

## CHAPITRE 5 :

### CROISSANCE DES CRISTALLITES

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la réduction de surface causée par la croissance des cristallites. Nous donnerons d'abord les résultats expérimentaux concernant le produit initial ainsi que les modifications des propriétés du dioxyde de cérium étudié dues aux cations introduits par dopage. Ensuite nous établirons un modèle décrivant la croissance des cristallites. Enfin, nous verrons comment ce modèle rend effectivement compte de la majeure partie des résultats expérimentaux.

#### I. Résultats expérimentaux

##### I.1. Produit pur

Des échantillons d'oxyde de cérium sont calcinés pendant des durées variant de une à huit heures, à 943 K, sous atmosphère contrôlée (Cf. Annexe 1, I.). Les diamètres des cristallites de ces échantillons sont déterminés à partir des largeurs de raies de diffraction des rayons X (Cf. Annexe 1, II.). Les figures 5.1. et 5.2. montrent respectivement l'influence de la vapeur d'eau et de l'oxygène sur le grossissement des cristallites. A partir de ces courbes, il apparaît que la vapeur d'eau a peu d'influence sur ce phénomène. En effet, les diamètres de cristallites des échantillons obtenus pour des pressions de vapeur d'eau variant de 133 à 2133 Pa se répartissent aléatoirement autour de la courbe obtenue pour 133 Pa de vapeur d'eau, la pression d'oxygène étant maintenue à 267 Pa pour tous les échantillons de cette figure 5.1. Par contre, sur la figure 5.2., il apparaît qu'à chaque valeur de la pression d'oxygène correspond une courbe particulière de grossissement, la pression de vapeur d'eau étant alors fixée à 133 Pa. Les courbes de cette figure 5.2. sont ajustées à une fonction mathématique de la forme :

$$D = D_{\text{initial}} (1 + At)^n \quad (\text{E5.1.})$$

avec :  $n = 0,085$   
 $D_{\text{initial}} = 137 \text{ \AA}.$

Les valeurs de A, elles-mêmes fonction de la pression d'oxygène, sont indiquées pour chaque courbe en légende de la figure 5.2.

Les vitesses à avancement constant sont calculées à partir de l'équation (E5.1.). Le graphe de ces vitesses en fonction de la pression d'oxygène (Figure 5.3.) indique que l'oxygène ralentit le grossissement. Le même graphe tracé en échelle logarithmique permet de quantifier cet effet (Figure 5.4.). Ceci donne la relation (E5.2.) suivante entre la vitesse expérimentale  $v_{\text{exp}}$  à avancement donné D et la pression d'oxygène  $PO_2$  :

$$v_{\text{expD}} = k_D PO_2^{-1/6} \quad (\text{E5.2.})$$

La figure 5.5. montre que cette relation (E5.2.) est bien vérifiée quelque soit l'avancement considéré entre 140 et 200 Å.

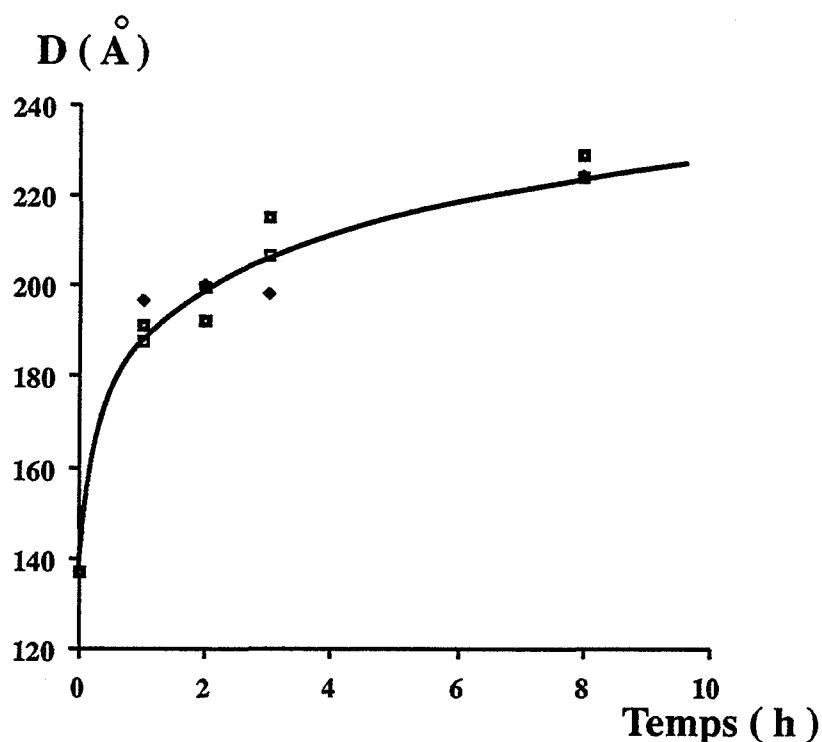


Figure 5.1. :  
Effet de la pression de vapeur d'eau sur la croissance des cristallites du produit initial pour des pressions comprises entre 133 et 2133 Pa.

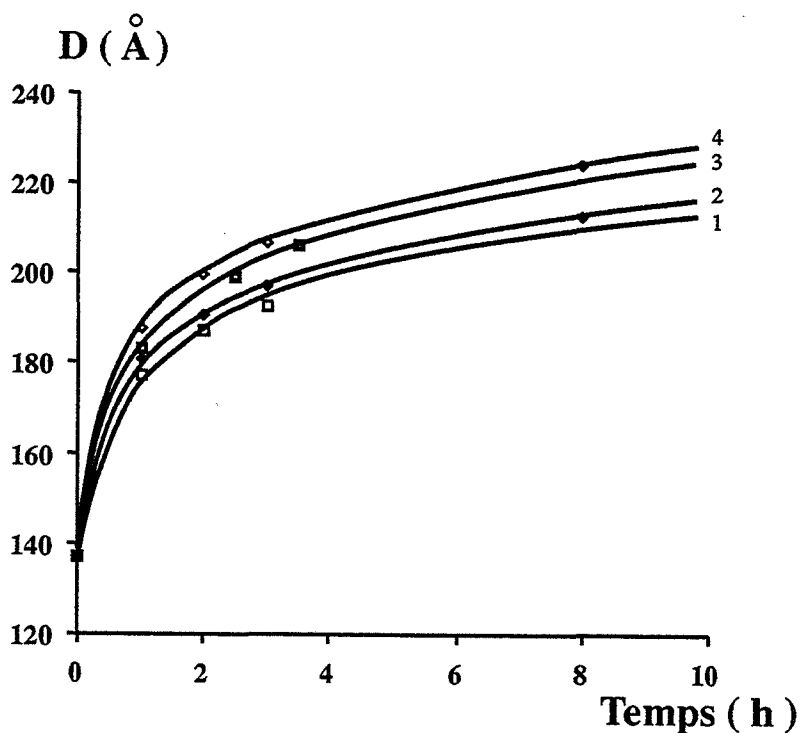
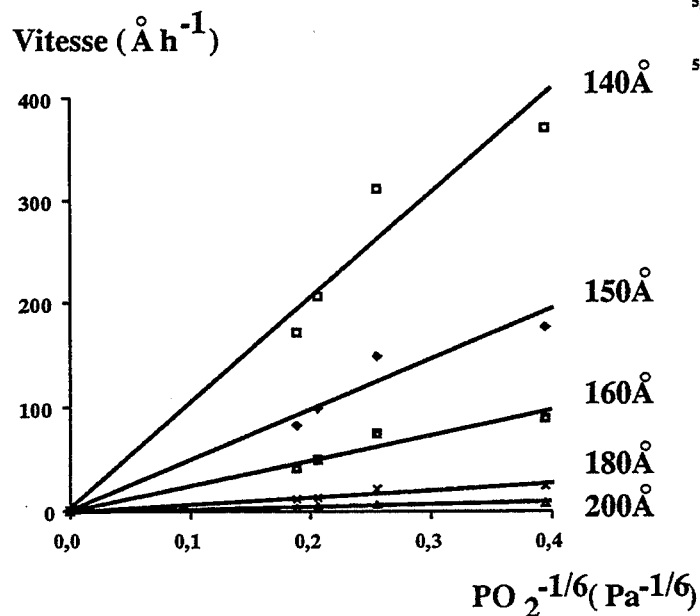
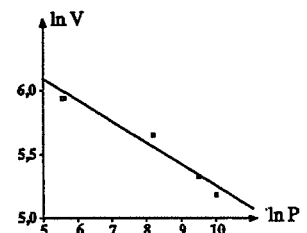
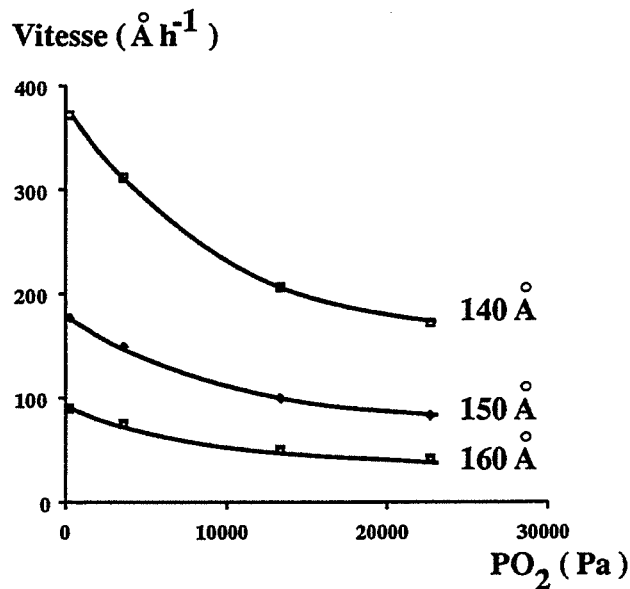


Figure 5.2. :  
Effet de la pression d'oxygène sur la croissance des cristallites du produit initial. Les indices 1, 2, 3 et 4 correspondent respectivement aux pressions d'oxygène de 22667, 13333, 3600 et 267 Pa. Les valeurs de A sont respectivement pour les courbes 1, 2, 3 et 4 de 10,0 ; 22,7 ; 34,2 et 40,8 h<sup>-1</sup>.



Figures 5.3. à 5.5. : Effet de la pression d'oxygène.

Figure 5.3. :

Effet ralentisseur de la pression d'oxygène sur la croissance des cristallites du produit initial.

Figure 5.4. :

Vitesse de croissance des cristallites du produit initial en fonction de la pression d'oxygène pour un avancement de 140 Å en coordonnées logarithmiques.

Figure 5.5. :

Vitesse de croissance des cristallites du produit initial en fonction de la pression d'oxygène élevée à la puissance -1/6 pour des avancements compris entre 140 et 200 Å.

## I.2. Produits dopés

### I.2.1. Effet des anions

Le dopage de la cérine par des cations est effectué selon la méthode d'imprégnation à sec par des solutions aqueuses de nitrates métalliques ou par des solutions dans l'éthanol de chlorures métalliques. Ces solutions sont versées goutte à goutte sur la poudre d'oxyde de cérium. L'homogénéisation s'obtient par agitation manuelle. Le volume versé correspond exactement au volume de rétention de la poudre vis-à-vis de l'eau ou de l'éthanol pur suivant le cas. De manière à n'étudier que l'effet du cation, un échantillon de cérine est imprégné par de l'acide nitrique et de l'acide chlorhydrique dilué, de façon à introduire respectivement 12 ions  $\text{NO}_3^-$  et 10 ions  $\text{Cl}^-$  pour 100 atomes de cérium.

#### I.2.1.1. Teneurs résiduelles en anions

Les traitements ultérieurs subis par les échantillons dopés par de l'acide nitrique ou de l'acide chlorhydrique sont précisés dans le tableau 5.1. ci-dessous, ainsi que les teneurs résiduelles en anions mesurées par chromatographie ionique (Cf. Annexe 1) :

| PRODUIT                                   | TRAITEMENT                                                                   | % $\text{NO}_3$ | % $\text{Cl}^-$ |
|-------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|-----------------|-----------------|
| non dopé                                  | 4 h, 723 K sous air                                                          | 0,005 %         | ~0,0001 %       |
| Produit dopé par $\text{HNO}_3$           | 15 h étuvage<br>4 h, 723 K sous air                                          | 0,14 %          | ~0,0001 %       |
| Produit dopé par $\text{HCl}$<br>(1)      | 15 h étuvage<br>6 h, 623 K sous air                                          | ~0,0001 %       | 6 %             |
| Produit dopé par $\text{HCl}$ lavé<br>(2) | -Traitement (1) + lavage<br>eau distillée<br>-Calciné 4 h,<br>723 K sous air | ~0,0001 %       | 0,06 %          |

**Tableau 5.1. :**  
**Teneur résiduelle en ion nitrate et en ion chlorure.**

Les traitements thermiques indiqués seront ceux utilisés par la suite pour les produits dopés par des sels de nitrate ou de chlorure.

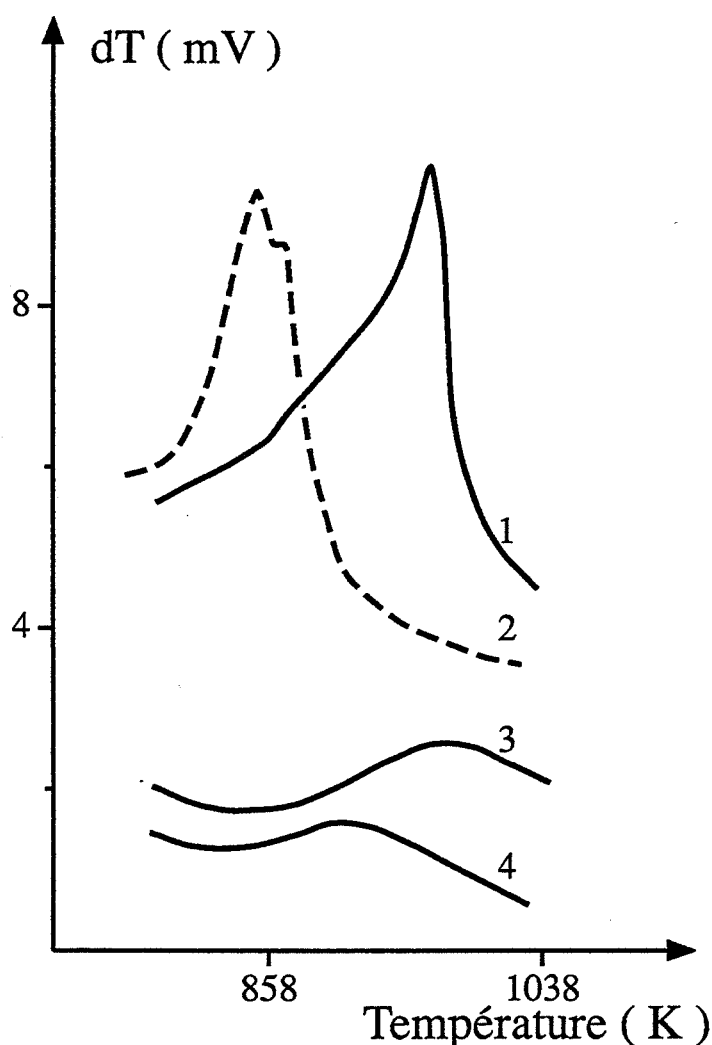
Les teneurs résiduelles en anions sont supérieures aux teneurs en anions du produit initial. Par contre, après lavage, la teneur en chlorure est fortement diminuée.

#### I.2.1.2. Analyse thermique différentielle

Le principe et les conditions d'utilisation de cette méthode de caractérisation sont précisés en annexe 1. La chute de surface spécifique se manifeste par analyse thermique différentielle par un pic exothermique dans la zone de température où se produit le phénomène. L'intensité de ce pic dépend de nombreux paramètres dont la variation de l'énergie de surface

du produit considéré au cours du chauffage (Réf. 5.1). Cette méthode permet de comparer rapidement des produits dopés d'après la position du pic.

Les thermogrammes obtenus sur les produits dopés par de l'acide nitrique ou de l'acide chlorhydrique, ainsi que celui du produit initial sont ceux de la figure 5.6. L'introduction de nitrates ne modifie pas l'allure du pic mais décale celui-ci vers les plus hautes températures. L'introduction de chlorures affine les pics et fait apparaître un épaulement à 863 K. La mesure de la surface spécifique B.E.T. et du diamètre des cristallites de produits dopés par de l'acide chlorhydrique et calcinés jusqu'à 923 K et 1073 K dans le four de l'analyse thermique différentielle montre que les cristallites grossissent peu jusqu'à 923 K alors que la surface relative à la microporosité chute de plus de 50 %. Ceci permet d'attribuer chacun des deux pics à un phénomène de chute de surface et confirme de plus que les pics exothermiques correspondent bien à la perte de surface spécifique (Figure 5.7.). L'allure des pics obtenus pour les produits chlorés est nettement différente de celle obtenue pour les autres produits. De plus, une augmentation de la teneur en chlorures décale vers les températures les plus faibles les pics exothermiques de chute de surface, indiquant que le phénomène se produit plus rapidement.



**Figure 5.6. :**

**Pic exothermique de chute de surface des produits dopés par de l'acide chlorhydrique après (1) et avant (2) lavage, par de l'acide nitrique (3), et du produit initial (4).**

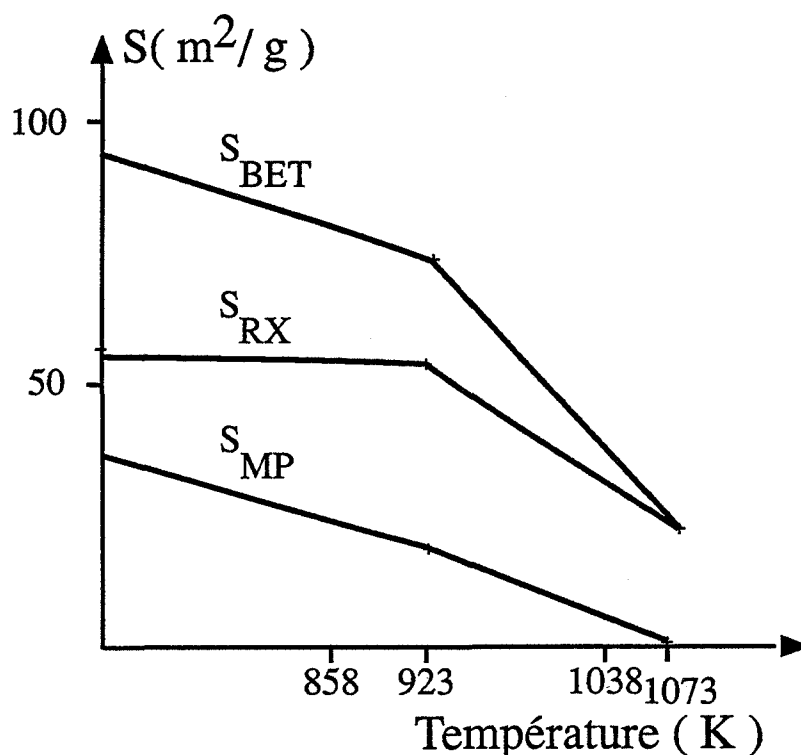
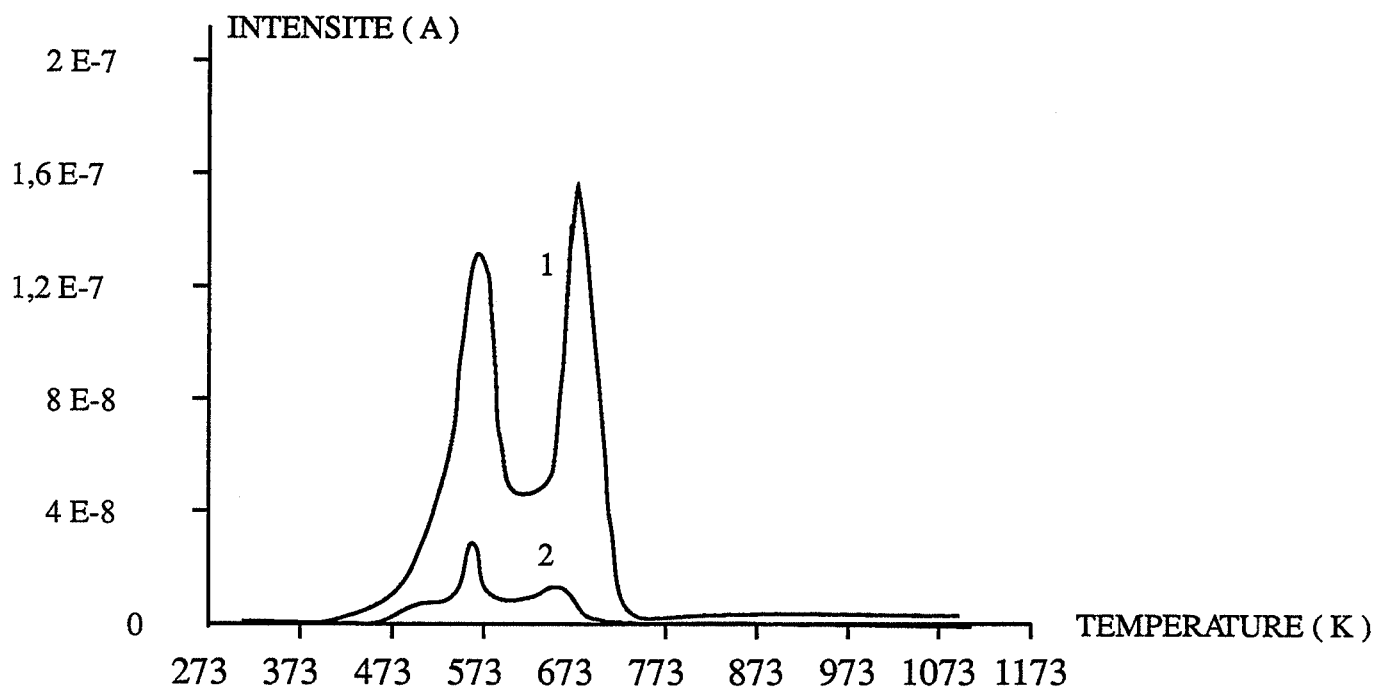


Figure 5.7. :

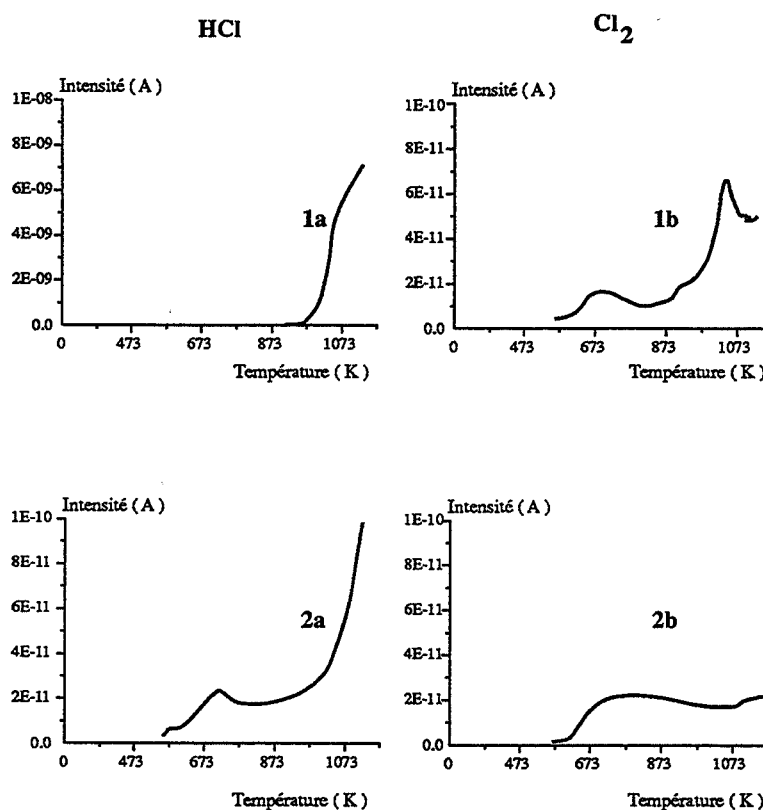
Corrélation entre le pic exothermique observé par analyse thermique différentielle et les chutes de surfaces du produit dopé par de l'acide chlorhydrique.  $S_{BET}$ ,  $S_{RX}$  et  $S_{MP}$  sont respectivement la surface spécifique mesurée par la méthode B.E.T., la surface calculée à partir du diamètre de cristallites et la différence entre ces deux mesures.

