

III.2.2.2.2. Comparaison des vitesses théoriques et expérimentales

III.2.2.2.2.1. Cas du calcium

La courbe expérimentale de vitesse de grossissement du produit dopé par du calcium en fonction de la teneur en dopant est celle de la figure 5.25d0.

Sur cette courbe nous pouvons observer que pour les deux valeurs de pression considérée, la courbe passe par un maximum assez peu marqué qui est toutefois décalé vers des valeurs de a plus faibles lorsque la pression augmente.

L'effet de la pression est ralentisseur sur tout le domaine à étudier. Sur la courbe théorique de la figure 5.26c0., qui correspond à une valeur de la constante d'association K_{AV} de 3.10^9 , nous pouvons faire exactement les mêmes observations. Le cas 2.2.1.c. convient donc pour décrire la vitesse de grossissement du produit dopé par du calcium. De plus, nous constatons que nous obtenons à nouveau un ordre de grandeur satisfaisant des intensités des vitesses en utilisant toujours les mêmes valeurs des constantes K_3 , D_O , D_e , D_{Ce} et α . Les valeurs relatives des flux de diffusion théoriques des lacunes d'oxygène (Figure 5.25a0.) et de diffusion des lacunes de cérium (Figure 5.25b0.) montrent que dans ces conditions le phénomène de grossissement est limité par la diffusion des lacunes d'oxygène. Enfin, la valeur de la constante K_{AV} (3.10^9) d'association des lacunes d'oxygène et du calcium est supérieure à celle déterminée pour l'association du lanthane et des lacunes d'oxygène pour le produit initial (5.10^5). Ceci est en accord avec les données fournies par la bibliographie selon lesquelles les constantes d'association des lacunes d'oxygène avec le dopant sont plus élevées pour un dopant de nombre de charge +2 que pour un dopant de nombre de charge +3.

III.2.2.2.2.2. Cas du magnésium

La figure 5.25d1. nous montre l'évolution de la vitesse expérimentale de grossissement du magnésium en fonction de la teneur a en dopant. Cette courbe nous permet de constater que la vitesse de grossissement est faible (de l'ordre de 15 \AA h^{-1}) pour toutes les teneurs a envisagées. Cette vitesse constitue quasiment un palier aux deux valeurs de pressions considérées, l'effet de cette pression étant difficile à préciser certainement en raison des faibles valeurs de vitesse.

Les deux courbes théoriques 5.25c1. et 5.25c2 sont toutes les deux en accord avec les résultats expérimentaux dont nous disposons. Ceci signifie que le cas 2.2.1.d. convient pour décrire le phénomène de grossissement, c'est-à-dire que la présence simultanée de défauts associés aux électrons et aux lacunes permet d'expliquer une faible valeur de vitesse. Mais nous ne pouvons pas alors savoir quel est le phénomène limitant. En effet, dans le cas de la figure 5.25c1., le flux de diffusion des lacunes d'oxygène est limitant (Figures 5.25a1. et 5.25b1.) alors que pour le cas 5.25c2., le flux de diffusion des lacunes de cérium est plus faible que celui des lacunes d'oxygène (Figures 5.25a2. et 5.25b2.). Toutefois, l'électronégativité du magnésium ainsi que la valeur de la constante d'association déterminée dans le cas du calcium sont en faveur d'une valeur faible du rapport K_{Ae}/K_{AV} pour le magnésium. En effet, la constante d'association des lacunes d'oxygène est théoriquement plus élevée dans le cas du magnésium que dans celui du calcium, celle-ci valant 3.10^9 . Par ailleurs, l'électronégativité du magnésium étant de 1,3, nous pouvons à l'aide des valeurs de K_{Ae} établies pour le thorium et le zirconium évaluer la constante K_{Ae} . Cette valeur sera de l'ordre de 10^3 . De ce fait, la valeur du rapport K_{Ae}/K_{AV} est probablement plus proche de 2.10^{-8} (Figure 5.25c1.) que de 10^{-1} (Figure 5.25c2).

Remarque :

Nous aurions pu conserver le même cas pour le magnésium et le calcium avec une constante K_{AV} beaucoup plus forte pour Mg^{2+} . Cependant, ceci n'est pas possible. En effet, lorsque l'on considère le cas limite où la constante K_{AV} devient infinie, nous obtenons alors les cas 2.2.1.a. ou 2.2.1.b. où les équations de conservation du dopant ou d'électroneutralité s'écrivent :

$$a = |(M, V_O)^x| \quad (2.2.1.a. \text{ ou } 2.2.1.b.)$$
$$2 |V_O^{\circ\circ}| = |Ce_{Ce}'| \quad \text{ou} \quad 2 |V_O^{\circ\circ}| = 4 |V_{Ce}^{''''}|$$

Ces équations sont écrites pour un produit exempt d'impuretés initialement. Si l'on considère que le produit est faiblement dopé par du lanthane, l'électroneutralité devient :

$$(La, V_O)^{\circ} = (La_{Ce})'$$

Ceci signifie que nous nous retrouvons exactement dans le cas du produit initial, non dopé par du calcium. Nous ne pouvons donc pas obtenir une vitesse très faible en considérant une valeur de K_{AV} très élevée sans considérer qu'il y ait également des associations entre le dopant et les électrons.

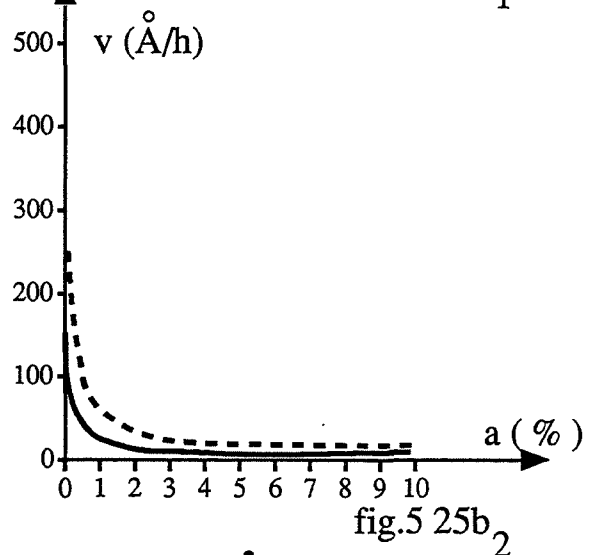
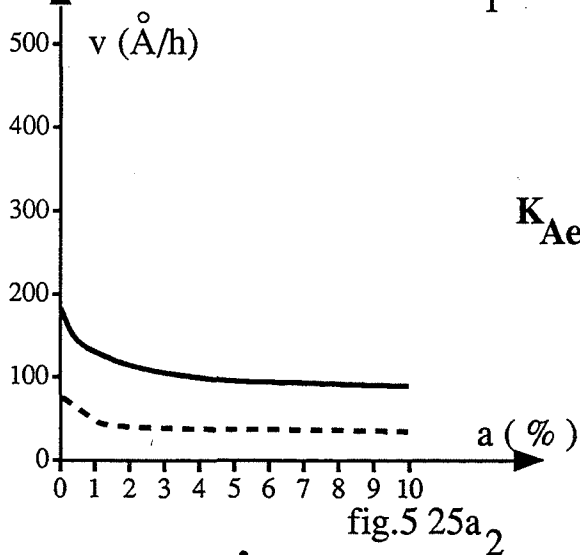
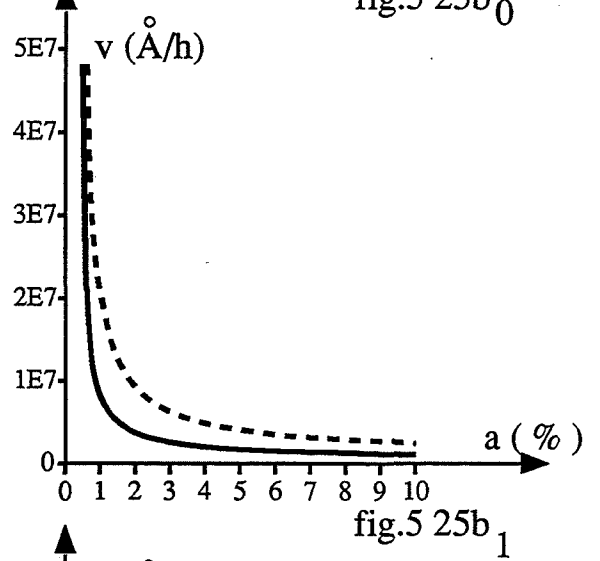
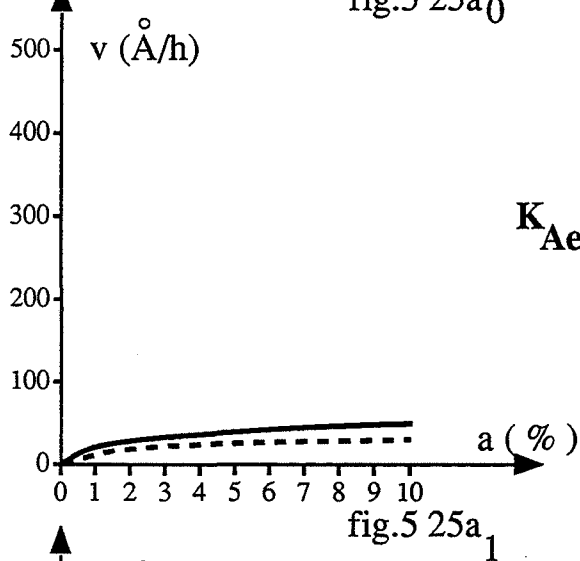
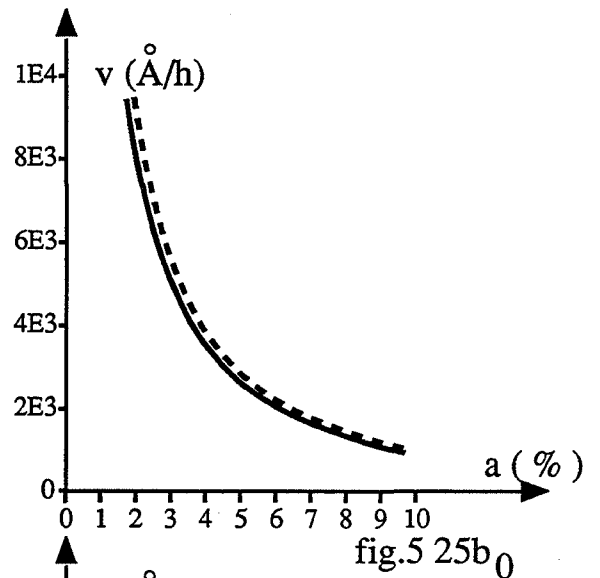
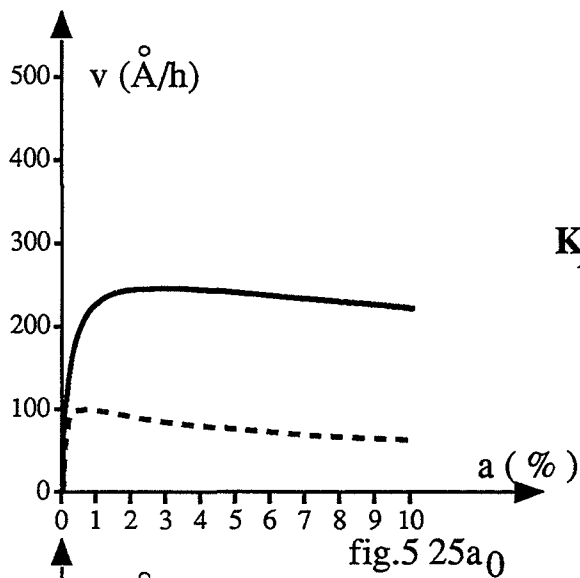
III.2.2.2.3. Conclusion concernant les cations de nombre de charge 2

Nous avons pu déterminer deux cas prévus par le modèle, rendant compte des effets expérimentaux observés pour les produits dopés par du calcium et du magnésium. Ces cas sont en accord avec les valeurs d'électronégativité respectives de ces cations. La valeur faible de la vitesse de grossissement du magnésium peut en effet s'expliquer par la présence simultanée de cations dopants associés aux électrons et aux lacunes d'oxygène.

III.2.2.3. Dopant de nombre de charge +3

III.2.2.3.1. Calcul des vitesses théoriques

Les dopants utilisés sont l'yttrium et le lanthane d'une part, et l'aluminium et le scandium d'autre part. Les deux premiers cations ont une électronégativité assez proche de celle du cérium (1,2 et 1) alors que les deux autres ont une électronégativité plus élevée (1,6 et 1,4). Tous ces cations sont associés aux lacunes d'oxygène.

