

NHIỆT ĐỘNG HỌC SAI HỎNG

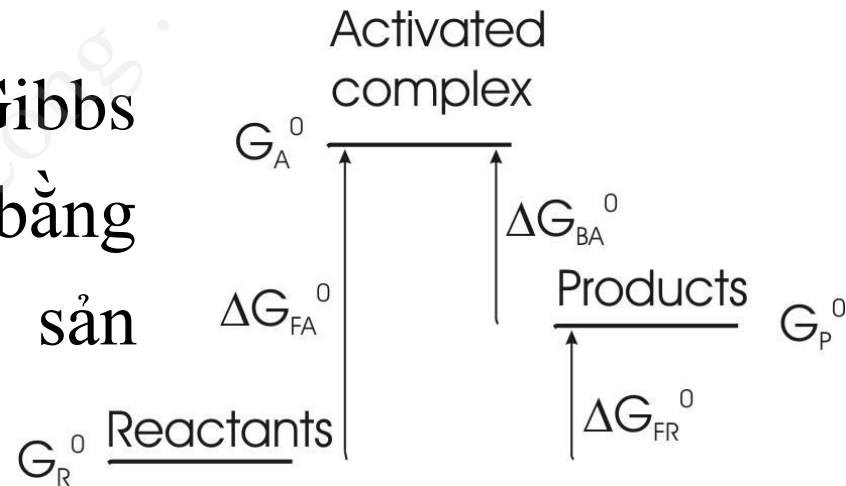
THERMODYNAMIC DEFECT

Quá trình cân bằng trong phản ứng pha khí

Xét phản ứng pha khí



Phản ứng có tổng năng lượng Gibbs G_R^0 . Phản ứng được hoạt hóa bằng năng lượng G_A^0 để đạt được sản phẩm có năng lượng G_P^0 .



$G_P^0 > G_R^0$ do đó nếu lượng chất phản ứng và sản phẩm tương tự nhau thì sẽ có phản ứng nghịch.

Trong ví dụ trên H_2O là chất phản ứng tương đối bền hơn chất sản phẩm.

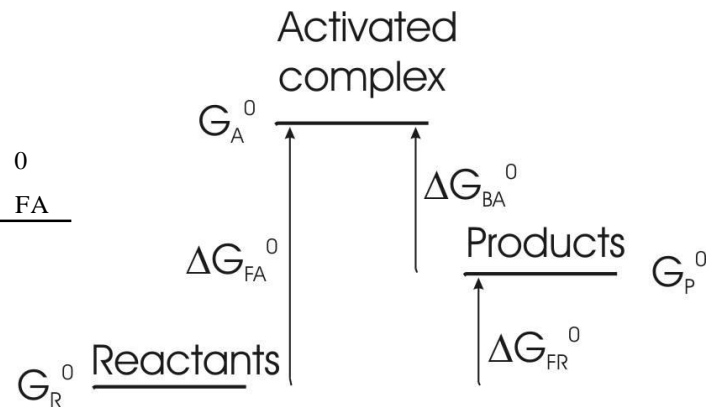


Đối với phản ứng thuận 2 phân tử H_2O tham gia phản ứng.

$$[\text{H}_2\text{O}][\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}_2\text{O}]^2 \propto p_{\text{H}_2\text{O}}^2 = a_{\text{H}_2\text{O}}^2$$

Tốc độ phản ứng thuận

$$r_F = r_0 a_{\text{H}_2\text{O}}^2 \exp \frac{-(G_A^0 - G_R^0)}{RT} = r_0 a_{\text{H}_2\text{O}}^2 \exp \frac{-\Delta G_{FA}^0}{RT}$$



Tốc độ phản ứng nghịch

$$r_B = r_0 a_{\text{H}_2}^2 a_{\text{O}_2} \exp \frac{-(G_A^0 - G_P^0)}{RT} = r_0 a_{\text{H}_2}^2 a_{\text{O}_2} \exp \frac{-\Delta G_{BA}^0}{RT}$$

r_0 : tốc độ ban đầu

Tốc độ tổng $r_N = r_F - r_B$

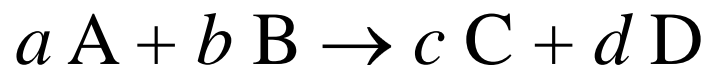
Ở điều kiện cân bằng $r_N = 0 \Rightarrow r_F = r_B$

$$r_F = r_B \Rightarrow r_0 a_{H_2O}^2 \exp \frac{-\Delta G_{FA}^0}{RT} = r_0 a_{H_2}^2 a_{O_2} \exp \frac{-\Delta G_{BA}^0}{RT}$$

Do năng lượng hoạt tính khác nhau, tốc độ cân bằng sẽ đạt được bằng cách điều khiển tỉ lệ chất phản ứng và sản phẩm sao cho sự khác nhau về năng lượng hoạt tính sẽ quyết định bởi số lượng chất phản ứng.

Định luật khối lượng hoạt động

Phương trình hóa học



Với a, b, c, d là hệ số cân bằng phản ứng

Định luật khối lượng hoạt động ở điều kiện cân bằng được biểu diễn theo công thức hệ số cân bằng K

$$K_{eq} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

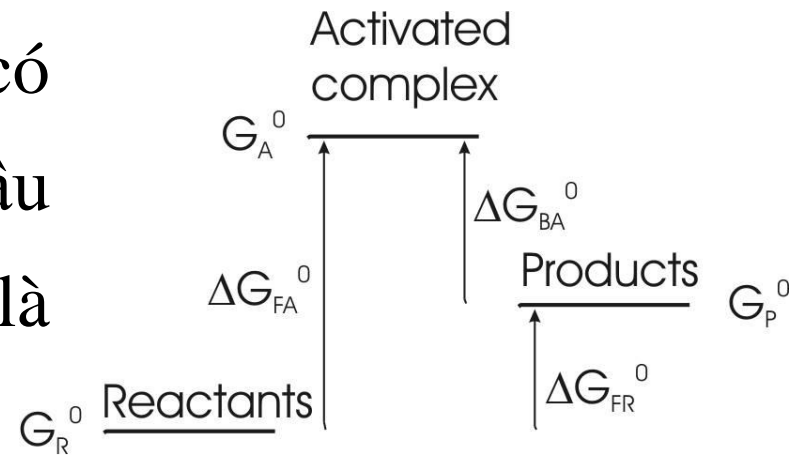
Dấu [] thể hiện nồng độ chất



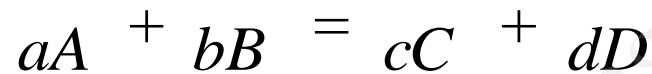
$$K_{\text{FR}} = \frac{a_{\text{H}_2}^2 a_{\text{O}_2}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} = \exp \frac{-(\Delta G_{\text{BA}}^0 - \Delta G_{\text{FA}}^0)}{RT} = \exp \frac{-\Delta G_{\text{FR}}^0}{RT}$$

K_{FR} : hệ số cân bằng phụ thuộc vào sự chênh lệch năng lượng của chất phản ứng và sản phẩm.

Phản ứng có thể qua nhiều bước (activated complex) nhưng chỉ có năng lượng của quá trình bắt đầu phản ứng và kết thúc phản ứng là liên quan đến hệ số cân bằng.