#### 1.2.1.3. Stabilité des anions en surface : thermodésorption

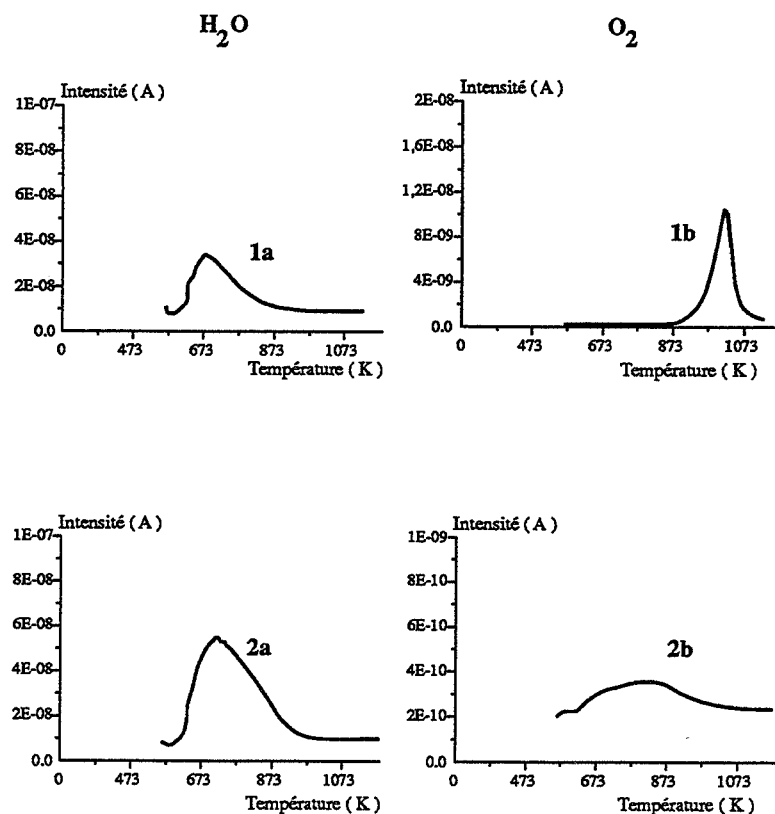
Des thermodésorptions (Cf. Annexe 1) effectuées sur les produits dopés par de l'acide nitrique ou chlorhydrique montrent que les chlorures et les nitrates ne sont pas stables à la température de 943 K qui est la température choisie pour effectuer les calcinations (Chapitre 3). Sur la figure 5.8a., nous observons que le produit dopé par de l'acide nitrique (Spectre 1) deux pics importants pour une valeur de  $m/e$  de 30, correspondant à l'espèce NO. Ces mêmes pics sont beaucoup plus faibles sur le spectre du produit initial (Spectre 2). Les températures correspondant à ces pics sont inférieures à 943 K. Sur la figure 5.8b., les spectres de thermodésorption des espèces HCl (a) et Cl<sub>2</sub> (b) effectuée sur le produit dopé par de l'acide chlorhydrique (1) et sur le produit initial (2) montrent que ces espèces HCl et Cl<sub>2</sub> se désorbent de façon significative du produit dopé à la température de 943 K. De plus, un pic de départ d'oxygène est également observé pour le produit dopé par de l'acide chlorhydrique (Figure 5.8c., spectre 1b) et par de l'acide nitrique (Figure 5.8d., spectre 3b). Dans le cas de produit dopé par des nitrates, ce pic peut simplement résulter de la décomposition de NO ou NO<sub>2</sub>. Par contre, dans le cas du produit dopé par de l'acide chlorhydrique, il s'agit bien d'un départ d'oxygène ou d'un composé volatile contenant de l'oxygène.



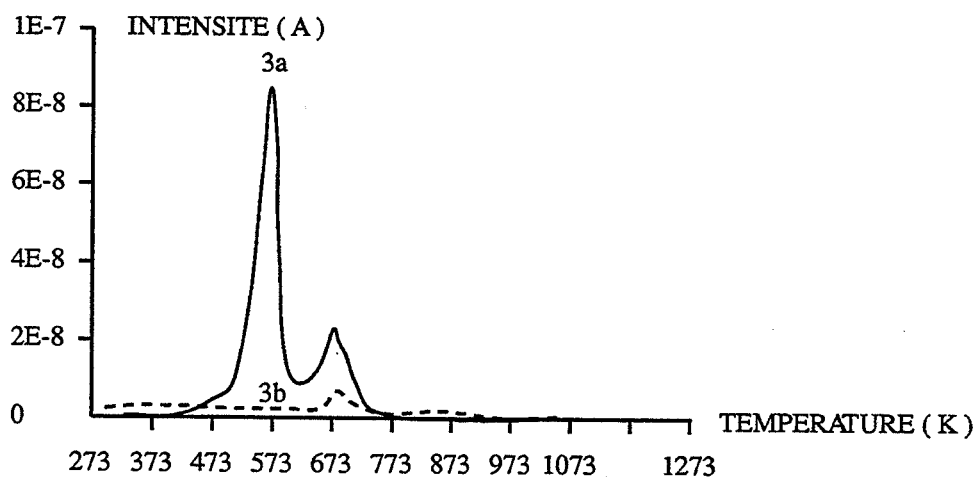
**Figure 5.8a. :**  
**Thermodesorptions de composés nitrés observées sur le produit dopé par de l'acide nitrique (1) et sur le produit initial (2).**



**Figure 5.8b. :**  
**Thermodesorptions de chlorure d'hydrogène (a) et de chlore (b) observées sur le produit dopé par de l'acide chlorhydrique (1a et 1b) et sur le produit initial (2a et 2b). (Ces spectres sont obtenus en effectuant un palier de température à 473 K).**



**Figure 5.8c. :**  
 Thermodésorptions d'eau (a) et d'oxygène (b) observées sur le produit dopé par de l'acide chlorhydrique (1a et 1b) et sur le produit initial (2a et 2b). (Ces spectres sont obtenus en effectuant un palier de température à 473 K).



**Figure 5.8d. :**  
 Thermodésorptions de NO (3a) et de  $\text{O}_2$  (3b) observées sur un produit dopé par de l'acide nitrique (Remarque : le spectre 3a diffère du spectre 1 de la figure 5.8a. car le produit a été calciné six heures et non quatre heures à 723 K).



#### 1.2.1.4. Effet des anions sur le grossissement

La figure 5.9. montre l'évolution du diamètre moyen des cristallites au cours du temps pour le produit non dopé, dopé par de l'acide nitrique et dopé par de l'acide chlorhydrique, tous ces produits étant calcinés dans les mêmes conditions. Les courbes permettent de constater que les chlorures accélèrent fortement le grossissement alors que les nitrates ralentissent ce phénomène. Ceci est en accord avec les décalages vers les plus hautes ou plus faibles températures des pics exothermiques de chute de surface observés par analyse thermique différentielle respectivement pour les produits dopés par de l'acide nitrique ou de l'acide chlorhydrique.

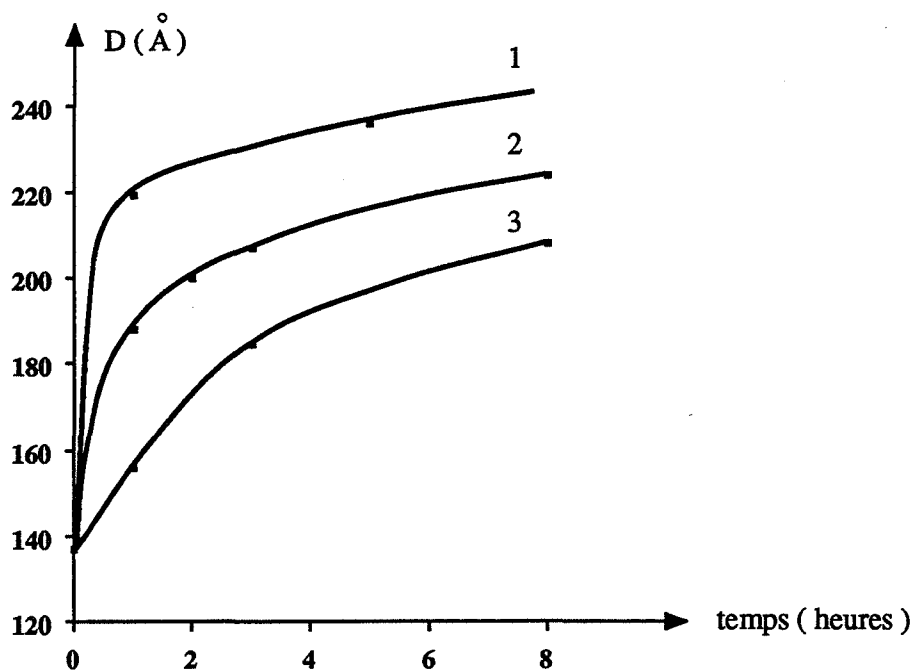


Figure 5.9. :

Effet des chlorures et des nitrates sur la croissance des cristallites. Les courbes 1, 2 et 3 correspondent respectivement aux produits dopés par de l'acide chlorhydrique, au produit initial et au produit dopé par de l'acide nitrique.

#### 1.2.1.5. Effet des chlorures sur l'oxydoréduction de la cérine

Des mesures thermomagnétiques (Cf. Annexe 1) permettent de comparer la teneur en ion  $\text{Ce}^{3+}$  contenu dans les produits non dopés, dopés par de l'acide chlorhydrique ou par de l'acide nitrique avant et après un traitement thermique sous vide dynamique à 973 K. En effet, l'ion  $\text{Ce}^{3+}$  est paramagnétique alors que l'ion  $\text{Ce}^{4+}$  est diamagnétique.

Ces mesures ont mis en évidence que le produit dopé par de l'acide chlorhydrique est réduit lors du traitement thermique car sa susceptibilité magnétique varie significativement de 0 à  $0.5 \cdot 10^{-6}$  u.m.e. C.G.S.g<sup>-1</sup>. Ce résultat est en accord avec le départ d'oxygène (réduction) décelé par thermodésorption. Le produit initial ainsi que le produit dopé par de l'acide nitrique ne donnent pas lieu à des variations suffisamment importantes de susceptibilité magnétique pour que celles-ci soient détectées, ce qui n'exclut pas le fait qu'ils puissent être très faiblement réduits.

### *1.2.1.6. Conclusion et méthode de dopage par les cations*

Les analyses précédentes montrent que les anions introduits par dopage peuvent modifier considérablement le solide ainsi que son comportement au chauffage. La discussion de ces résultats va permettre de définir une méthode de dopage adéquate de la cérine par des cations.

#### 1.2.1.6.1. Les chlorures

Le dopage par des chlorures métalliques n'est pas à retenir. D'une part, les chlorures accélèrent fortement le grossissement. D'autre part, la présence d'HCl et de Cl<sub>2</sub> dans l'enceinte de calcination sans que la pression de ces gaz ne soit fixée, perturbe le système étudié et rend délicate sa modélisation ultérieure. Une étude est d'ailleurs actuellement en cours au laboratoire sur l'effet de HCl gazeux sur le grossissement des grains d'oxyde divisé, en utilisant un dispositif de calcination approprié (gaz corrosif) (Réf. 5.2).

#### 1.2.1.6.2. Les nitrates

A priori, l'effet des nitrates est bénéfique puisque l'introduction de ces anions ralentit le processus de grossissement. Cependant, le départ incontrôlé de ces anions en cours de calcination est un handicap pour une étude précise de l'effet du cation dopant. Ceci est d'autant plus gênant que la teneur résiduelle en anion varie fortement avec la nature du cation dopant, même si la quantité de nitrates introduits est maintenue constante (12 %). En effet, la teneur résiduelle en nitrates d'un produit dopé par du nitrate de lanthane est environ dix fois plus élevée que celle du produit dopé par du nitrate d'aluminium.

| Cation dopant           | Teneur résiduelle en NO <sub>3</sub> |
|-------------------------|--------------------------------------|
| Al <sup>3+</sup> (10 %) | 0,09 %                               |
| La <sup>3+</sup> (10 %) | 0,7 %                                |

**Tableau 5.2. :**  
**Comparaison des teneurs résiduelles en nitrate d'échantillons dopés par du nitrate de lanthane et d'aluminium.**

Il est donc souhaitable de minimiser la teneur en ions nitrates. Ceci est effectué par un lavage du produit à l'eau distillée (Tableau 5.3.).

Après ce traitement, les teneurs résiduelles en nitrates sont fortement diminuées. Sauf dans le cas de certains cations introduits à une concentration égale à 10 % ( $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ), celle-ci est inférieure ou égale à celle du produit de départ. Dans le cas des cations déjà cités, cette teneur est comprise entre celle du produit de départ et celle du produit dopé par de l'acide nitrique. Par la suite, nous ferons l'hypothèse que l'influence de ces nitrates sur la vitesse de chute de surface sera faible devant celle du cation introduit, l'étude réalisée sur le produit dopé par de l'acide nitrique (Cf. Figure 5.9.) permet d'évaluer la validité de cette hypothèse. Ceci nous permet de définir la méthode de dopage suivante : tous les produits dopés seront préparés à partir de nitrates métalliques, en lavant ces produits à l'eau distillée, à deux exceptions près. En effet, les ions silicium et niobium ne peuvent pas être introduits selon cette voie :

- le silicium  $\text{Si}^{4+}$  est introduit sous forme de chlorure métallique ou de silicate de tétraéthyl ammonium
- le niobium  $\text{Nb}^{5+}$  sous forme de chlorure métallique.

Le produit dopé par du silicate de tétraéthylammonium est tout à fait comparable aux produits dopés par des nitrates métalliques, car la cérine dopée par une solution d'hydroxyde de tétraéthylammonium se comporte comme le produit initial. Par contre, les effets des chlorures sont très marqués dans le cas des produits dopés par  $\text{NbCl}_5$  ou  $\text{SiCl}_4$  : il ne sera alors possible que de comparer qualitativement ces produits avec l'échantillon de référence obtenu par dopage par de l'acide chlorhydrique.

|                       |         |
|-----------------------|---------|
| pur                   | 0,005 % |
| dopé $\text{HNO}_3$   | 0,015 % |
| $\text{Zr}^{4+}$ 2 %  | ~0 %    |
| $\text{Zr}^{4+}$ 10 % | 0,003 % |
| $\text{Th}^{4+}$ 10 % | 0,010 % |
| $\text{Th}^{4+}$ 2 %  | 0,006 % |
| $\text{Al}^{3+}$ 10 % | 0,002 % |
| $\text{Al}^{3+}$ 2 %  | ~0 %    |
| $\text{Sc}^{3+}$ 10 % | 0,020 % |
| $\text{Sc}^{3+}$ 2 %  | 0,014 % |
| $\text{Y}^{3+}$ 10 %  | 0,009 % |
| $\text{Y}^{3+}$ 2 %   | 0,002 % |
| $\text{Mg}^{2+}$ 10 % | 0,008 % |
| $\text{Mg}^{2+}$ 2 %  | ~0 %    |
| $\text{La}^{3+}$ 10 % | 0,010 % |
| $\text{La}^{3+}$ 2 %  | 0,005 % |

**Tableau 5.3. :**  
Teneur résiduelle en nitrates après lavage d'échantillons de cérine dopés par différents nitrates métalliques.

## ***1.2.2. Efficacité de la méthode de dopage***

### ***1.2.2.1. Teneur en dopant***

Dans tout ce qui suit, la teneur en dopant est définie par le nombre d'atomes de dopant pour 100 atomes de cérium.

Des dosages de la teneur en dopant sont effectués par micro-analyse chimique, microscopie électronique et par E.S.C.A. (Cf. Annexe 1). Les résultats obtenus, qui figurent dans le tableau 5.4., montrent que la concentration mesurée est très proche de celle théoriquement introduite pour les produits analysés. Nous ferons l'hypothèse que ceci est le cas pour tous les produits dopés étudiés.

| Echantillon           | Technique                | Concentration |
|-----------------------|--------------------------|---------------|
| Mg <sup>2+</sup> 2 %  | micro-analyse chimique   | ~1,8 %        |
| Y <sup>3+</sup> 10 %  | microscopie électronique | ~7 %          |
| Y <sup>3+</sup> 10 %  | E.S.C.A.                 | ~10 %         |
| Al <sup>3+</sup> 10 % | E.S.C.A.                 | ~10 %         |

**Tableau 5.4. :**  
**Détermination expérimentale de la teneur en dopant dans la cérine.**

### ***1.2.2.2. Répartition et site d'insertion du dopant***

Les analyses E.S.C.A. sur les produits dopés par de l'yttrium Y<sup>3+</sup> ou de l'aluminium montrent qu'il ne se forme pas de couche très mince de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en surface. En effet, les spectres des produits dopés par Al<sup>3+</sup> ou Y<sup>3+</sup> (Figures 5.10a. et 5.10b.) ne présentent pas de variations des rapports des pics caractéristiques du cérium et de l'oxygène par rapport à ceux du spectre du produit initial (Figure 5.10c.). De plus, aucune autre phase que celle de la cérine n'a pu être détectée par diffraction des rayons X sur tous les dopants préparés, calcinés ou non à 1123 K sous air. Il n'y a donc pas de ségrégation du dopant.

Les analyses par R.M.N. de l'aluminium (Cf. Annexe 1) du produit dopé par les ions Al<sup>3+</sup> avant (Figure 5.11b.) et après calcination (Figure 5.11c.) cinq heures à 1123 K donnent des spectres comportant des pics bien définis. Ceci montre que le dopant ne se répartit pas aléatoirement dans le solide, car sinon aucune résonance ne serait alors observée. De plus, cette répartition n'est pas modifiée par la calcination à 1123 K car les spectres du produit dopé non calciné et calciné sont quasiment semblables. Plus précisément, les spectres de diffraction des X indiquent que les dopants modifient le paramètre de maille du solide. Cette variation du paramètre de maille est corrélée à la dimension du cation. En effet, nous constatons dans le tableau 5.5., que lorsque le produit initial est dopé par un cation de rayon ionique inférieur à celui du cérium Ce<sup>4+</sup>, le paramètre de maille diminue (Sc<sup>3+</sup>). L'effet contraire est observé lorsque le cation est de dimension plus élevée que Ce<sup>4+</sup>, (Ca<sup>2+</sup> et La<sup>3+</sup>), la valeur la plus élevée du paramètre de maille étant obtenue pour le plus gros cation utilisé (La<sup>3+</sup>).

| Cation                | Paramètre de maille | Rayon ionique             |
|-----------------------|---------------------|---------------------------|
| Sans                  | 5,410 Å             | 1,0 Å (Ce <sup>4+</sup> ) |
| 10 % Sc <sup>3+</sup> | 5,392 Å             | 0,9 Å                     |
| 10 % Ca <sup>2+</sup> | 5,414 Å             | 1,1 Å                     |
| 10 % La <sup>3+</sup> | 5,417 Å             | 1,2 Å                     |

**Tableau 5.5. :**

**Valeur des paramètres de mailles de la cérine pure et dopée et rayons ioniques des cations correspondants.**

**Les échantillons ont été calcinés à 1123 K, 5 heures sous air.**

En conclusion, ces analyses montrent que le cation est réparti de façon homogène, dans des sites déterminés qui sont en fait des sites de cérium Ce<sup>4+</sup> (substitution). De plus, la calcination à 1123 K ne modifie pas cette répartition.

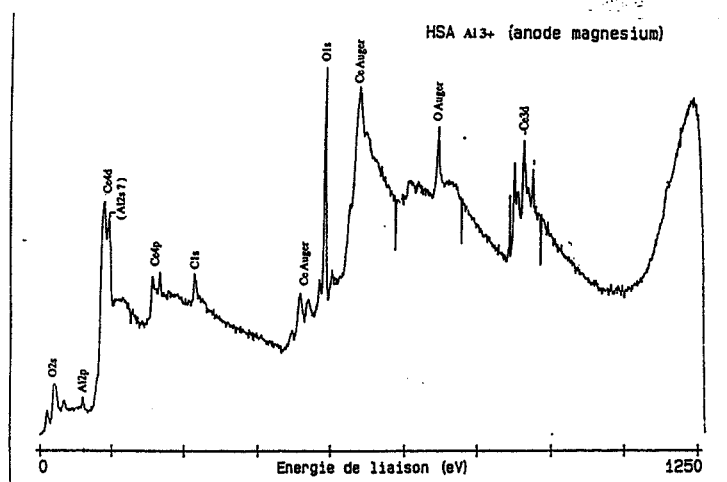


Figure 5.10a. :

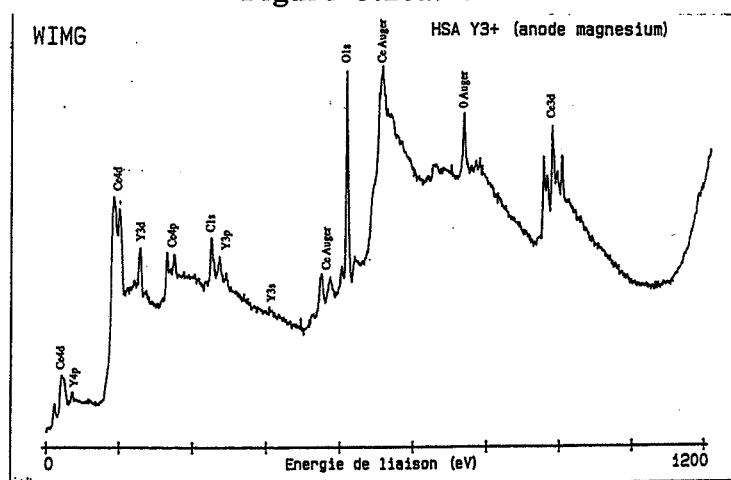


Figure 5.10b. :

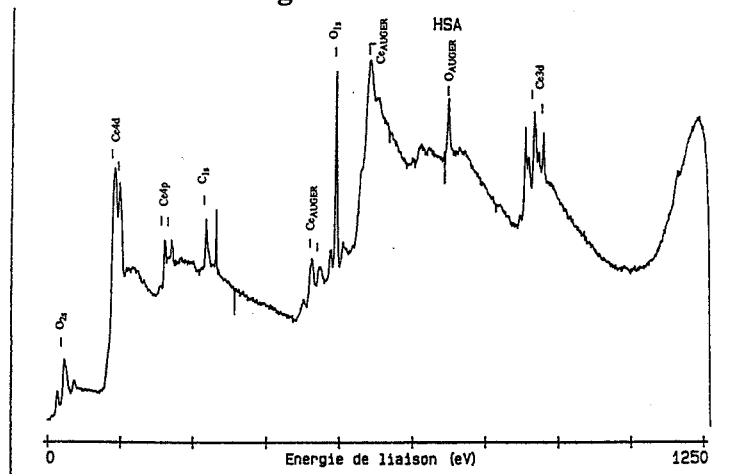


Figure 5.10c. :

Figure 5.10. :

Spectres E.S.C.A. du produit dopé par Al<sup>3+</sup> (5.10a.), par Y<sup>3+</sup> (5.10b.) et du produit initial (5.10c.).