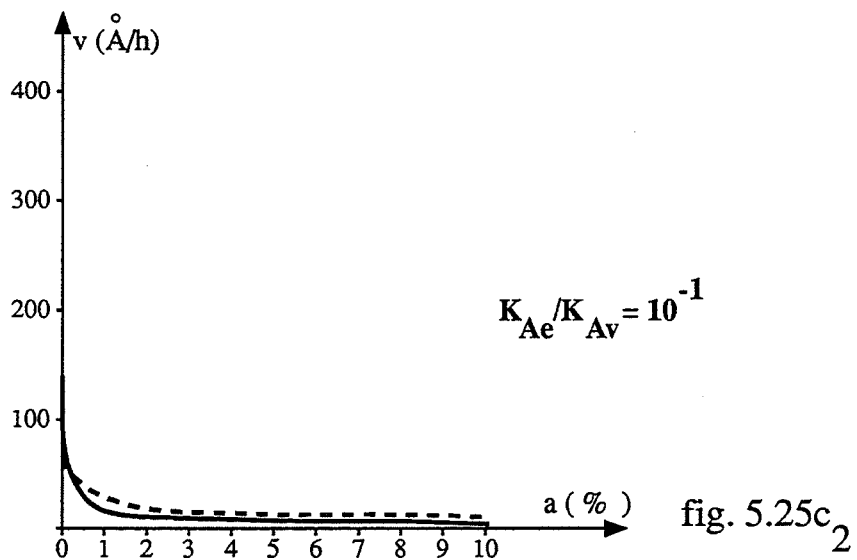
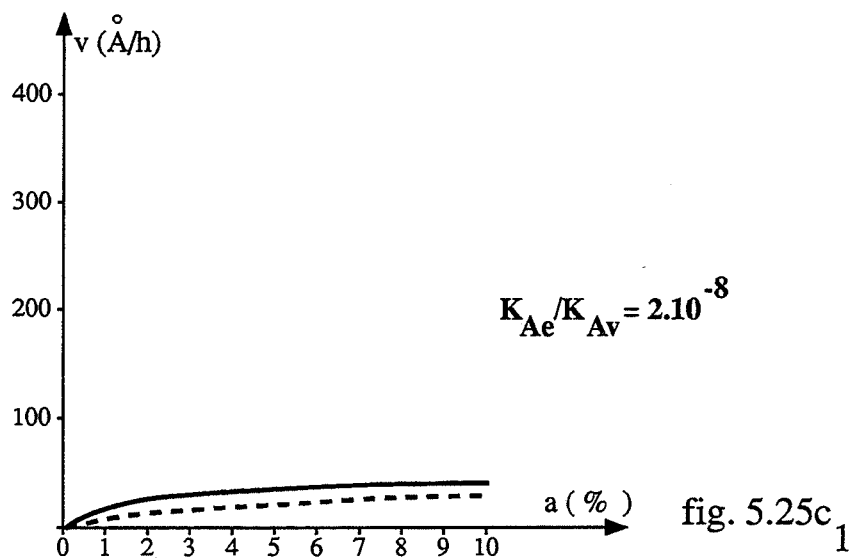
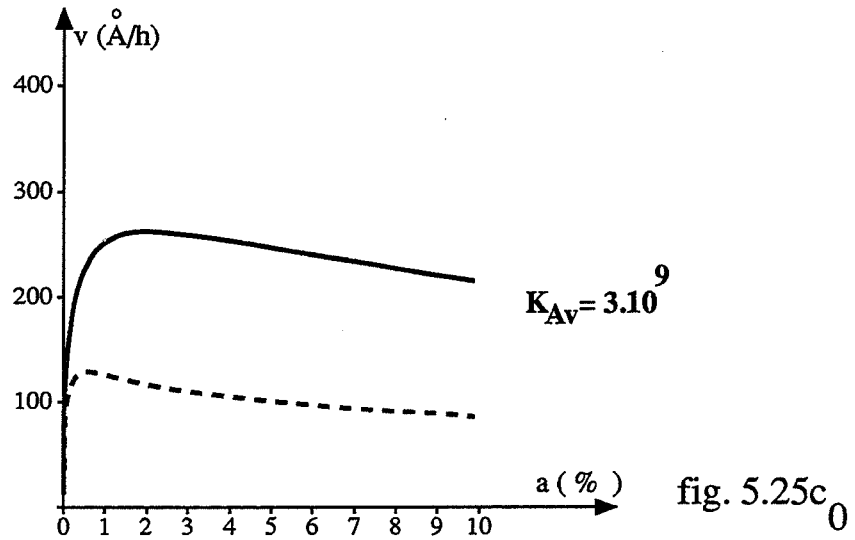


j_O

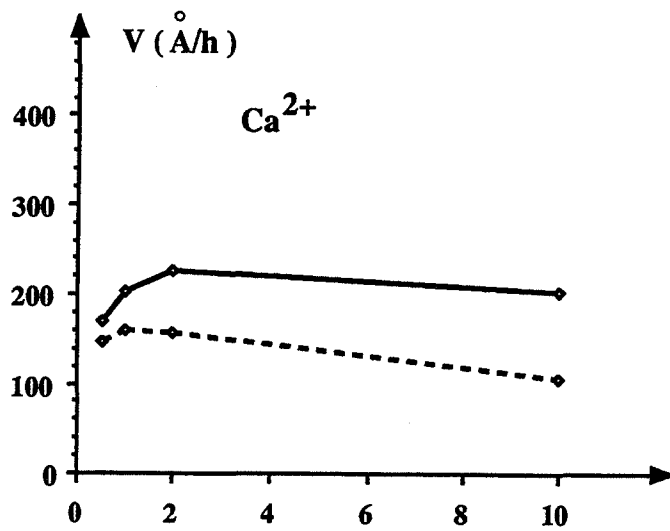
j_{Ce}

Figures 5.25 ai. et 5.25 bi. :
 Vitesses théoriques dans le cas d'un dopant de nombre de charge 2 pour une étape
 limitante de diffusion des lacunes d'oxygène (ai) ou des lacunes de cérium (bi).
 — 0,13 kPa ; - - - - 13,3 kPa

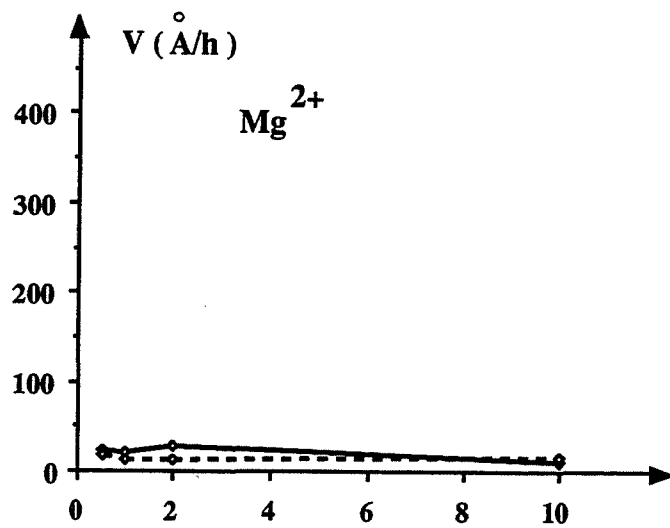
j_{mixte}



Figures 5.25 ci :
 Vitesses théoriques dans le cas d'un dopant de nombre de charge 2 pour une étape
 limitante mixte de diffusion des lacunes d'oxygène et de cérium.
 ——— 0,13 kPa ; - - - - 13,3 kPa



a (%)
fig. 5.25 d₀



a (%)
fig. 5.25 d₁

Figure 5.25di. :
Vitesses expérimentales des produits dopés par un dopant de nombre de charge 2.

— 0,13 kPa ; - - - - 13,3 kPa

Nous avons donc choisi pour les deux premiers cations le cas 3.2.1.c.(tableau 5.14) pour lequel l'association avec les électrons est négligeable devant l'association avec les lacunes d'oxygène. Pour les deux autres, le cas théorique où ces deux associations sont du même ordre de grandeur a été retenu (cas 3.2.2.b.). Les figures 5.26ai, 5.26bi, 5.26ci représentent respectivement les courbes des flux théoriques des lacunes d'oxygène, des lacunes de cérium et le flux mixte en fonction de la teneur en dopant pour plusieurs valeurs de K_{AV} (cas 3.2.1.c.) ou de K_{Ae}/K_{AV} (cas 3.2.2.b.). Ces valeurs des constantes en fonction de l'indice i sont indiquées dans le tableau 5.18. ci-après :

$i = 1$	$K_{AV} = 5.10^5$
$i = 2$	$K_{AV} = 2,5.10^6$
$i = 3$	$K_{AV} = 5.10^6$
$i = 4$	$\frac{K_{Ae}}{K_{AV}} = 2,5.10^{-4}$
$i = 5$	$\frac{K_{Ae}}{K_{AV}} = 60$

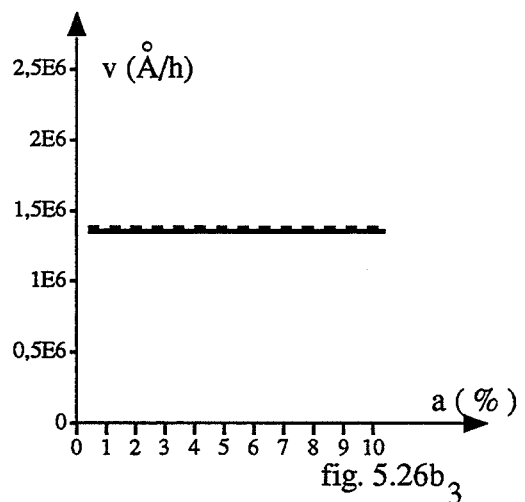
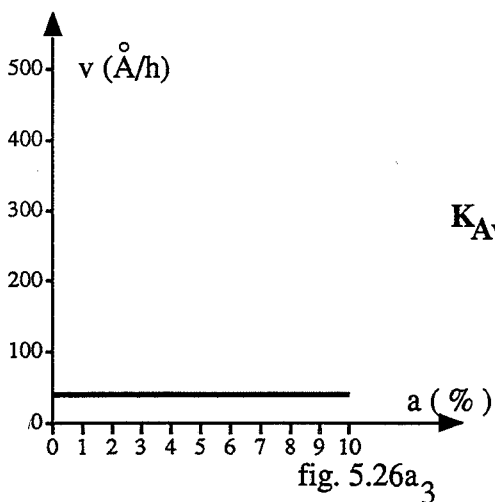
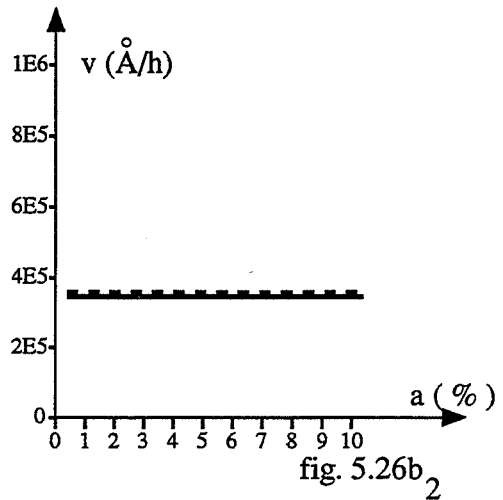
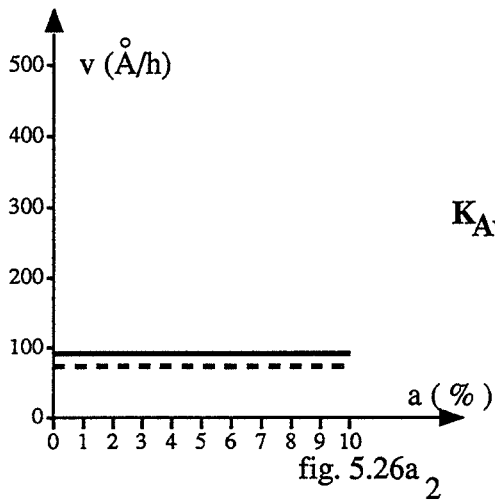
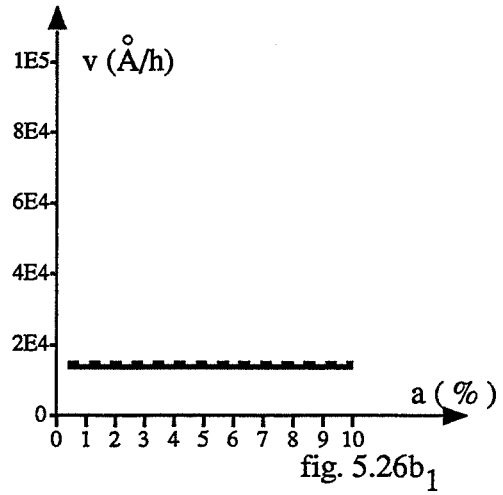
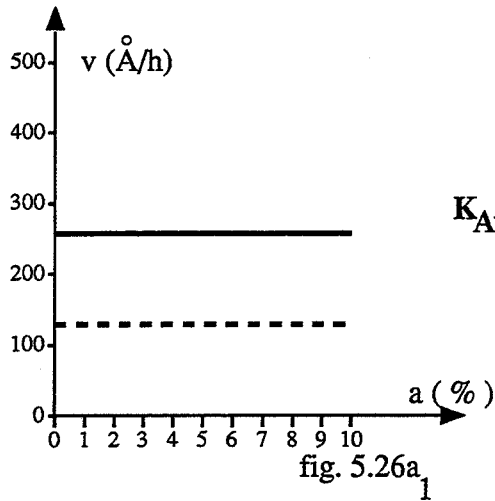
Tableau 5.18. :
Valeurs des constantes d'association.

III.2.2.3.2. Effet des constantes d'association sur les vitesses théoriques

III.2.2.3.2.1. Cas où l'association avec les électrons est négligeable

L'effet de K_{AV} sur la vitesse théorique peut s'observer à partir de la figure 5.26ci., i valant de 1 à 3. La valeur de K_{AV} de 5.10^5 ($i = 1$) correspond en fait au produit de départ, pour lequel nous obtenons un effet ralentisseur de pression en $P^{-1/6}_{O_2}$. Puis lorsque K_{AV} augmente, cet effet de pression devient beaucoup plus faible. Pour une valeur de K_{AV} de $2,5.10^6$, il n'est plus que de $P^{-1/13}_{O_2}$ pour être nul dès la valeur de 5.10^6 .