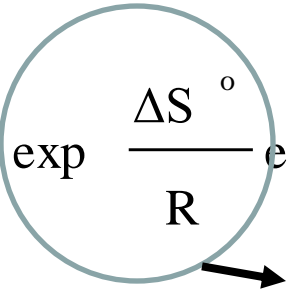
Phản ứng giữa a phân tử chất A với b phân tử chất B để hình thành c phân tử chất C và d phân tử chất D.



$$\frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} = K = \exp \frac{-\Delta G^\circ}{RT}$$

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

$$K = \exp \frac{-\Delta G^\circ}{RT} = \exp \frac{\Delta S^\circ}{R} \exp \frac{-\Delta H^\circ}{RT}$$

 K°

Sai hỏng Schottky trong hợp chất MO

$$0 = v_{\text{O}}^{\bullet\bullet} + v_{\text{M}}^{\prime\prime}$$

Hệ số cân bằng

$$K_s = a_{v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}} a_{v_{\text{M}}^{\prime\prime}} = X_{v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}} X_{v_{\text{M}}^{\prime\prime}} = \frac{[v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]}{[\text{O}]} \frac{[v_{\text{M}}^{\prime\prime}]}{[\text{M}]}$$

Đối với sai hỏng điểm thì ký hiệu là tỉ lệ vị trí X tức là tỉ số giữa nồng độ sai hỏng và nồng độ vị trí thực

$$0 = v_o^{\bullet\bullet} + v_M^{\prime\prime}$$

Để đơn giản ta biểu diễn nồng độ MO theo tỉ lệ mol (số nguyên tử/mol) giả sử: $[M] = [O] = 1$

$$K_s = \frac{[v_o^{\bullet\bullet}]}{[O]} \frac{[v_M^{\prime\prime}]}{[M]} = [v_o^{\bullet\bullet}] [v_M^{\prime\prime}] = [v_o^{\bullet\bullet}]^2$$

Phương trình trung hòa điện

$$[v_o^{\bullet\bullet}] = [v_M^{\prime\prime}] \quad \Rightarrow \quad [v_o^{\bullet\bullet}] = K_s^{1/2}$$

$$K_s = \frac{[v_o^{\bullet\bullet}]}{[O]} \frac{[v_M^{\prime\prime}]}{[M]} = \exp \left(\frac{-\Delta G_s^{\circ}}{RT} \right) = \exp \frac{\Delta S_s^{\circ}}{R} \exp \frac{-\Delta H_s^{\circ}}{RT}$$

$$[v_{\text{o}}^{\bullet\bullet}] = [v_{\text{M}}^{\prime\prime}] = K_s^{1/2} = \exp \frac{\Delta S_s^{\circ}}{2R} \exp \frac{-\Delta H_s^{\circ}}{2RT}$$

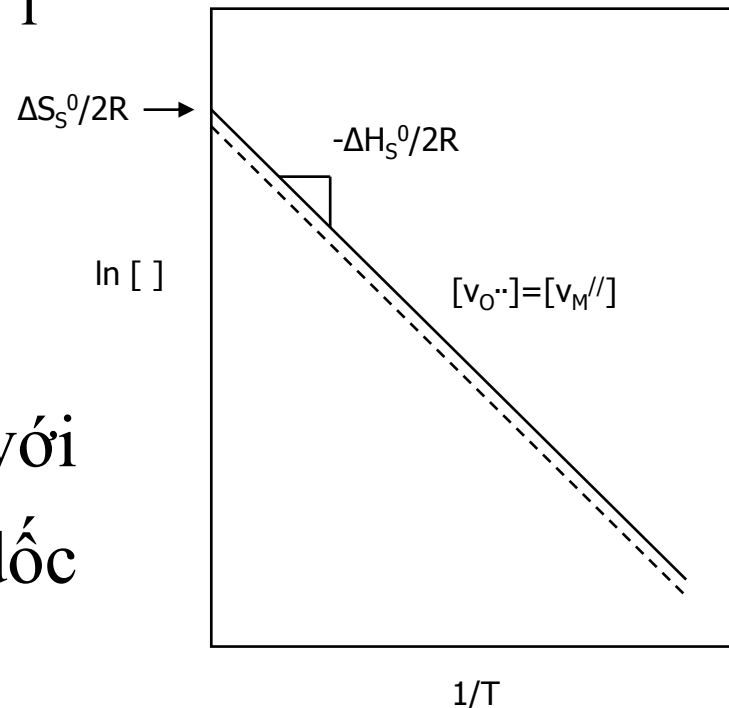
Số 2 thể hiện
2 defect

$$\ln[v_{\text{o}}^{\bullet\bullet}] = \ln[v_{\text{M}}^{\prime\prime}] = \frac{\Delta S_s^{\circ}}{2R} + \frac{-\Delta H_s^{\circ}}{2R} \frac{1}{T} \quad \text{Log}_a x = \frac{\text{Ln } x}{\text{Ln } a}$$

$$\log[v_{\text{o}}^{\bullet\bullet}] = \log[v_{\text{M}}^{\prime\prime}] = \frac{\Delta S_s^{\circ}}{2R \ln 10} + \frac{-\Delta H_s^{\circ}}{2R \ln 10} \frac{1}{T} \quad \text{Ln} 10 = 2.303$$

Nồng độ sai hỏng phụ thuộc nhiệt độ, chúng không phụ thuộc hoạt tính của M và O₂.

Giao điểm của đồ thị van't Hoff với trục tung cho ta giá trị entropy. Độ dốc đồ thị cho giá trị enthalpy.



Sai hỏng điện tử

$$0 = e' + h^\bullet$$

Hệ số cân bằng

$$K_i = a_{e'} a_{h^\bullet} = \frac{[e']}{N_c} \frac{[h^\bullet]}{N_v} = \frac{n}{N_c} \frac{p}{N_v}$$

N_c : hàm mật độ trạng thái trong vùng dẫn

$$N_c = \left(\frac{8 \pi m_e^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad m_e^*: \text{khối lượng hiệu dụng}$$

N_v : hàm mật độ trạng thái trong vùng hóa trị

$$N_v = \left(\frac{8 \pi m_h^* kT}{h^2} \right)^{3/2}$$

$$K_i = \frac{n}{N_c} \frac{p}{N_v} = \exp \frac{-\Delta G_i^o}{RT} = \exp \frac{\Delta S_i^o}{R} \exp \frac{-\Delta H_i^o}{RT}$$

Tuy nhiên thông thường ta hay viết biểu diễn sự biến thiên năng lượng Gibbs dưới dạng bề rộng vùng cấm

$$K_i' = [e'] [h^\bullet] = \frac{n}{N_c} \frac{p}{N_v} = \exp \frac{-E_g}{RT}$$

$$0 = e' + h \cdot$$

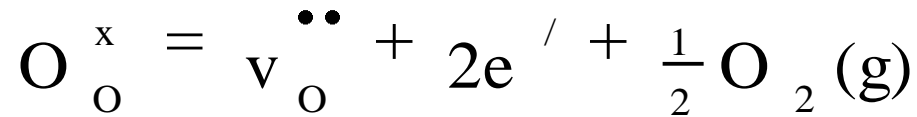
Phương trình trung hòa điện

$$n = p$$

$$n = p = n^2 = K_i' = N_c N_v \exp \frac{-E_g}{RT}$$

$$n = p = K_i'^{1/2} = (N_c N_v)^{1/2} \exp \frac{-E_g}{2RT}$$

Oxit thiếu hụt oxy



$$K_{\text{v}_\text{O}} = \frac{a_{\text{v}_\text{O}^{\bullet\bullet}} a_{\text{e}^-}^2 a_{\text{O}_2 (\text{g})}^{1/2}}{a_{\text{O}_\text{O}^\text{x}}} = \frac{\frac{[\text{v}_\text{O}^{\bullet\bullet}]}{[\text{O}] \left(\frac{n}{N_\text{c}} \right)^2 \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{O}_2}^0} \right)^{1/2}}}{\frac{[\text{O}_\text{O}^\text{x}]}{[\text{O}]}} = \frac{[\text{v}_\text{O}^{\bullet\bullet}]}{[\text{O}_\text{O}^\text{x}]} \left(\frac{n}{N_\text{c}} \right)^2 \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{O}_2}^0} \right)^{1/2}$$