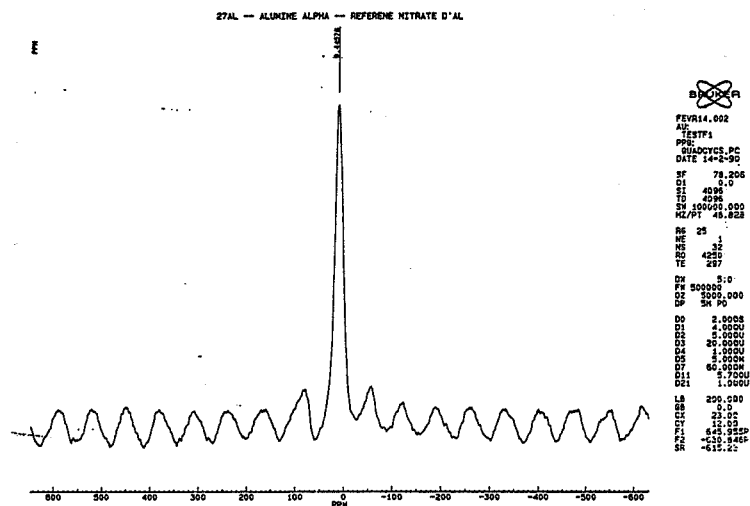


Figure 5.11a. :

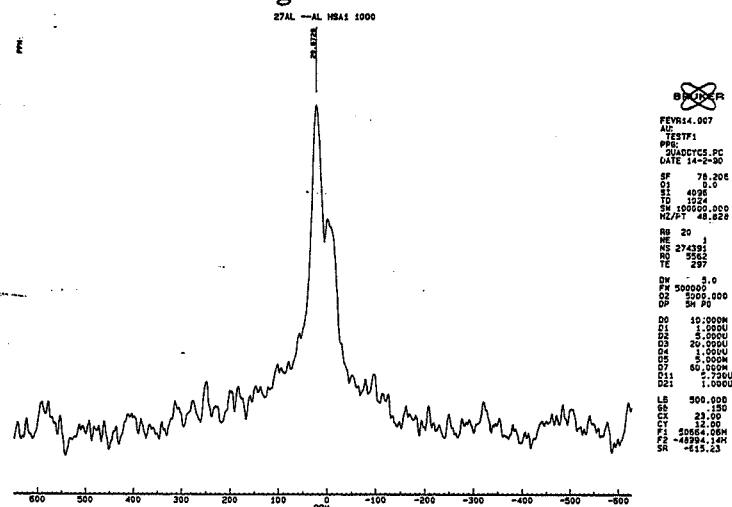


Figure 5.11b. :

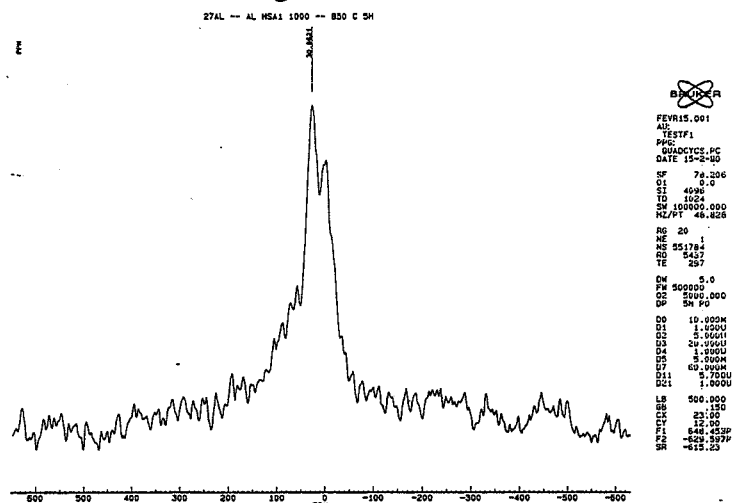


Figure 5.11c. :

Figure 5.11. :

Spectres R.M.N. du nitrate d'aluminium (Référence à 0 ppm) (5.11a.), du produit dopé par  $\text{Al}^{3+}$  à 10 % (5.11b.) et du produit dopé par  $\text{Al}^{3+}$  à 10 % et calciné cinq heures à 1123 K (5.11c.).

### ***1.2.3. Effet du cation dopant sur les propriétés du dioxyde de cérium étudié***

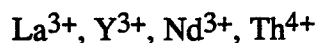
#### ***1.2.3.1. Analyse thermique différentielle***

Ainsi que nous l'avons vu lors de l'étude de l'influence des anions (Cf. I.2.1.2.), cette méthode permet de comparer rapidement les effets des différents cations sur la chute de surface spécifique des produits dopés. Les thermogrammes des produits dopés à une teneur de 2 % non lavés sont ceux des figures 5.12a. et 5.12b.

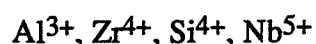
Les références sont les produits dopés par de l'acide nitrique (Figure 5.12a.) ou de l'acide chlorhydrique (Figure 5.12b.), suivant le mode d'introduction du dopant.

Ces thermogrammes permettent de distinguer deux familles de cations :

- les cations "sans effet" par rapport à la référence :

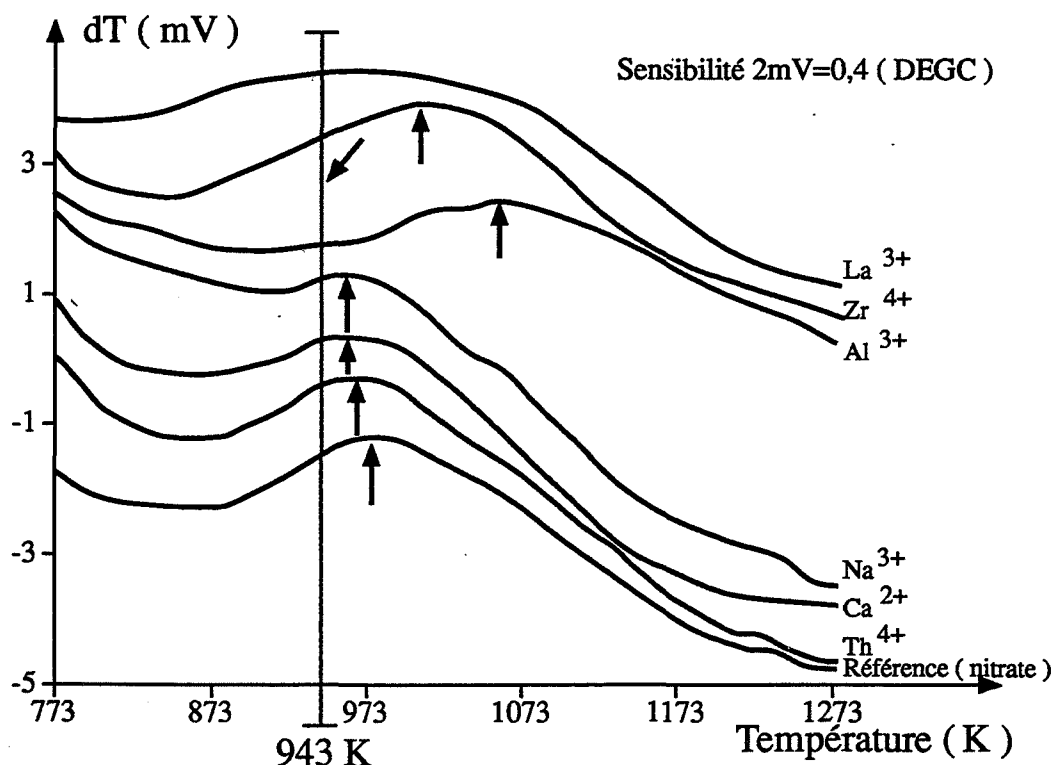


- les cations "ralentisseurs" qui déplacent le pic de chute de surface vers les plus hautes températures :



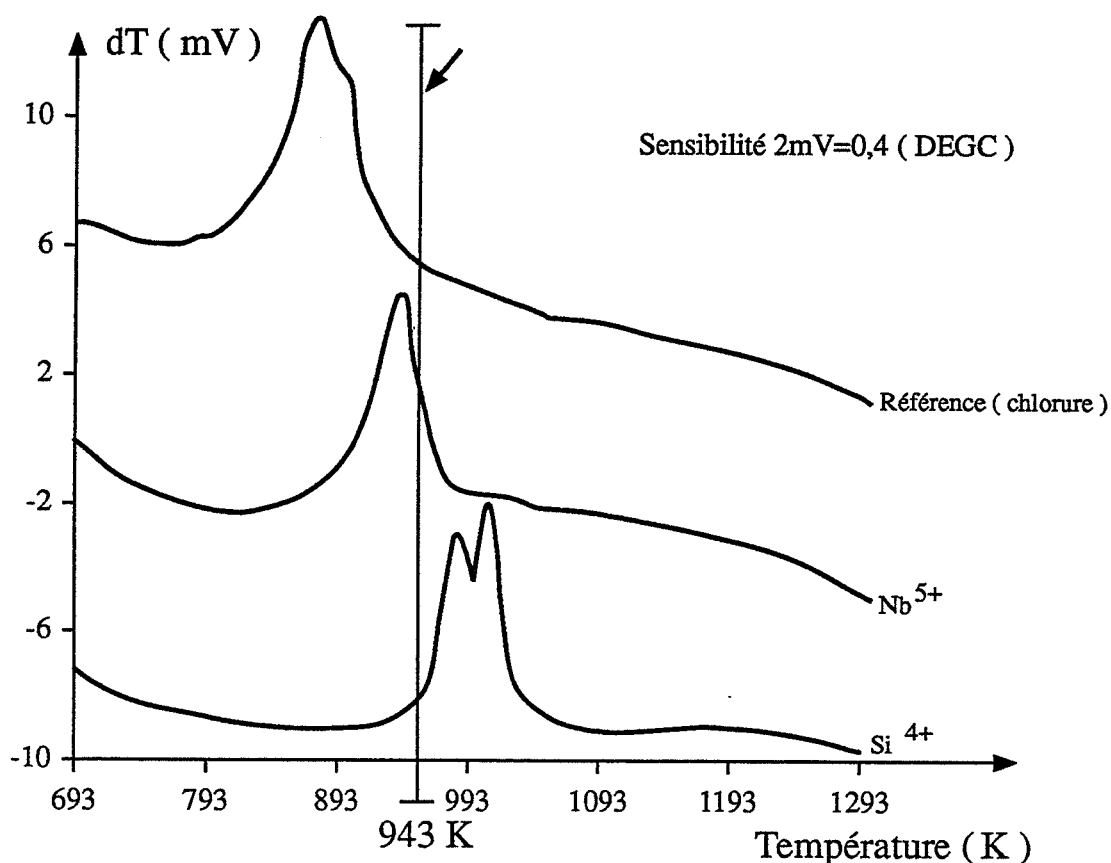
#### ***Remarque :***

Le cas du produit dopé par du lanthane est un peu particulier car le pic exothermique est très étalé. Ceci peut être dû à une teneur résiduelle en nitrates particulièrement élevée dans le cas de ce produit avant lavage.



**Figure 5.12a.**





**Figure 5.12b.**

**Figure 5.12. :**

Thermogrammes obtenus par analyse thermique différentielle des produits dopés par différents cations. Les thermogrammes de la figure 5.12a. sont obtenus à partir de produits dopés par des sels de nitrates avant lavage. Les thermogrammes de la figure 5.12b. sont ceux des produits dopés par des chlorures métalliques.

### *1.2.3.2. Conductivité*

Afin de déterminer l'effet des cations sur la conductivité, celle-ci a été mesurée sur des échantillons pastillés de même dimension, calcinés à 943 K pendant cinq heures sous air. Les contacts électriques sont assurés par deux minces couches d'or déposées par évaporation sous vide à la surface de la pastille. Les mesures sont faites sous air à 773 K en imposant une tension soit continue soit alternative aux bornes de l'échantillon. Le dispositif expérimental est décrit en détail en annexe 1. Les résultats obtenus en continu ou en alternatif sont similaires, les mesures en courant alternatif mettant toutefois en évidence un effet capacitif. Les résultats sont présentés sur les figures 5.13a. et 5.13b. Du fait des ordres de grandeurs très différents trouvés selon la nature du dopant, on observe sur la figure 5.13a. principalement les courbes de conductivité des produits dopés par des cations qui augmentent fortement la conductivité de la cérite, les autres courbes étant quasiment confondues avec l'axe des abscisses. La figure 5.13b. est un effet loupe de cette partie de la figure 5.13a. correspondant aux cations qui modifient peu la conductivité.

Ainsi, les valeurs des conductivités obtenues pour les produits dopés à différentes teneurs permettent également de distinguer deux familles de cations dopants :

- la première famille comprend les cations  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$  qui modifient peu la conductivité par rapport à celle du produit de départ
- la seconde famille est constituée des dopants qui augmentent fortement la conductivité et cela d'autant plus que leur concentration augmente. Ce sont les cations  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  et  $\text{La}^{3+}$ .

**Remarque :**

Parmi la première famille de dopants, le silicium  $\text{Si}^{4+}$  a toutefois un effet particulier. En effet, la conductivité du produit dopé par du silicium tout en restant faible devant celle observée pour les cations de la seconde famille augmente tout de même significativement avec la concentration en silicium  $\text{Si}^{4+}$  introduite (Figure 5.13b.).

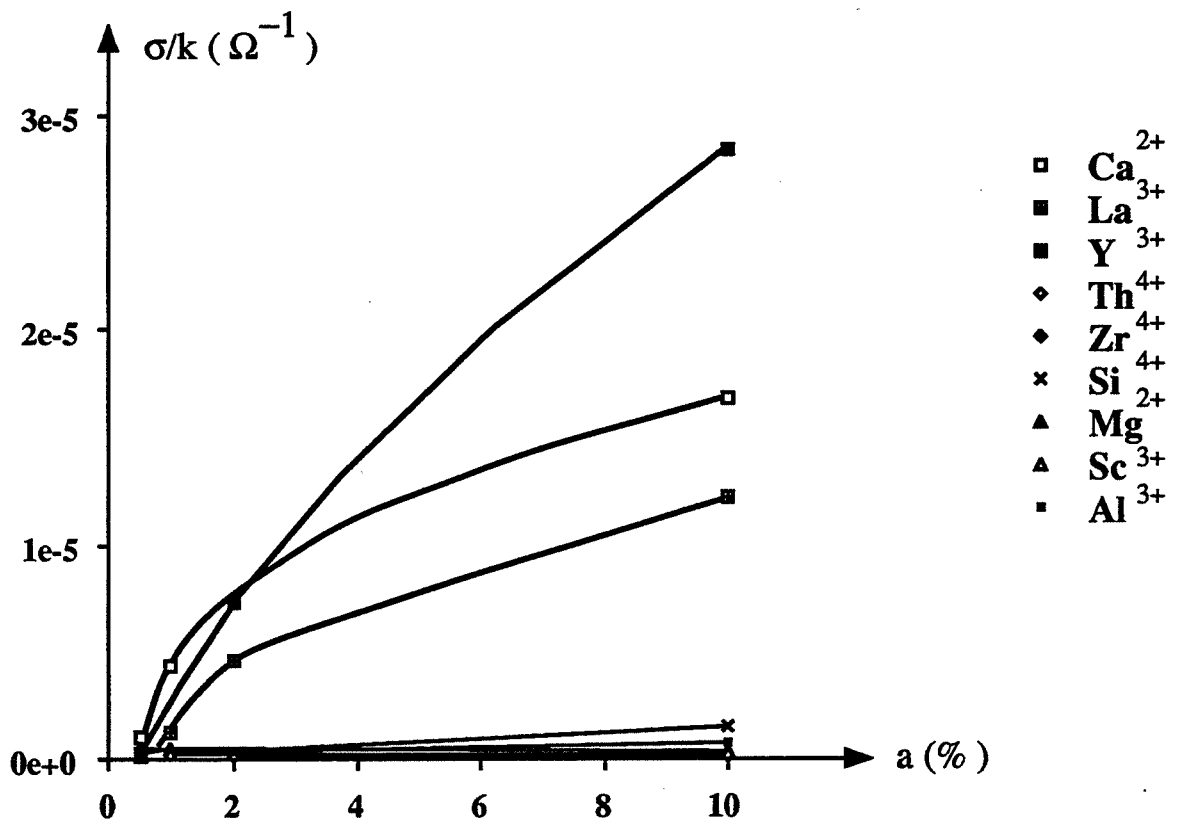


Figure 5.13a.

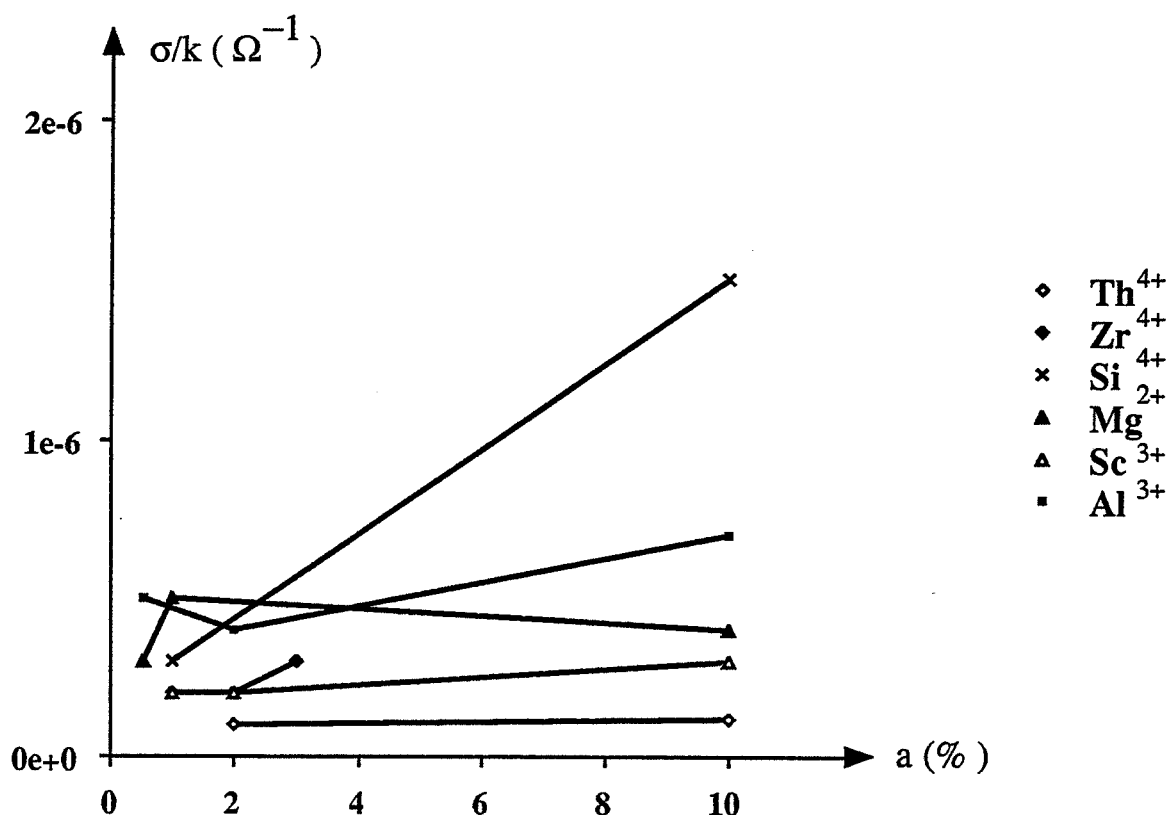


Figure 5.13b.

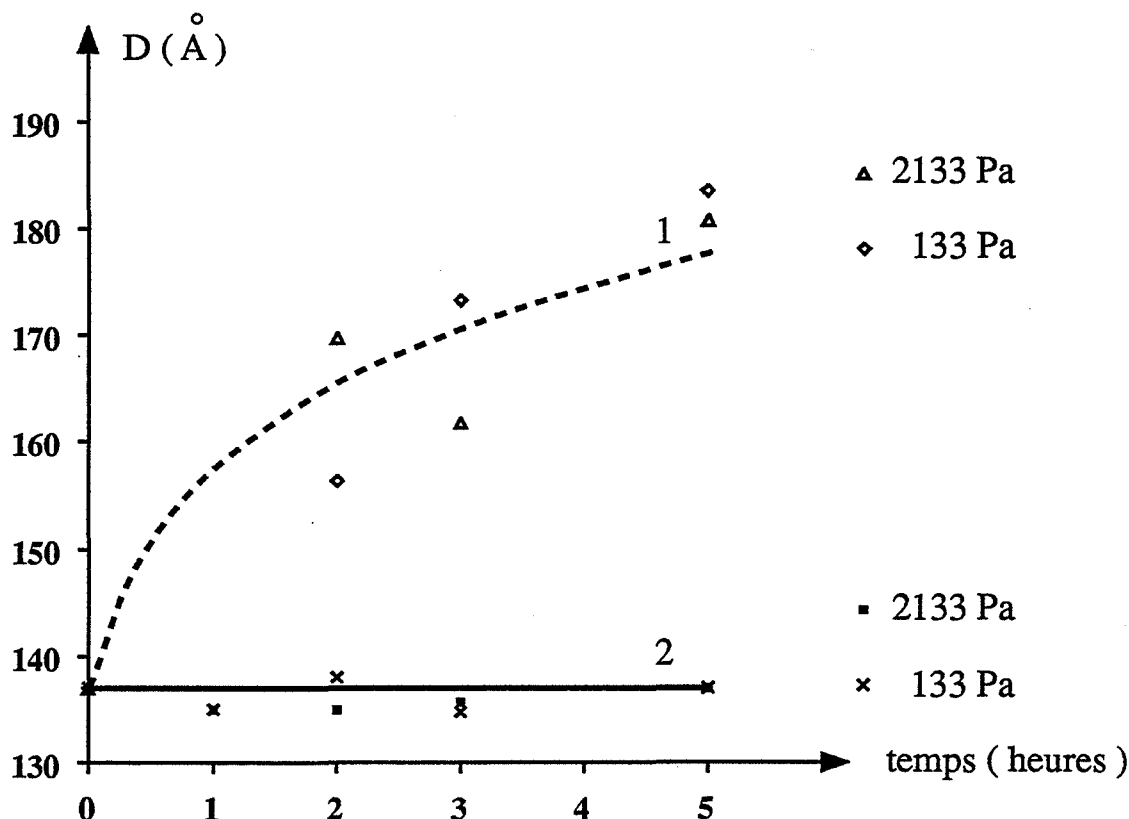
Figure 13. :

Courbes de conductivité en fonction de la teneur a en dopant. La figure 5.13b. est un effet loupe de la figure 5.13a. pour les produits de faible conductivité.

#### 1.2.3.3. Vitesse de grossissement

##### 1.2.3.3.1. Effet de la vapeur d'eau

Les produits dopés par de l'aluminium  $\text{Al}^{3+}$  et du lanthane  $\text{La}^{3+}$  à une concentration de 2 % sont calcinés sous atmosphère contrôlée à 943 K, la pression de vapeur d'eau variant de 133 Pa à 2133 Pa, celle d'oxygène étant maintenue à 267 Pa. La figure 5.14 permet de constater que la vapeur d'eau n'a pas d'effet sur le grossissement, comme cela était déjà le cas pour le produit initial (Cf. Figure 5.1.).