Par ailleurs, la vitesse théorique devient de plus en plus faible lorsque K_{AV} augmente. De plus, toutes les courbes 5.30ci. ($i = 1$ à 3) montrent que la concentration en dopant n'a pas d'effet sur la vitesse de grossissement. Enfin, les figures 5.30ai et 5.30bi ($i = 1$ à 3) permettent de constater que le phénomène est limité par la diffusion des lacunes d'oxygène, le flux de celles-ci étant toujours très inférieur au flux des lacunes de cérium.



j_O

j_{Ce}

Figures 5.26 ai. et 5.26 bi. :
 Vitesses théoriques dans le cas d'un dopant de nombre de charge 3 pour une étape limitante de diffusion des lacunes d'oxygène (ai) ou de diffusion des lacunes de cérium (bi).
 — 0,13 kPa ; - - - - 13,3 kPa

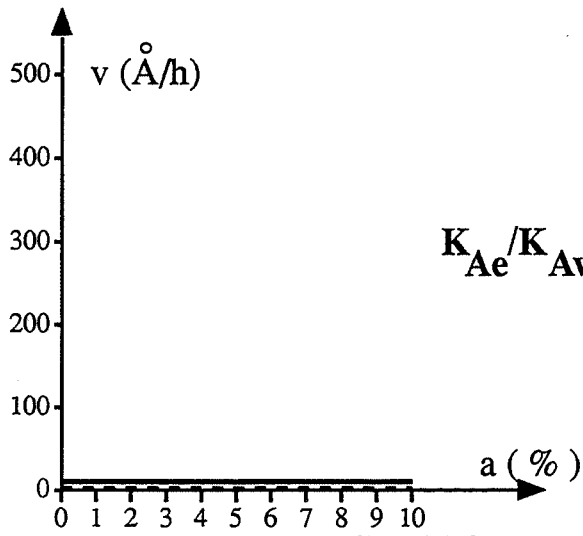


fig. 5.26a₄

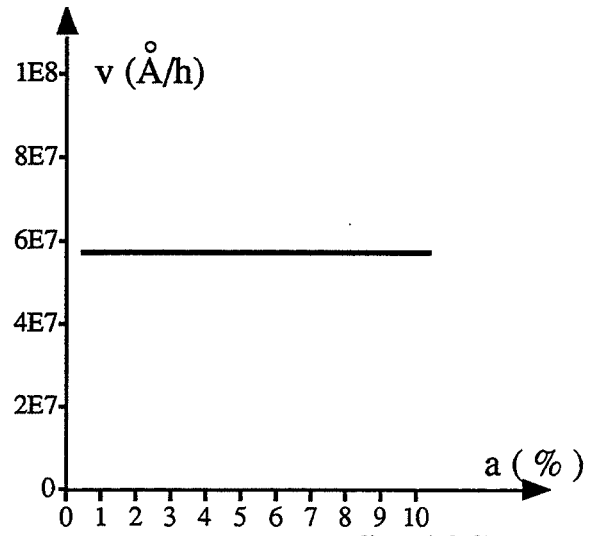


fig. 5.26b₄

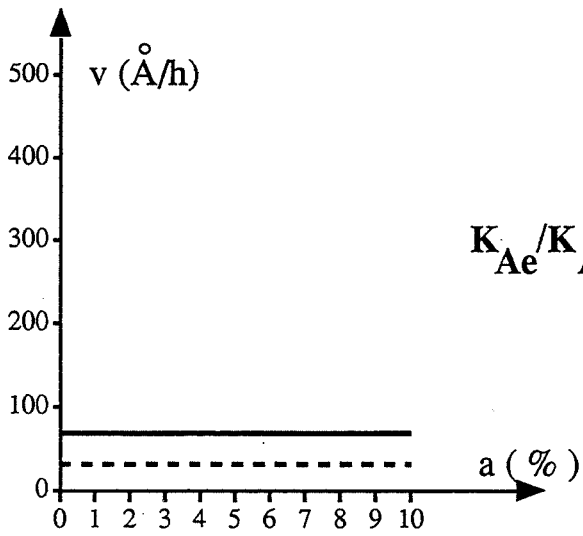


fig. 5.26a₅

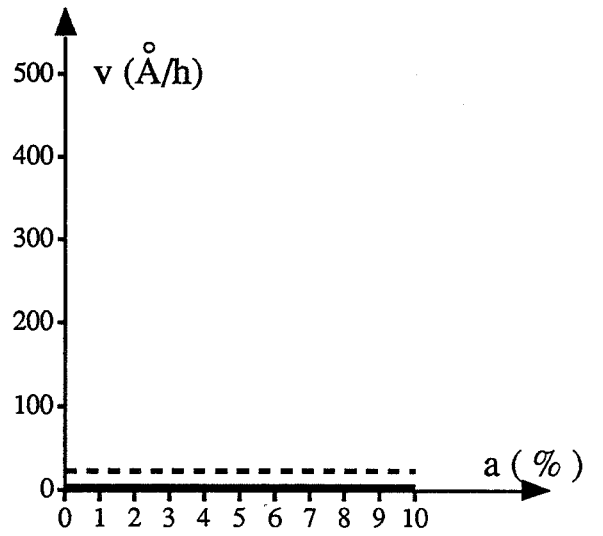


fig. 5.26b₅

j_O

j_{Ce}

Figures 5.26 ai. et 5.26 bi. (suite)

— 0,13 kPa ; - - - - 13,3 kPa

j mixte

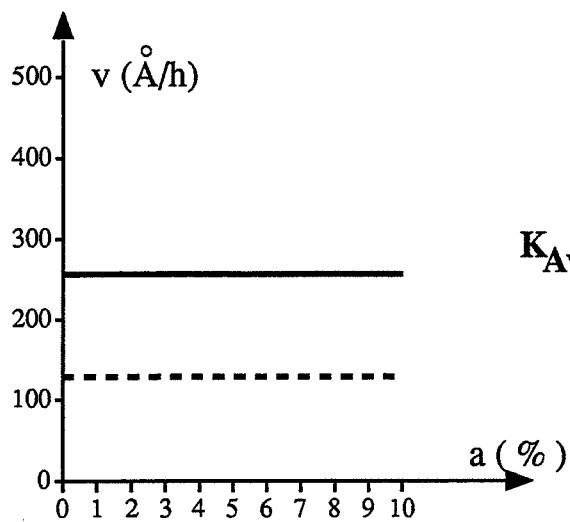


fig. 5.26c₁

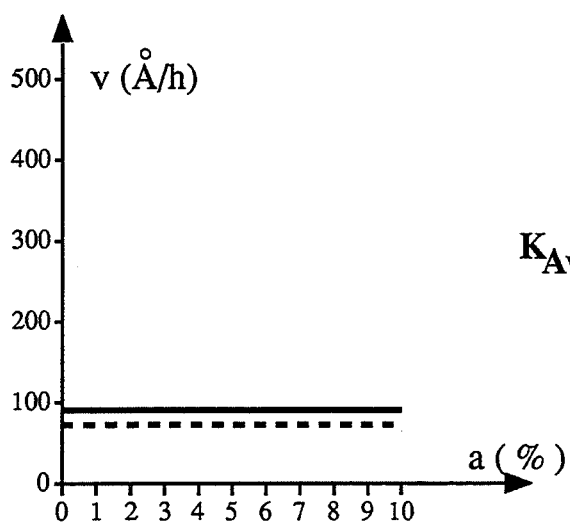


fig. 5.26c₂

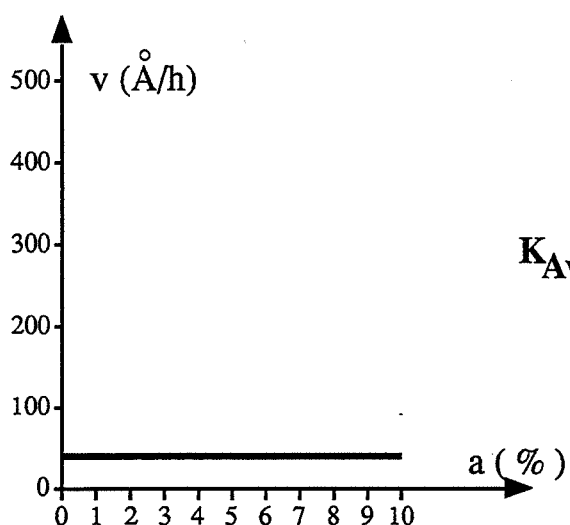


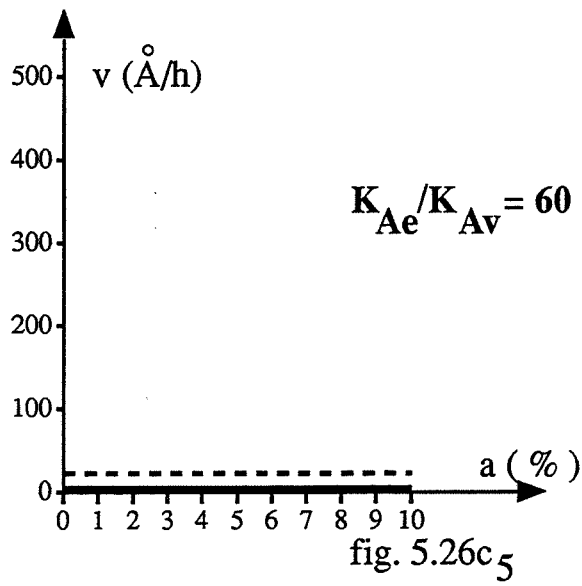
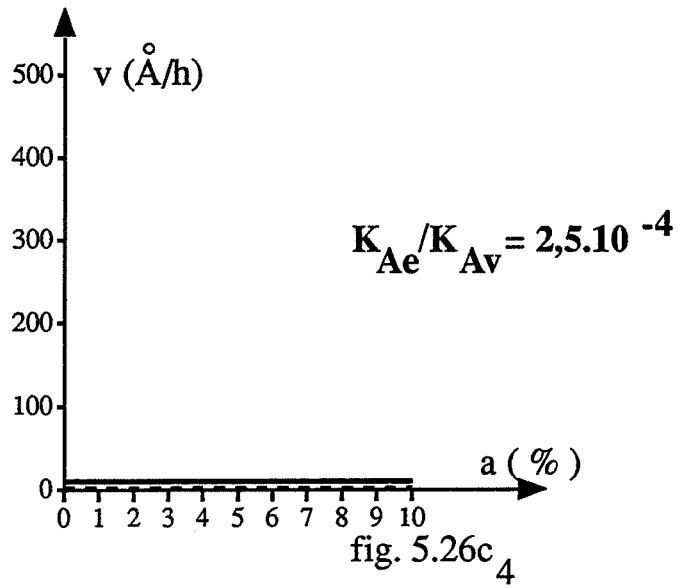
fig. 5.26c₃

Figures 5.26 ci. :

Vitesses théoriques dans le cas d'un dopant de nombre de charge 3 pour une étape limitante mixte de diffusion des lacunes d'oxygène et de cérium.

— 0,13 kPa ; - - - 13,3 kPa

j mixte



Figures 5.26ci. (suite)

— 0,13 kPa ; - - - - 13,3 kPa

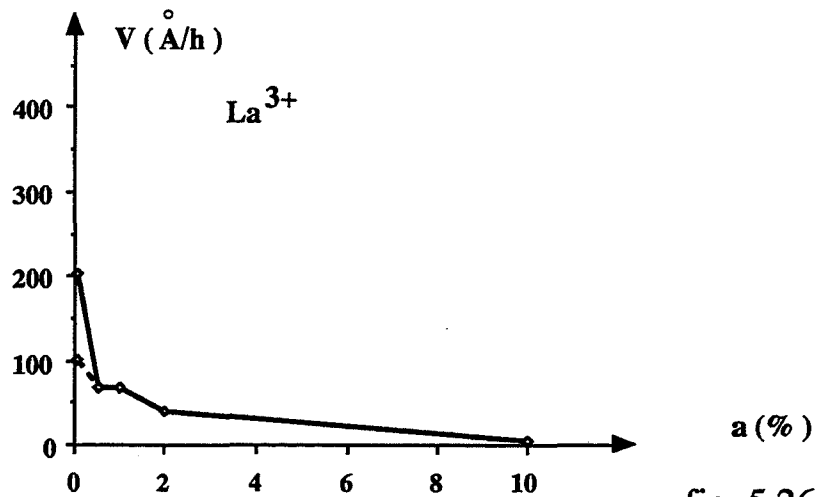


fig. 5.26 d₁

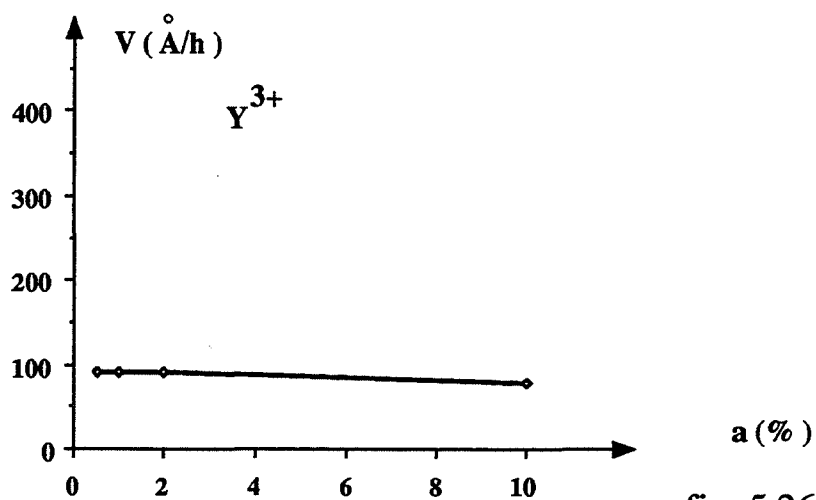
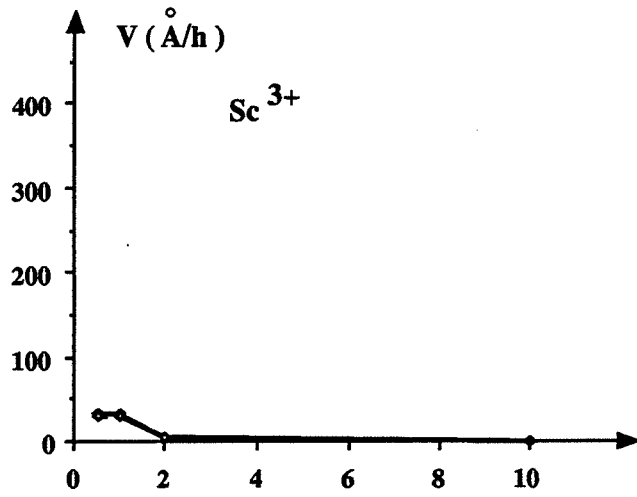