Giả sử bỏ qua N_c , $[\text{O}_\text{O}^\text{x}] = 1$ và $p_{\text{O}_2}^0 = 1 \text{ bar}$

$$K_{\text{v}_\text{O}} = N_\text{c}^2 K_{\text{v}_\text{O}} = [\text{v}_\text{O}^{\bullet\bullet}] n^2 p_{\text{O}_2}^{1/2}$$

ta thấy nồng độ electron = 2 nồng độ nút khuyết

Phương trình trung hòa

$$2[v_o^{\bullet\bullet}] = n$$

$$K_{v_o} = 4[v_o^{\bullet\bullet}]^3 p_{O_2}^{1/2} \quad [v_o^{\bullet\bullet}] = \left(\frac{1}{4} K_{v_o}\right)^{1/3} p_{O_2}^{-1/6}$$

$$n = 2[v_o^{\bullet\bullet}] = (2K_{v_o})^{1/3} p_{O_2}^{-1/6}$$

$$n = 2[v_o^{\bullet\bullet}] = (2K_{v_o})^{1/3} p_{O_2}^{-1/6}$$

$$= (2K_{v_o}^0)^{1/3} \exp\left(\frac{-\Delta H_{v_o}^0}{3RT}\right) p_{O_2}^{-1/6}$$

$$n = 2[V_o^{\bullet\bullet}] = (2K_{VO})^{1/3} p_{O_2}^{-1/6}$$

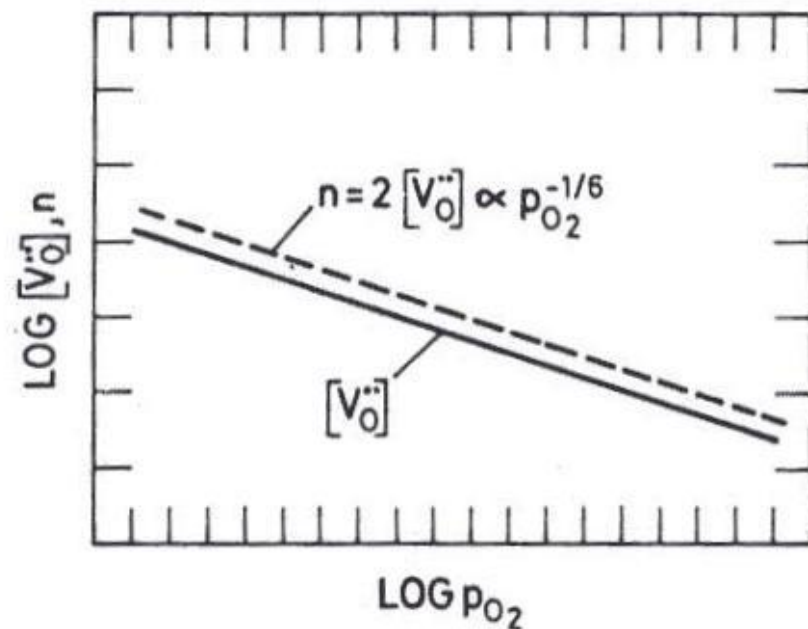
Lấy log 2 vế

$$\log n = \log 2 + \log[V_o^{\bullet\bullet}] = \frac{1}{3} \log(2K_{VO}) - \frac{1}{6} \log p_{O_2}$$

Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của $\log n$ (hoặc $\log [V_o^{\bullet\bullet}]$) vào $\log p_{O_2}$ có độ dốc $-1/6$



Biểu đồ Brouwer



Oxit dư thừa kim loại $M_{2+y}O_3$.



Hệ số cân bằng $K'_{M_i} = [M_i^{\bullet\bullet}] n^3 p_{O_2}^{-\frac{3}{4}}$

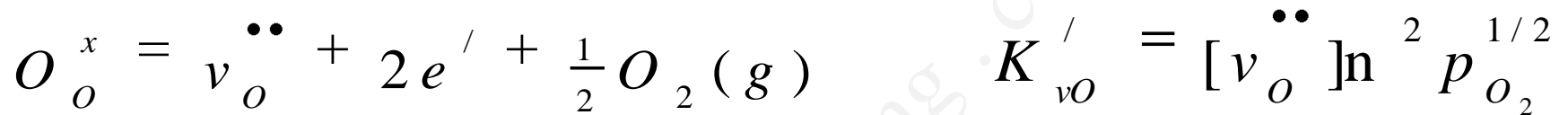
$$3[M_i^{\bullet\bullet}] = n = (3K'_{M_i})^{1/4} p_{O_2}^{-3/16}$$

$$n = (3K'_{M_i})^{1/4} \exp\left(\frac{-\Delta H_{vO}^0}{4RT}\right) p_{O_2}^{-3/16}$$

Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của $\log n$ (hoặc $\log [M_i^{\bullet\bullet}]$) vào $\log p_{O_2}$ có độ dốc -3/16

Thiếu hụt oxy và dư thừa kim loại (MO_2) $\text{M}_{1+x}\text{O}_{2-y}$.

Phương trình sai hỏng



$$K_{Mi} = [\text{M}_i^{\bullet\bullet}] n^2 p_{\text{O}_2}$$

*Xét kim loại M cung cấp
2 electron cho vùng dẫn*

Phương trình trung hòa điện

$$n = 2[v_o^{\bullet\bullet}] + 2[\text{M}_i^{\bullet\bullet}]$$

Chúng ta chọn điều kiện để tính toán đơn giản hơn

Giả sử xét vùng có nút khuyết oxy trội hơn

$$[v_o^{\bullet\bullet}] \gg [M_i^{\bullet\bullet}]$$

$$n = 2[v_o^{\bullet\bullet}]$$

$$n = 2[v_o^{\bullet\bullet}] = (2K_{vO}^{'})^{1/3} p_{O_2}^{-1/6}$$

Đưa vào hệ số cân bằng của sai hỏng thiếu số dư thừa kim loại

$$\begin{aligned} K_{Mi}^{'} &= [M_i^{\bullet\bullet}] n^2 p_{O_2} = [M_i^{\bullet\bullet}] (2K_{vO}^{'})^{2/3} p_{O_2}^{-1/3} p_{O_2} \\ &= [M_i^{\bullet\bullet}] (2K_{vO}^{'})^{2/3} p_{O_2}^{2/3} \end{aligned}$$