**Figure 5.14. :**  
Effet de la pression de vapeur d'eau sur le grossissement des cristallites de produits dopés par du lanthane (1) ou de l'aluminium (2).

#### I.2.3.3.2 Effet de la concentration en dopant pour deux pressions d'oxygène distinctes

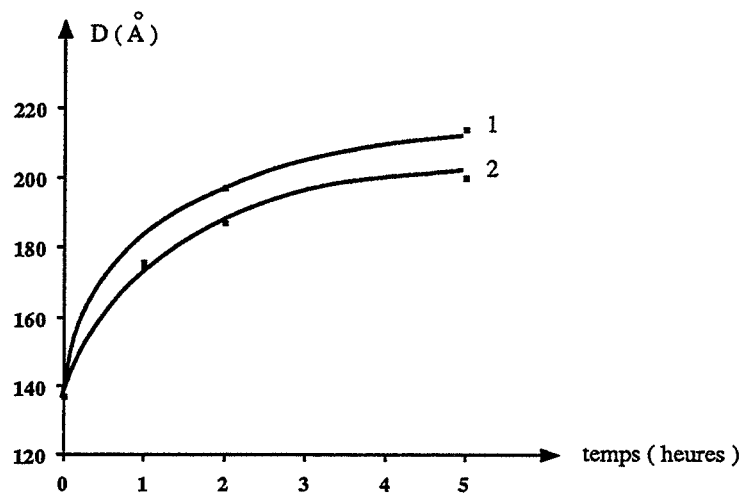
Des échantillons de tous les produits dopés à des concentrations variant de 0,5 % à 10 % sont systématiquement calcinés sous atmosphère contrôlée, sous balayage de gaz (Cf. annexe 1, procédure de calcination des produits dopés). La pression de vapeur d'eau est fixée à 600 Pa, la pression d'oxygène étant soit de 133 Pa soit de 13333 Pa. La température de calcination est de 943 K. Chaque produit dopé est calciné en même temps que le produit pur, de façon à bien vérifier que tous les résultats obtenus soient rigoureusement comparables entre eux. De plus, les diverses courbes de grossissement du produit de départ obtenues à partir de toutes ces références nous donnent deux courbes moyennes de grossissement du produit pur à 133 et 13333 Pa. Celles-ci permettent de vérifier que le comportement de ce produit calciné sous circulation de gaz ("en dynamique") est similaire à celui observé pour une calcination en atmosphère statique, avec un effet ralentisseur de la pression d'oxygène (Figure 5.15a. et 5.15b.) en  $P_{O_2}^{-1/6}$ .

Les courbes de grossissement des divers produits au cours du temps sont lissées au moyen de fonctions mathématiques de la forme (E5.1.) :

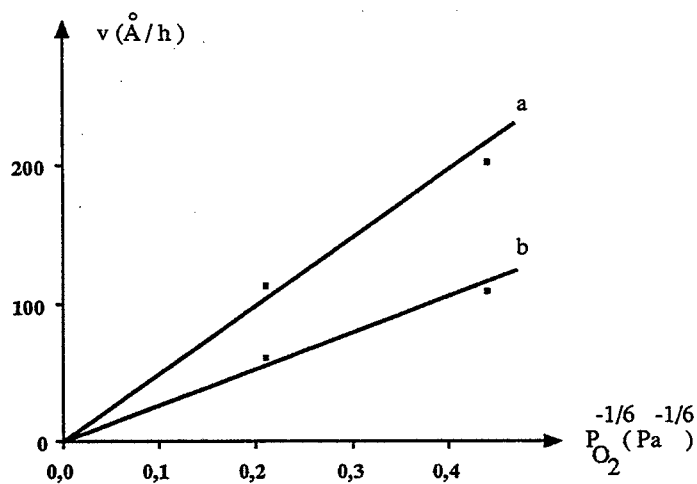
$$D = D_{\text{initial}} (1 + At)^n \quad (\text{E5.3.})$$

avec :  $n = 0,10$   
 $D_{\text{initial}} = 137 \text{ Å}$ .

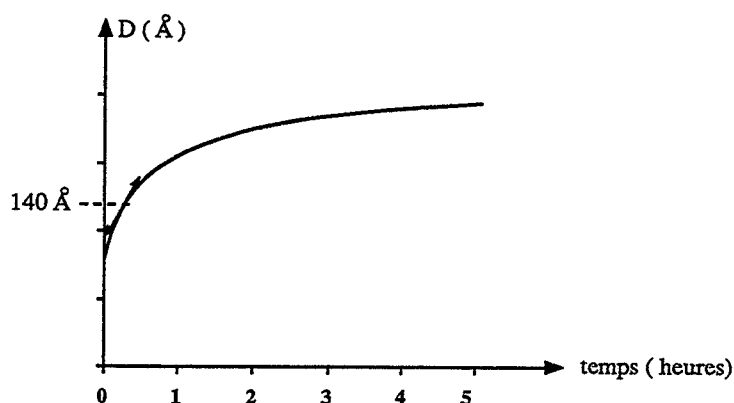
Le paramètre A est fonction de la nature du dopant, de la concentration de celui-ci et de la pression d'oxygène. L'équation (E5.3.) permet de calculer les vitesses de grossissement à avancement constant. L'avancement choisi est de 140 Å (Figure 5.16.).



**Figure 5.15a. :**  
 Courbe de grossissement des cristallites en fonction du temps obtenus pour deux pressions d'oxygène de 133 (1) et 13333 Pa (2) par une calcination de gaz du produit initial.



**Figure 5.15b. :**  
 Effet de la pression d'oxygène sur la vitesse de grossissement du produit initial calciné sous circulation de gaz.

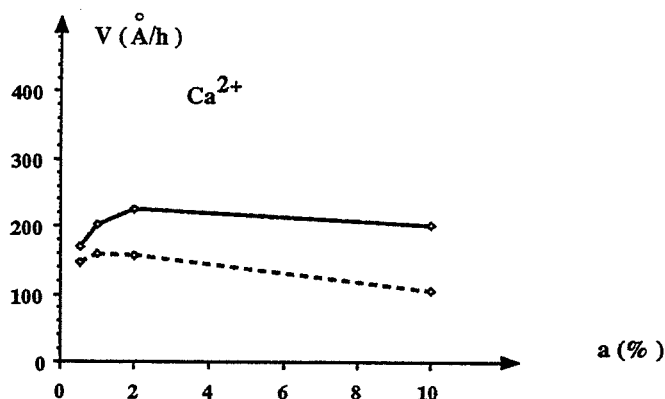


**Figure 5.16. :**  
Avancement choisi pour le calcul de la vitesse

Les courbes de vitesses de grossissement obtenues pour chaque cation en fonction de la concentration en dopant sont celles des figures 5.17. à 5.19. qui correspondent successivement aux cations  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  (Figures 5.17a. et 5.17b.),  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$  et  $\text{Al}^{3+}$  (Figures 5.18a., 5.18b., 5.18c. et 5.18d.) et  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  et  $\text{Si}^{4+}$  (Figures 5.19a., 5.19b. et 5.19c.).

De nouveau, deux familles de cations apparaissent :

- d'une part, les cations qui ralentissent fortement le grossissement des cristallites, dès les faibles concentrations en dopant (1 %). Ce sont les cations  $\text{Mg}^{2+}$  (Figure 5.17b.),  $\text{Sc}^{3+}$  (Figure 5.18c.),  $\text{Al}^{3+}$  (Figure 5.18d.),  $\text{Zr}^{4+}$  (Figure 5.19b.) et  $\text{Si}^{4+}$  (Figure 5.19c.).
- d'autre part, les cations pour lesquels le grossissement reste important à une concentration de 2 %. Les cations  $\text{Ca}^{2+}$  (Figure 5.17a.),  $\text{La}^{3+}$  (Figure 5.18a.),  $\text{Y}^{3+}$  (Figure 5.18b.) et  $\text{Th}^{4+}$  (Figure 5.19a.).



**Figure 5.17a.**

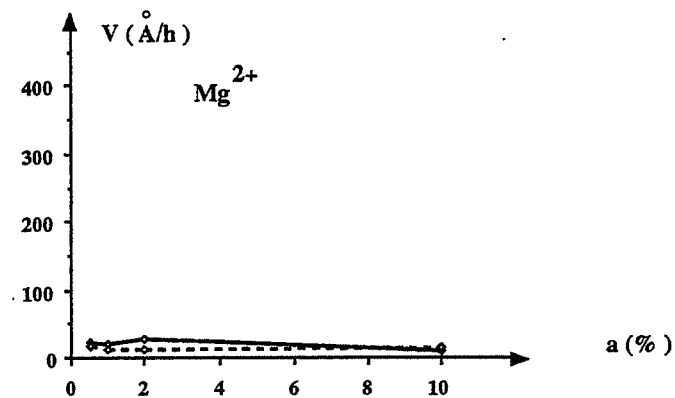


Figure 5.17b.

Figure 5.17. :

Variation de la vitesse de grossissement en fonction de la teneur  $a$  en dopant de charge  $+2$ , pour deux valeurs de la pression d'oxygène de 133 et 13333 Pa. Les figures 5.17a. et 5.17b. correspondent respectivement aux produits dopés par les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ . Les courbes en trait plein et pointillés sont respectivement obtenues à 133 et 13333 Pa.

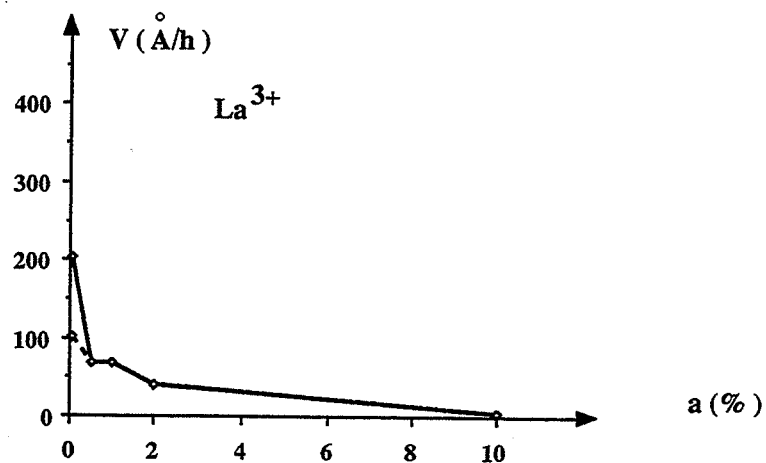


Figure 5.18a.

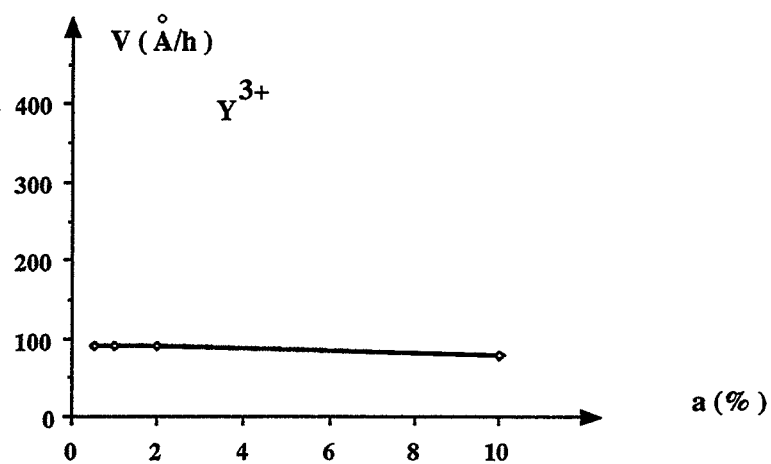


Figure 5.18b.

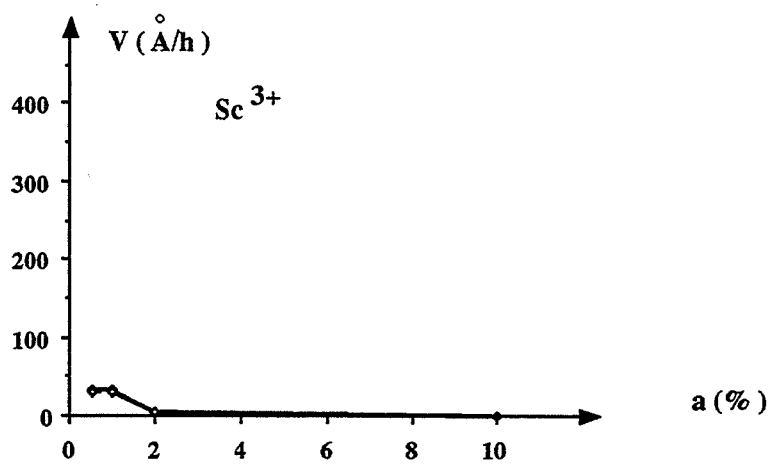


Figure 5.18c.



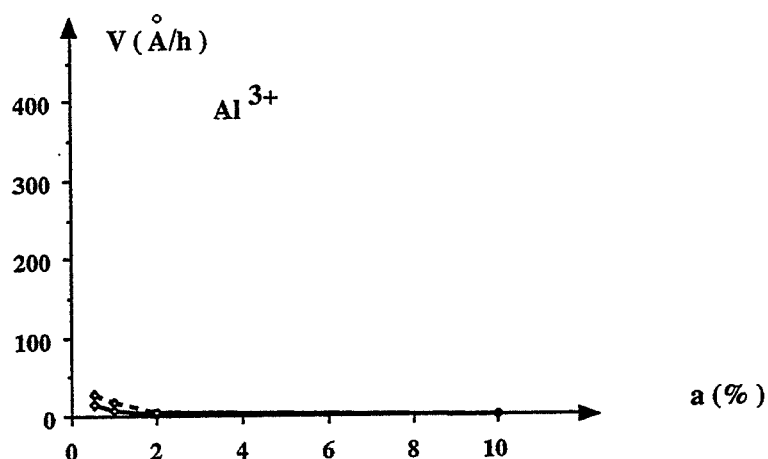


Figure 5.18d.

Figure 5.18. :

Variation de la vitesse de grossissement en fonction de la teneur  $a$  en dopant de charge  $+3$ , pour deux valeurs de la pression d'oxygène de 133 et 13333 Pa. Les figures 5.18a., 5.18b., 5.18c. et 5.18d. correspondent respectivement aux produits dopés par les ions  $Y^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  et  $Sc^{3+}$ . Les courbes en trait plein et pointillés sont respectivement obtenues à 133 et 13333 Pa.

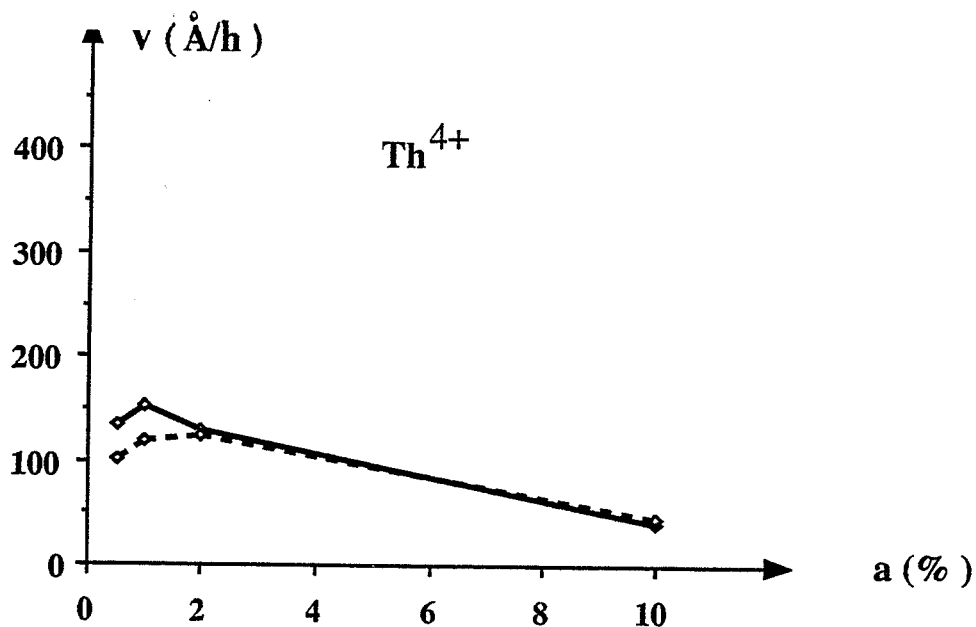


Figure 5.19a.

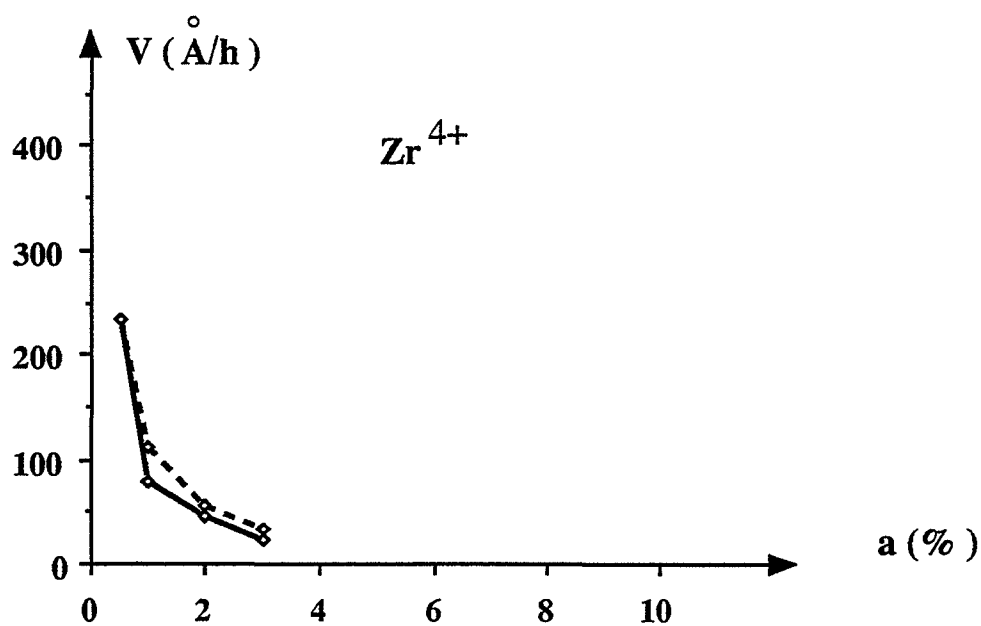


Figure 5.19b.

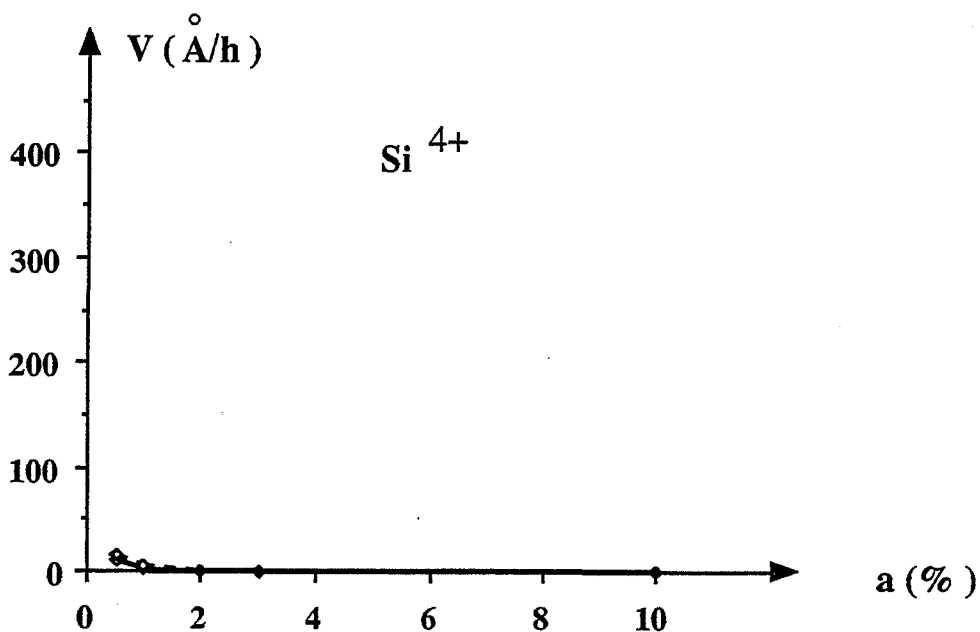


Figure 5.19c.

Figure 5.19. :

Variation de la vitesse de grossissement en fonction de la teneur  $a$  en dopant de charge  $+4$ , pour deux valeurs de la pression d'oxygène de 133 et 13333 Pa. Les figures 5.19a., 5.19b. et 5.19c. correspondent respectivement aux produits dopés par les ions  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  et  $\text{Si}^{4+}$ . Les courbes en trait plein et pointillés sont respectivement obtenues à 133 et 13333 Pa.

Cette distinction entre deux familles de dopants apparait sur la figure 5.20. qui représente la vitesse de grossissement des produits dopés à 10 % en fonction de l'électronégativité dans l'échelle de Pauling (Réf. 5.3). Cette courbe montre de plus que la première famille de dopants (1) semble correspondre aux atomes dont l'électronégativité est supérieure à celle du cérium alors que l'électronégativité des dopants de la seconde famille (2) reste assez voisine de celle du cérium, qui est de 1,1.

Toutefois, le lanthane constitue une exception. En effet, le grossissement d'un produit dopé par le cation  $\text{La}^{3+}$  reste important jusqu'à la teneur de 2 % mais devient très faible pour 10 % de cations introduits. Nous reviendrons ultérieurement sur ce cas particulier (Cf. Chapitre 5, III.).