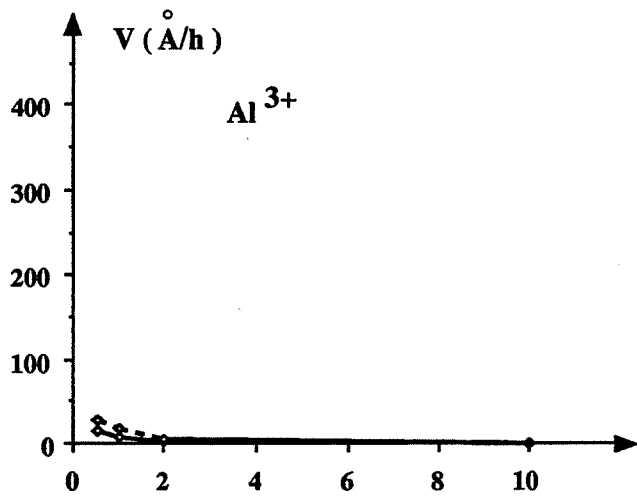
fig. 5.26 d₂

Figure 5.26di. :
Vitesse expérimentales des produits dopés par un dopant de nombre de charge 3.

— 0,13 kPa ; - - - - 13,3 kPa



a (%)
fig. 5.26 d₄



a (%)
fig. 5.26 d₅

Figure 5.26di. (suite)
 — 0,13 kPa ; - - - - 13,3 kPa

III.2.2.3.2. Cas où l'association des électrons n'est plus négligeable

Les figures 5.26c4. et 5.26c5. correspondant respectivement à une valeur de K_{Ae}/K_{AV} de $2,5 \cdot 10^{-4}$ et 60 montrent que dans ces deux cas, la vitesse théorique est faible (20 à 5 Å h⁻¹) avec des effets de pression quasiment nuls. En considérant simultanément des associations avec les électrons et avec les lacunes, nous voyons ainsi que nous pouvons obtenir un fort ralentissement du processus de grossissement, que la constante d'association avec les lacunes d'oxygène soit un peu plus faible ou un peu plus forte que celle d'associations avec les électrons. Les figures 5.26a4., 5.26a5. et 5.26b4., 5.26b5 montrent que ces deux cas se différencient par le phénomène limitant. Pour K_{Ae}/K_{AV} égal à $2,5 \cdot 10^{-4}$, le phénomène est limité par la diffusion des lacunes d'oxygène alors que pour K_{Ae}/K_{AV} égal à 60, le flux de diffusion des lacunes de cérium est le plus faible.

III.2.2.3.3. Comparaison des vitesses expérimentales et théoriques

III.2.2.3.3.1. Cas de l'yttrium

La courbe expérimentale de grossissement du produit dopé par de l'yttrium est celle de la figure 5.26d2.. Nous observons sur cette courbe que la vitesse de grossissement ne dépend ni de la teneur en dopant, ni de la pression d'oxygène. Ceci correspond exactement au cas théorique 3.2.1.c. pour lequel l'association des électrons est négligeable devant celle des lacunes, à condition d'avoir une constante K_{AV} suffisamment élevée. En utilisant toujours les mêmes constantes K_d , K_3 , D_e , D_O , D_{Ce} et α , la valeur de K_{AV} déterminée pour l'yttrium est de $2,5 \cdot 10^6$. Nous constatons que cette valeur est effectivement beaucoup plus faible que celle déterminée pour les ions Ca^{2+} , en accord avec ce que prévoit la bibliographie concernant la différence entre les constantes d'association des lacunes d'oxygène avec les cations de nombre de charge +2 et +3.

III.2.2.3.3.2. Cas du lanthane

Sur la courbe de vitesse de grossissement expérimentale du lanthane (Figure 5.26d1.), nous observons que ces vitesses ne dépendent pas de la pression d'oxygène. Mais en revanche, celles-ci ne restent constantes que pour des teneurs comprises entre 0,5 % et 2 % environ. Par ailleurs, le produit initial étant en fait dopé par du lanthane à 0,15 % nous observons que cette vitesse décroît également de 0,15 à 0,5 %. Ceci ne peut être en accord avec le cas 3.2.1.c. que si la constante d'association varie avec la teneur en dopant. Or, le lanthane se distingue de tous les autres cations dopants par le fait qu'il est plus gros que tous les autres. Le tableau 5.19. rappelle les rayons ioniques des cations dans l'échelle de Shannon (Réf. 2.2).

	Si	Al	Mg Zr Sc	Y ³⁺	Ce ⁴⁺	Th ⁴⁺ Ca ²⁺	La ³⁺
Å	0,5	0,7	0,9	1,0	1,0	1,1	1,2

Tableau 5.19. :
Rayon ionique des cations dopants.

Ceci peut entraîner une gêne beaucoup plus importante pour la diffusion des espèces. Dans le modèle établi précédemment, nous avons considéré que la présence de cations dopants ne modifiait pas la diffusion des espèces. Si le cation dopant ne perturbe que très localement le système, ceci est justifié par le fait que la concentration en dopant reste faible (10 % au maximum) et que en conséquence, le nombre de chemins exempts de cations dont dispose la lacune d'oxygène pour diffuser est grand. Au contraire, si le cation du fait de sa dimension exceptionnelle empêche la diffusion sur un grand nombre de sites voisins qui l'entoure, ceci va entraîner une diminution du nombre de sites disponibles pour la diffusion. Or, le coefficient de diffusion s'exprime en fonction du nombre de sites libres (1 - b) suivant (Cf. Annexe 5) :

$$D = D^{\circ} (1 - b) \quad (E5.44.)$$

avec b : fraction de sites occupés.

Cette fraction de sites b occupés sera proportionnelle à la teneur en dopant a, le coefficient de proportionnalité γ dépendant du nombre de sites interdits entourant le cation.

Si γ reste voisin de l'unité, pour une teneur de 10 % nous voyons que le coefficient de diffusion est alors :

$$D = D^{\circ} (1 - 1 \times 0,1) = 0,9 D^{\circ}$$

La perturbation causée par le dopant est négligeable.

Par contre si γ atteint la valeur 10, le coefficient de diffusion sera alors nul.

Nous pouvons en déduire que la variation de la constante d'association entre le lanthane et les lacunes d'oxygène n'est qu'apparente. Ce sont en fait les coefficients de diffusion D_O et D_e qui sont modifiés. La constante d'association du lanthane avec les lacunes resterait donc de $5 \cdot 10^5$. Cette valeur est du même ordre que celle obtenue avec l'yttrium (en accord avec la bibliographie).

Remarque :

D'après ce que nous venons de voir, nous devrions donc observer une variation du coefficient de diffusion qui devrait être de la forme :

$$\frac{1}{l} D_O = \frac{1}{l} D_O^p (1 - \gamma a)$$

où : D_O^p est le coefficient de diffusion pour le produit pur
 l est la longueur du chemin de diffusion.

Le tableau 5.20. indique les valeurs D_O/l en fonction de la teneur a en dopant.

a	$D_{O/l}$
0,15 %	$2,5 \cdot 10^{-6}$ m/s
1 %	$4 \cdot 10^{-7}$ m/s
10 %	$3 \cdot 10^{-8}$ m/s

Tableau 5.20. :
Valeur des coefficients $D_{O/l}$ en fonction de la teneur en lanthane.

Les valeurs de $D_{O/l}$ obtenues à 1 % et 10 % sont calculées à partir des vitesses expérimentales et de l'expression du flux théorique qui vaut :

$$j_O = \frac{1}{l} D_O K_{AV}^{-1} \quad (\text{Cas 2.3.1.c.})$$

De 0,15 % à 1 % nous obtenons alors un coefficient γ de 85 et un coefficient $D_{O/l}^p$ $2,9 \cdot 10^{-6}$ m/s.

Mais ces valeurs ne sont pas en accord avec le résultat obtenu à 10 %. En fait, ceci est sans doute dû à un recouvrement des sites interdits créés par deux cations différents à 10 %.

La relation (E5.44.) n'est valable qu'en solution suffisamment diluée

III.2.2.3.3.3. Cas de l'aluminium et du scandium

Pour ces deux cations se pose un problème analogue à celui du magnésium qui est de savoir quel phénomène d'association est prépondérant. Les deux cas envisagés théoriquement peuvent expliquer les résultats expérimentaux, à savoir des vitesses faibles dès les faibles teneurs en dopants (Figures 5.26d4. pour Sc^{3+} et 5.26d5. pour Al^{3+}).

Toutefois, la bibliographie indique que la constante d'association des lacunes d'oxygène avec l'aluminium est du même ordre de grandeur que celle de l'yttrium et du lanthane (10^3 à 10^6). Comme l'électronégativité de ce cation est assez forte (1,5), il paraît plus probable d'avoir un rapport des constantes K_{Ae}/K_{AV} de l'ordre de 60 sachant que la constante d'association K_{Ae} du produit dopé par du silicium (1,9) est de l'ordre de 10^7 . Par contre, la constante d'association K_{AV} est nettement plus élevée pour Sc^{3+} d'après la bibliographie. De plus, l'élément scandium étant moins électronégatif, il paraît plus logique d'envisager un rapport K_{Ae}/K_{AV} de l'ordre de $2,5 \cdot 10^{-4}$.

Quoi qu'il en soit, nous montrons à nouveau qu'une vitesse faible de grossissement peut être expliquée par la présence simultanée de défauts associés cations-électrons et cations-lacunes d'oxygène.

Remarque :

Nous observons sur la courbe de vitesse du scandium (Figure 5.26d4.) que celle-ci paraît présenter d'abord un palier puis une décroissance pour 2 et 10 %. Ceci n'est pas en accord avec le cas (3.2.2.b.) considéré. De plus, il ne peut pas s'agir d'effet de taille du cation en ce qui concerne le scandium. Cette décroissance à forte concentration peut s'expliquer par

une teneur résiduelle en nitrates particulièrement élevée du produit dopé par du scandium à 2 et 10 % (0,014 % et 0,020 % contre 0,005 % pour le produit initial).

Pour être cohérent avec les effets déjà observés à propos des nitrates, une forte teneur en nitrate entraînerait une diminution de la constante K_d de l'équilibre avec l'oxygène. Ceci ne peut entraîner une diminution de la vitesse que si le flux de diffusion est limité par la diffusion des lacunes d'oxygène. Ceci ne peut être le cas que pour un rapport de K_{Ae}/K_{Av} de $2,5 \cdot 10^{-4}$. En effet, le flux des lacunes d'oxygène est alors plus faible que celui des lacunes de cérium (Figures 5.26a4. et 5.26b4.) contrairement à ce qui est observé lorsque K_{Ae}/K_{Av} vaut 60. Ceci est cohérent avec les valeurs relatives probables de K_{Av} et K_{Ae} de ce cation (Cf. Discussion précédente).

III.2.2.3.4. Conclusion concernant les dopants de charge +3

Comme pour les cations de nombre de charge 2, nous avons expliqué les effets des cations dopants en accord avec les électronégativités de ces cations en utilisant deux cas différents prévus par le modèle suivant que les éléments envisagés sont d'électronégativité voisine ou nettement supérieure à celle du cérium. Toutefois, le cas du lanthane ne peut être expliqué qu'en rajoutant l'hypothèse d'une diminution du coefficient de diffusion des lacunes d'oxygène avec la teneur a en dopant. La dimension élevée de ce cation est probablement la cause de ce phénomène. Cette hypothèse semble être assez réaliste du fait qu'elle n'est absolument pas nécessaire pour aucun des autres cations dont les dimensions sont voisines ou inférieures à celles du cérium.

III.3. Conductivité électrique

III.3.1. *Calcul des conductivités théoriques*

Les calculs des "conductivités théoriques" sont faites en utilisant l'équation E5.41. à partir des expressions des concentrations en lacunes d'oxygène des tableaux 5.13., 5.14. et 5.15. dans les cas de Brouwer déjà retenu pour expliquer le phénomène de grossissement. Nous avons utilisé dans tous les cas les mêmes valeurs de K_d , D_O , D_e et de K_3 ainsi que les valeurs de K_{Av} et K_{Ae} déterminées précédemment (Cf. Chapitre 5, III.2.). Ainsi les valeurs obtenues pour chaque dopant sont comparables entre elles. Toutefois, ces "conductivités théoriques" sont en fait des grandeurs proportionnelles à une conductivité, le coefficient de proportionnalité étant le même pour tous les produits.

