wraz ze zmniejszaniem ciśnienia parcjalego utleniacza w układzie, stężenie wakancji kationowych oraz dziur elektronowych będzie maleć, a kationów międzywęzłowych i elektronów rosnąć. Oznacza to, że nasz układ będzie miał tendencje w stronę inwersji zdefektowania – zamiany dominujących defektów na „przeciwnie”. Aby jednak mogło się to wydarzyć, związek musi najpierw przejść przez obszar w którym jest w przybliżeniu stechiometryczny. Zanim jednak go omówimy, rozważmy drugi przypadek graniczny.

### Zakres III - Obszar nadmiaru metalu $Me_{1+y}X$

Podstawowymi równaniami z których będziemy tu korzystać są równania (5.1) oraz (5.5):



$$K_1 = [Me_i^{**}][e^-]^2 p_{X_2}^{\frac{1}{2}}$$

Widzimy zatem, że dominującymi typami defektów są tu kationy międzywęzłowe oraz elektrony swobodne. Dla tego przypadku warunek elektroobojętności (5.9) upraszcza się do postaci:

$$2[Me_i^{\bullet\bullet}] = [e^-] \gg [V_{Me}^{\prime\prime}], [h^*] \quad (5.13)$$

Rozwiązując teraz nasz układ równań dostajemy:

$$[Me_i^{\bullet\bullet}] = \sqrt[3]{\frac{K_1}{4}} p_{X_2}^{-\frac{1}{6}} \quad (5.14)$$

$$[e^-] = \sqrt[3]{2K_1} p_{X_2}^{-\frac{1}{6}}$$

Korzystając z równań (5.7) i (5.8), możemy dostać stężenia defektów mniejszościowych:

$$[V_{Me}^{\prime\prime}] = \frac{K_F}{[Me_i^{\bullet\bullet}]} = \frac{K_F}{\sqrt[3]{\frac{K_1}{4}}} p_{X_2}^{\frac{1}{6}} \quad (5.15)$$

$$[h^*] = \frac{K_e}{[e^-]} = \frac{K_e}{\sqrt[3]{2K_1}} p_{X_2}^{\frac{1}{6}}$$

## Zakres II - Obszar quasi-stechiometryczny MeX

Wiedząc co dzieje się w skrajnych przypadkach, możemy się teraz skupić na obszarze pośrednim, w którym związek jest niemal stechiometryczny. Z tego względu, **dominującym typem zdefektowania w tym zakresie ciśnień parcjalnych utleniacza, musi być zdefektowanie samoistne**. Tutaj również jednak możemy rozpatrzyć dwa skrajne przypadki – dominację zdefektowania typu Frenkla, bądź dominację samoistnego zdefektowania elektronowego. **Trzeba tu pamiętać, że defekty biorące udział w dominującej reakcji zdefektowania samoistnego nie będą w tym zakresie zależeć od ciśnienia parcjalego w układzie.**

### a) dominacja samoistnego zdefektowania elektronowego

Podstawowymi równaniami stają się równania (5.4) oraz (5.8):

$$zero \rightleftharpoons e^- + h^*$$

$$K_e = [e^-][h^*]$$

Warunek elektroobojętności (5.9) ulegnie tutaj redukcji do postaci:

$$[h^*] = [e^-] \gg [Me_i^{\bullet\bullet}], [V_{Me}^{\prime\prime}] \quad (5.16)$$

Oczywiście, oznacza to że:

$$[h^*] = [e^-] = \sqrt{K_e} \quad (5.17)$$

Aby otrzymać stężenia defektów jonowych w tym zakresie, musimy podstawić zależności z równania (5.17), do równań (5.5) i (5.6), opisujących odpowiednio kationy międzywęzłowe oraz wakancje kationowe:

$$K_1 = [Me_i^{\bullet\bullet}]K_e p_{X_2}^{\frac{1}{2}} \rightarrow [Me_i^{\bullet\bullet}] = \frac{K_1}{K_e} p_{X_2}^{-\frac{1}{2}} \quad (5.18)$$

$$K_3 = [V_{Me}^{\prime\prime}]K_e p_{X_2}^{-\frac{1}{2}} \rightarrow [V_{Me}^{\prime\prime}] = \frac{K_3}{K_e} p_{X_2}^{\frac{1}{2}}$$