Đối với nồng độ sai hỏng thừa kim loại

$$[M_i^{\bullet\bullet}] = K_{Mi}' n^{-2} p_{O_2}^{-1}$$

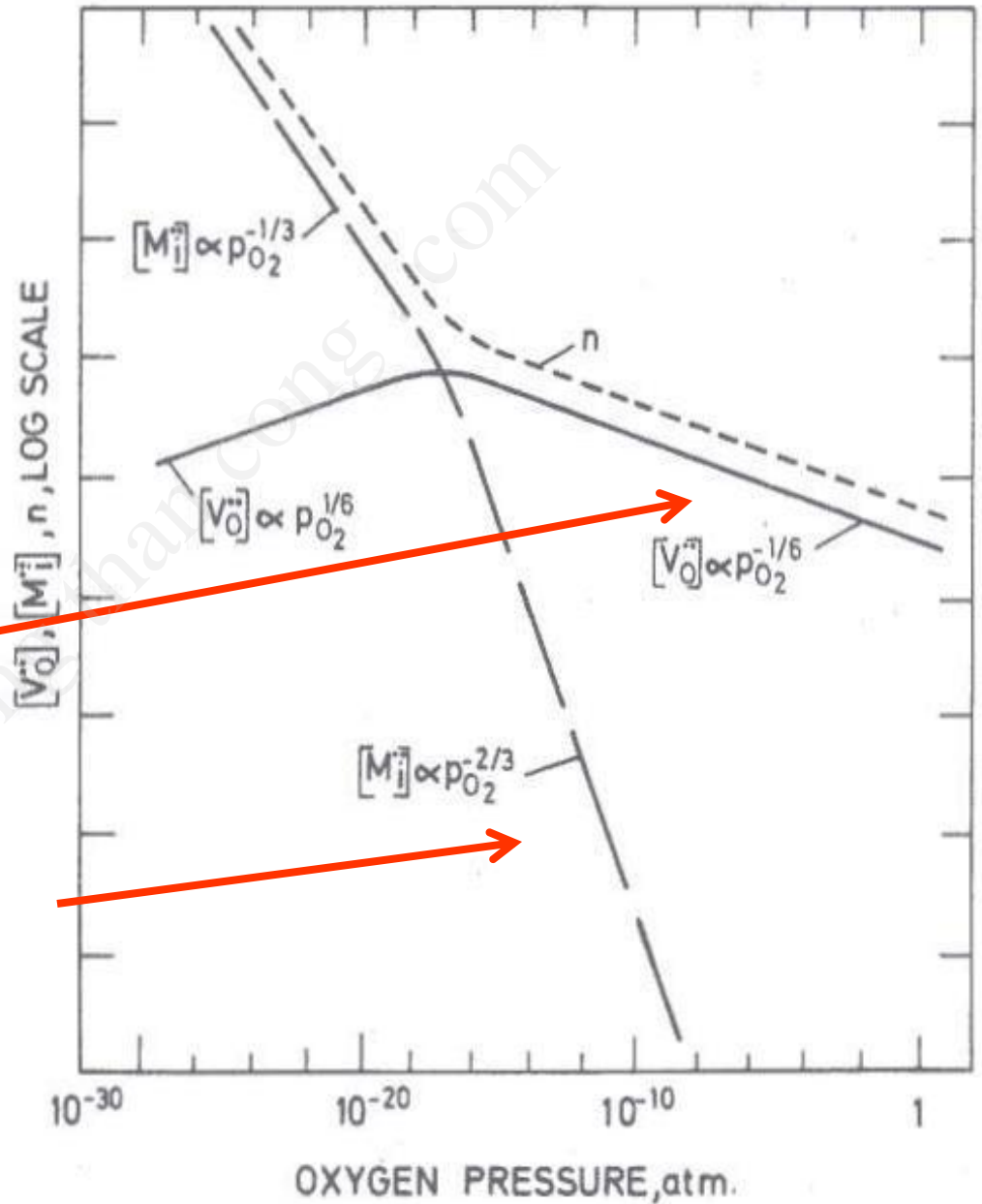
$$[M_i^{\bullet\bullet}] = K_{Mi}' (2K_{vO}')^{-2/3} p_{O_2}^{-2/3}$$

$$n = 2[v_o^{\bullet\bullet}] = (2K_{vO}')^{1/3} p_{O_2}^{-1/6}$$

Ta tìm được vùng trong đó sai hỏng đa số là nút khuyết và electron trội hơn có sự phụ thuộc vào $p_{O_2}^{-1/6}$, còn sai hỏng thiếu số là dư thừa kim loại thì phụ thuộc $p_{O_2}^{-2/3}$.

$$n = 2[V_O^{\bullet\bullet}] = (2K_{VO})^{1/3} p_{O_2}^{-1/6}$$

$$[M_i^{\bullet\bullet}] = K_{Mi} (2K_{VO})^{-2/3} p_{O_2}^{-2/3}$$



Giả sử xét vùng có sai hỏng dư thừa kim loại trội hơn



$$K_{Mi}' = [M_i^{\bullet\bullet}] n^2 p_{O_2}$$

$$n = 2[M_i^{\bullet\bullet}] = (2K_{Mi}')^{1/3} p_{O_2}^{-1/3}$$

Đưa vào hệ số cân bằng của sai hỏng thiếu số nút khuyết oxy

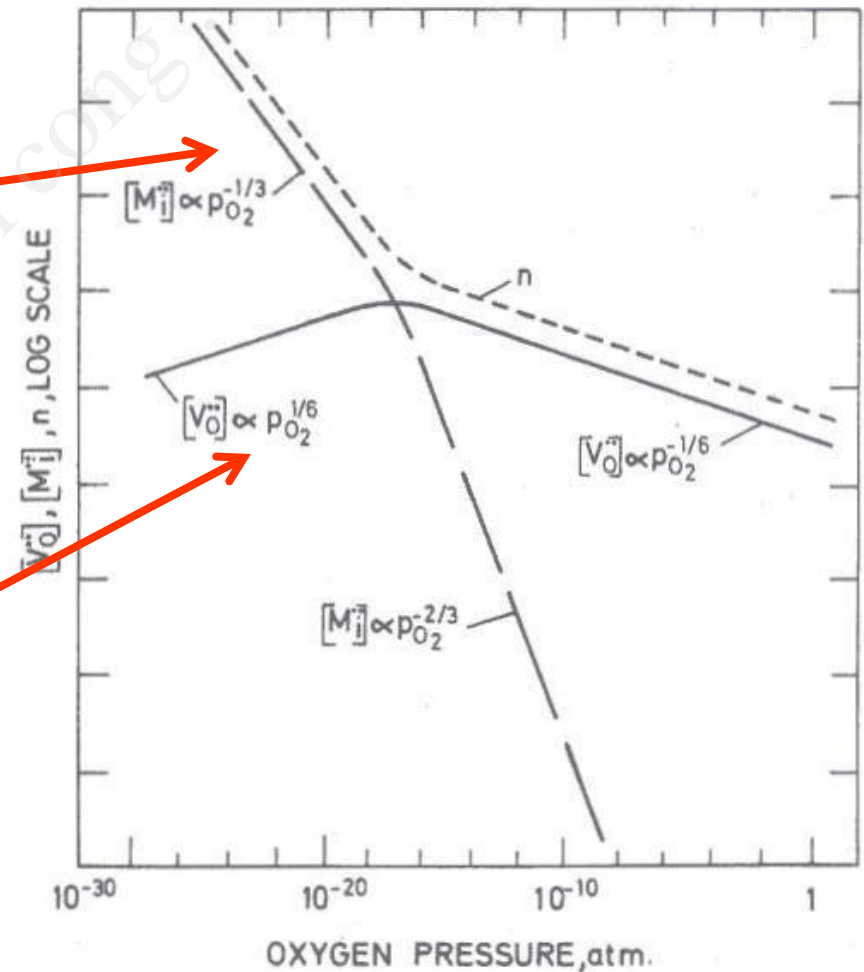
$$K_{vO}' = [v_o^{\bullet\bullet}] n^2 p_{O_2}^{1/2}$$

$$[v_o^{\bullet\bullet}] = K_{vO}' (2K_{Mi}')^{-2/3} p_{O_2}^{1/6}$$

Ta tìm được vùng trong đó sai hỏng đa số là dư thừa kim loại có sự phụ thuộc vào $p_{O_2}^{-1/3}$, còn sai hỏng thiếu số là nút khuyết và sai hỏng electron thì phụ thuộc $p_{O_2}^{1/6}$.

$$n = 2[M_i^{\bullet\bullet}] = (2K_{Mi}')^{1/3} p_{O_2}^{-1/3}$$

$$[v_o^{\bullet\bullet}] = K_{vO}' (2K_{Mi}')^{-2/3} p_{O_2}^{1/6}$$



Cách giải quyết bài toán

1. Viết phản ứng hóa học và hệ số cân bằng có liên quan của các khuyết tật với nhau.
2. Viết phương trình trung hòa điện cho tất cả defect.
3. Chọn một thiết lập đơn giản (thường là một cặp) của các khuyết tật và viết phương trình trung hòa điện cho trường hợp được đơn giản với giả thuyết defect nào trội hơn.