III.3.2. *Cas des dopants de nombre de charge 4*

III.3.2.1. *Courbes théoriques*

Les courbes théoriques en fonction de la teneur en dopant sont celles de la figure 5.27ai., l'indice i correspondant à une valeur $(K_{Ae})_i$. Nous pouvons observer sur ces courbes théoriques que la conductivité est d'autant plus croissante avec a que K_{Ae} est grand.

III.3.2.2. *Courbes expérimentales*

Les courbes expérimentales de conductivité des produits dopés par du thorium, du zirconium et du silicium en fonction de la teneur en dopant sont celles de figures 5.27b1., 5.27b2. et 5.27b3. Nous constatons que le produit pour lequel la conductivité croît de façon significative avec la teneur en dopant est le produit dopé au silicium. Or, le silicium est le plus

électronégatif (1,9) des trois dopants de nombre de charge 4 utilisés. Ceci est donc bien en accord avec ce que prévoit le modèle théorique.

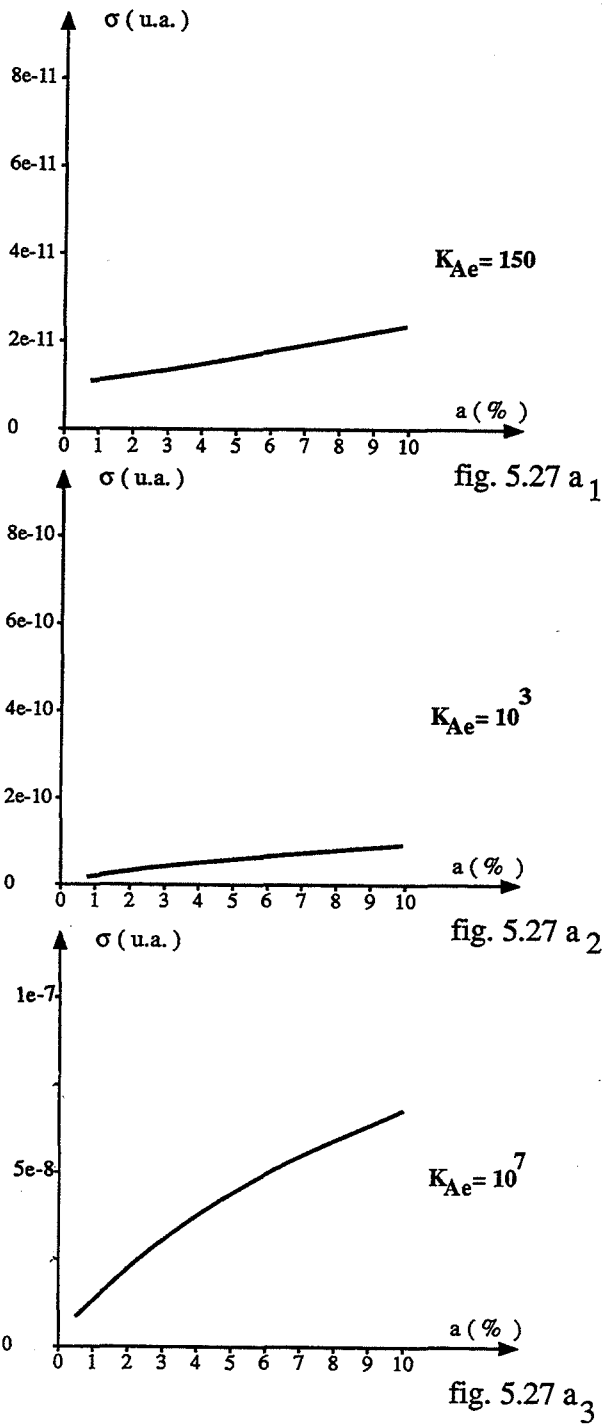


Figure 5.27ai. :
Conductivités théoriques dans le cas d'un dopant de nombre de charge +4.

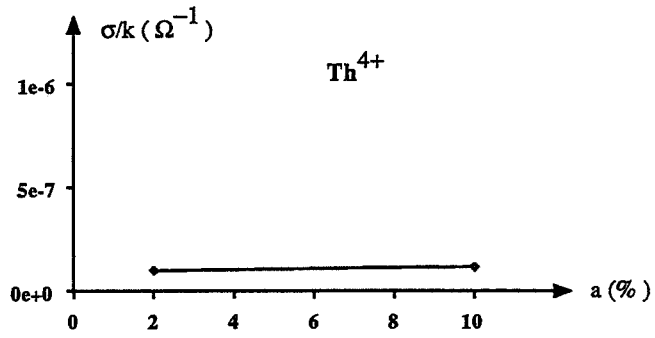


fig. 5.27 b₁

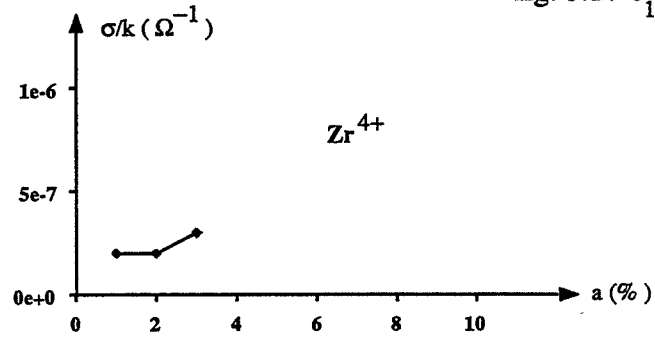


fig. 5.27 b₂

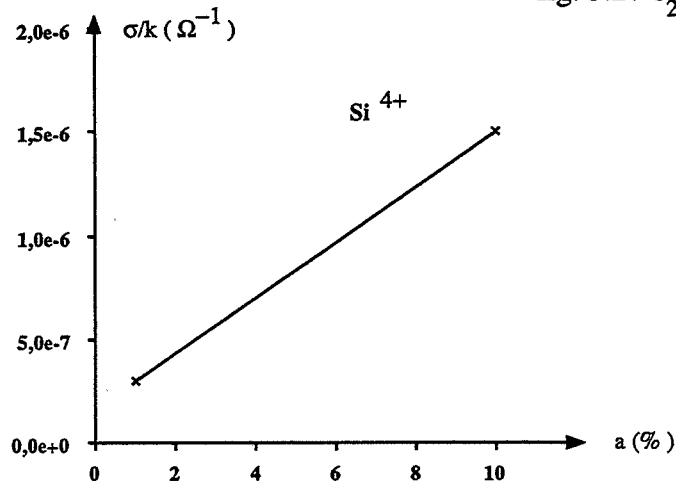


fig. 5.27 b₃

Figure 5.27bi. :
Conductivités expérimentales dans le cas d'un dopant de nombre de charge +4.

Remarque :

Nous n'observons pas de différence significative entre le produit dopé par du zirconium et du thorium. Mais les conductivités mesurées sont relativement faibles ($\sim 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et donc ne permettent probablement pas de pouvoir faire des distinctions aussi précises.

III.3.3. Cas des dopants de nombre de charge 2

III.3.3.1. Courbes théoriques

Les variations de la "conductivité théorique" en fonction de la teneur en dopant d'un produit dopé par du calcium et par du magnésium sont celles des figures 5.28a1. et 5.28a2. respectivement. Ces courbes nous montrent que la conductivité croît avec a dans le cas du calcium, plus exactement en $a^{1/2}$ alors qu'elle reste sensiblement constante sur le domaine considéré pour le magnésium. De plus, nous pouvons noter que ces deux conductivités sont du même ordre de grandeur.

III.3.3.2. Courbes expérimentales

La forme des courbes de conductivité expérimentales des produits dopés par du calcium et magnésium présentée en figures 5.28b1. et 5.28b2., sont en bon accord avec ce que prévoit le modèle théorique. En effet, la conductivité du produit dopé par le calcium croît avec la teneur en dopant, approximativement en $a^{1/2}$ alors que celle du magnésium reste constante. Toutefois, le modèle ne prévoit pas une telle différence entre l'intensité de la conductivité mesurée pour le produit dopé par du calcium et celle du produit dopé par du magnésium. Nous reviendrons ultérieurement sur ce point.

III.3.4. Cas des dopants de nombre de charge 3

III.3.4.1. Courbes théoriques

Les courbes théoriques des produits dopés par des cations de charge 3^+ sont présentés sur les figures 5.29a1., 5.29a2., 5.29a3. et 5.29a4., les indices 1, 2, 3, 4 correspondant aux valeurs des constantes K_{AV} ou K_{AV}/K_{Ae} déterminées d'après les vitesses de grossissement pour les produits dopés par l'yttrium ($K_{AV} = 2,5 \cdot 10^6$), le lanthane ($5 \cdot 10^5$), l'aluminium ($K_{Ae}/K_{AV} = 60$) et le scandium ($K_{Ae}/K_{AV} = 2,5 \cdot 10^{-4}$). Ces courbes ont toutes la même allure. En effet, la conductivité ne varie pas avec la teneur a en dopant. De plus, elle reste quasiment du même ordre de grandeur, celle du produit dopé par l'aluminium étant toutefois cinq à dix fois plus élevée que celle des autres produits.

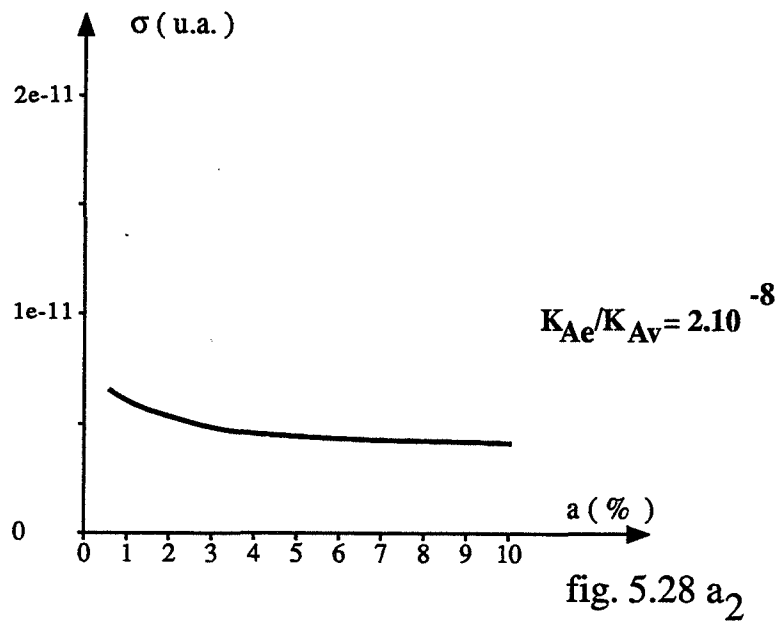
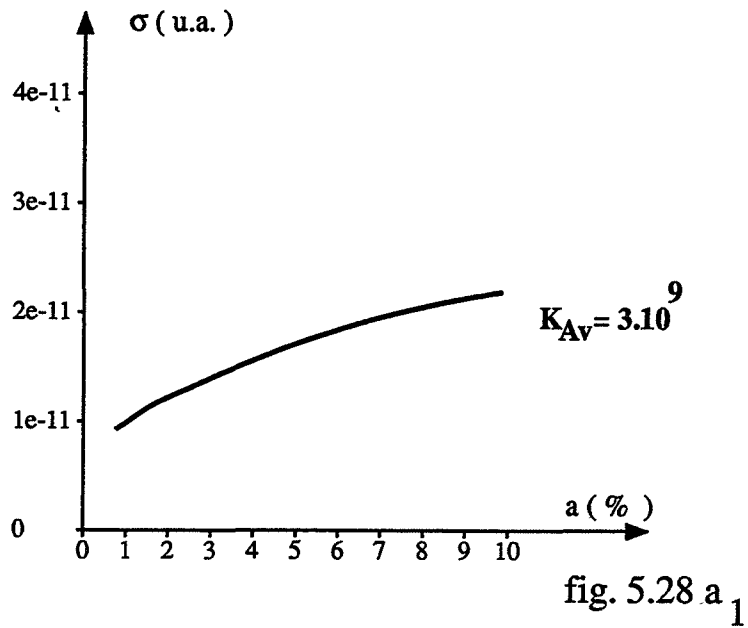


Figure 5.28ai. :
Conductivités théoriques dans le cas d'un dopant de nombre de charge +2.