### b) dominacja samoistnego zdefektowania typu Frenkla

Podstawowymi równaniami stają się równania (5.3) oraz (5.7):

$$Me_{Me}^x \rightleftharpoons Me_i^{\bullet\bullet} + V_{Me}^{\prime\prime}$$

$$K_F = [Me_i^{\bullet\bullet}][V_{Me}^{\prime\prime}]$$

Warunek elektroobojętności (5.9) ulegnie tutaj redukcji do postaci:

$$[Me_i^{**}] = [V_{Me}^{''}] \gg [h^*], [e^-] \quad (5.19)$$

Podobnie jak poprzednio:

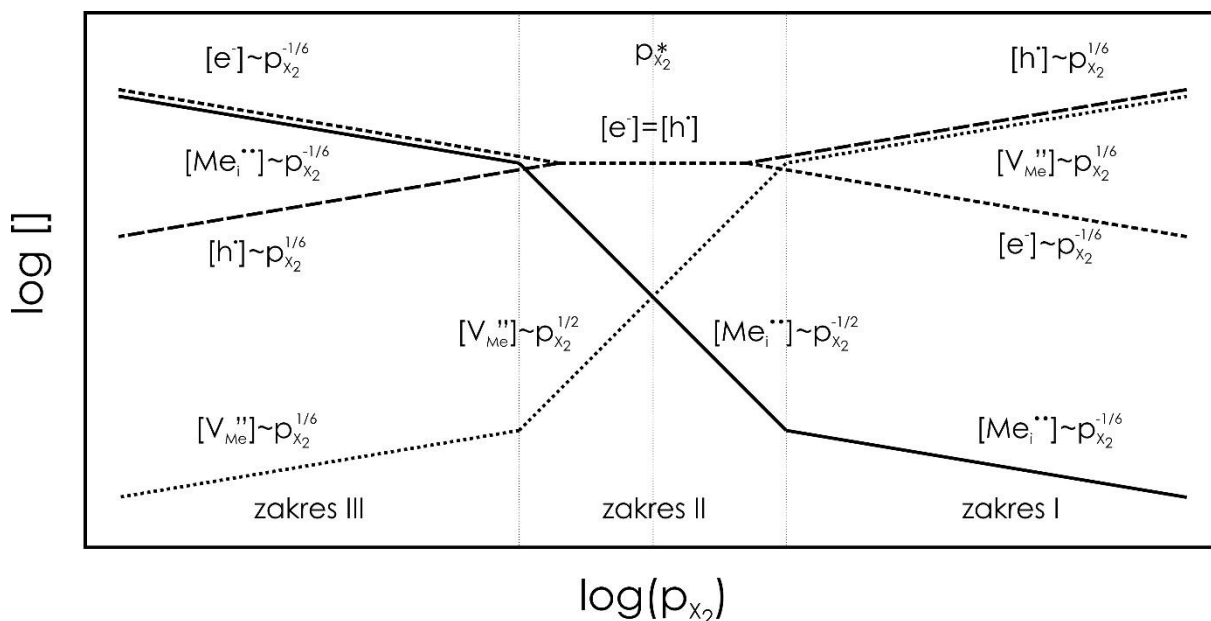
$$[Me_i^{**}] = [V_{Me}^{''}] = \sqrt{K_F} \quad (5.20)$$

Aby otrzymać stężenia defektów elektronowych w tym zakresie, musimy ponownie podstawić zależności z równania (5.20), do równań (5.5) i (5.6), opisujących odpowiednio kationy międzywęzłowe oraz wakanje kationowe, tym razem jednak skupiając się na stężeniach elektronów i dziur elektronowych:

$$K_1 = \sqrt{K_F} [e^-]^2 p_{X_2}^{\frac{1}{2}} \rightarrow [e^-] = \sqrt{\frac{K_1}{\sqrt{K_F}}} p_{X_2}^{-\frac{1}{4}} \quad (5.21)$$