4. Đưa phương trình trung hoà điện vào hệ số cân bằng chứa defect tương ứng và tìm nồng độ sai hỏng đa số.

5. Đưa kết quả từ 4 vào hệ số cân bằng khác để xác định nồng độ của defect thiểu số. Nếu có nhiều defect thiểu số, tiếp tục đưa vào để xác định nồng độ của tất cả.

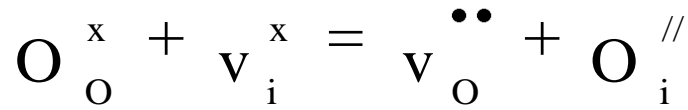
6. Ngoại suy để tìm defect nào là thiểu số, quay trở lại bước 3 xác định 1 phương trình trung hoà điện tích mới đơn giản. Lặp lại quá trình này để tìm ra tất cả các kết hợp có thể của các khuyết tật.

Sai hỏng thiếu hụt và dư thừa oxy

Sai hỏng điểm là nút khuyết oxy và oxy xen kẽ

Sai hỏng điện tử là electron và lỗ trống

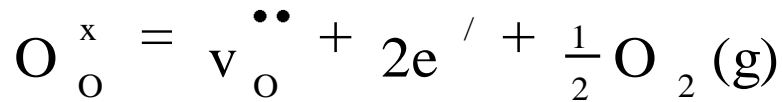
Phương trình sai hỏng



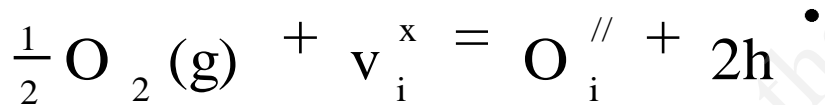
$$K_{AF} = [O_i^{//}][v_o^{\bullet\bullet}]$$



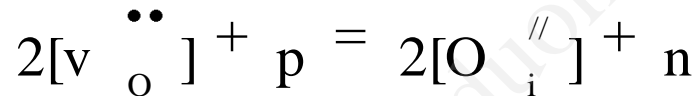
$$K_i' = np$$



$$K_{vO}' = [v_o^{\bullet\bullet}]n^2p_{O_2}^{1/2}$$



$$K_{O_i}' = [O_i^{//}]p^2p_{O_2}^{-1/2}$$

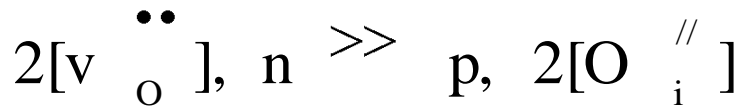


Có thể bỏ qua v_i^x

Chúng ta có 4 phương trình cho 4 defect. Tuy nhiên chỉ có 3 hệ số cân bằng độc lập.

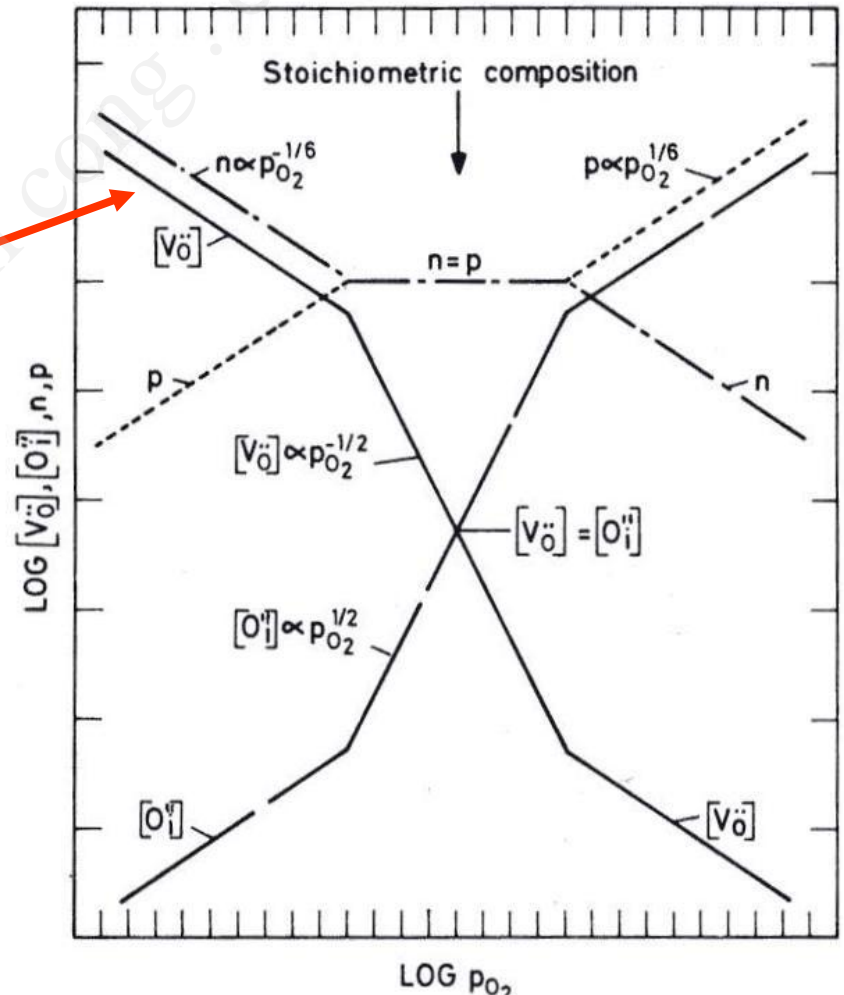
$$K_{AF} = \frac{K_{vO}' K_{O_i}'}{K_i'^2}$$

Xét trường hợp sai hỏng nút khuyết oxy và electron trội hơn



$$n = 2[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$$

$$= (2K_{\text{VO}})^{1/3} p_{\text{O}_2}^{-1/6}$$



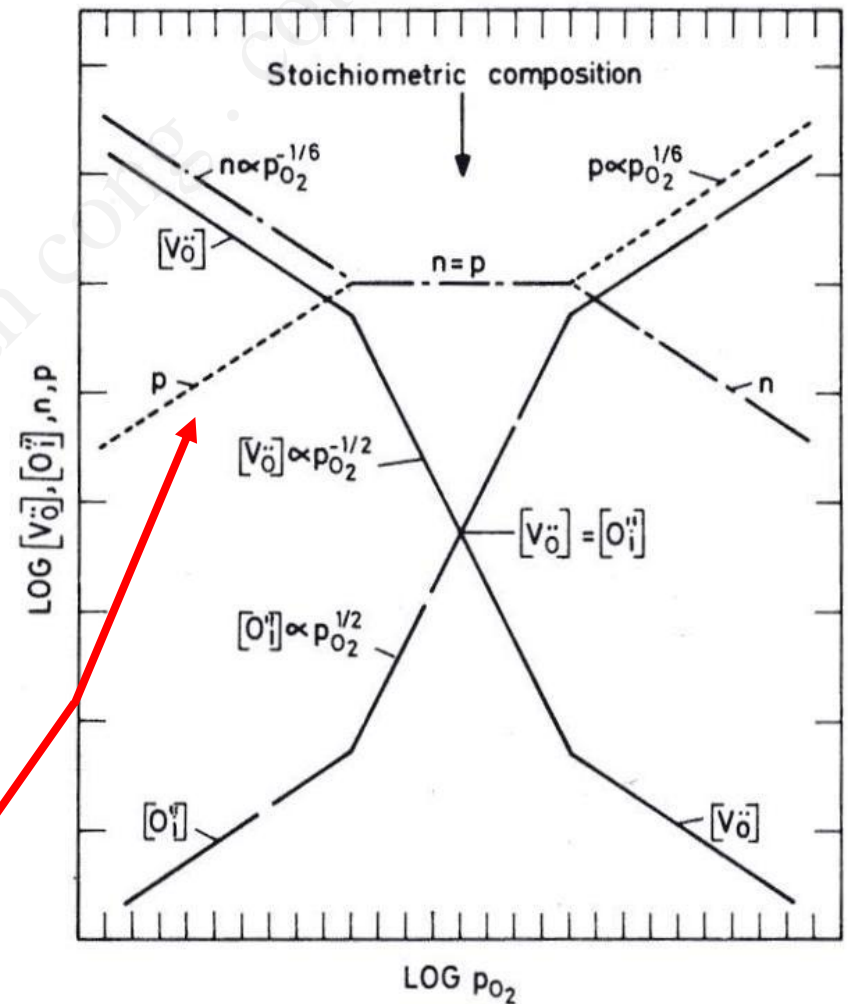
$$n = 2[V_o^{\bullet\bullet}] = (2K_{VO}')^{1/3} p_{O_2}^{-1/6}$$