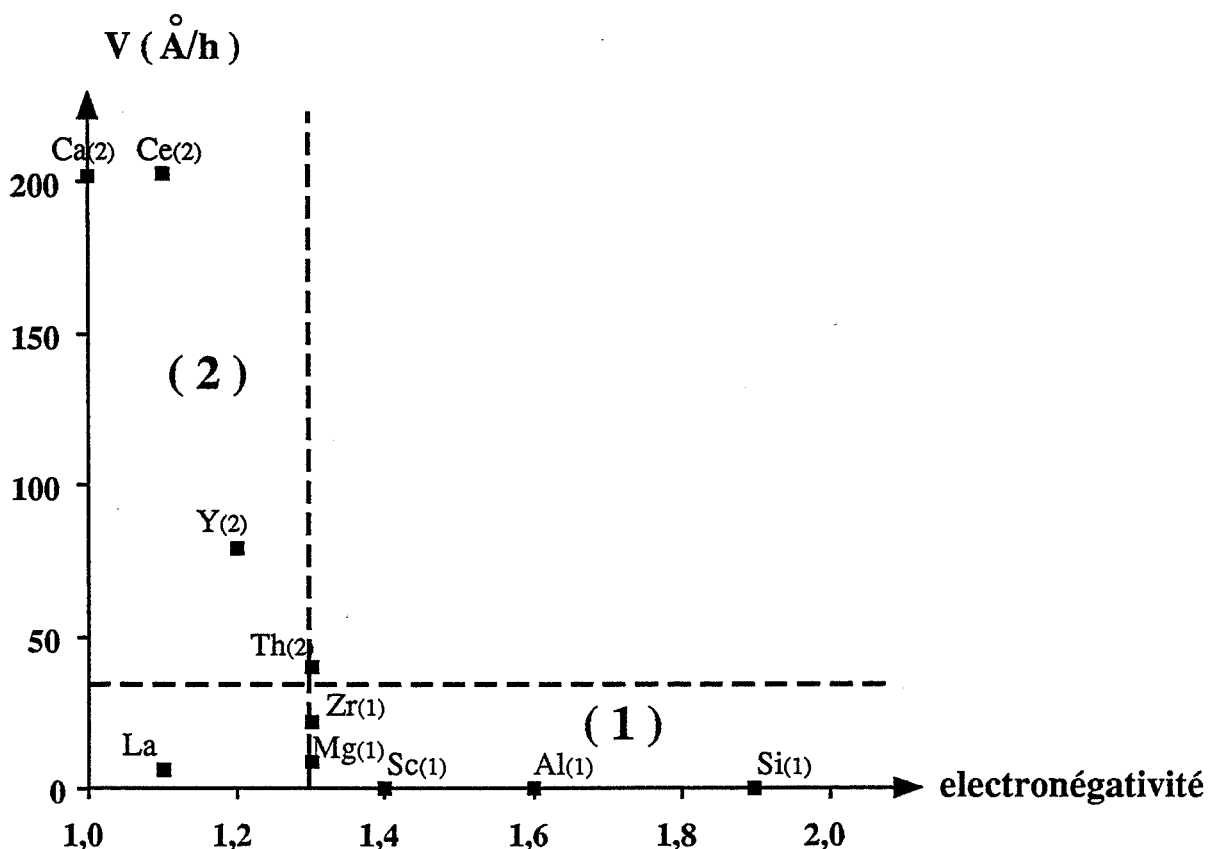
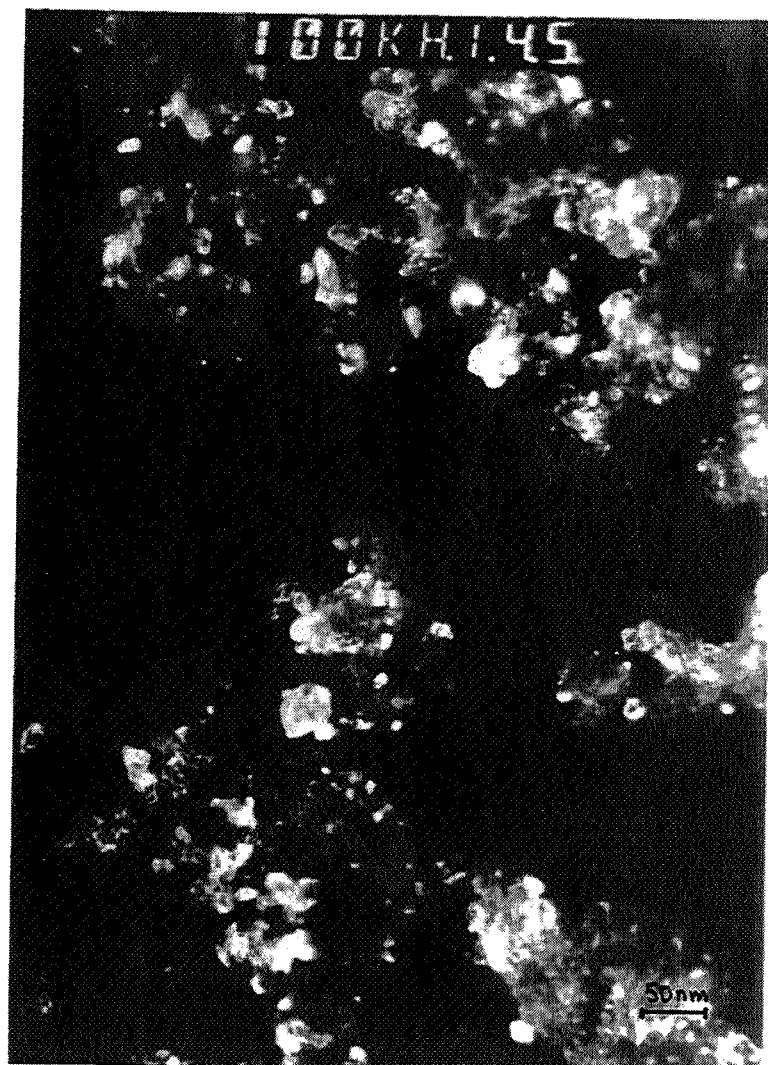
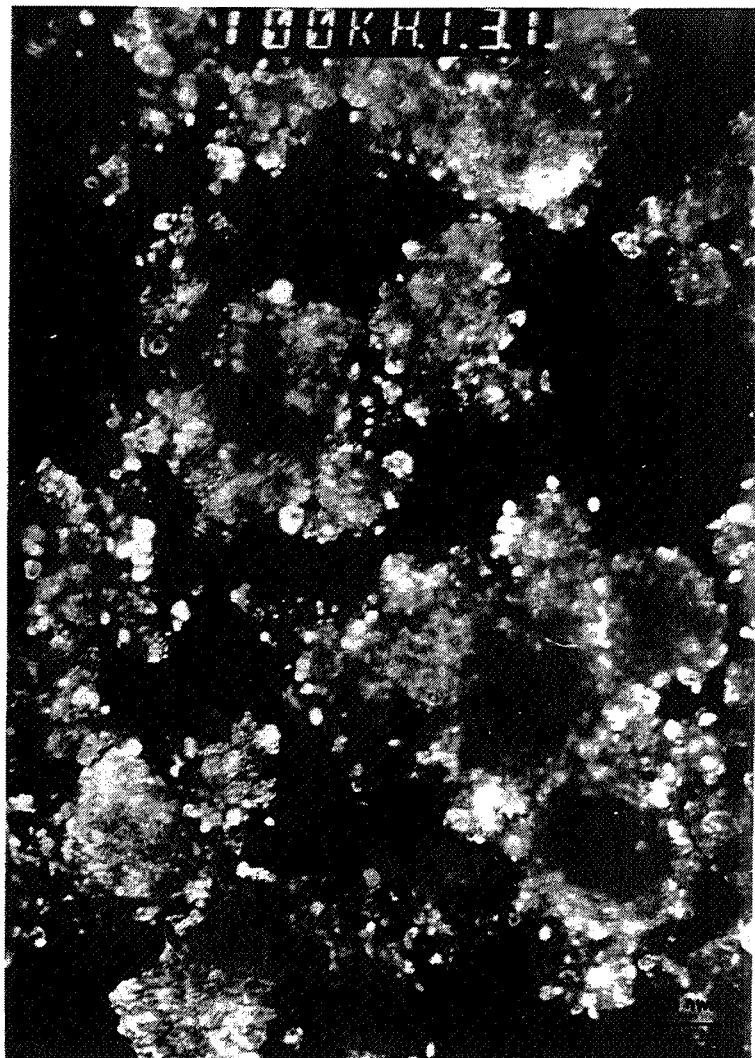


Figure 5.20. :  
Vitesse de grossissement du produit dopé à une teneur de 10 % en fonction de l'électronégativité de l'élément dopant.

De plus, les analyses de microscopie électronique haute résolution à transmission confirme sur des clichés en champ sombre que les cristallites grossissent effectivement pour un produit dopé par des ions  $\text{La}^{3+}$  à une teneur de 2 % au cours d'une calcination de cinq heures à 943 K alors que ceci n'est pas observé pour le produit dopé par les ions  $\text{Si}^{4+}$  calcinés dans les mêmes conditions. En effet, la dimension moyenne des cristallites estimée par cette méthode est de l'ordre de 200 à 250 Å pour le produit dopé par des ions  $\text{La}^{3+}$  après calcination (Cliché 5.1.) alors qu'elle reste de 150 Å environ pour le produit dopé par des ions  $\text{Si}^{4+}$  (Cliché 5.2.).



**Cliché 5.1. :**  
**Microscopie HRTEM en champ sombre sur un produit dopé par du lanthane calciné cinq heures à 943 K.**



**Cliché 5.2. :**  
**Microscopie HRTEM en champ sombre sur un produit dopé par du silicium calciné cinq heures à 943 K.**

#### 1.2.3.4. Corrélation entre électronégativité du dopant et les propriétés de la cérine dopée

Le tableau 5.6. suivant montre dans quelle mesure la corrélation entre l'électronégativité du dopant et la vitesse de grossissement peut être étendue à l'ensemble des résultats expérimentaux. Toutefois, l'électronégativité du dopant n'est sans doute pas la seule cause des phénomènes observés. En effet, le dopage par le magnésium et par le thorium d'électronégativité assez proche ne produit pas les mêmes effets sur la vitesse de grossissement. Il en est de même du lanthane et du calcium. La charge du cation et la dimension du dopant sont sans doute également en prendre en compte : ceci sera mis en évidence dans les parties II et III de ce chapitre consacrées respectivement à l'élaboration d'un modèle de grossissement des cristallites de dioxyde de cérium et à la discussion de la validité de celui-ci.

| Cations $M^{n+}$ | Electronégativité et différence $\Delta$ entre l'électronégativité de M et Ce | ATD déplacement du maximum du pic vers les plus hautes températures | Grossissement (dopé à 10 %) | Conductivité   |
|------------------|-------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|-----------------------------|----------------|
| $Si^{4+}$        | 1,9 ; $\Delta = 0,8$                                                          | <u>oui</u>                                                          | <u>non</u>                  | <u>*faible</u> |
| $Al^{3+}$        | 1,6 ; $\Delta = 0,5$                                                          | <u>oui</u>                                                          | <u>non</u>                  | <u>faible</u>  |
| $Sc^{3+}$        | 1 1,4 ; $\Delta = 0,4$                                                        | non mesuré                                                          | <u>faible</u>               | <u>faible</u>  |
| $Zr^{4+}$        | 1,3 ; $\Delta = 0,2$                                                          | <u>oui</u>                                                          | <u>faible</u>               | <u>faible</u>  |
| $Mg^{2+}$        | 1,3 ; $\Delta = 0,2$                                                          | non mesuré                                                          | <u>faible</u>               | <u>faible</u>  |
| $Th^{4+}$        | 1,3 ; $\Delta = 0,2$                                                          | non                                                                 | oui                         | <u>faible</u>  |
| $Y^{3+}$         | 1,2 ; $\Delta = 0,1$                                                          | non                                                                 | oui                         | **importante   |
| $La^{3+}$        | 2 1,1 ; $\Delta = 0$                                                          | non                                                                 | <u>faible</u>               | importante     |
| $Nd^{3+}$        | 1,1 ; $\Delta = 0$                                                            | non                                                                 | oui                         | importante     |
| $Ca^{2+}$        | 1,1 ; $\Delta = 0$                                                            | non                                                                 | oui                         | importante     |

1 première famille

\*  $< 210^{-6} \Omega \text{ cm}^{-1}$

2 deuxième famille

\*\*  $> 210^{-5} \Omega \text{ cm}^{-1}$

**Tableau 5.6. :**  
Corrélation entre l'électronégativité des cations dopants et les propriétés de la cérine dopée.

## II. Modèle de croissance des cristallites de dioxyde de cérium

Dans cette partie, nous écrirons d'abord un modèle de grossissement qui rende compte du transport d'unités de construction de la cérine des zones à rayon de courbure positif vers zones à rayon de courbure négatif. Puis nous calculerons les vitesses de grossissement théoriques suivant l'étape limitante considérée. Ce modèle fait appel à un certain nombre d'hypothèses concernant les défauts à considérer et leur répartition. Ces hypothèses seront discutées ultérieurement dans la partie 5.III. qui a pour objet l'étude de la validité du modèle.

### II.1. Modèle

#### II.1.1. Nature des défauts ponctuels à considérer

Les défauts peuvent être intrinsèques ou extrinsèques.

##### II.1.1.1. Défauts intrinsèques

Ces défauts sont les lacunes d'oxygène  $V_{\text{O}}^{\circ\circ}$  et les électrons qui sont notés  $\text{Ce}'_{\text{Ce}}$  lorsqu'ils sont piégés sur des sites de cérium (Cf. Chapitre 2).

##### II.1.1.2. Défauts extrinsèques

Les cations dopants introduisent des défauts extrinsèques. Dans la suite, nous supposons que les cations sont insérés en substitution et que la répartition de ces cations est uniforme. La teneur en dopant est notée  $a$  (nombre de sites de cérium occupés par les dopants pour 100 atomes de cérium). Cette teneur est proportionnelle à la concentration volumique habituelle lorsque la solution est suffisamment diluée. Les défauts élémentaires générés par les dopants de nombre de charge 4,3 et 2 sont respectivement :

- $\text{M}^x_{\text{Ce}}$ , par exemple  $\text{Th}^x_{\text{Ce}}$  ou  $\text{Si}^x_{\text{Ce}}$
- $\text{M}'_{\text{Ce}}$ , par exemple  $\text{La}'_{\text{Ce}}$  ou  $\text{Al}'_{\text{Ce}}$
- $\text{M}''_{\text{Ce}}$ , par exemple  $\text{Ca}''_{\text{Ce}}$  ou  $\text{Mg}''_{\text{Ce}}$ .

De plus les lacunes d'oxygène chargées deux fois positivement peuvent s'associer avec les défauts  $(\text{M}_{\text{Ce}})'$  et  $(\text{M}_{\text{Ce}})''$  chargés négativement sous l'effet d'interactions électrostatiques. Les équilibres et les constantes d'association ainsi que les défauts créés sont indiqués dans le tableau 5.7., selon le nombre de charge du dopant :

| Nombre de charge | Equilibre                                                                                                             | Constante $K_{\text{AV}}$                                                                                                                           | Défaut                                    |
|------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| 3                | $\text{M}'_{\text{Ce}} + \text{V}_{\text{O}}^{\circ\circ} \rightleftharpoons (\text{M}, \text{V}_{\text{O}})^{\circ}$ | $K_{\text{AV}} = \frac{ (\text{M}, \text{V}_{\text{O}})^{\circ} }{ \text{M}'_{\text{Ce}}   \text{V}_{\text{O}}^{\circ\circ} } \quad (\text{E5.4.})$ | $(\text{M}, \text{V}_{\text{O}})^{\circ}$ |
| 2                | $\text{M}''_{\text{Ce}} + \text{V}_{\text{O}}^{\circ\circ} \rightleftharpoons (\text{M}, \text{V}_{\text{O}})^x$      | $K_{\text{AV}} = \frac{(\text{M}, \text{V}_{\text{O}})^x}{ \text{M}''_{\text{Ce}}   \text{V}_{\text{O}}^{\circ\circ} } \quad (\text{E5.5.})$        | $(\text{M}, \text{V}_{\text{O}})^x$       |

Tableau 5.7. :

Constante d'équilibre d'association des lacunes d'oxygène et des cations dopants.

Enfin, nous considérerons que les cations étrangers du fait d'une électronégativité plus ou moins forte peuvent attirer des électrons. Nous modéliserons cet effet par la création de défauts associés suivant les équilibres indiqués dans le tableau 5.8. La valeur de la constante d'association dépendra de la valeur de l'électronégativité de l'élément dopant.

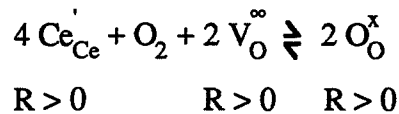
| Nombre de charge | Equilibre                                                | Constante $K_{Ae}$                                                       | Défaut            |
|------------------|----------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|-------------------|
| 4                | $M_{Ce}^x + Ce_{Ce}' \rightleftharpoons (M, Ce_{Ce})'$   | $K_{Ae} = \frac{ (M, Ce_{Ce})' }{ M_{Ce}^x   Ce_{Ce}' } \quad (E5.6.)$   | $(M, Ce_{Ce})'$   |
| 3                | $M_{Ce}' + Ce_{Ce}' \rightleftharpoons (M, Ce_{Ce})''$   | $K_{Ae} = \frac{ (M, Ce_{Ce})'' }{ M_{Ce}'   Ce_{Ce}' } \quad (E5.7.)$   | $(M, Ce_{Ce})''$  |
| 2                | $M_{Ce}'' + Ce_{Ce}' \rightleftharpoons (M, Ce_{Ce})'''$ | $K_{Ae} = \frac{ (M, Ce_{Ce})''' }{ M_{Ce}''   Ce_{Ce}' } \quad (E5.8.)$ | $(M, Ce_{Ce})'''$ |

**Tableau 5.8. :**  
**Constantes d'équilibres d'associations des électrons et des cations dopants.**

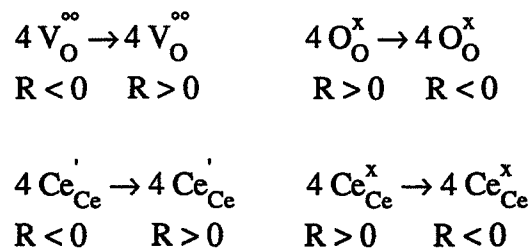
### II.1.2. Modèle

Le modèle proposé est constitué de six étapes élémentaires qui rend compte du transport d'unité de construction représenté par les éléments de structure  $(Ce_{Ce})^x + 2 (O_O)^x$  des zones à rayon de courbure positif vers les zones à rayon de courbure négatif. Ces étapes font intervenir les défauts intrinsèques de la cérine qui sont les lacunes d'oxygène  $V_O^{\circ\circ}$  et les électrons, notés  $Ce_{Ce}'$ , localisés sur les sites cérium. Ces six étapes élémentaires sont les suivantes :

1. Adsorption d'oxygène dans les zones à rayon de courbure positif :

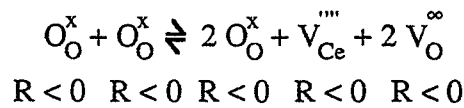


2. Diffusion de l'oxygène ou des lacunes d'oxygène en sens inverse et des électrons dont nous schématiserons le bilan par :

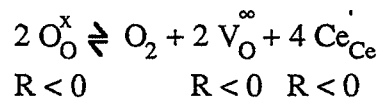




3. Création d'une lacune dans les zones à rayon de courbure négatif :



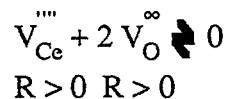
4. Désorption d'oxygène dans les zones à rayon de courbure négatif :



5. Diffusion des cérium  $\text{Ce}^{4+}$  ou des lacunes de cérium en sens inverse :

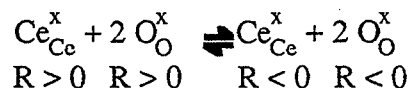


6. Annihilation des lacunes dans les zones à rayon de courbure positif :



**Remarques :**

- i) la somme de ces six étapes nous donne le bilan global suivant :



Ceci traduit effectivement le transport d'une unité de construction des zones à rayon de courbure positif vers les zones à rayon de courbure négatif.

- ii) l'étape de diffusion des électrons ne peut pas être dissociée de celles des lacunes car la présence simultanée d'électrons et de lacune d'oxygène est nécessaire pour assurer l'adsorption d'oxygène à l'étape 1 ou la désorption d'oxygène à l'étape 4. De plus, dans l'étape 2, ce sont bien les électrons qui diffusent et non les atomes de cérium. Il y a toujours autant de cérium dans les zones à rayon de courbures négatives et positives.
- iii) l'adsorption d'oxygène se fait dans les zones à rayon de courbure positif et la désorption d'oxygène dans les zones à rayon de courbure négatif. Ceci est dû à la variation de la constante K de l'équilibre avec l'oxygène suivant le rayon de courbure. C'est aussi cette variation qui induit un gradient de concentration de lacunes d'oxygène et d'électrons.

- iv) la création de lacune cationique se fait dans les zones à rayon de courbure négative, par suite du rapprochement de deux oxygène ( $O_O^x$ ). Ce rapprochement se fait préférentiellement dans ces zones, car c'est également là que se produit la désorption d'oxygène.
- v) dans ce modèle n'apparaissent pas les défauts introduits par les dopants. Le grossissement est donc supposé se faire dans tous les cas principalement par le transport d'unité de construction du réseau initial de cérine,  $(Ce^x_{Ce} + 2 (O_O)^x)$ . Ceci est cohérent avec une concentration en dopant qui n'excède pas 10 %.
- vi) aucune hypothèse n'est faite sur le chemin de diffusion des espèces (surface ou volume).

## II.2. Calcul de la vitesse théorique du processus de grossissement

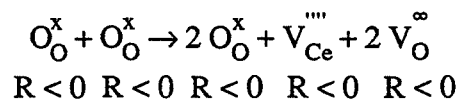
Pour faire ce calcul, nous considérons qu'une des étapes du modèle est limitante et que toutes les autres étapes sont alors à l'équilibre. De plus, l'oxyde de cérium se mettant très rapidement en équilibre avec l'oxygène (Cf. Chapitre 2), les cas où les étapes d'adsorption (1) ou de désorption (4) d'oxygène ne sont pas à l'équilibre ne seront pas envisagés. Il reste donc à considérer soit les réactions 3 et 6, soit les étapes de diffusion 2 et 5.

### II.2.1. Cas où une réaction quasichimique est limitante

Les coefficients de diffusion sont alors infinis tout en conservant un flux fini. Dans ce cas (Cf. Annexe 5), les concentrations des espèces qui diffusent sont quasiment les mêmes dans les zones à rayon de courbure positif et négatif.

#### II.2.1.1. L'étape (3) de création de lacune cationique est limitante

Cette étape s'écrit :



La vitesse  $v$  du processus s'exprime alors suivant :

$$v_{[3]} = k_3 - k_3' \frac{|V_{Ce}^{''''}|}{|V_O^{\infty}|^2}$$

$$R < 0 \quad R < 0$$

Par ailleurs, les étapes de diffusion ne sont pas limitantes. En ce cas, on peut montrer que :  $|V_O^{\infty}|_{R < 0} \approx |V_O^{\infty}|_{R > 0}$ .

$v_{[3]}$  devient alors :

$$v_{[3]} = k_3 - k_3' \frac{|V_{Ce}^{''''}|}{|V_O^{\infty}|^2}$$

$$R > 0 \quad R > 0$$

Enfin, la constante d'équilibre  $k_6$  de l'étape (6) d'annihilation des lacunes s'écrit :

$$K_6 = |V_{Ce}^{'''}|^{-1} |V_O^{\infty}|^2$$

$$R > 0 \quad R > 0$$

La vitesse du processus est donc dans ce cas, une constante indépendante de la concentration en défauts et de la présence de dopants :

$$v_{[3]} = k_3 - k_3'/K_6 \quad (E5.9.)$$

#### *II.2.1.2. L'étape (6) d'annihilation des lacunes est l'étape limitante*

Comme précédemment, il est possible de montrer que la vitesse du processus  $v_6$  est une constante :

$$v_{[6]} = k_6 K_3 \quad (E5.10.)$$

où  $K_3$  est la constante d'équilibre de la création de lacune cationique.

Ces deux étapes ne donnent donc pas lieu à une vitesse fonction de la pression partielle d'oxygène.

### *II.2.2. Cas où une diffusion est limitante*

#### *II.2.2.1. Calcul général du flux de diffusion*

Dans ce cas, le flux de diffusion nous donne la vitesse du processus de grossissement. D'une manière générale, les espèces considérées vont diffuser sous l'influence d'un gradient de concentration.