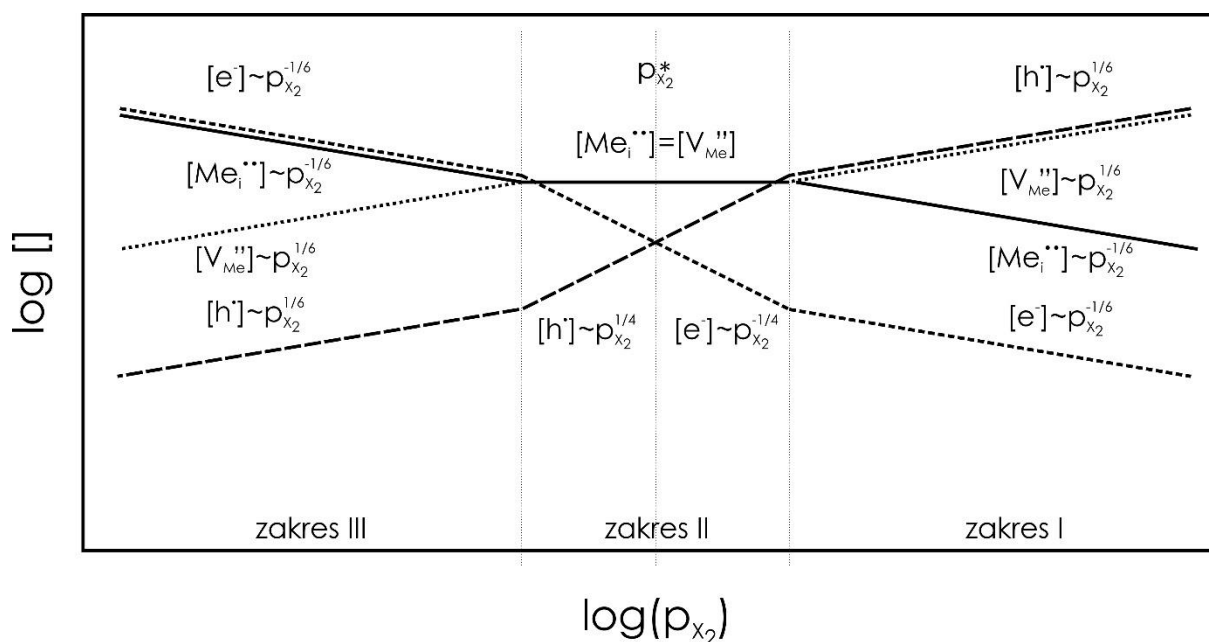
$$K_3 = \sqrt{K_F} [h^*]^2 p_{X_2}^{-\frac{1}{2}} \rightarrow [h^*] = \sqrt{\frac{K_3}{\sqrt{K_F}}} p_{X_2}^{\frac{1}{4}}$$

Dysponując równaniami (5.11), (5.12), (5.14), (5.15), (5.17), (5.18), (5.20) i (5.21), możemy teraz przedstawić wynik naszych rozważań z wykorzystaniem diagramu Brouwera, który wprowadziliśmy na poprzednich zajęciach. Wykres ten, przedstawiający zależność  $\log[\text{defekt}] = f(\log[p_{O_2}])$ , dla przypadku „a” z zakresu II będzie miał postać:



**Rys. 5.1.** Diagram Brouwera dla związku typu  $Me_{1+x}X$  przy założeniu dominacji samoistnego zdefektowania elektronowego w zakresie quasi-stechiometrycznym.

Dla przypadku „b”:



**Rys. 5.2.** Diagram Brouwera dla związku typu  $Me_{1+y}X$  przy założeniu dominacji samoistnego zdefektowania Frenkla w zakresie quasi-stechiometrycznym.

Patrząc na Rys 5.1 i Rys. 5.2, można zauważyć, że w obu przypadkach pojawia się nam ciśnienie  $p_{X_2}^*$  (tzw. **punkt inwersji**), które odpowiada sytuacji, gdy rozważany związek jest idealnie symetryczny. Dla tej wartości ciśnienia, niezależnie od tego, które zdefektowanie samoistne przyjmiemy za dominujące, prawdziwe będzie:

$$\begin{aligned}
 [Me_i^{••}] &= [V_{Me}^{''}] = \sqrt{K_F} \\
 [h^{\bullet}] &= [e^-] = \sqrt{K_e} \\
 [Me_i^{••}] &= [V_{Me}^{''}] \rightarrow \frac{K_1}{K_e} p_{X_2}^{-\frac{1}{2}} = \frac{K_3}{K_e} p_{X_2}^{\frac{1}{2}} \rightarrow p_{X_2}^* = \frac{K_1}{K_3}
 \end{aligned}
 \tag{5.22}$$