**Đưa n vào hệ số cân bằng
để tìm sai hỏng thiếu số**

**Đầu tiên đưa n vào hệ số
cân bằng điện tử K_i' :**

$$K_i' = np \Rightarrow p = \frac{K_i'}{n}$$

$$p = \frac{K_i'}{n} = K_i' (2K_{VO}')^{-1/3} p_{O_2}^{1/6}$$



Tìm nồng độ $[O''_i]$, sử dụng hệ số cân bằng anti-Frenkel

$$K_{AF} = [O''_i][V_{\bullet\bullet O}]$$

Rút $[V_{\bullet\bullet O}]$ từ n đưa vào K_{AF}

$$n = 2[V_{\bullet\bullet O}] = (2K'_{VO})^{1/3} p_{O_2}^{-1/6}$$

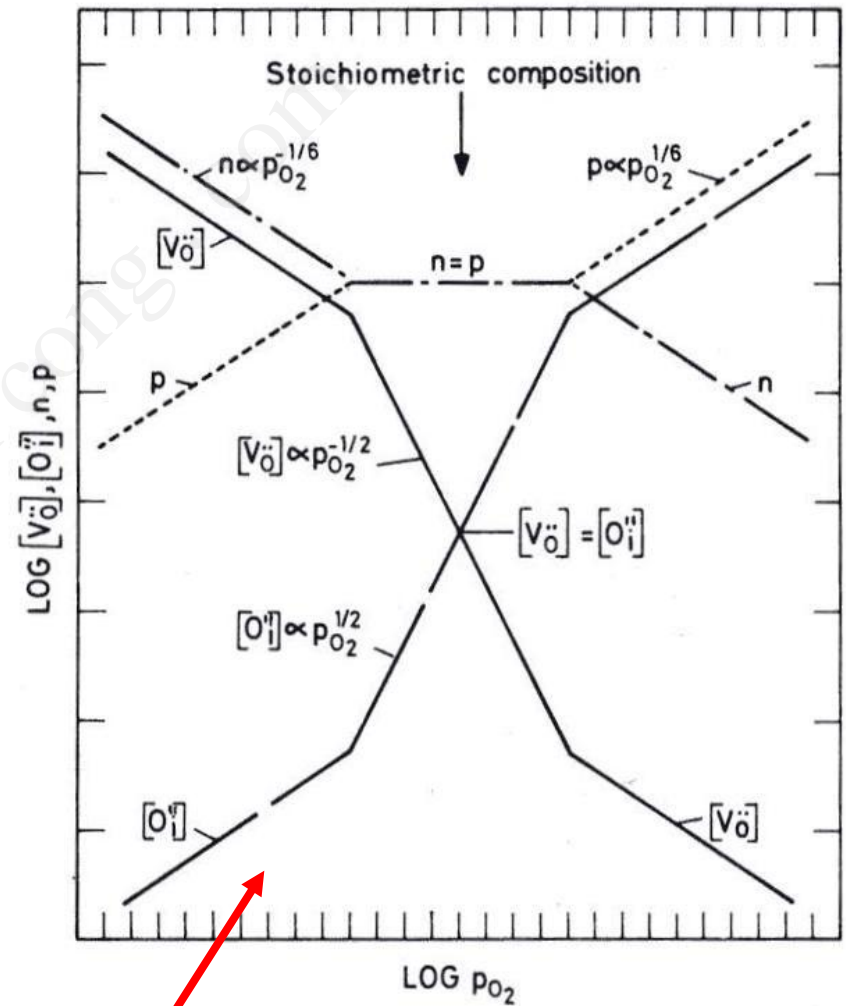
Hoặc sử dụng hệ số cân bằng cho oxy xen kẽ

$$K'_{Oi} = [O''_i] p^2 p_{O_2}^{-1/2}$$

Thế p từ phương trình

$$p = K'_i (2K'_{VO})^{-1/3} p_{O_2}^{1/6}$$

Kết quả cuối cùng là phương trình phụ thuộc $[O''_i] \sim p_{O_2}^{1/6}$.



Xét trường hợp sai hỏng oxy xen kẽ và lỗ trống triệt hơn

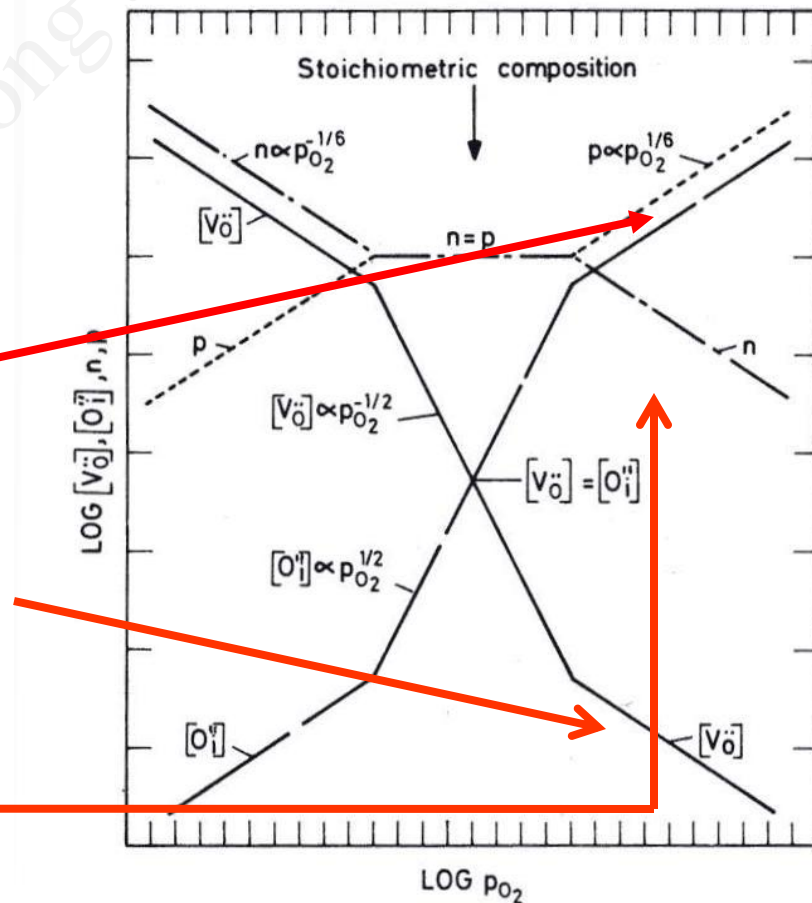
$$2[\text{O}_i^{\prime\prime}], p \gg 2[\text{V}_\text{o}^{\bullet\bullet}], n$$