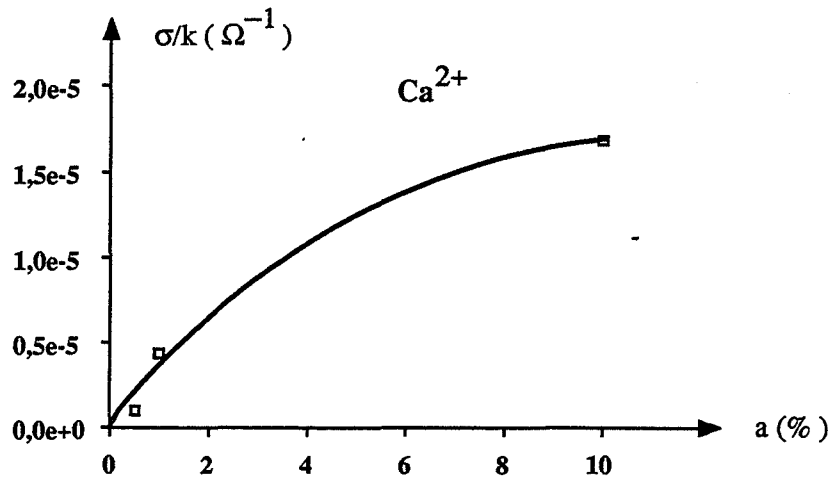


fig. 5.28 b₁₋₁

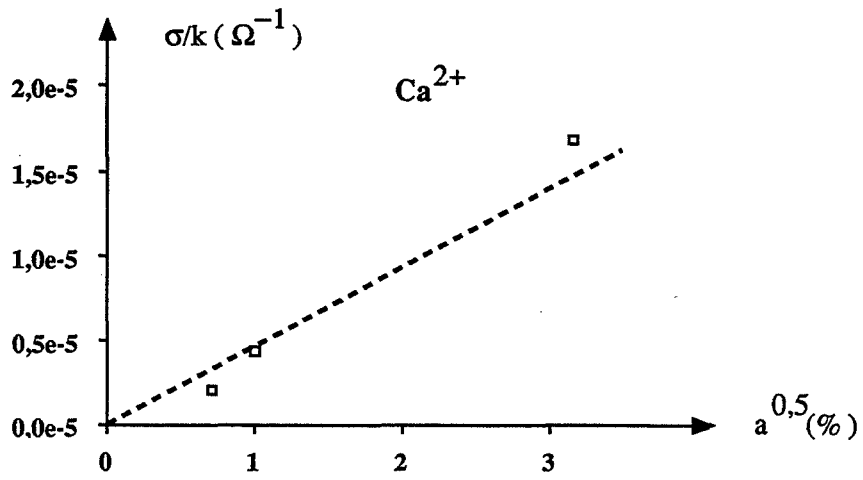


fig. 5.28 b₁₋₂

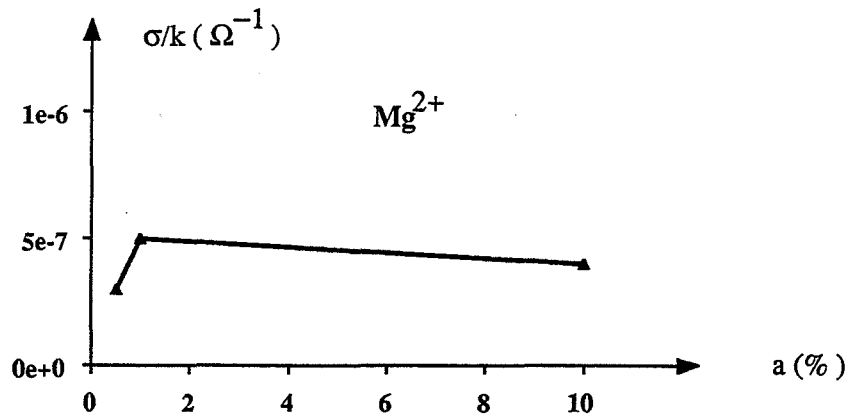


fig. 5.28 b₂

Figure 5.28bi. :
Conductivités expérimentales dans le cas d'un dopant de nombre de charge +2.

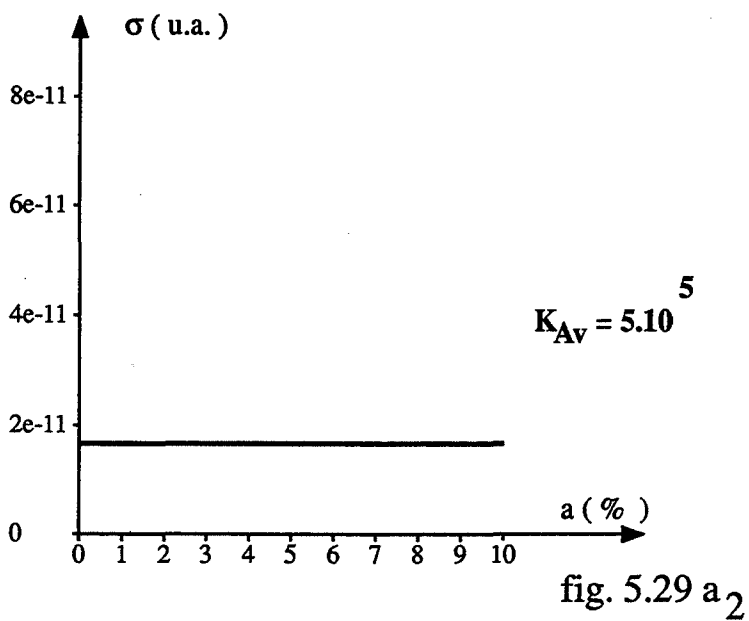
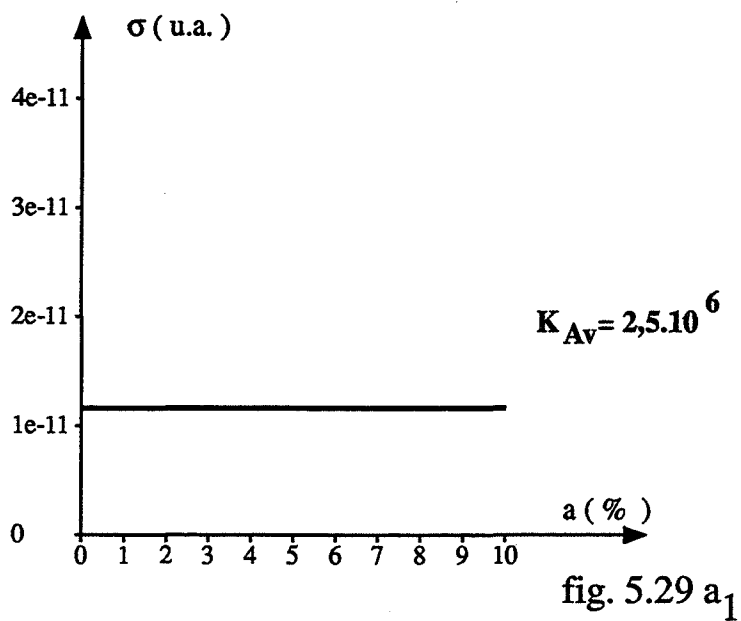


Figure 5.29ai. :
Conductivités théoriques dans le cas d'un dopant de nombre de charge +3.

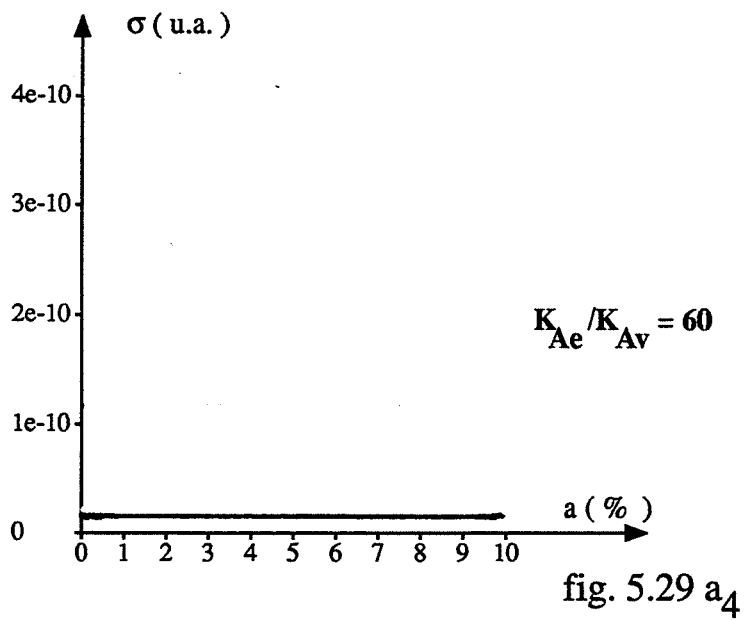
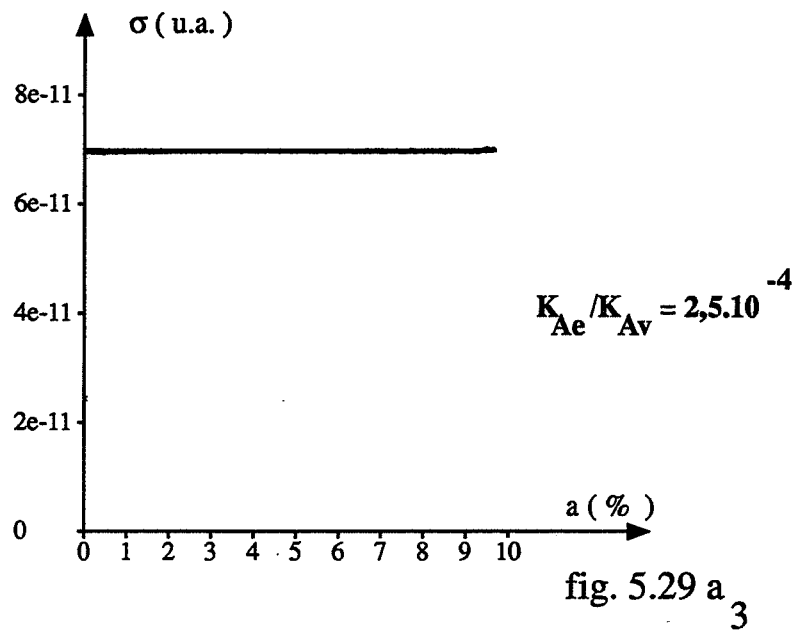


Figure 5.29ai. (suite)

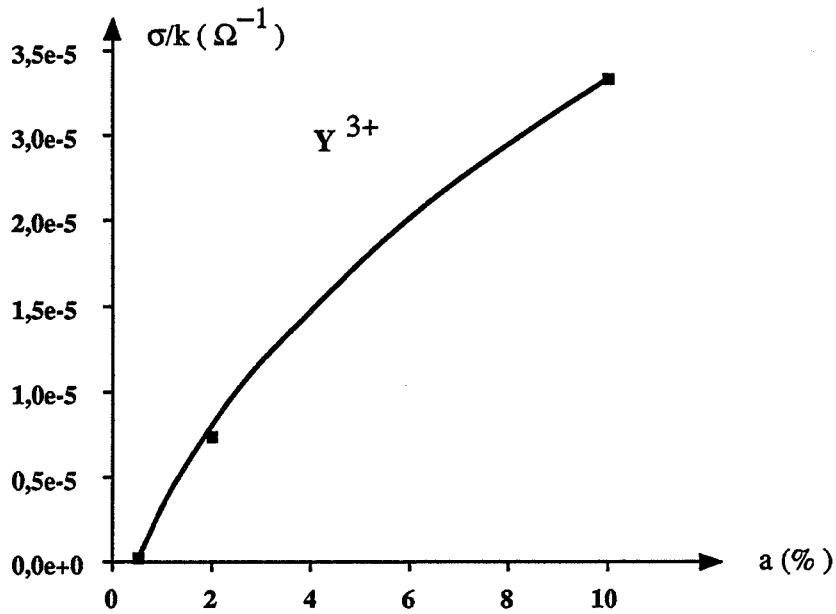


fig. 5.29 b₁₋₁

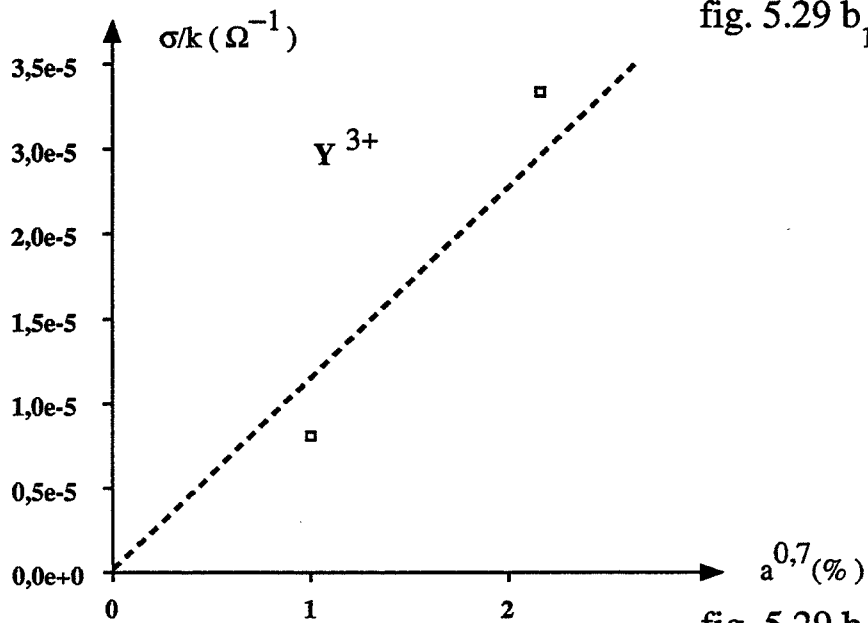


fig. 5.29 b₁₋₂

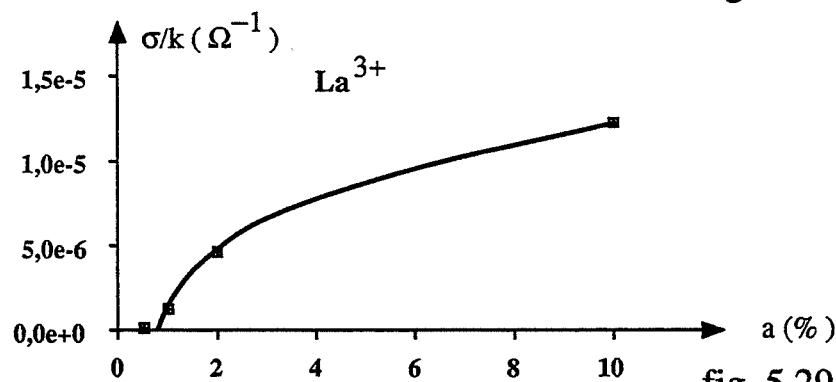


fig. 5.29 b₂

Figure 5.29bi. :
Conductivités expérimentales dans le cas d'un dopant de nombre de charge +3.