De plus, la diffusion des lacunes d'oxygène ne peut pas être dissociée de celle des électrons. Ceci fait apparaître un champ électrique de couplage  $E_c$  dans la couche de diffusion dû au déplacement simultané de deux espèces chargées. Ce champ va modifier les flux de diffusion de chacune des deux espèces.  $E_c$  dérive d'un potentiel  $\rho(x)$  qui obéit à la loi de Poisson, ce qui nous donne, en considérant une diffusion le long d'un axe  $O_x$  :

$$\frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} = \frac{8\pi q_e}{\epsilon} s (2 j_O(x) - j_e(x)) = \frac{\partial E_c}{\partial x} \quad (E5.11.)$$

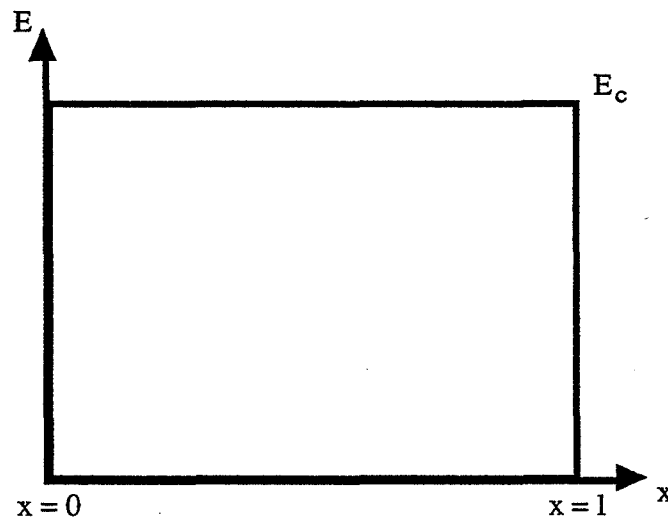
avec :  $q_e$  : charge de l'électron  
 $s$  : surface de la section perpendiculaire à la direction de diffusion  
 $j_O$  : flux de diffusion des lacunes d'oxygène  
 $j_e$  : flux de diffusion des électrons.

Dans le cas où la valeur de  $E_c$  est indépendante de la position  $x$  dans la couche de diffusion, c'est-à-dire si  $E_c$  est uniforme, il vient en utilisant (E5.11.) :

$$2 j_O(x) = j_e(x) \quad \text{pour tout } x \quad (E5.12.)$$

**Remarque :**

Les électrons et les lacunes diffusent des zones à rayon de courbure négatif vers les zones à rayon de courbure positif. Dans chacune de ces zones, nous pouvons écrire une équation d'électroneutralité. Ceci implique qu'il n'y ait pas de champ électrique créé par une différence de charge entre ces deux zones. Par contre, lorsque l'étape limitante est la diffusion des lacunes et des électrons, la diffusion simultanée de ces deux espèces fait apparaître un champ local  $E_c(x)$  dans la couche de diffusion que nous considérons uniforme en première approximation. Le profil du champ considéré est donc le suivant :



**Figure 5.21. :**

**Profil du champ  $E_c$  dans la couche de diffusion.**

Les abscisses  $x = 0$  et  $x = l$  représentent respectivement les zones à rayon de courbure négatif et positif.

$l$  est la longueur du chemin de diffusion.

Le calcul du flux de diffusion d'une espèce  $y$  sous l'effet d'un champ électrique et d'un gradient de concentration s'avère donc nécessaire. Ce calcul est reporté en annexe 5. Il conduit à l'expression générale (E5.13.) suivante :

$$J_y = \frac{D_y^\circ}{1} (1 - b) y_{(R<0)} (1 - k l z E) \quad (E5.13.)$$

avec :  $D_y^\circ$  : coefficient de diffusion de l'espèce  $y$  en l'absence d'un champ  $E$  et pour des solutions diluées

$b$  : fraction de sites de diffusions occupés

$k = q_e/RT$  où  $q_e$  est la charge de l'électron  
 $z$  est le nombre de charge de l'espèce  $y$ .

L'expression (E5.13.) est valable (Cf. Annexe 5) pour calculer le flux  $J_y$  d'une particule  $y$  sous l'effet d'un gradient de concentration important et négatif des zones à rayon de courbure positif aux zones à rayon de courbure négatif, et sous l'effet du champ électrique  $E$  faible, dans le cas d'un régime quasi stationnaire.

#### II.2.2.2. Calcul des vitesses théoriques en fonction des concentrations en défaut

##### II.2.2.2.1. Fraction de sites occupés

L'expression générale du flux de diffusion d'une espèce  $y$  sous l'effet d'un champ  $E$  et d'un gradient de concentration est d'après (E5.13.) :

$$J_y = D_y^\circ (1 - b) y_{(R<0)} (1 - k l z E)$$

Le terme  $b$  est la fraction de sites occupés. Que les espèces qui diffusent soient des lacunes de cérium, des lacunes d'oxygène ou des électrons, il est clair que la présence de cations dopants va effectivement générer des sites occupés pour la diffusion. En effet, nous considérons des espèces associées faisant intervenir des électrons et des lacunes d'oxygène qui ne diffusent pas et occupent donc des sites. Toutefois, la concentration totale en dopant n'excède pas 10 %.

Le terme  $(1 - b)$  aura donc pour valeur minimale 0,9. De plus, il existe toujours des chemins de diffusion ne comportant pas de dopant. D'autre part, la concentration des espèces qui diffusent est suffisamment faible pour pouvoir négliger l'occupation du site d'accueil par un défaut non associé. Finalement, nous considérerons que le terme  $(1 - b)$  peut pour le modèle à établir, se réduire à l'unité.

Par ailleurs, lorsque le champ  $E$  est nul, le flux de diffusion se réduit à :

$$J_y = \frac{D_y^\circ}{l} y_{(R<0)} \quad (E5.14.)$$

Par la suite, nous noterons simplement  $D_y$  le coefficient de diffusion  $D_y^\circ$  de l'espèce  $y$  en l'absence de champ électrique  $E$ .

##### II.2.2.2.2. La diffusion des lacunes de cérium est limitante

La vitesse  $v_{[5]}$  de grossissement est alors donnée par le flux de diffusion des lacunes de cérium noté  $j_{Ce}$  sous le seul effet d'un gradient de concentration. L'expression (E5.14.) nous donne :

$$j_{Ce} = \frac{D_{Ce}}{l} |V_{Ce}^{''''}|_{R<0} \quad (E5.15.)$$

où  $D_{Ce}$  est le coefficient de diffusion des lacunes de cérium et où  $|V_{Ce}^{''''}|_{R<0}$  est la teneur en lacunes de cérium.

### II.2.2.2.3. La diffusion des lacunes d'oxygène est limitante

La vitesse  $v_{[2]}$  de grossissement s'exprime dans ce cas à l'aide du flux de diffusion des lacunes d'oxygène. Toutefois, cette diffusion se produit en même temps que celle des électrons. De ce fait, les flux de diffusion de chacune de ces deux espèces sont couplés, par l'intermédiaire d'un champ  $E_c$  de couplage. Exprimons d'abord à l'aide de (E5.13.) les flux de diffusion des lacunes d'oxygène et des électrons notés respectivement  $j_O$  et  $j_e$ . Il vient :

$$j_O = \frac{D_O}{l} |V_O^{\infty}|_{R<0} (1 - 2 k l E_c)$$

$$j_e = \frac{D_e}{l} |Ce'_{Ce}|_{R<0} (1 + k l E_c)$$

Le champ  $E_c$  de couplage peut alors être calculé dans le cas où nous le supposons uniforme à l'aide de l'équation (E5.12.) d'après laquelle :

$$2 j_O = j_e$$

Finalement, le flux de diffusion  $j_O$  des lacunes d'oxygène est donc :

$$j_O = \frac{D_O}{l} |V_O^{\infty}|_{R<0} \frac{3 D_e |Ce'_{Ce}|_{R<0}}{D_e |Ce'_{Ce}|_{R<0} + 4 D_O |V_O^{\infty}|_{R<0}} \quad (E5.16a.)$$

En notant respectivement  $j_O^{\circ}$  et  $j_e^{\circ}$  le flux moyen de chacune des deux espèces  $V_O^{\infty}$  et  $Ce'_{Ce}$ , c'est-à-dire en l'absence de champ  $E_c$  de couplage, le flux  $j_O$  des lacunes d'oxygène s'écrit :

$$j_O = \frac{3 j_O^{\circ} j_e^{\circ}}{j_e^{\circ} + 4 j_O^{\circ}} \quad (E5.16b.)$$

Cette expression (E5.16b.) nous montre que le flux des lacunes d'oxygène sera déterminé par le flux propre le plus faible de chacune des deux espèces. En effet, si  $j_e^{\circ}$  est fort devant  $j_O^{\circ}$  le flux  $j_O$  devient :

$$j_O = 3 j_O^{\circ}$$

Au contraire, si  $j_e^{\circ}$  est faible devant  $j_O^{\circ}$ , le flux  $j_O$  est alors :

$$j_O = \frac{3}{4} j_e^{\circ}$$

### II.2.2.3. Calcul des vitesses théoriques de grossissement en fonction des teneurs en dopant $a$ et de la pression d'oxygène

Les grandeurs expérimentalement fixées sont la teneur en dopant et la pression d'oxygène. Les concentrations en défauts sont donc à calculer en fonction de ces paramètres. Ceci permettra par la suite de pouvoir comparer les vitesses théoriques et expérimentales.

#### II.2.2.3.1. Principe général de calcul

Les concentrations en défauts dans les zones à rayon de courbure négatif sont obtenues en résolvant le système comprenant les équations suivantes écrites dans cette zone :

- l'équation d'électroneutralité
- la conservation de l'élément dopant
- la constante  $K_{AV}$  d'équilibre d'association avec les lacunes d'oxygène
- la constante  $K_{Ae}$  d'équilibre d'association avec les électrons
- la constante  $K_d$  d'équilibre avec l'oxygène
- la constante  $K_3$  de l'équilibre de création de lacune cationique

Le tableau 5.9. indique suivant le nombre de charge du dopant, les expressions des équations d'électroneutralité et de conservation de l'élément dopant.

| Dopant | Défauts                                                          | Electroneutralité                                                                            | Conservation du dopant                               |
|--------|------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| Sans   | $I \begin{pmatrix} V_{Ce}''' \\ Ce_{Ce}' \\ V_O'' \end{pmatrix}$ | $2  V_O''  =  Ce_{Ce}'  + 4  V_{Ce}''' $                                                     | ---                                                  |
| $4^+$  | $I + M_{Ce}^x, (M, Ce_{Ce})'$                                    | $2  V_O''  =  Ce_{Ce}'  + 4  V_{Ce}'''  +  (M, Ce_{Ce})' $                                   | $a =  M_{Ce}^x  +  (M, Ce_{Ce})' $                   |
| $3^+$  | $I + M_{Ce}' + (M, V_O)^\circ + (M, Ce_{Ce})''$                  | $2  V_O''  +  (M, V_O)^\circ  =  Ce_{Ce}'  + 4  V_{Ce}'''  +  M_{Ce}'  + 2  (M, Ce_{Ce})'' $ | $a =  M_{Ce}'  +  (M, Ce_{Ce})'  +  (M, V_O)^\circ $ |
| $2^+$  | $I + M_{Ce}'' + (M, V_O)^x + (M, Ce_{Ce})'''$                    | $2  V_O''  = 2  M_{Ce}''  +  Ce_{Ce}'  + 4  V_{Ce}'''  + 3  (M, Ce_{Ce})''' $                | $a =  (M, V_O)^x  +  M_{Ce}''  +  (M, Ce_{Ce})''' $  |

**Tableau 5.9. :**

**Equation d'électroneutralité et de conservation du dopant en fonction de son nombre de charge.**

- \* Les constantes d'équilibres d'association de défauts ont été explicitées en II.1.1.2. dans les tableaux 5.7. et 5.8. (E5.3. à E5.8.).
- \* La constante d'équilibre avec l'oxygène, notée  $K$  dans le cas du produit de départ et  $K_d$  dans le cas d'un produit dopé  $a$  pour expression :

$$K_{(d)} = P_{O_2}^{1/2} |V_O''| |Ce_{Ce}'|^2 \quad (E5.17.)$$

La distinction entre  $K$  et  $K_d$  est faite de façon à tenir compte d'une variation de cette constante d'équilibre entre la cérine pure et la cérine dopée.

\* La constante  $K_3$  de l'équilibre de création de lacunes cationiques s'écrit :

$$K_3 = |V_O^{\circ}|^2 |V_{Ce}^{\prime\prime}| \quad (E5.18.)$$

La résolution complète de tels systèmes peut être compliquée. Pratiquement, le calcul est fait en considérant les cas limites où l'équation d'électroneutralité se limite à l'égalité entre deux concentrations d'espèces de charges opposées (cas de Brouwer). Nous allons donc considérer tous les cas possibles pour chaque cation dopant. Ceci sera toutefois fait en considérant les quatre cas suivants :

- 1) Il n'existe pas de défauts associés ( $K_{AV} \approx 0$  et  $K_{Ae} \approx 0$ ).
- 2) Les défauts associés existent :
  - 2.1) Le défaut constitué du dopant associé aux lacunes d'oxygène est majoritaire devant celui constitué du dopant associé à l'électron
  - 2.2) Ces deux défauts sont en concentrations quasiment équivalentes.
  - 2.3) Le défaut constitué du dopant associé à l'électron est en concentration majoritaire devant celle du défaut associé aux lacunes d'oxygène.

Les cas 2.1) et 2.2) ne seront bien entendu envisagés que pour les dopants de charge +2 ou +3, car les cations de nombre de charge +4 donnant lieu à des défauts non chargés ne s'associent pas aux lacunes d'oxygène.

Les différents cas de Brouwer ainsi déterminés sont indiqués dans les tableaux 5.10., 5.11. et 5.12. respectivement pour un cation de nombre de charge +4, +3 ou +2.

Dans ces tableaux, les espèces soulignées d'un trait pointillé sont en concentration négligeables devant celles soulignées en trait plein. Nous avons de plus toujours considéré que la concentration en lacunes de cérium, en lacunes d'oxygène et en électrons (qui sont les seuls défauts du produit non dopé) sont négligeables devant les concentrations des défauts comportant le cation dopant dans le cas où la concentration des ces derniers défauts n'est pas elle-même négligeable dans l'équation de conservation du dopant. Par contre, nous n'avons pas négligé systématiquement la concentration en lacunes de cérium devant celles des électrons ou des lacunes d'oxygène car bien que les défauts intrinsèques majoritaires de la cérine soient les électrons et les lacunes d'oxygène, ceci ne se justifie pas. En effet, lorsque l'on considère un produit dont les cristallites grossissent, la concentration en lacunes de cérium est fixée par l'étape 3 (écrite dans les zones à rayon de courbure négatif) du modèle de grossissement et peut parfaitement être élevée. Au contraire, lorsque le produit ne grossit plus, on ne peut plus utiliser cette étape 3 pour calculer la concentration en lacunes de cérium. Dans ce cas, les concentrations en défauts sont quasiment les mêmes partout et elles sont déterminées par la constante  $K_d$  de l'équilibre avec l'oxygène, la concentration en lacunes de cérium étant très faible devant celles des lacunes et des électrons.



| Système                                                              | Electroneutralité                                                 | Cas de Brouwer                                                    | Notation         |
|----------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|------------------|
| Cérine non dopée                                                     | $2 V_O^\infty  =  Ce_{Ce}'  + 4 V_{Ce}^{''''} $                   | $2 V_O^\infty  =  Ce_{Ce}' $<br>$ V_O^\infty  = 2 V_{Ce}^{''''} $ | 1.a.<br>1.b.     |
| Sans association<br>$a =  M_{Ce}^x $                                 | $2 V_O^\infty  =  Ce_{Ce}'  + 4 V_{Ce}^{''''} $                   | $2 V_O^\infty  =  Ce_{Ce}' $<br>$ V_O^\infty  = 2 V_{Ce}^{''''} $ | 4.1.a.<br>4.1.b. |
| Association avec les électrons<br>$a =  M_{Ce}^x  +  (M, Ce_{Ce})' $ | $2 V_O^\infty  =  Ce_{Ce}'  +  (M, Ce_{Ce})'  + 4 V_{Ce}^{''''} $ |                                                                   |                  |
| $a =  M_{Ce}^x $                                                     | $2 V_O^\infty  =  Ce_{Ce}'  +  (M, Ce_{Ce})'  + 4 V_{Ce}^{''''} $ | $2 V_O^\infty  =  Ce_{Ce}' $                                      | 4.2.a.           |
|                                                                      |                                                                   | $2 V_O^\infty  = 4 V_{Ce}^{''''} $                                | 4.2.b.           |
|                                                                      |                                                                   | $2 V_O^\infty  =  (M, Ce_{Ce})' $                                 | 4.2.c.           |
| $a = (M, Ce_{Ce})'$                                                  | $2 V_O^\infty  =  Ce_{Ce}'  +  (M, Ce_{Ce})'  + 4 V_{Ce}^{''''} $ | $2 V_O^\infty  =  (M, Ce_{Ce})' $                                 | 4.2.d.           |

**Tableau 5.10. :**

**Cas de Brouwer dans le cas de la cérine non dopée et dans le cas d'un dopant de nombre de charge 4.**

| Système                                                                                                                                                      | Electroneutralité                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | Cas de Brouwer                                                                                                                                                                                            | Notation                                                         |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| Sans association<br>$a =  M'_{Ce} $                                                                                                                          | $2 V_O^\infty  =  M'_{Ce} $<br>$+  Ce'_{Ce}  + 4 V_{Ce}^{''''} $                                                                                                                                                                                                                                                     | $2 V_O^\infty  =  M'_{Ce} $                                                                                                                                                                               | 3.1.                                                             |
| Association avec les lacunes d'oxygène prépondérantes devant l'association avec les électrons<br>$a =  (M, V_O)'  +  M'_{Ce} $<br><br>$a =  (M, V_O)^\circ $ | $2 V_O^\infty  +  (M, V_O)^\circ $<br>$=  M'_{Ce}  +  (M, Ce_{Ce})'' $<br>$+  Ce'_{Ce}  + 4 V_{Ce}^{''''} $<br><br>$\frac{2 V_O^\infty }{\text{-----}} + \frac{ (M, V_O)^\circ }{\text{-----}}$<br>$= \frac{ M'_{Ce} }{\text{-----}} + 2 \frac{ (M, Ce_{Ce})'' }{\text{-----}}$<br>$+  Ce'_{Ce}  + 4 V_{Ce}^{''''} $ | $  (M, V_O)'   =   M'_{Ce}  _{\text{impossible}}$<br>$  (M, V_O)^\circ   = 2   (M, Ce_{Ce})''  _{\text{impossible}}$<br>$  (M, V_O)^\circ   =   Ce'_{Ce}  $<br>$  (M, V_O)^\circ   = 4   V_{Ce}^{''''}  $ | <br><br><br><br><br><br><br><br><br><br><br>3.2.1.a.<br>3.2.1.b. |
| $a =  (M, V_O)^\circ  +  M'_{Ce} $                                                                                                                           | $\frac{2 V_O^\infty }{\text{-----}} + \frac{ (M, V_O)^\circ }{\text{-----}}$<br>$= \frac{ M'_{Ce} }{\text{-----}} + 2 \frac{ (M, Ce_{Ce})'' }{\text{-----}}$<br>$+ \frac{ Ce'_{Ce} }{\text{-----}} + 4 \frac{ V_{Ce}^{''''} }{\text{-----}}$                                                                         | $  (M, V_O)^\circ   =   M'_{Ce}  $                                                                                                                                                                        | 3.2.1.c.                                                         |

**Tableau 5.11. :**  
**Cas de Brouwer dans le cas de la cérine dopée par un cation de nombre de charge 3.**

| Système                                                                                                                                                                                                                                              | Electroneutralité                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Cas de Brouwer                                                                                                                                                                                | Notation                        |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|
| <p>Association avec les électrons et les lacunes d'oxygène</p> <p><math>a =  (M, V_O)^{\circ}  +  (M, Ce_{Ce})''  +  M_{Ce}' </math></p> <p><math>\cdot a =  M_{Ce}' </math></p> <p><math>\cdot a =  (M, V_O)^{\circ}  +  (M, Ce_{Ce})'' </math></p> | <p><math>  (M, V_O)^{\circ}   + 2   V_O^{\infty}  </math><br/> <math>=   M_{Ce}'   + 2   (M, Ce_{Ce})''  </math><br/> <math>+   Ce_{Ce}'   + 4   V_{Ce}'''  </math></p> <p><math>  (M, V_O)^{\circ}   + 2   V_O^{\infty}  </math><br/> <math>=   M_{Ce}'   + 2   (M, Ce_{Ce})''  </math><br/> <math>+   Ce_{Ce}'   + 4   V_{Ce}'''  </math></p> <p><math>  (M, V_O)^{\circ}   + 2   V_O^{\infty}  </math><br/> <math>=   M_{Ce}'   + 2   (M, Ce_{Ce})''  </math><br/> <math>+   Ce_{Ce}'   + 4   V_{Ce}'''  </math></p>                                                             | <p><math>  (M, V_O)^{\circ}   =   M_{Ce}'  _{\text{impossible}}</math><br/> <math>2   V_O^{\infty}   =   M_{Ce}'  </math></p> <p><math>  (M, V_O)^{\circ}   = 2   (M, Ce_{Ce})''  </math></p> | <p>3.2.2.a.</p> <p>3.2.2.b.</p> |
| <p>Association avec les électrons prépondérante devant l'association avec les lacunes</p> <p><math>a =   M_{Ce}'   +   (M, Ce_{Ce})''  </math></p> <p><math>\cdot a =   M_{Ce}'  </math></p> <p><math>\cdot a =   (M, Ce_{Ce})''  </math></p>        | <p><math>2   V_O^{\infty}   +   (M, V_O)^{\circ}  </math><br/> <math>=   M_{Ce}'   + 2   (M, Ce_{Ce})''  </math><br/> <math>+   Ce_{Ce}'   + 4   V_{Ce}'''  </math></p> <p><math>  (M, V_O)^{\circ}   =   M_{Ce}'  </math><br/> <math>+ 2   (M, Ce_{Ce})''  _{\text{impossible}}</math></p> <p><math>2   V_O^{\infty}   =   M_{Ce}'  </math><br/> <math>+ 2   (M, Ce_{Ce})''  </math></p> <p><math>2   V_O^{\infty}   =   M_{Ce}'  </math><br/> <math>+   (M, Ce_{Ce})''  </math></p> <p><math>2   V_O^{\infty}   =   M_{Ce}'  </math><br/> <math>+ 2   (M, Ce_{Ce})''  </math></p> | <p><math>2   V_O^{\infty}   =   M_{Ce}'  </math></p> <p><math>2   V_O^{\infty}   = 2   (M, Ce_{Ce})''  </math></p>                                                                            | <p>3.2.3.a.</p> <p>3.2.3.b.</p> |

Suite du tableau 5.11.

| Système                                                                                                                                                              | Electroneutralité                                                                                                                                                                          | Cas de Brouwer                                                                                                                                                           | Notation                                                     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| Sans association<br>$a =  M_{Ce}'' $                                                                                                                                 | $2 V_O^\infty  = 2 M_{Ce}'' $<br>$+ 2 Ce_{Ce}'  + 4 V_{Ce}'''' $                                                                                                                           | $2 V_O^\infty  = 2 M_{Ce}'' $                                                                                                                                            | 2.1.                                                         |
| Association avec des lacunes d'oxygène prépondérante devant celle des électrons<br>$a =  (M, V_O)^x  +  M_{Ce}'' $<br><br>$a =  (M, V_O)^x $<br><br>$a =  M_{Ce}'' $ | $2 V_O^\infty  = 2 M_{Ce}'' $<br>$+  Ce_{Ce}'  + 4 V_{Ce}'''' $<br>$+ 3 (M, Ce_{Ce})''' $<br><br>$2 V_O^\infty  = 2 M_{Ce}'' $<br>$+  Ce_{Ce}'  + 4 V_{Ce}'''' $<br>$+ 3 (M, Ce_{Ce})''' $ | $2 V_O^\infty  =  Ce_{Ce}' $<br>$ V_O^\infty  = 2 V_{Ce}'''' $<br>$ V_O^\infty  =  M_{Ce}'' $<br>$2 V_O^\infty  = 3 (M, Ce_{Ce})''' $<br><br>$ V_O^\infty  =  M_{Ce}'' $ | 2.2.1.a.<br>2.2.1.b.<br>2.2.1.c.<br>2.2.1.d.<br><br>2.2.1.e. |

**Tableau 5.12. :**  
**Cas de Brouwer dans le cas de la cérine dopée par un cation de nombre de charge 2.**

| Système                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | Electroneutralité                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Cas de Brouwer                                                                                                                                                    | Notation                                        |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| <p>Association avec les lacunes d'oxygène et les électrons</p> <p><math>a =  (M, V_O)^x  +  (M, Ce_{Ce})'''  +  M_{Ce}'' </math></p> <p><math>a =  M_{Ce}'' </math></p> <p><math>a =  (M, V_O)^x  +  (M, Ce_{Ce})''' </math></p> <p><math>a =  (M, V_O)^x  +  (M, Ce_{Ce})''' </math></p> <p><math>a =  (M, V_O)^x  +  (M, Ce_{Ce})''' </math></p> | <p><math>2 V_O^{\infty}  = 2 M_{Ce}''  +  Ce_{Ce}'  + 4 V_{Ce}''''  + 3 (M, Ce_{Ce})''' </math></p> <p><math>2 V_O^{\infty}  = 2 M_{Ce}''  +  Ce_{Ce}'  + 4 V_{Ce}''''  + 3 (M, Ce_{Ce})''' </math></p> <p><math>2 V_O^{\infty}  =  Ce_{Ce}'  + 3 (M, Ce_{Ce})'''  + 2 M_{Ce}''''  + 4 V_{Ce}'''' </math></p> <p><math>2 V_O^{\infty}  =  Ce_{Ce}'  + 3 (M, Ce_{Ce})'''  + 2 M_{Ce}''''  + 4 V_{Ce}'''' </math></p> | <p><math> V_O^{\infty}  =  M_{Ce}'' </math></p> <p><math>2 V_O^{\infty}  = 3 (M, Ce_{Ce})''' </math></p> <p><math>2 V_O^{\infty}  = 3 (M, Ce_{Ce})''' </math></p> | <p>2.2.2.a.</p> <p>2.2.2.b.</p> <p>2.2.2.c.</p> |
| <p>Association avec les électrons prépondérante devant celle avec les lacunes d'oxygène</p> <p><math>a =  M_{Ce}''  +  (M, Ce_{Ce})''' </math></p> <p><math>a =  M_{Ce}'' </math></p> <p><math>a =  (M, Ce_{Ce})''' </math></p>                                                                                                                    | <p><math>2 V_O^{\infty}  =  Ce_{Ce}'  + 3 (M, Ce_{Ce})'''  + 2 M_{Ce}''  + 4 V_{Ce}'''' </math></p> <p><math>2 V_O^{\infty}  =  Ce_{Ce}'  + 3 (M, Ce_{Ce})'''  + 2 M_{Ce}''  + 4 V_{Ce}'''' </math></p>                                                                                                                                                                                                             | <p><math> V_O^{\infty}  =  M_{Ce}'' </math></p> <p><math>2 V_O^{\infty}  = 3 (M, Ce_{Ce})''' </math></p>                                                          | <p>2.2.3.a.</p> <p>2.2.3.b.</p>                 |

Suite du tableau 5.12.