Tương tự ta tìm được nồng độ các sai hỏng đa số và thiểu số

$$p = 2[\text{O}_i^{\prime\prime}] = (2K_{\text{O}_i})^{1/3} p_{\text{O}_2}^{1/6}$$

$$[\text{V}_\text{o}^{\bullet\bullet}] = 2^{2/3} K_{\text{AF}} (K_{\text{O}_i})^{-1/3} p_{\text{O}_2}^{-1/6}$$

$$n = K_i (2K_{\text{O}_i})^{-1/3} p_{\text{O}_2}^{-1/6}$$



Giả sử sai hỏng hợp thức trội hơn

$$p, n \gg 2[V_o^{\bullet\bullet}], 2[O_i^{\prime\prime}]$$

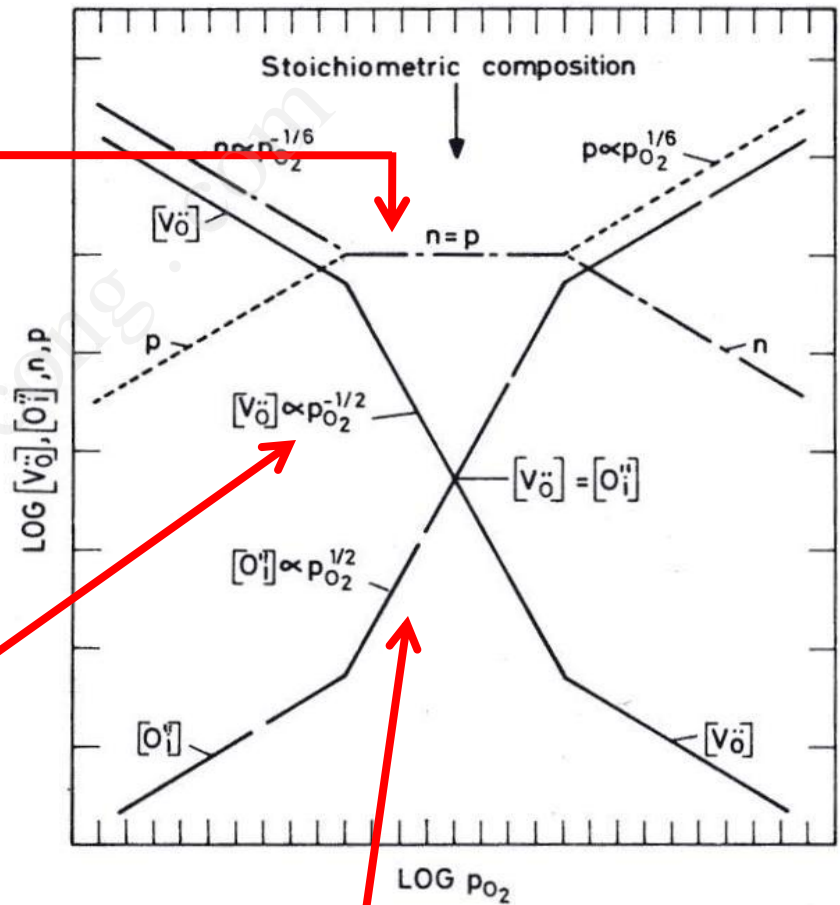
$$n = p = K_i^{1/2}$$

Nồng độ electron và lỗ trống không phụ thuộc áp suất oxy.

Nồng độ các sai hỏng điểm

$$[V_o^{\bullet\bullet}] = \frac{K_{v_o}}{K_i} p_{O_2}^{-1/2}$$

$$[O_i^{\prime\prime}] = K_{O_i} K_i^{1/2} p_{O_2}^{1/2}$$



Nếu sai hỏng anti-Frenkel trội hơn

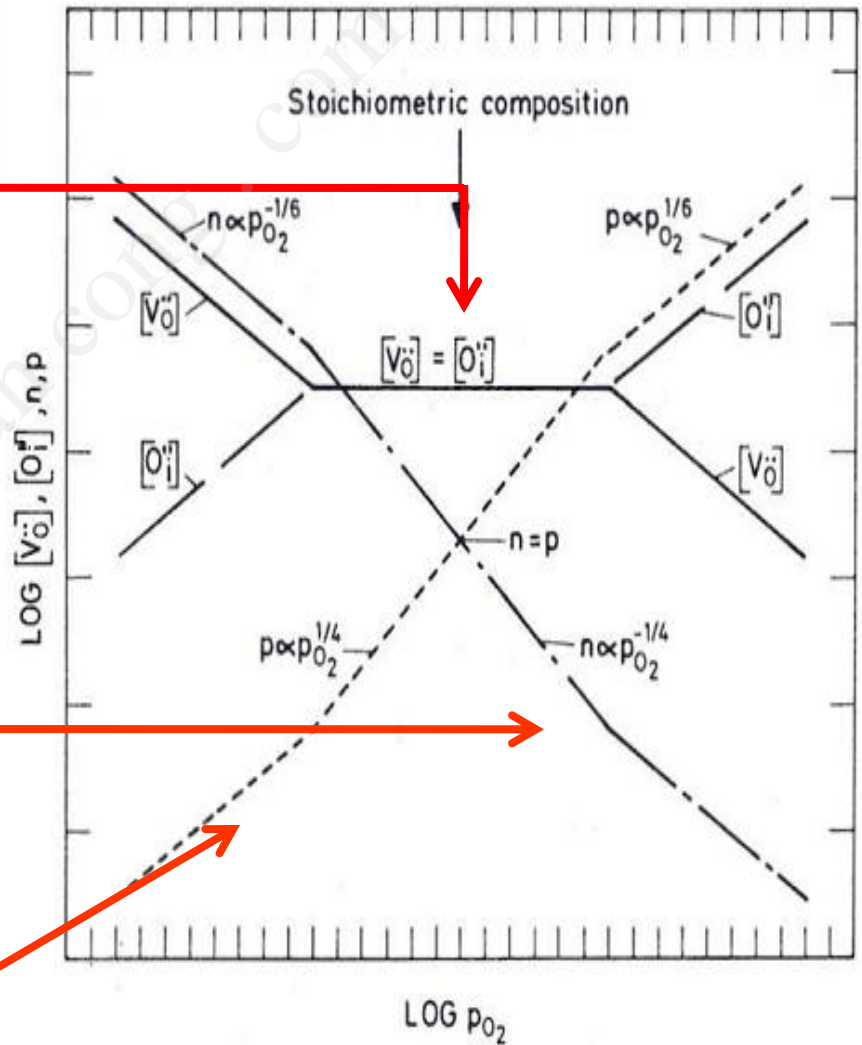
$$K_{AF} = [O_i^{//}][v_o^{..}]$$

$$[O_i^{//}] = [v_o^{..}] = K_{AF}^{1/2}$$

$[O_i^{//}]$ và $[v_o^{..}]$ không phụ thuộc áp suất oxy

$$n = (K_{v_o}^{/})^{1/2} K_{AF}^{-1/4} p_{O_2}^{-1/4}$$

$$p = (K_{O_i}^{/})^{1/2} K_{AF}^{-1/4} p_{O_2}^{1/4}$$



Từ đồ thị trên ta có thể kết luận rằng với hoạt tính oxy thấp, thì oxit sẽ có sai hỏng thiếu hụt oxy và dẫn điện loại n bởi vì độ linh động của electron lớn hơn độ linh động nút khuyết oxy.

Với áp suất riêng phần oxy cao, oxit sẽ thể hiện sai hỏng thừa oxy và dẫn điện loại p.