Analiza wykresów Brouwera umożliwi nam łatwe określenie charakteru przewodnictwa w poszczególnych zakresach ciśnień. Dla przypadku „a” widocznego na Rys. 5.1., widzimy, że nasz materiał w zakresie I będzie półprzewodnikiem typu  $p$ , w zakresie III półprzewodnikiem typu  $n$ , natomiast w zakresie II będzie samoistnym przewodnikiem elektronowym. Z drugiej strony, dla przypadku „b” widzimy, że o ile w zakresach I i III materiał będzie wykazywał analogiczne właściwości, to w zakresie II będzie zachowywał się jak samoistny półprzewodnik jonowy. Warto zwrócić uwagę, że związki złożonej strukturze defektów, a szczególnie sytuacja przedstawiona na Rys. 5.1. są wyjątkiem od wyprowadzanej na poprzednich zajęciach reguły, że stężenie elektronów zawsze maleje, a dziur elektronowych rośnie ze wzrostem ciśnienia utleniacza. **Jak możemy zauważyć, dla przypadku „a” mamy sytuację, gdy związek jest tylko quasi-stechiometryczny, a stężenie defektów elektronowych pozostaje w pewnym zakresie ciśnień parcyjnych stałe.** Poza tym zakresem, zawsze będziemy jednak obserwować takie zależności, jak w związkach o określonej niestechiometrii.

## 5.2. Związki niestechiometryczne o zdefektowanej podsieci anionowej

Choć tak jak powiedzieliśmy, przypadek zdefektowania podsieci kationowej jest znacznie częstszy, możemy mieć również do czynienia z sytuacją przeciwną, gdy defekty występują w podsieci anionowej. Przykładem tego typu związku może być tlenek uranu  $UO_{2+y}$ , jak również inne tlenki o strukturze fluorytu (często wykorzystywane jako elektrolity stałe).

Rozważmy teraz przypadek związku  $MeX_{1+y}$ . Tak jak poprzednio, zaczynamy od rozpisania wszystkich typów reakcji zdefektowania występujących bezpośrednio w obrębie podsieci anionowej. Ponownie uwzględniamy

zdefektowanie samoistne, tym razem jednak w postaci zdefektowania anty-Frenkla i samoistnego zdefektowania elektronowego:

**MeX<sub>1+y</sub>:**

$$\frac{1}{2}X_2(g) \rightleftharpoons X_i'' + 2h^\bullet \quad (5.23)$$

**MeX<sub>1-y</sub>:**

$$X_X^x \rightleftharpoons V_X^{\bullet\bullet} + 2e^- + \frac{1}{2}X_2(g) \quad (5.24)$$

**Zdefektowanie typu anty-Frenkla:**

$$X_X^x \rightleftharpoons X_i'' + V_X^{\bullet\bullet} \quad (5.25)$$

**Samoistne zdefektowanie elektronowe:**

$$zero \rightleftharpoons e^- + h^\bullet \quad (5.26)$$

Odpowiednie stałe równowagi reakcji będą zatem wyglądały następująco:

**MeX<sub>1+y</sub>:**

$$K_4 = [X_i''] [h^\bullet]^2 p_{X_2}^{-\frac{1}{2}} \quad (5.27)$$

**MeX<sub>1-y</sub>:**

$$K_2 = [V_X^{\bullet\bullet}] [e^-]^2 p_{X_2}^{\frac{1}{2}} \quad (5.28)$$

**Zdefektowanie typu Frenkla:**

$$K_{aF} = [X_i''] [V_X^{\bullet\bullet}] \quad (5.29)$$

**Samoistne zdefektowanie elektronowe:**

$$K_e = [e^-] [h^\bullet] \quad (5.30)$$

Chcąc teraz rozpisać warunek elektroobojętności dla dominującego zdefektowania w obrębie podsiatki anionowej, dostalibyśmy:

$$2[V_X^{\bullet\bullet}] - 2[X_i''] + [h^\bullet] - [e^-] = 0 \quad (5.31)$$

Ponownie, możemy podzielić analizowane zdefektowanie na 3 obszary:

- **Zakres I - Obszar nadmiaru utleniacza MeX<sub>1+y</sub>**
- **Zakres II - Obszar quasi-stechiometryczny MeX**
- **Zakres III - Obszar niedomiaru utleniacza MeX<sub>1-y</sub>**

**Zakres I - Obszar nadmiaru utleniacza MeX<sub>1+y</sub>**

Podstawowymi równaniami z których będziemy tu korzystać są równania (5.23) oraz (5.27):

$$\frac{1}{2}X_2(g) \rightleftharpoons X_i'' + 2h^\bullet$$

$$K_4 = [X_i''] [h^\bullet]^2 p_{X_2}^{-\frac{1}{2}}$$

Dominującymi typami defektów są tu aniony międzywęzłowe oraz dziury elektronowe. Dla tego przypadku warunek elektroobojętności (5.31) upraszcza się do postaci:

$$2[X_i''] = [h^*] \gg [V_X^{**}], [e^-] \quad (5.32)$$

Rozwiązując teraz nasz układ równań dostajemy:

$$[X_i''] = \sqrt[3]{\frac{K_4}{4}} p_{X_2}^{\frac{1}{6}} \quad (5.33)$$

$$[h^*] = \sqrt[3]{2K_4} p_{X_2}^{\frac{1}{6}}$$

Korzystając z równań (5.29) i (5.30), możemy dostać stężenia defektów mniejszościowych:

$$[V_X^{**}] = \frac{K_{aF}}{[X_i'']} = \frac{K_{aF}}{\sqrt[3]{\frac{K_4}{4}}} p_{X_2}^{-\frac{1}{6}} \quad (5.34)$$

$$[e^-] = \frac{K_e}{[h^*]} = \frac{K_e}{\sqrt[3]{2K_4}} p_{X_2}^{-\frac{1}{6}}$$

Patrząc na równania (5.33) i (5.34) łatwo możemy zauważyć, iż wraz ze zmniejszaniem ciśnienia parcjalego utleniacza w układzie, stężenie anionów międzywęzłowych oraz dziur elektronowych będzie maleć, a wakancje anionowych i elektronów rosnąć. Oznacza to, że nasz układ ponownie będzie miał tendencje w stronę inwersji zdefektowania. Zajmijmy się teraz kolejnym przypadkiem granicznym:

### Zakres III - Obszar niedomiaru utleniacza $MeX_{1-y}$

Podstawowymi równaniami z których będziemy tu korzystać są równania (5.24) oraz (5.28):

$$X_X^x \rightleftharpoons V_X^{**} + 2e^- + \frac{1}{2}X_2(g)$$

$$K_2 = [V_X^{**}][e^-]^2 p_{X_2}^{\frac{1}{2}}$$

Widzimy zatem, że dominującymi typami defektów są tu wakancje anionowe oraz elektrony swobodne. Warunek (5.31) przyjmie tu postać:

$$2[V_X^{**}] = [e^-] \gg [X_i''], [h^*] \quad (5.35)$$

Rozwiązując teraz nasz układ równań dostajemy:

$$[V_X^{**}] = \sqrt[3]{\frac{K_2}{4}} p_{X_2}^{-\frac{1}{6}} \quad (5.36)$$

$$[e^-] = \sqrt[3]{2K_2} p_{X_2}^{-\frac{1}{6}}$$

Korzystając z równań (5.29) i (5.30), dostajemy stężenia defektów mniejszościowych:

$$[X_i''] = \frac{K_{aF}}{[V_X^{**}]} = \frac{K_{aF}}{\sqrt[3]{\frac{K_2}{4}}} p_{X_2}^{\frac{1}{6}} \quad (5.37)$$

$$[h^*] = \frac{K_e}{[e^-]} = \frac{K_e}{\sqrt[3]{2K_2}} p_{X_2}^{\frac{1}{6}}$$

### Zakres II - Obszar quasi-stechiometryczny $MeX$

Ponownie rozpatrujemy zakres zdefektowania samoistnego. Tutaj również mamy dwa skrajne przypadki – dominację zdefektowania typu anty-Frenkla, bądź dominację samoistnego zdefektowania elektronowego.