### II.2.2.3.2. Exemple de calcul de concentration et de flux de diffusion

Considérons le cas d'un dopant de charge 2+ dans le cas 2.2.1.d. pour lequel les lacunes d'oxygène sont plus fortement associées que les électrons, la constante d'association  $K_{Ae}$  restant toutefois supérieure à 1.

Le système à résoudre pour obtenir les concentrations en défaut est le suivant :

- Electroneutralité :

$$2|V_O^{\infty}| = 3|(M, Ce_{Ce})'''|$$

- Conservation du dopant :

$$|(M, V_O)^x| = a$$

Cas 2.2.1.d.  
Tableau 5.12.

- Association des lacunes d'oxygène :

$$K_{AV} = \frac{|(M, V_O)^x|}{|M_{Ce}''| |V_O^{\infty}|} \quad (E5.5.)$$

- Association des électrons :

$$K_{Ae} = \frac{|(M, Ce_{Ce})'''|}{|M_{Ce}''| |Ce_{Ce}'|} \quad (E5.8.)$$

- Equilibre avec l'oxygène :

$$K_d = P_{O_2}^{1/2} |V_O^{\infty}| |Ce_{Ce}'|^2 \quad (E5.19.)$$

- Equilibre de créations des lacunes  $V_{Ce}^{''''}$  :

$$K_3 = |V_{Ce}^{''''}| |V_O^{\infty}|^2 \quad (E5.20.)$$

La résolution de ce système à 6 équations et inconnues nous permet de déterminer la concentration de toutes les espèces et notamment de celles utiles aux calculs des flux de diffusion, qui sont :

$$|V_{Ce}^{''''}| = \left(\frac{3}{2}\right)^{4/5} K_3 K_d^{2/5} \left(\frac{K_{AV}}{K_{Ae}}\right)^{4/5} a^{-4/5} P_{O_2}^{+1/5} \quad (E5.21.)$$

$$|V_O^{\circ\circ}| = \left(\frac{3}{2}\right)^{-2/5} K_d^{1/5} \left(\frac{K_{Ae}}{K_{AV}}\right)^{2/5} a^{2/5} P_{O_2}^{-1/10} \quad (E5.22.)$$

$$|Ce_{Ce}'| = \left(\frac{3}{2}\right)^{1/5} K_d^{2/5} \left(\frac{K_{AV}}{K_{Ae}}\right)^{1/5} a^{-1/5} P_{O_2}^{-1/5} \quad (E5.23.)$$

A partir de ces concentrations nous pouvons calculer les flux de diffusion.

Le flux des lacunes de cérium  $j_{Ce}$  est obtenu à partir des équations E5.15. et E5.21. :

$$j_{Ce} = \frac{D_{Ce}}{l} \left(\frac{2}{3}\right)^{4/5} K_3 K_d^{-2/5} \left(\frac{K_{Ae}}{K_{AV}}\right)^{-4/5} a^{-4/5} P_{O_2}^{1/5} \quad (E5.24.)$$

Les flux de diffusion propres  $j_e^{\circ}$  et  $j_O^{\circ}$  en l'absence de couplage sont, en utilisant E5.24. et E5.34a et b :

$$j_O^{\circ} = \frac{D_O}{l} \left(\frac{2}{3}\right)^{-2/5} K_d^{1/5} \left(\frac{K_{Ae}}{K_{AV}}\right)^{2/5} a^{2/5} P_{O_2}^{-1/10} \quad (E5.25.)$$

$$j_e^{\circ} = \frac{D_e}{l} \left(\frac{2}{3}\right)^{1/5} K_d^{2/5} \left(\frac{K_{Ae}}{K_{AV}}\right)^{-1/5} a^{-1/5} P_{O_2}^{-1/5} \quad (E5.26.)$$

Le flux des lacunes d'oxygène est alors :

$$j_O^{\circ} = \frac{3 j_O^{\circ} j_e^{\circ}}{4 j_O^{\circ} + j_e^{\circ}} \quad (E5.16b.)$$

Les mêmes calculs peuvent être menés de la même façon pour tous les cas de Brouwer considérés dans les tableaux 5.10., 5.11. et 5.12.

Les concentrations en électrons, en lacunes d'oxygène et en lacunes de cérium en fonction de  $a$  et  $P_{O_2}$  sont indiquées dans les tableaux 5.13., 5.14. et 5.15. respectivement pour les dopants de nombre de charge 4, 3 et 2. Dans ces derniers tableaux, les cas de Brouwer sont répertoriés de la même façon que dans les tableaux 5.10., 5.11. et 5.12.

| Produit et cas envisagés   | $ V_O^{\circ} $                                          | $ Ce_{Ce}' $                                              | $ V_{Ce}^{\circ\circ} $                                       |
|----------------------------|----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| <b>Produit initial</b>     |                                                          |                                                           |                                                               |
| . 1.a.                     | $2^{-2/3} K_d^{1/3} P_{O_2}^{-1/6}$                      | $2^{1/3} K_d^{1/3} P_{O_2}^{-1/6}$                        | $K_3 2^{4/3} K_d^{-2/3} P_{O_2}^{1/3}$                        |
| . 1.b.                     | $2^{1/3} K_3^{1/3}$                                      | $2^{-1/6} K_3^{-1/6} K_d^{1/2} P_{O_2}^{-1/4}$            | $2^{-2/3} K_3^{1/3}$                                          |
| <b>Dopant de charge +4</b> |                                                          |                                                           |                                                               |
| . 4.1.a.                   | Idem 1.a.                                                | Idem 1.a.                                                 | Idem 1.a.                                                     |
| . 4.1.b.                   | Idem 1.b.                                                | Idem 1.b.                                                 | Idem 1.b.                                                     |
| . 4.2.a.                   | Idem 1.a.                                                | Idem 1.a.                                                 | Idem 1.a.                                                     |
| . 4.2.b.                   | Idem 1.b.                                                | Idem 1.b.                                                 | Idem 1.b.                                                     |
| . 4.2.c.                   | $2^{-2/3} K_d^{1/3} K_{Ae}^{2/3} a^{2/3} P_{O_2}^{-1/6}$ | $2^{1/3} K_d^{1/3} K_{Ae}^{-1/3} a^{-1/3} P_{O_2}^{-1/6}$ | $K_3 2^{4/3} K_d^{-2/3} K_{Ae}^{-4/3} a^{-4/3} P_{O_2}^{1/3}$ |
| . 4.2.d.                   | $a/2$                                                    | $2^{1/2} K_d^{1/2} a^{-1/2} P_{O_2}^{-1/4}$               | $2^2 K_3 a^{-2}$                                              |

**Tableau 5.13. :**

**Concentration des espèces qui diffusent en fonction de la teneur en dopant a et de la pression d'oxygène pour les différents cas de Brouwer de la cérine pure et dopée par un cation de charge +4.**

| Produit et cas envisagés   | $ V_O^{\circ\circ} $                                                        | $ Ce_{Ce}' $                                                                  | $ V_{Ce}^{\circ\circ} $                                                          |
|----------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Dopant de charge +3</b> |                                                                             |                                                                               |                                                                                  |
| . 3.1.                     | $a/2$                                                                       | $2^{1/2} K_d^{1/2} a^{-1/2} P_{O_2}^{-1/4}$                                   | $2^2 K_3 a^{-2}$                                                                 |
| . 3.2.1.a.                 | $K_d a^{-2} P_{O_2}^{-1/2}$                                                 | $a$                                                                           | $K_3 K_d^{-2} a^4 P_{O_2}$                                                       |
| . 3.2.1.b.                 | $2 K_3^{1/2} a^{-1/2}$                                                      | $2^{-1/2} K_d^{1/2} K_3^{-1/4} a^{1/4} P_{O_2}^{-1/4}$                        | $2^{-2} a$                                                                       |
| . 3.2.1.c.                 | $K_{AV}^{-1}$                                                               | $K_d^{1/2} K_{AV}^{1/2} P_{O_2}^{-1/4}$                                       | $K_3 K_{AV}^2$                                                                   |
| . 3.2.2.a.                 | idem 3.1.                                                                   | idem 3.1.                                                                     | idem 3.1.                                                                        |
| . 3.2.2.b.                 | $2^{2/3} K_d^{1/3} \left(\frac{K_{Ae}}{K_{AV}}\right)^{2/3} P_{O_2}^{-1/6}$ | $2^{-1/3} K_d^{1/3} \left(\frac{K_{Ae}}{K_{AV}}\right)^{-1/3} P_{O_2}^{-1/6}$ | $K_3 2^{4/3} K_d^{-2/3} \left(\frac{K_{Ae}}{K_{AV}}\right)^{-4/3} P_{O_2}^{1/3}$ |
| . 3.2.3.a.                 | idem 3.1.                                                                   | idem 3.1.                                                                     | idem 3.1.                                                                        |
| . 3.2.3.b.                 | $a$                                                                         | $K_d^{1/2} a^{-1/2} P_{O_2}^{-1/4}$                                           | $K_3 a^{-2}$                                                                     |

**Tableau 5.14. :**

**Concentration des espèces qui diffusent en fonction de la teneur en dopant a et de la pression d'oxygène pour les différents cas de Brouwer de la cérine dopée par un cation de charge +3.**



| Produit et cas envisagés      | $ V_O^{\infty} $                                                                                                         | $ Ce'_{Ce} $                                                                                                             | $ V_{Ce}^{\infty} $                                                                                                          |
|-------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Dopant de charge +2<br>. 2.1. | a                                                                                                                        | $K_d^{1/2} a^{-1/2} P_{O_2}^{-1/4}$                                                                                      | $K_3 a^{-2}$                                                                                                                 |
| . 2.2.1.a.                    | idem 1.a.                                                                                                                | idem 1.a.                                                                                                                | idem 1.a.                                                                                                                    |
| . 2.2.1.b.                    | idem 1.b.                                                                                                                | idem 1.b.                                                                                                                | idem 1.b.                                                                                                                    |
| . 2.2.1.c.                    | $a^{1/2} K_{AV}^{-1/2}$                                                                                                  | $K_d^{1/2} a^{-1/4} K_{AV}^{1/4} P_{O_2}^{-1/4}$                                                                         | $K_3 a^{-1} K_{AV}$                                                                                                          |
| . 2.2.1.d.                    | $\left(\frac{2}{3}\right)^{-2/5} a^{2/5} \left(\frac{K_{Ae}}{K_{AV}}\right)^{2/5}$<br>$\times K_d^{1/5} P_{O_2}^{-1/10}$ | $\left(\frac{2}{3}\right)^{1/5} a^{-1/5} \left(\frac{K_{Ae}}{K_{AV}}\right)^{-1/5}$<br>$\times K_d^{2/5} P_{O_2}^{-1/5}$ | $K_3 \left(\frac{2}{3}\right)^{4/5} a^{-4/5} \left(\frac{K_{Ae}}{K_{AV}}\right)^{-4/5}$<br>$\times K_d^{-2/5} P_{O_2}^{1/5}$ |
| . 2.2.1.e.                    | idem 2.1.                                                                                                                | idem 2.1.                                                                                                                | idem 2.1.                                                                                                                    |
| . 2.2.2.a.                    | idem 2.1.                                                                                                                | idem 2.1.                                                                                                                | idem 2.1.                                                                                                                    |
| . 2.2.2.b.                    | idem 2.2.1.d.                                                                                                            | idem 2.2.1.d.                                                                                                            | idem 2.2.1.d.                                                                                                                |
| . 2.2.2.c.                    | idem 2.2.1.d.                                                                                                            | idem 2.2.1.d.                                                                                                            | idem 2.2.1.d.                                                                                                                |
| . 2.2.3.a.                    | idem 2.1.                                                                                                                | idem 2.1.                                                                                                                | idem 2.1.                                                                                                                    |
| . 2.2.3.b.                    | $\frac{3}{2} a$                                                                                                          | $\left(\frac{3}{2}\right)^{-1/2} K_d^{1/2}$<br>$\times a^{-1/2} P_{O_2}^{-1/4}$                                          | $\left(\frac{3}{2}\right)^{-2} K_3 a^{-2}$                                                                                   |

**Tableau 5.15. :**

**Concentration des espèces qui diffusent en fonction de la teneur en dopant a et de la pression d'oxygène pour les différents cas de Brouwer de la cérine dopée par un cation de charge +2.**

### *II.2.3. Conclusions relatives aux vitesses de grossissement*

Nous disposons donc de toutes les vitesses de grossissement possibles quelle que soit l'étape limitante envisagée. Si le modèle est valable, il doit toujours être possible de trouver une vitesse théorique en accord avec la vitesse expérimentale de grossissement. De plus, les cas que l'on détermine ainsi pour chaque dopant doivent, si le modèle convient, être cohérents avec les valeurs relatives de  $K_{Ae}$  et  $K_{AV}$  des constantes d'association de ces dopants avec les électrons ou avec les lacunes. Les constantes  $K_{Ae}$  varient en fait comme l'électronégativité du dopant (Cf. Chapitre 5, II.1.1.2.). Par ailleurs, la bibliographie (Cf. Chapitre 2) nous permet de comparer les valeurs de  $K_{AV}$  de certains dopants. Cette étude sera menée dans la partie 5.III. Auparavant, nous établirons une modélisation de la conductivité électrique. Celle-ci pourra nous servir à interpréter les mesures de conductivité de façon complémentaire à celles des vitesses de grossissement.

## II.3. Conductivité électrique

### II.3.1. Modèle

Les mesures de conductivité électrique sont réalisées à 773 K en appliquant une différence de potentiel donc un champ électrique  $E$  aux bornes d'une pastille de produit dopé ou non dopé qui a été calciné pendant cinq heures à 943 K. Les flux de diffusion des lacunes d'oxygène ou des lacunes de cérium dû aux effets de gradient de concentration sont alors très faibles.

En effet, on constate expérimentalement que le diamètre des cristallites évolue très lentement au-delà de cinq heures de calcination (Cf. 5.1., Figures 5.1., 5.2., 5.9. et 5.15.). Ceci signifie que la vitesse du processus est infiniment lente. Les défauts  $i$  diffuseront donc principalement sous l'effet du champ électrique  $E$ . Par ailleurs, la conductivité  $\sigma$  a, de manière générale, l'expression suivante :

$$\sigma = \sum_i \sigma_i = \sum_i z_i q_e \mu_i y_i \quad (\text{E2.2., Cf. Chapitre 2})$$

où :  $q_e$  est la charge de l'électron  
 $z_i$  est le nombre de charge de l'espèce  $i$   
 $y_i$  est la concentration de l'espèce  $i$   
 $\mu_i$  est la mobilité de l'espèce  $i$ .

La mobilité  $\mu_i$  est définie comme étant la vitesse de l'espèce  $i$  dans un champ unitaire. Elle est donc proportionnelle à la vitesse  $v_i$  de l'espèce  $i$  dans un champ  $E$  selon :

$$\mu_i = \frac{v_i}{E} \quad (\text{E5.27.})$$

En exprimant  $v_i$  en fonction du flux de diffusion  $j_i$  de l'espèce  $i$ , il vient :

$$\mu_i = \frac{j_i}{y_i} \times \frac{1}{E} \quad (\text{E5.28.})$$

En utilisant E5.37. et E5.22., la conductivité devient alors :

$$\sigma = \sum_i z_i q_e \frac{j_i}{E} = \frac{q_e}{E} \sum_i z_i j_i \quad (\text{E5.29.})$$

Pour pouvoir appliquer la loi d'Ohm, le champ  $E$  doit rester relativement faible. Le flux de diffusion de l'espèce  $i$  aura donc pour expression, en utilisant l'expression calculée en annexe 5 dans le cas où le gradient de concentration est nul :

$$\begin{aligned}
j_i &= (1 - b) \frac{kT}{2h} d^2 e^{-\mu_{O_i}/RT} \left( -\frac{z q_e E}{RT} y_i \right) \\
&= (1 - b) D_i^\circ \left( -\frac{z q_e E}{RT} y_i \right)
\end{aligned}$$

Les défauts considérés sont en concentration suffisamment faible pour que la fraction de sites occupés  $b$  soit quasi nulle. Le flux  $j_i$  devient donc :

$$j_i = D_i^\circ \left( -\frac{z q_e E}{RT} y_i \right) \quad (E5.30.)$$

Les espèces susceptibles de diffuser sont les électrons, les lacunes d'oxygène et les lacunes de cérium. La concentration en lacunes de cérium sera toujours très faible devant celle des électrons et des lacunes d'oxygène car il n'y a pas lieu ici de considérer l'équilibre de l'étape 3 de grossissement. Nous pouvons donc négliger la contribution de cette espèce à la conductivité totale à condition que son coefficient de diffusion ne soit pas trop élevé.

**Remarque :**

Nous conserverons la notation  $D_i^*$  dans le cas de la diffusion en volume de l'espèce  $i$  de façon à distinguer ces coefficients de ceux pour lesquels nous ne savons pas si la diffusion se fait en volume ou en surface. En effet, ceci est le cas pour le processus de grossissement. Or, nous ne pouvons pas a priori considérer comme égaux les coefficients de diffusion en volume et en surface.

Finalement, la conductivité  $\sigma$  aura donc pour expression en utilisant E5.29. et E5.30. :

$$\sigma = \frac{q_e^2}{RT} (D_e^\circ |C_{Ce}'| + 4 D_O^\circ |V_O^{\circ\circ}|) \quad (E5.31.)$$

En établissant la relation E5.40. comme précédemment, nous démontrons en fait la loi de Nernst-Einstein (Cf. Chapitre 2). En effet, la conductivité due aux électrons  $\sigma_e$  peut s'écrire :

$$\sigma_e = -q_e |e| \mu_e \quad \text{d'après (E2.2.)}$$

ou encore d'après E5.38. et E5.40. :

$$\sigma_e = \frac{-q_e}{E} j_e = \frac{-q_e}{E} D_e^\circ |C_{Ce}'| \left( -\frac{q_e E}{RT} \right)$$

soit :

$$\mu_e = \frac{-q_e}{RT} D_e^\circ \quad (E2.10.) \quad (\text{Cf. Chapitre 2})$$

L'expression E2.10. est bien la loi de Nerst-Einstein.

Ceci permet toutefois d'établir que les processus de diffusion envisagés pour le grossissement ou la conductivité sont en fait les mêmes, à ceci près que la diffusion qui se produit pour le grossissement ne se fait pas nécessairement en volume.

### ***II.3.2. Expression de la conductivité en fonction de la teneur en dopant $a$ et de la pression d'oxygène***

A partir de l'expression E5.31. et des tableaux 5.10., 5.11. et 5.12., il est possible de calculer l'expression de la conductivité correspondant à chaque cas de Brouwer possible pour toutes les valeurs 2, 3 et 4 du nombre de charge du dopant.

#### ***Remarque :***

Nous n'envisageons pas toutefois les cas de Brouwer où figure la concentration en lacunes de cérium car celle-ci ne peut être importante que lors du grossissement où on considère l'étape 3 de création de ces lacunes.

### ***II.3.3. Conclusion concernant la conductivité***

Les mesures de conductivité vont donc permettre de confirmer ou d'infirmer le cas théorique qui sera retenu pour expliquer les résultats expérimentaux concernant la vitesse de grossissement.

## **III. Validité du modèle**

### **III.1. Nature des défauts**

Le modèle de grossissement établi en II. conduit à faire un certain nombre d'hypothèses concernant la nature des défauts ponctuels à considérer. La comparaison seule des vitesses de grossissement théoriques et expérimentales ainsi que celles des courbes de conductivité théoriques et expérimentales suffiraient à établir ou non la validité de ces hypothèses. Néanmoins, il est intéressant de constater que les analyses de caractérisation des produits dopés ou non permettent de confirmer certaines d'entre elles.

#### ***III.1.1. Les ions hydroxyles***

Expérimentalement, la vapeur d'eau n'a aucune influence sur le grossissement des cristallites. Ceci a été observé sur le produit initial ainsi que sur deux produits dopés par les cations  $Al^{3+}$  et  $La^{3+}$ , l'un étant ralentisseur et l'autre sans effet sur le grossissement pour une fraction atomique de 1 % de dopant. Il est donc logique de ne pas tenir compte de la vapeur d'eau ni des ions hydroxyles  $OH^{\circ}$  dans l'écriture du modèle.