Với áp suất oxy trung bình thì có thể dẫn đồng thời loại n hoặc p trong trường hợp sai hỏng điện tử nội tại (dẫn điện bằng ion hoặc cả ion/điện tử trong trường hợp sai hỏng anion Frenkel)

Sai hỏng do quá trình pha tạp

Những nguyên tử tạp chất (foreign canion Mf) thêm vào chất nền (quá trình pha tạp) thì có thể hòa tan thay thế hoặc xen kẽ.

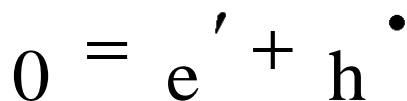
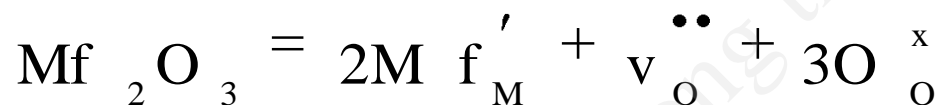
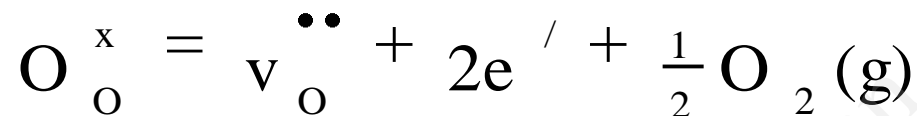
Nếu nồng độ nhỏ thì gọi là dopants hoặc impurities. Gọi là dopants thì do pha tạp vào với mục đích thay thế nguyên tử nền.

Hóa trị của tạp chất tương đương với hóa trị của ion nguyên tử nền ta gọi là homovalent.

Hóa trị của tạp chất khác với hóa trị của ion nguyên tử nền ta gọi là heterovalent (aliovalent).

Sự thay thế cation Mf_2O_3 hóa trị thấp vào oxit thiếu hụt oxy MO_{2-y}

Phương trình sai hỏng



$$K_{v_o} = [v_o^{\bullet\bullet}] n^{2} p_{O_2}^{1/2}$$

$$K_D = [Mf_M']^2 [v_o^{\bullet\bullet}]$$

$$K_i = np$$

Xét trường hợp $2[v_o^{\bullet\bullet}] \approx n \gg [Mf_M']$

Nồng độ $[v_o^{\bullet\bullet}]$ và $n \sim p_{O_2}^{-1/6}$.

Xét trường hợp

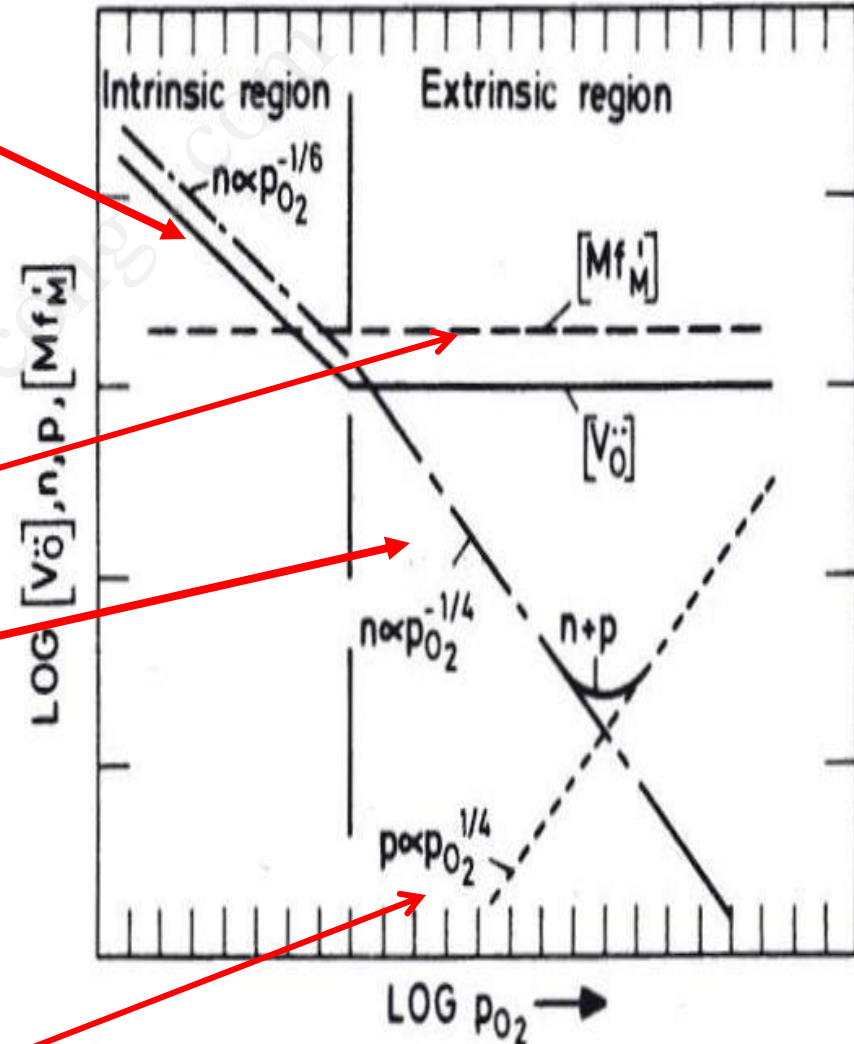
$$2[v_o^{\bullet\bullet}] \approx [Mf_M'] \gg n$$

$$[Mf_M'] = 2[v_o^{\bullet\bullet}] = 2 \left(\frac{K_D}{K_i} \right)^{1/3} p_{O_2}^{-1/4}$$

$$n = \left(\frac{K_i}{2K_D} \right)^{1/2} [Mf_M']^{-1/2} p_{O_2}^{-1/4}$$

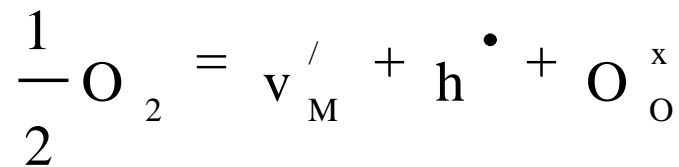
$$p = \frac{K_i}{n}$$

$$= \left(\frac{K_i}{2K_D} \right)^{-1/2} [Mf_M']^{1/2} p_{O_2}^{1/4}$$

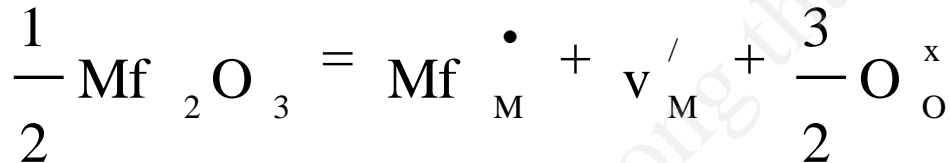


Oxit thiếu hụt kim loại $M_{1-x}O$ pha tạp với cation hóa trị cao Mf_2O_3

Phương trình sai hỏng



$$K'_{v_M} = \frac{[v_M']}{[p_{O_2}]^{-1/2}}$$



$$K'_{Mf} = \frac{[Mf_M^\bullet]}{[v_M']}$$



$$K_i' = np$$

Giả sử nút khuyết kim loại tích điện -1

Nếu pha tạp trội hơn

$$\frac{V}{M} \equiv [Mf_M^\bullet] = K_D^{1/2}$$

$$p = K_M' [Mf_M^\bullet]^{-1} p_{O_2}^{1/2}$$

$$n = \frac{K_i}{p} \sim p_{O_2}^{-1/2}$$

Nếu thiếu hụt kim loại
trội hơn

$$p = [V_M']$$

$$\frac{V}{M} \equiv K_{V_M}'^{1/2} p_{O_2}^{1/4}$$