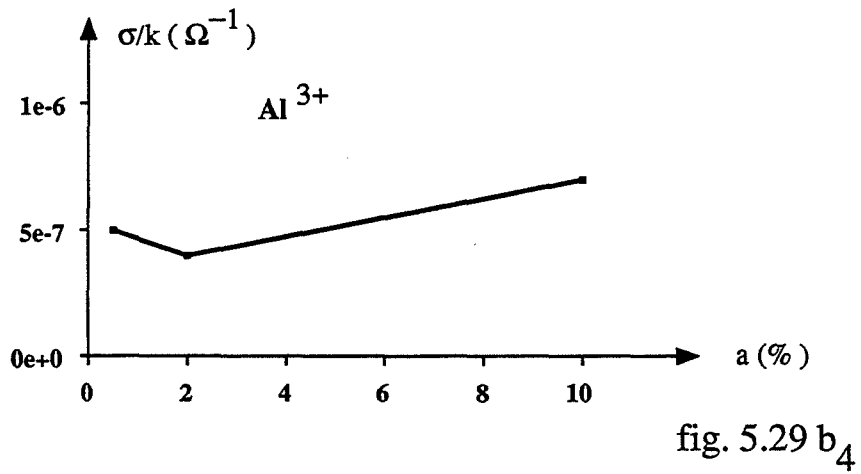
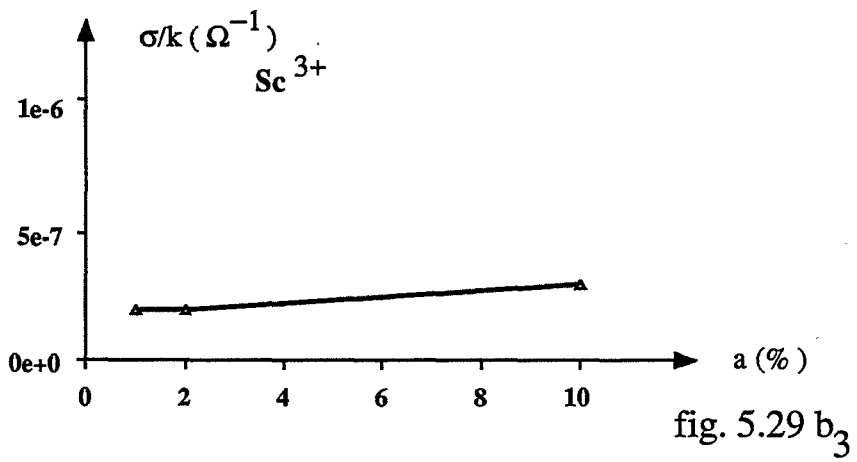


Figure 5.29bi. (suite)

III.3.4.2. Courbes expérimentales

Les courbes expérimentales de conductivité des produits dopés par de l'yttrium, du lanthane, de l'aluminium et du scandium sont celles des figures 5.29b1., 5.29b2., 5.29b3. et 5.29b4.. Les produits dopés par de l'aluminium et du scandium ont approximativement une allure de palier et nous pouvons observer que le produit dopé par les ions Al^{3+} a effectivement une conductivité plus élevée que celui du produit dopé par du scandium. Par contre, la conductivité expérimentale des produits dopés par l'yttrium et le lanthane qui augmente fortement avec a , est en désaccord avec la conductivité théorique. Nous avons vu au chapitre 2 que certains auteurs ont déjà fait la même constatation. Ils ont expliqué cela par le fait que les dopants de charge +3 présentent la particularité d'introduire des défauts de charges opposées $(M, V_O)^\circ$ et $(M_{Ce})'$ en quantité égale. Ceci induirait donc un champ local susceptible d'accélérer les lacunes d'oxygène. Ceci peut être effectivement une explication puisque ces défauts de charges opposées sont caractéristiques des dopants de charge +3. Toutefois, il est possible d'envisager une autre possibilité. Lorsque l'on mesure des conductivités, nous appliquons un champ électrique aux bornes de l'échantillon. Or, les associations de lacunes d'oxygène et des électrons que nous envisageons ont pour origine des interactions électrostatiques entre l'élément dopant et le défaut. Nous pouvons donc raisonnablement supposer que le fait d'appliquer un champ électrique va défavoriser les associations et en conséquence que les constantes d'association K_{Ae} et K_{AV} seront en fait beaucoup plus faibles lors de la mesure de la conductivité.

Dans le cas de l'yttrium et du lanthane, nous pouvons alors envisager que la constante d'association diminue suffisamment pour finalement, changer de cas de Brouwer et se placer dans celui où les défauts ne sont alors pas associés. La conductivité théorique obtenue dans ce cas croît en a^1 (cas 3.1 tableau 5.14), ce qui est en assez bon accord avec les résultats obtenus pour l'yttrium dont la conductivité expérimentale croît en $a^{0,7}$ (Figure 5.29b1.). Ceci explique également assez bien le comportement du produit dopé au lanthane jusqu'à 1 % qui se comporte alors de manière analogue à celui dopé à l'yttrium. Par contre, la conductivité plus faible de ce produit à 10 % est toujours due à la modification du coefficient de diffusion des lacunes d'oxygène avec la teneur en lanthane qui reste inchangée même en présence d'un champ électrique (Figures 5.29b1. et 5.29b2.). Rediscutons à présent le cas des dopants de charge +2 et +4, en considérant l'effet du champ électrique sur les constantes d'association. Pour le produit dopé au calcium dont la constante K_{AV} déterminée lors de l'étude de grossissement est 1000 fois plus élevée que celle du produit dopé à l'yttrium, nous pouvons également envisager une diminution de cette constante, celle-ci restant toutefois suffisamment assez élevée pour rester dans le même cas de Brouwer. Ceci a pour conséquence d'augmenter la conductivité qui varie toujours en $(K_{AV})^{-1/2} a^{1/2}$. Par contre, la conductivité de la cérine dopée au magnésium est fonction du produit de la constante d'équilibre avec l'oxygène K_d et d'un rapport K_{Ae}/K_{AV} . Si l'effet du champ électrique est quasiment le même sur les deux associations, alors la conductivité théorique n'est pas modifiée. Elle restera donc de l'ordre de grandeur indiqué précédemment. L'effet envisagé du champ électrique permet donc d'expliquer pourquoi la conductivité du produit dopé au magnésium est plus faible que celle du produit dopé au calcium. De la même façon, nous pouvons également montrer que la conductivité des produits dopés à l'aluminium et au scandium sera nettement plus faible que celle de la cérine dopée à l'yttrium et au lanthane.

Dans le cas des dopants de nombre de charge 4, la conductivité théorique σ est proportionnelle à (cas 4.2.c tableau 5.13):

$$\sigma \propto P_{O_2}^{-1/6} K_d^{-1/3} (2^{-2/3} K_{Ae}^{2/3} a^{2/3} + 2^{1/3} K_d^{1/3} K_{Ae}^{-1/3} a^{-1/3})$$

Si la valeur de K_{Ae} reste suffisamment élevée, la conductivité sera en $a^{2/3}$. C'est ce que nous observons expérimentalement pour le silicium. Si K_{Ae} décroît encore plus, nous pouvons obtenir un palier, la croissance en $a^{2/3}$ et la décroissance en $a^{-1/3}$ se compensant. C'est plutôt ce que nous observons pour le thorium et le zirconium.

De plus, la conductivité des dopants de charge +4 est une fonction croissante de K_d . Or, K_d qui est la constante d'équilibre avec l'oxygène n'a pas lieu d'être modifiée par le champ électrique. Cette constante restera donc faible.

Par contre, la conductivité du calcium, du lanthane ou de l'yttrium est indépendante de K_d (leurs variations sont en $K_{AV}^{-1/2}a^{1/2}$ ou a). Ceci explique pourquoi les conductivités expérimentales des produits dopés par le silicium, le zirconium et le thorium sont beaucoup plus faibles que celles des produits dopés par le calcium, l'yttrium ou le lanthane.

III.3.5. Conclusions concernant les mesures de conductivité

Le modèle de conductivité permet de rendre compte de l'effet de la constante d'association du cation dopant avec les électrons (K_{Ae}) dans le cas de dopant de nombre de charge +4 et de des effets des constantes d'associations K_{AV} et K_{Ae} pour les dopants de nombre de charge +2. Toutefois, il est insuffisant pour les dopants de nombre de charge +3 si nous ne faisons pas intervenir de modifications des constantes d'association. Or, le champ électrique appliqué lors des mesures de conductivité peut expliquer une diminution des constantes d'association car celles-ci sont dues à des phénomènes électrostatiques. En faisant cette hypothèse, toutes les mesures de conductivités peuvent être expliquées par le modèle. En particulier celui-ci prévoit, ce qui est effectivement observé, que la conductivité des produits dopés par les éléments plus électronégatifs que le cérium sera plus faible que celle des produits dopés par des éléments d'électronégativité voisine de celle du cérium.

III.4. Conclusion sur la validité du modèle

Le modèle de grossissement proposé consiste d'une part à écrire sous forme d'étape élémentaire le transport d'unité de construction du solide des zones à rayon de courbure positif vers les zones à rayons de courbure négatif. D'autre part, les caractéristiques propres à chaque cation dopant qui sont la capacité à s'associer avec les lacunes d'oxygène et leur électronégativité sont modélisées par des équilibres d'association respectivement avec les lacunes d'oxygène (K_{AV}) ou avec les électrons (K_{Ae}). Moyennant le choix d'un cas de Brouwer et de l'étape limitant le processus, nous pouvons alors calculer la vitesse théorique de grossissement. Cette vitesse théorique dépend des constantes K_{AV} et K_{Ae} , toutes les autres constantes étant fixées par ailleurs quelle que soit la nature du cation.

Le modèle est valable si les trois conditions suivantes sont remplies :

- 1) Le cas de Brouwer retenu doit être en accord avec les données relatives aux associations des cations. Ainsi pour les éléments de faible électronégativité, nous ne devons pas faire intervenir d'association avec les électrons. De plus, les cations de charge +4, qui constitue un défaut neutre M^x_{Ce} , ne s'associent pas aux lacunes d'oxygène.
- 2) Dans le cas de Brouwer retenu, nous devons pouvoir déterminer des constantes d'association K_{AV} et K_{Ae} qui permettent de calculer des vitesses théoriques en accord avec les résultats expérimentaux. Cet accord revêt deux aspects différents :

- le classement de l'effet ralentisseur des cations,
- l'influence de la teneur en dopant et de la pression d'oxygène.

Par cette opération, l'étape limitante peut être déterminée : réaction, diffusion des lacunes d'oxygène, diffusion des lacunes de cérium ?

- 3) Les constantes d'association K_{AV} et K_{Ae} déterminées précédemment doivent être également compatibles avec les données dont nous disposons par ailleurs. Ainsi un élément A, moins électronégatif que B doit avoir une constante K_{Ae} plus faible que B. De plus, un cation A ayant plus de facilité à s'associer avec les lacunes d'oxygène qu'un cation B doit également avoir une constante K_{AV} d'association avec les lacunes d'oxygène plus élevée que celle de B.