#### a) dominacja samoistnego zdefektowania elektronowego

Podstawowymi równaniami stają się równania (5.26) oraz (5.30):

$$\text{zero} \rightleftharpoons e^- + h^*$$

$$K_e = [e^-][h^*]$$

Warunek elektroobojętności (5.31) ulegnie tutaj redukcji do postaci:

$$[h^*] = [e^-] \gg [V_X^{**}], [X_i''] \quad (5.38)$$

Oczywiście, oznacza to że:

$$[h^*] = [e^-] = \sqrt{K_e} \quad (5.39)$$

Aby otrzymać stężenia defektów jonowych w tym zakresie, musimy podstawić zależności z równania (5.39), do równań (5.27) i (5.28):

$$\begin{aligned} K_2 &= [V_X^{**}]K_e p_{X_2}^{\frac{1}{2}} \rightarrow [V_X^{**}] = \frac{K_2}{K_e} p_{X_2}^{-\frac{1}{2}} \\ K_4 &= [X_i'']K_e p_{X_2}^{-\frac{1}{2}} \rightarrow [X_i''] = \frac{K_4}{K_e} p_{X_2}^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (5.40)$$

### b) dominacja samoistnego zdefektowania typu Frenkla

Podstawowymi równaniami stają się równania (5.25) oraz (5.29):

$$X_X^x \rightleftharpoons X_i'' + V_X^{**}$$

$$K_{aF} = [X_i''][V_X^{**}]$$

Warunek elektroobojętności przyjmuje postać:

$$[V_X^{**}] = [X_i''] \gg [h^*], [e^-] \quad (5.41)$$

Zatem:

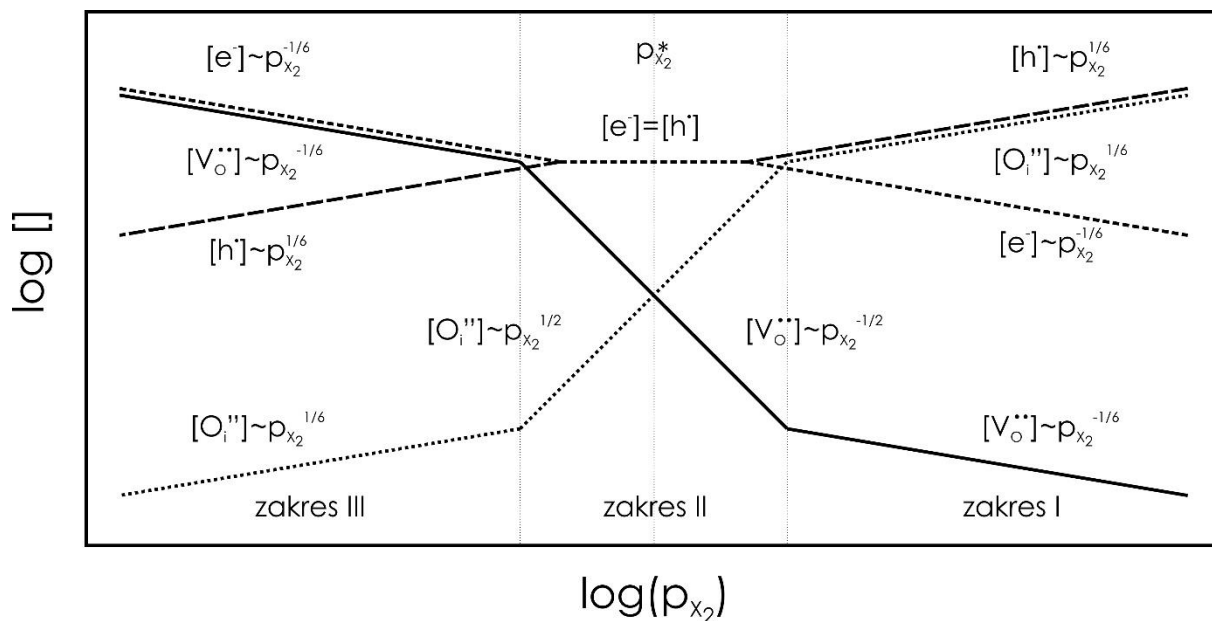
$$[V_X^{**}] = [X_i''] = \sqrt{K_{aF}} \quad (5.42)$$