Discutons à présent de la validité du modèle selon les trois critères précédents :

- 1) Pour confronter résultats théoriques et expérimentaux, nous avons délibérément choisi les cas de Brouwer rendant compte des capacités du cation à s'associer avec les lacunes d'oxygène et les électrons (Cf. Electronégativité) de manière à remplir la condition 1).
- 2) Nous avons pu calculer pour chaque cation des constantes K_{AV} et K_{Ae} qui rendent compte de la majorité des effets expérimentaux. L'étape limitante trouvée n'est jamais une réaction. En effet, les vitesses calculées avec pour étape limitante une réaction chimique ne prévoient aucune influence ni de la teneur en dopant ni de la pression d'oxygène. Or, la teneur en dopant modifie la vitesse de grossissement de quasiment tous les produits dopés et la pression d'oxygène a un effet important sur les grossissements du produit initial et du produit dopé par le calcium, et un effet moindre dans les autres cas. Il s'avère que les vitesses théoriques obtenues sont approximativement égales aux vitesses expérimentales pour chaque teneur en dopant. Ceci permet de constater aisément que les vitesses théoriques calculées peuvent être classées dans le même ordre que les vitesses expérimentales de grossissement. De plus, lorsque cela est possible compte-tenu de la faible précision des mesures à vitesse lente, nous retrouvons les effets de pression dans le cas du produit initial, et des produits dopés par le thorium, le zirconium, le calcium et l'yttrium. Les effets de la teneur en dopant prévus par les calculs théoriques sont également en bon accord avec les résultats expérimentaux, sauf dans le cas du lanthane. En fait, le lanthane a le rayon ionique le plus élevé parmi tous les cations envisagés. Or, le coefficient de diffusion de l'oxygène peut être diminué par la présence de gros cations et ceci d'autant plus fortement que leur teneur augmente. Aussi observe-t-on une diminution de la vitesse quand la teneur en dopant augmente, ce que ne prévoyait pas le modèle. Ceci constitue en fait la seule exception. Pour tous les autres cations, le deuxième critère est satisfait.
- 3) Dans les tableaux 5.21. et 5.22., nous avons respectivement classé les cations par ordre d'électronégativité croissante et suivant leur capacité croissante à s'associer avec les lacunes d'oxygène. Nous avons indiqué également dans le premier tableau les valeurs de K_{Ae} et dans le second celles de K_{AV} . Il en résulte que les valeurs des constantes d'association K_{AV} et K_{Ae} correspondent assez bien aux propriétés déjà connues de ces cations. A l'aide du tableau 5.21., nous constatons que pour les dopants de nombre de charge +4, les valeurs de K_{Ae} déterminées sont bien une fonction croissante de l'électronégativité du dopant (Th^{4+} , Zr^{4+} puis Si^{4+}). Pour les éléments de plus faible électronégativité parmi les dopants utilisés (Ca, La, Y), le tableau 5.22 montre que les valeurs de K_{AV} respectent l'ordre attendu : même ordre de grandeur pour le lanthane et l'yttrium ($\sim 5 \cdot 10^5$) et

valeurs nettement plus élevées pour le calcium (3.10^9). Pour les cations Mg^{2+} , Al^{3+} et Sc^{3+} , nous ne disposons que du rapport des deux constantes K_{Ae}/K_{Av} . Toutefois, il est possible d'estimer les valeurs K_{Ae} de ces cations en se servant des valeurs de K_{Ae} obtenues pour les cations de charge +4 (Tableau 5.21.). Les valeurs de K_{Av} que nous pouvons alors calculer sont en accord avec l'ordre prévu (Tableau 5.22.). En effet, le magnésium est bien le cation ayant la plus forte constante d'association (5.10^{10}). De plus, la constante K_{Av} de l'ion Al^{3+} est bien du même ordre de grandeur que celle de l'ion Y^{3+} , celle de l'ion Sc^{3+} étant un peu plus élevée. Ainsi le troisième critère de validité est bien vérifié.

Cation par ordre d'électronégativité croissante	Ca < La < Y < Th ~ Mg ~ Zr < Sc < Al < Si									
Valeur de K_{Ae}	--	--	--	150-500	~1000*	750-1000	~ 10^4 *	~ 6.10^6 *	10^7	

Cation par ordre de constante d'association croissante	Al ~ Y ~ La < Sc << Ca < Mg						
Valeur de K_{Av}	10^5	$2,5.10^6$	5.10^5	4.10^7	3.10^9	5.10^{10}	

* Pour ces cations nous ne connaissons en fait que K_{Ae}/K_{Av} .

Tableaux 5.21. et 5.22. :
Corrélation entre les valeurs des constantes d'association et les caractéristiques du cation.

Les trois conditions de validité du modèle sont donc remplies pour tous les cations, excepté le lanthane lorsque sa teneur atteint 0,5 %. Nous pouvons donc considérer que notre modèle rend compte du phénomène étudié, pour des cations de rayon ionique pas trop élevé (inférieur ou égal à 1,1 Å). Il peut même englober le cas de gros cations à condition de considérer une loi de croissance du coefficient de diffusion de l'oxygène avec la teneur en dopant.

Il est important de souligner que ce modèle montre comment des cations de nombre de charge +4 qui a priori ne pouvaient introduire que des défauts neutres $(M_{Ce})^x$ modifient considérablement la vitesse de grossissement. C'est l'existence de défauts associés $(M, Ce)^i$ qui a permis d'expliquer l'effet de ces cations, qui sont d'autant plus ralentisseur que leur électronégativité (ou leur constante d'association K_{Ae}) est élevée.

Enfin, en utilisant le modèle nous pouvons déterminer quelle est l'étape de diffusion limitant le processus. Le grossissement du produit initial faiblement dopé au lanthane a pour étape limitante la diffusion des lacunes d'oxygène. Ceci est mis en évidence par l'effet de la pression d'oxygène. Il en est en fait de même pour tous les cations présentant une électronégativité faible à moyenne (1 à 1,4) et qui s'associent avec les lacunes d'oxygène (Ca^{2+} , Y^{3+} , Mg^{2+} , Sc^{3+}). La cérine dopée par des cations d'électronégativité moyenne mais ne s'associant pas avec les lacunes d'oxygène (Zr^{4+} , Th^{4+}) ont un grossissement limité par un

régime mixte de diffusion des lacunes d'oxygène et des lacunes de cérium. Le grossissement de la cérine dopée par des cations d'électronégativité plus élevée (supérieure à 1,5, Al^{3+} et Si^{4+}), est limitée par la diffusion des lacunes de cérium. Le modèle considéré devrait donc permettre de prévoir quelle est l'étape de diffusion limitante du processus (diffusion des lacunes d'oxygène, diffusion mixte des lacunes d'oxygène et de cérium, diffusion des lacunes de cérium) à partir de deux caractéristiques du produit de départ, à savoir :

- son électronégativité,
- sa capacité à s'associer aux lacunes d'oxygène.

III.5. Efficacité comparée des cations, en relation avec leurs propriétés

Le modèle que nous avons établi permet de corréler les propriétés des dopants (qui sont leur électronégativité et leur capacité à former des défauts associés avec les lacunes d'oxygène) avec leurs effets sur la vitesse de grossissement. Cette corrélation se fait par l'intermédiaire de la constante K_{Ae} d'association des cations avec les électrons et par la constante K_{Av} d'association avec les lacunes d'oxygène. De plus, un cation de dimension suffisamment élevée peut également ralentir le processus de grossissement. En effet, dans ce cas, le coefficient de diffusion de l'oxygène décroît en fonction de la teneur en dopant.

Le tableau 5.23. indique pour la cérine dopée les vitesses de grossissement obtenues sous 13333 Pa pour les teneurs en dopant précisées dans la première colonne. Les colonnes suivantes indiquent les valeurs de K_{Ae} et K_{Av} déterminées à l'aide du modèle et le rayon ionique du cation considéré. La dernière colonne nous permet de comparer qualitativement les effets ralentisseurs des dopants utilisés.

Ce tableau nous montre que quatre cations permettent de ralentir fortement le processus dès la teneur de 1 %. Ce sont le silicium et l'aluminium et dans une moindre mesure le scandium et le magnésium. Les deux premiers qui sont les plus performants sont ceux dont la constante K_{Ae} est la plus élevée, c'est-à-dire les plus électronégatifs (1,6 à 1,9). Le scandium et le magnésium ont une électronégativité plus faible mais leur constante d'association K_{Av} est élevée. Ces cations présentent donc une forte association avec les lacunes d'oxygène.

Trois autres cations offrent également la possibilité de réduire de façon notable la vitesse de grossissement, à condition toutefois de les utiliser à des teneurs suffisamment élevées. Il s'agit du lanthane, du thorium et du zirconium. Les effets du lanthane à suffisamment forte teneur sont expliqués par un effet de la dimension de ce cation. En effet, celui-ci a le rayon ionique le plus élevé parmi les cations utilisés dans cette étude (Cf. Tableau 5.23). Les deux autres cations Zr^{4+} et Th^{4+} , sont des cations dont les valeurs de K_{Ae} sont non nulles, mais plus faibles que celles des quatre cations les plus efficaces déjà citées. Ces cations ne s'associent pas avec les lacunes d'oxygène ($K_{\text{Av}} = 0$). Enfin, les cations ayant les plus faibles effets ralentisseurs sont le calcium et l'yttrium. Ces cations ont des constantes K_{Ae} nulles du fait de leur plus faible électronégativité, mais s'associent aux lacunes d'oxygène.

dopant (teneur)	v (Å/h)	K_{Ae}	K_{AV}	r (Å)	Effet ralentisseur *
Si 1 % (10 %)	4 - 0	10^7	0	0,5	+++ (+++)
Al 1 % (10 %)	16 - 0	6.10^6	10^5	0,7	++ (+++)
Mg 1 % (10 %)	23 - 15	10^3	5.10^{10}	0,9	++ (++)
Sc 1 % (10 %)	31 - 0	10^4	4.10^7	0,9	+ (+++)
Zr 1 % (3 %)	111 - 33	$\sim 10^3$	0	0,9	- (+)
Th 1 % (10 %)	118 - 45	$\sim 5.10^2$	0	0,9	- (+)
Y 1 % (10 %)	90 - 79	0	$2,5.10^6$	1	- (-)
Ca 1 % (10 %)	146 - 105	0	3.10^9	1,1	- (-)
produit initial (0,15 % La)	102	0	5.10^5		
La 1 % (10 %)	68 - 6	0	5.10^5	1,2	- (+++)

Les échantillons ont été calcinés sous 13333 Pa d'oxygène.

* +++ : $0 \leq v \leq 5 \text{ Å h}$
 ++ : $5 < v \leq 20 \text{ Å h}$
 + : $20 < v \leq 70 \text{ Å h}$
 - : $v > 70 \text{ Å h}$

Tableau 5.23. :
Efficacité comparée des cations en relation avec leurs propriétés.

Remarque :

Des produits dopés par les cations les plus efficaces à une teneur de 10 % ainsi que le produit initial ont été calcinés à 1123 K pendant cinq heures sous air. Les valeurs des diamètres de cristallites, des surfaces calculées à partir de ces diamètres et des surfaces spécifiques mesurées par la méthode B.E.T. sont reportées dans le tableau 5.24. Nous constatons que les effets ralentisseurs des cations Al^{3+} , Si^{4+} , Mg^{2+} , Sc^{3+} sont maintenus à 1123 K puisque leur diamètre de cristallite est de 2 à 3,5 fois plus faible que celui du produit initial (555 Å) et que leur surface S_{BET} reste 2 à 5 fois plus élevée que celle du produit non dopé ($5 \text{ m}^2/\text{g}$). Toutefois, nous pouvons noter dans ce tableau 5. que les surfaces mesurées par la méthode B.E.T. sont systématiquement inférieures à celles calculées au moyen des diamètres de cristallites. Ceci met en évidence la difficulté à extrapoler l'étude faite à 943 K à des températures plus élevées. En effet, à 943 K, nous avons fait une analyse texturale du produit qui nous a permis de montrer que la chute de surface spécifique était due d'une part à la perte de microporosité et d'autre part au grossissement des cristallites. A 1123 K, il se peut qu'il y ait également un autre phénomène qui se superpose aux grossissements des cristallites, comme par exemple la formation de joints de grains entre cristallites. Ceci provoquerait alors une réduction de la surface accessible à

l'azote, qui devient plus faible que la surface développée par les cristallites. Il n'en reste pas moins que les cations Al^{3+} , Si^{4+} , Mg^{2+} , Sc^{3+} ralentissent le grossissement des cristallites à 1123 K. L'aluminium et le silicium permettent également de conserver une surface spécifique de 25 m²/g.

Cations (à 10 %)	Al^{3+}	Si^{4+}	Sc^{3+}	Mg^{2+}	Sans cation
D (Å)	220	162	163	293	555,6
S_{RX} (m ² /g)	37,3	50,6	50,4	27,9	14,8
S_{BET} (m ² /g)	24,1	24,5	18,7	10,9	5,0
$S_{BET} - S_{RX}$ (m ² /g)	-13,2	-25,2	-31,7	-17	-9,8

Tableau 5.24. :
Efficacité des cations ralentisseurs à 1123 K.

De façon générale, il apparaît donc que pour ralentir le grossissement des cristallites, il est nécessaire d'ajouter des cations susceptibles de s'associer avec les électrons. Ceci explique pourquoi nous avons pu séparer les dopants de manière empirique en deux familles qui se distinguent par une électronégativité du même ordre que celle du cérium ou nettement supérieure à celle-ci (Cf. Chapitre 5, III.). De plus, si il est impératif de ne pas dépasser de faibles teneurs en dopant pour des raisons d'utilisation ultérieure, il faut soit que le cation considéré s'associe très fortement aux électrons ($K_{Ae} \geq 10^6$ et électronégativité supérieure à 1,5), soit que le cation s'associe à la fois moyennement aux électrons ($K_{Ae} \sim 5 \cdot 10^2$ à 10^4 et électronégativité de l'ordre de 1,35) et suffisamment fortement aux lacunes d'oxygène. Pour ce dernier cas, les valeurs de K_{AV} nécessaires dépendent de la charge du cation ($K_{AV} \sim 5 \cdot 10^{10}$ et $K_{AV} \sim 10^7$ respectivement pour les cations de nombre de charge +2 et +3). Enfin, le cas du lanthane montre qu'il y a une autre possibilité pour ralentir le grossissement. Celle-ci consiste à introduire un dopant de dimension suffisamment élevée par rapport au cérium ($\geq 1,2$ Å) et à teneur assez importante (environ 5 %). Toutefois, cette affirmation reposant sur un seul gros cation étudié, il serait intéressant de doper la cérine par un autre élément de fort rayon ionique, par exemple le barium Ba^{2+} dont le rayon ionique vaut 1,50 Å.

BIBLIOGRAPHIE

- Réf. 5.1 : J.L. HEBRARD, M. PIJOLAT et M. SOUSTELLE
C.R. Acad. Sc. Paris, t 305 Série II, (1987), 1885-1887
- Réf. 5.2 : F. GRUY
Thèse Saint-Etienne, à paraître
- Réf. 5.3 : L. PAULING
"The nature of the chemical bond", 3e édition, Cornell University Press, New-York (1960).