Ponownie liczymy stężenia defektów mniejszościowych:

$$\begin{aligned} K_2 &= \sqrt{K_{aF}} [e^-]^2 p_{X_2}^{\frac{1}{2}} \rightarrow [e^-] = \sqrt{\frac{K_2}{\sqrt{K_{aF}}}} p_{X_2}^{-\frac{1}{4}} \\ K_4 &= \sqrt{K_{aF}} [h^*]^2 p_{X_2}^{-\frac{1}{2}} \rightarrow [h^*] = \sqrt{\frac{K_4}{\sqrt{K_{aF}}}} p_{X_2}^{\frac{1}{4}} \end{aligned} \quad (5.43)$$

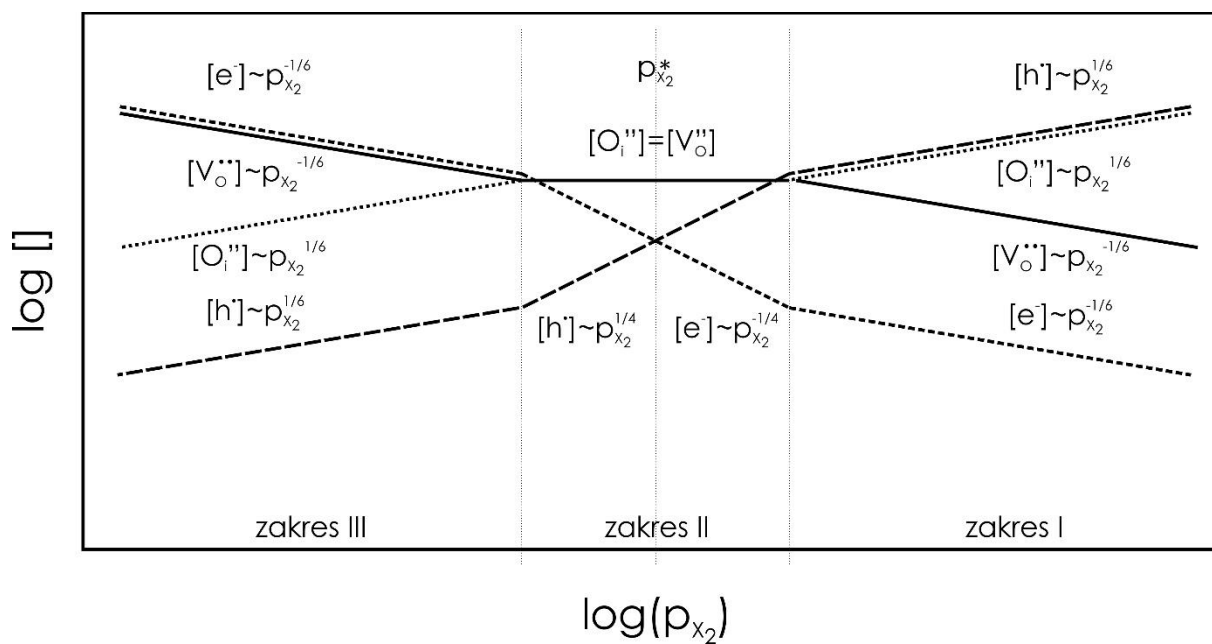
Przenosząc oba nasze przypadki na diagramy Brouwera otrzymujemy kolejno dla „a”:





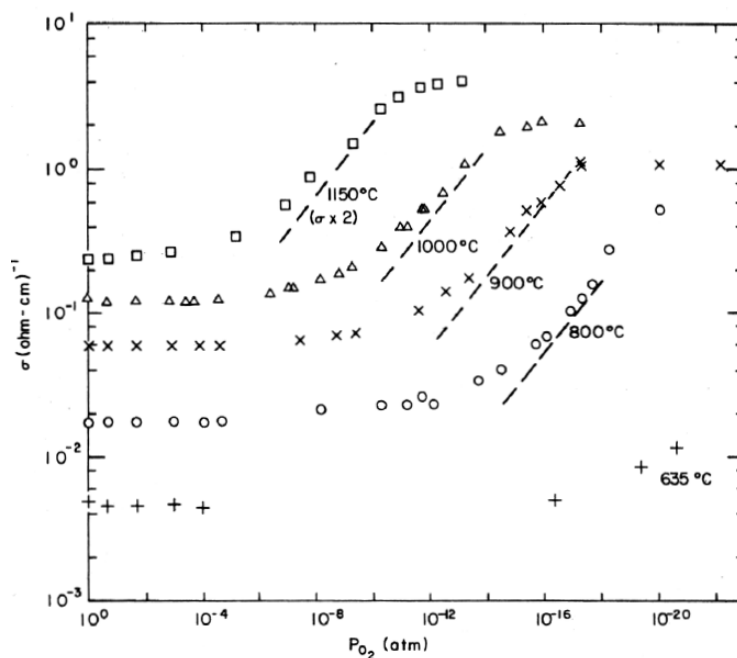
**Rys. 5.3.** Diagram Brouwera dla związku typu  $\text{MeX}_{1\pm y}$  przy założeniu dominacji samoistnego zdefektowania elektronowego w zakresie quasi-stechiometrycznym.

oraz dla „b”:



**Rys. 5.4.** Diagram Brouwera dla związku typu  $\text{MeX}_{1\pm y}$  przy założeniu dominacji samoistnego zdefektowania Frenkla w zakresie quasi-stechiometrycznym.

Ponownie pojawia się pytanie – do czego właściwie jest to nam potrzebne? Aby zobrazować praktyczne znaczenie diagramów Brouwera, możemy posłużyć się przykładem domieszkowanego tlenku ceru,  $Ce_{1-x}RE_xO_{2-1/2x}$  ( $RE = Gd, Sm, Nd, Y, La$ ), będącego bazą dla całej rodziny elektrolitów stałych wykorzystywanych w ogniwach paliwowych typu SOFC (ang. *Solid Oxide Fuel Cell*). Oczywiście mówimy tutaj o związku domieszkowanym, więc jest to sytuacja znacznie bardziej skomplikowana niż te które rozważaliśmy, jednak dobrze pokazuje praktyczne znaczenie chemii defektów. Jednym z podstawowych wymagań stawianych materiałom elektrolitowym jest wykazywanie czystego przewodnictwa jonowego, tylko bowiem wtedy elektrony będą mogły zostać odseparowane i skierowane do zasilania zewnętrznych odbiorników. Dodatkowo, musimy jednak pamiętać, że elektrolit z jednej strony pozostaje w kontakcie z anodą, a z drugiej z katodą, co oznacza odpowiednio warunki silnie redukujące i silnie utleniające. W praktyce oznacza to, że materiał elektrolitowy pozostaje w gradiencie ciśnień parcyjnych tlenu wahających się od 1 do nawet  $10^{-20}$  atm. Patrząc na nasze wykresy widzimy, że samoistne przewodnictwo jonowe będzie miało ograniczony zakres występowania i przy odpowiednio niskich ciśnieniach parcyjnych będziemy obserwować przewodnictwo elektronowe (zakres III). Prosty wyznacznikiem przejścia z jednego zakresu do drugiego jest pomiar całkowitego przewodnictwa materiału w funkcji ciśnienia parcyjnego tlenu. W momencie gdy charakter przewodnictwa przestaje być czysto jonowy, możemy obserwować nagły wzrost jego wartości, wynikający z faktu, iż elektrony mają znacznie większą ruchliwość niż defekty jonowe. Poniżej przedstawiony został przykładowy wykres tego typu zależności dla  $Ce_{0.9}Y_{0.1}O_{1.95}$ :



**Fig. 5.5.** Wykres zależności całkowitego przewodnictwa  $Ce_{0.9}Y_{0.1}O_{1.95}$  w funkcji ciśnienia parcyjnego utleniacza.

Tego typu wykres, będący tak naprawdę rozwinięciem wykresu Brouwera, jako że przewodnictwo jest proporcjonalne do stężenia odpowiednich defektów, wyznacza nam tak naprawdę zakres stosowalności materiału w roli elektrolitu. Widzimy zatem, że nasze wykresy Brouwera, oprócz walorów stricte teoretycznych, mają niebagatelne znaczenie dla projektowania materiałów funkcjonalnych.