#### ***III.1.2. Répartition et position des cations dopants***

Les analyses de diffraction des rayons X n'ont pas mis en évidence de nouvelles phases lorsque le produit initial est dopé. De plus, les analyses d'ESCA ne révèlent pas non plus la formation d'un autre oxyde en surface. Les techniques de caractérisation n'ont pas montré de ségrégation du cation dopant, ce qui est en faveur d'une répartition homogène de

celui-ci. Par ailleurs, les spectres R.M.N. indiquent que les dopants ne se positionnent pas aléatoirement dans le solide puisque des pics de résonance sont observés.

Les spectres de diffraction des rayons X montrent que le paramètre de maille du produit dopé peut être corrélé avec la dimension du cation : les cations s'insèrent donc en substitution dans le solide.

## III.2. Vitesse de grossissement

### III.2.1. Produit initial

#### III.2.1.1. Etape limitante prévue par le modèle dans le cas de produit non dopé

Le tableau ci-dessous indique les vitesses de grossissement  $v_i$  suivant l'étape  $i$  limitante dans le cas du produit initial.

| i | étape                                         | cas de Brouwer           | expression de la vitesse                                 |
|---|-----------------------------------------------|--------------------------|----------------------------------------------------------|
| 2 | Diffusion de $V_O^\infty$<br>et de $Ce_{Ce}'$ | 1.a.                     | $v_2 \propto P_{O_2}^{-1/6}$                             |
|   |                                               | 1.b.                     | $v_2 \propto P_{O_2}^{-1/4}$ ou $v_2 = \text{constante}$ |
| 3 | Création de $V_{Ce}'''$                       | $v_3 = \text{constante}$ |                                                          |
| 5 | Diffusion de $V_{Ce}'''$                      | 1.a.                     | $v_5 \propto P_{O_2}^{1/3}$                              |
|   |                                               | 1.b.                     | $v_5 = \text{constante}$                                 |
| 6 | Anihilation des lacunes                       | $v_6 = \text{constante}$ |                                                          |

**Tableau 5.16. :**

**Expression de la vitesse  $v_i$  suivant l'étape limitante  $i$  dans le cas de la cérine pure.**

Dans le cas de l'étape 2 et 5 nous avons considéré les deux cas de Brouwer possibles. De plus, dans le cas de l'étape 2 de la diffusion des lacunes d'oxygène et des électrons, nous avons indiqué les deux cas limites suivant le rapport des deux flux propres de diffusion de ces deux espèces ( $v_2 \propto P_{O_2}^{-1/4}$  ou  $v_2 = \text{constante}$ ).

Expérimentalement, les figures 5.1. et 5.2. montrent que la vitesse expérimentale à avancement constant est de la forme suivante, pour l'avancement  $D$  :

$$\left(\frac{dD}{dt}\right)_D = k_D P_{O_2}^{-1/6} \quad (E5.2.)$$

Il est donc possible de trouver une vitesse théorique  $v_i$  telle que cette vitesse théorique soit proportionnelle à la vitesse expérimentale à avancement constant. Le modèle considéré semble donc valable.

L'étape limitante ainsi déterminée est la diffusion des lacunes d'oxygène et des électrons, dans le cas de Brouwer 1.a. du tableau 5.10. qui est le suivant :

$$2 |V_O^\infty| = |Ce_{Ce}'| \quad \text{et} \quad |V_{Ce}^{''''}| \ll |V_O^\infty| \quad \text{et} \quad |Ce_{Ce}'|$$

### III.2.1.2. Compatibilité de l'étape limitante retenue et des valeurs des coefficients de diffusion

Si le processus est effectivement limité par la diffusion des lacunes d'oxygène dans le cas de Brouwer considéré, le coefficient de diffusion des lacunes de cérium  $D_{Ce}$  doit être plus élevé que celui des lacunes d'oxygène  $D_O$  ou des électrons  $D_e$ .

En effet, les flux de diffusion des lacunes de cérium  $j_{Ce}$  et les lacunes d'oxygène  $j_O$  sont en utilisant 1.a. :

$$\begin{cases} j_{Ce} = \frac{D_{Ce}}{1} |V_{Ce}^{''''}| \\ j_O = \frac{1}{1} \frac{6 D_O D_e}{2 D_e + 4 D_O} |V_O^\infty| \end{cases}$$

ou encore en considérant les trois cas limites possibles pour la diffusion des lacunes d'oxygène :

$$\left. \begin{aligned} j_{Ce} &= \frac{D_{Ce}}{1} |V_{Ce}^{''''}| \\ j_O &= \frac{3}{21} D_e |V_O^\infty| \quad \text{si} \quad D_O \gg D_e \\ j_O &= \frac{3}{1} D_O |V_O^\infty| \quad \text{si} \quad D_O \ll D_e \\ j_O &= \frac{D_O}{1} |V_O^\infty| \quad \text{si} \quad D_O \sim D_e \end{aligned} \right) \quad (E5.32.)$$

Or, dans le cas 1.a., la concentration en lacunes de cérium est très faible devant celle des lacunes d'oxygène et des électrons soit :

$$|V_{Ce}^{''''}| \ll |V_O^\infty|$$

Pour que la diffusion soit limitée par la diffusion des lacunes d'oxygène, il faut donc que le coefficient de diffusion  $D_{Ce}$  soit très grand devant  $D_O$  ou  $D_e$ .

Il est en fait aussi probable que le lanthane qui est l'impureté majeure présente dans l'oxyde de cérium étudié (Cf. Annexe 6) modifie en fait l'équation d'électroneutralité. De ce fait, dès le produit dit initial, nous nous trouverions déjà en situation de dopage par un cation. Le paragraphe suivant développe cette possibilité et ses conséquences sur l'étape limitante trouvée.

### III.2.1.3. Produit initial considéré comme dopé par du lanthane

A l'aide du tableau 5.14., nous constatons que le cas 3.2.2.b. correspond également à une influence de la pression d'oxygène en  $P_{O_2}^{-1/6}$ , lorsque la diffusion des lacunes d'oxygène est limitante. En effet, pour ce cas de dopage par un cation de charge +3, le flux de diffusion des lacunes d'oxygène s'écrit alors :

$$j_O = \frac{3 j_O^\circ j_e^\circ}{j_e^\circ + 4 j_O^\circ} \quad (E5.33.)$$

avec :

$$j_O^\circ = 2^{2/3} K_d^{1/3} \left( \frac{K_{Ae}}{K_{AV}} \right)^{2/3} P_{O_2}^{-1/6}$$

$$j_e^\circ = 2^{-1/3} K_d^{1/3} \left( \frac{K_{Ae}}{K_{AV}} \right)^{-1/3} P_{O_2}^{-1/6}$$

Toutefois, dans ce cas 3.2.2.b., l'équation d'électroneutralité s'écrit :

$$|(La, V_O)^\circ| = 2 |(La, Ce_{Ce})''| \quad (E5.34.)$$

Or le lanthane, s'il s'associe effectivement aux lacunes d'oxygène (Cf. Chapitre 2) a en revanche une électronégativité voisine de celle du cérium. En conséquence, le cas 3.2.1.c. conviendrait mieux car il ne fait pas intervenir d'association avec les électrons. L'équation d'électroneutralité s'écrit alors :

$$|(La, V_O)^\circ| = |La_{Ce}'| \quad (E5.35.)$$

Dans ce cas le flux des lacunes d'oxygène s'écrit :

$$j_O = \frac{3 j_O^O j_e^O}{j_e^O + 4 j_O^O} \quad (E5.36.)$$

avec :

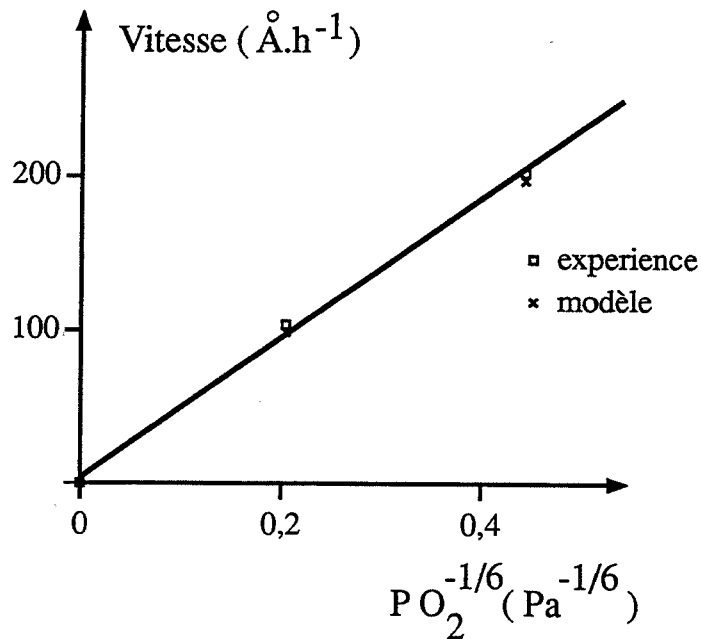
$$j_O^\circ = D_O K_{AV}^{-1}$$

$$j_e^\circ = D_e K_d^{1/2} K_{AV}^{1/2} P_{O_2}^{-1/4}$$

De ce fait, il est possible d'obtenir un effet de pression en  $P^{-1/6}_{O_2}$  lorsque les deux flux sont approximativement du même ordre de grandeur. La figure 5.22. montre que les vitesses calculées  $v_1$  et  $v_2$  pour deux pressions  $P_1$  et  $P_2$ ,  $P_2$  étant cent fois plus grande que  $P_1$  sont telles que :

$$\frac{v_1}{v_2} = \left( \frac{P_1}{P_2} \right)^{-1/6} \quad \text{si} \quad R = \frac{D_O K_{AV}^{-1}}{D_e K_d^{1/2} K_{AV}^{1/2}} \approx 1,5 \quad (E5.37.)$$

Sur cette figure nous avons rappelé les vitesses expérimentales de grossissement à 133 et 13333 Pa déterminées sur le produit initial calciné sous circulation de gaz et leur dépendance avec la pression.



**Figure 5.22. :**  
**Comparaison des vitesses théoriques et expérimentales.**

Enfin, les valeurs de la constante  $K$  de l'équilibre avec l'oxygène fournit par la bibliographie nous permettent d'établir la variation de  $K$  avec la température (Réf. 2.23) selon :

$$K = 3,5 \times 10^7 e^{-4,5 \times 10^5 / RT} \quad (E5.38)$$



De ce fait, cette constante a donc pour valeur à 943 K :  $K = 4 \times 10^{-18}$ .

En utilisant les relations du tableau 5.13. (cas 1.a.), il vient pour les concentrations en défaut dans le cas du produit pur à 133 Pa :

$$\left| V_O^\infty \right| = \frac{1}{2} \left| C_{Ce} \right| = 2^{-2/3} K_d^{1/3} P_{O_2}^{-1/6}$$

$$\left| V_O^\infty \right| \approx 3 \times 10^{-4} \%$$

Or, le lanthane est à une teneur de 0,15 % dans le produit initial. Il est donc tout à fait raisonnable de le considérer comme dopé par du lanthane.

**Remarques :**

R1) Les flux de diffusion théoriques que nous calculons sont en fait des flux de diffusion réels, noté  $j_{réel}$ , multipliés par le volume d'un site  $v$ , si les teneurs en défauts sont exprimées en fraction de site soit :

$$j_{théorique} = j_{réel} \times v \quad (E5.39.)$$

avec  $v$  : volume d'un site.

Or, le flux de diffusion réel est le nombre d'unité de construction transporté par unité de temps et de surface, soit :

$$j_{réel} = \frac{dn}{dt} \times \frac{1}{s} \quad (E5.40.)$$

$n$  : nombre d'unité de construction

$s$  : section de diffusion

Or, nous avons vu au chapitre 1 que :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{dn}{dV} \times \frac{dV}{dD} \times \frac{dD}{dt} \quad (E1.1.)$$

où :  $dn/dV$  est l'inverse du volume  $V$

$D$  est le paramètre mesurant l'avancement du phénomène.

Soit avec les relations E5.39., E5.40. et E1.1., il vient :

$$\begin{aligned} j_{théorique} &= \frac{dn}{dt} \times \frac{1}{s} \times v \\ &= \frac{dD}{dt} \times \frac{dV}{dD} \times \frac{1}{s} \end{aligned} \quad (E5.41.)$$

Ceci montre que le flux théorique est proportionnel à la vitesse expérimentale de grossissement. En effet, si on se place à un avancement donné, le terme  $((dV/dD) \times (1/s))$  noté  $\alpha$  sera constant, quelque soit le dopant ou la pression des gaz.

De ce fait, il doit être possible de reconstruire à partir des expressions théoriques de flux, les vitesses expérimentales de tous les produits en conservant les mêmes valeurs de  $\alpha$ ,  $D_O$ ,  $D_e$ ,  $D_{Ce}$ ,  $K_3$  et  $K_d$  pour tous les cas. Pour  $D_{Ce}$ , on prendra  $10^2 \times D_O$  par analogie à d'autres oxydes ( $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ , Réf. 2.26). Les constantes choisies sont :

$$\left. \begin{aligned} \cdot \quad \alpha &= 1 \\ \cdot \quad \frac{D_O}{1} \sim \frac{D_e}{1} &= 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ m/s} \\ \cdot \quad D_{Ce} &= 10^2 \times D_O \\ \cdot \quad K_3 &= 6 \times 10^{-18} \\ \cdot \quad K_d &= 4 \times 10^{-18} \end{aligned} \right\} \quad (E5.42.)$$

Les courbes théoriques dépendront donc simplement des constantes d'association  $K_{AV}$  et  $K_{Ae}$ . Dans le cas du produit initial, nous avons déterminé une valeur de  $K_{AV}$  de  $5 \times 10^5$  (Cf. E5.37.). Cette valeur n'est pas forcément la valeur exacte mais elle présente l'intérêt de pouvoir être comparée avec celles obtenues pour d'autres dopants.

R2) Les coefficients de diffusion  $D_O$  ainsi que la constante  $K_d$  sont en fait des valeurs fournies par la bibliographie.

En effet,  $D_O$  varie avec  $T$  selon (E5.38.) et  $D$  selon , l'équation suivante (Réf. 2.22) :

$$D_O = 1,2 \times 10^{-8} e^{-10^5/RT} \quad (E5.43.)$$

Ce qui nous donne, pour une valeur de l'ordre de  $35 \text{ \AA}$  à  $943 \text{ K}$  :

$$\frac{D_O}{1} = 2,5 \times 10^{-6} \text{ m/s} = 10^{-5} \text{ m/s}$$

Or, nous constatons sur la figure 5.24. qu'en choisissant un coefficient  $\alpha$  de proportionnalité égal à l'unité (Cf. R.1.), nous obtenons quasiment les valeurs de vitesses mesurées expérimentalement.

Toutefois, les coefficients de diffusion du phénomène étudié ici peuvent être différents de ceux obtenus dans la bibliographie, le phénomène pouvant se

produire en surface. De ce fait, ces coefficients tout en gardant les mêmes rapports entre eux, peuvent être sous-estimés. La valeur de  $\alpha$  égale à 1 ne serait alors qu'une coïncidence.

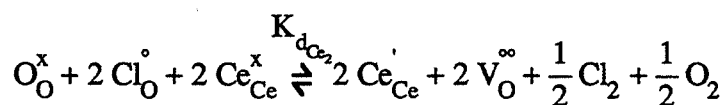
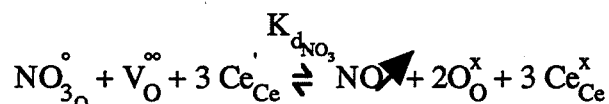
#### III.2.1.4. Conclusions concernant la cérine initiale

Le grossissement du produit initial apparaît limité par la diffusion des lacunes d'oxygène, que celui-ci soit considéré comme pur ou dopé par du lanthane. De plus, nous avons déterminé des valeurs des constantes  $K_3$ ,  $K_d$ ,  $D_O$ ,  $D_{Ce}$ ,  $D_e$ ,  $K_{AV}$  ainsi qu'un coefficient de proportionnalité  $\alpha$  entre le flux théorique et la vitesse expérimentale de façon à observer l'effet en  $P^{-1/6}_{O_2}$  et de façon à obtenir un flux théorique qui soit approximativement égal à la vitesse expérimentale.

Or, nous verrons ultérieurement dans l'étude des produits dopés que ces constantes, exceptée la constante d'association  $K_{AV}$  permettent effectivement de reconstruire toutes les vitesses expérimentales de tous les produits étudiés moyennant un choix correct des constantes d'association  $K_{Ae}$  et  $K_{AV}$ , en accord avec l'électronégativité de ces produits pour la première et avec les données fournies par la bibliographie pour la seconde. Ceci permettra de confirmer la validité de cette interprétation. Enfin, nous verrons que l'effet des anions, présenté dans le paragraphe suivant est en accord avec une étape limitante de diffusion des lacunes d'oxygène.

#### III.2.1.5. Effet des anions

Les ions nitrates et chlorures sont éliminés sous forme de départ gazeux à la température de calcination qui est de 943 K d'après les expériences de thermodésorption. En effet, sur les produits dopés par de l'acide nitrique ou chlorhydrique, nous avons pu observer un dégagement de monoxyde d'azote, de chlorure et d'oxygène respectivement. Nous pouvons donc considérer les équilibres suivants :



Les constantes de ces équilibres sont très élevées puisque les anions quittent effectivement le solide. Nous pouvons alors observer que la décomposition des ions nitrates s'accompagnera d'une diminution de la concentration en lacunes d'oxygène et en électrons alors que celui des chlorures produit l'effet inverse. Expérimentalement, nous avons constaté que la présence initiale de nitrates dans le produit calciné ralentissait le grossissement alors que celle de chlorures l'accélérait. Que le produit initial soit ou non considéré comme dopé par du lanthane, la vitesse de grossissement dans le cas d'une diffusion des lacunes d'oxygène dépend de la concentration en lacunes d'oxygène dans le premier cas et de la concentration en électrons et en lacunes d'oxygène dans le second cas, selon :

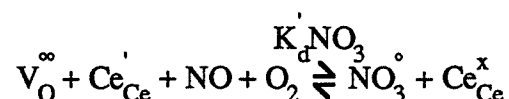
1er cas : produit pur  $j_O = D_O |V_O^\infty|$  avec  $D_O \sim D_e$

2nd cas : dopé par  $La^{3+}$   $j_O = D_O \frac{3 |V_O^\infty| |Ce_{Ce}'|}{4 |V_O^\infty| + |Ce_{Ce}'|}$  soit  $\begin{cases} j_O = \frac{3}{4} D_O |Ce_{Ce}'| & \text{si } |V_O^\infty| \gg |Ce_{Ce}'| \\ j_O = 3 D_O |V_O^\infty| & \text{si } |V_O^\infty| \ll |Ce_{Ce}'| \\ j_O = D_O |V_O^\infty| & \text{si } 2 |V_O^\infty| = |Ce_{Ce}'| \end{cases}$

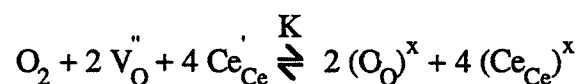
Les deux expressions sont des fonctions croissantes de la concentration en lacunes d'oxygène, la seconde étant également une fonction croissante de la concentration en électrons. Dans le cas d'une diffusion limitante des lacunes d'oxygène, le modèle prévoit donc une augmentation de la vitesse de grossissement avec la concentration en lacunes d'oxygène pour la cérine initiale pure et une augmentation de la vitesse de grossissement avec la concentration en lacunes d'oxygène et en électrons pour la cérine initiale considérée comme dopée au lanthane. Les résultats expérimentaux sont donc bien en accord avec une diffusion limitante des lacunes d'oxygène. En effet, la vitesse de grossissement d'un produit dopé par des nitrates est plus faible que celle du produit non dopé alors que la décomposition des nitrates implique une réduction de la concentration en lacunes d'oxygène et en électrons. Au contraire, les chlorures accélèrent le phénomène de grossissement et leur thermodésorption s'accompagne d'une augmentation de la concentration en lacunes d'oxygène et en électrons.

#### Remarques :

- R1) Les ions nitrates ont de plus un comportement particulier. En effet, en thermodésorption, donc sous vide, on observe leur départ vers 553 et 723 K. Or, les échantillons qui sont ainsi analysés ont déjà été calcinés pendant quatre heures à 723 K sous air. Tout se passe donc comme si la présence d'oxygène ralentissait fortement le départ des nitrates. Ceci nous suggère d'écrire un second équilibre concernant les nitrates :



Si les deux équilibres concernant les ions nitrates ont lieu en même temps, le bilan obtenu est :



Ceci permet d'écrire l'équilibre entre la cérine dopée par les ions nitrates et l'oxygène selon :

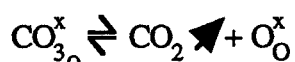
$$(K_d NO_3 K_d' NO_3)^{1/2} = P_{O_2}^{1/2} |V_O^\infty| |Ce_{Ce}'|^2$$

Ceci montre que l'effet des nitrates peut se résumer en fait à une modification de la constante  $K_d$  de l'équilibre avec l'oxygène. L'effet des nitrates étant

ralentisseur, cette constante  $K_d$  sera plus faible lorsque le produit contient des nitrates.

R2) La cérine initiale contient des carbonates. Or, ces ions ne semblent pas perturber le système.

Ceci est en faveur d'ions carbonates  $\text{CO}_3^{2-}$ . En effet, ceux-ci donnent lieu à des défauts non chargés  $(\text{CO}_3)_\text{O}^\times$ . De plus, leur départ ne modifie pas les concentrations en lacunes d'oxygène et en électrons car il s'écrit :



### III.2.2. Produits dopés par des cations

Pour tester la validité du modèle, nous allons voir s'il est possible à partir des cas théoriques à notre disposition de calculer une vitesse théorique qui soit égale à la vitesse expérimentale et cela quelle que soit la pression considérée. Pour cela, nous utiliserons les constantes  $\alpha$ ,  $K_3$ ,  $D_\text{O}$ ,  $D_\text{Ce}$ ,  $D_\text{e}$ ,  $K_d$  déjà déterminées pour le produit initial. Ces courbes seront alors caractérisées par les valeurs des constantes d'associations  $K_\text{AV}$  et  $K_\text{Ae}$  respectivement avec les lacunes d'oxygène et les électrons. Toutefois, ces valeurs de  $K_\text{AV}$  et  $K_\text{Ae}$  devront être en accord avec l'électronégativité d'une part, et les valeurs relatives de  $K_\text{AV}$  fournies par la bibliographie d'autre part.

L'échelle d'électronégativité choisie est celle de Pauling (Réf. 5.3). Nous rappelons dans le tableau 5.17. les valeurs relatives aux éléments concernés.

| Elément Ca        | Ca | La  | Ce   | Y   | Th  | Mg   | Zr   | Sc   | Al   | Si  |
|-------------------|----|-----|------|-----|-----|------|------|------|------|-----|
| Electronégativité | 1  | 1,1 | 1,12 | 1,2 | 1,3 | 1,31 | 1,33 | 1,36 | 1,61 | 1,9 |

**Tableau 5.17. :**  
**Electronégativité des éléments dopants.**

Plus l'électronégativité du dopant sera élevée par rapport à celle du cérium, plus la constante  $K_\text{Ae}$  sera élevée. Pour les éléments d'électronégativité proche de celle du cérium, par exemple Ca et La, celle-ci sera considérée comme nulle.

Par ailleurs, l'étude bibliographique nous permet de classer les constantes  $K_\text{AV}$  des dopants dans l'ordre suivant :

$$K_\text{AV} (\text{La}^{3+}) \sim K_\text{AV} (\text{Y}^{3+}) \sim K_\text{AV} (\text{Al}^{3+}) \ll K_\text{AV} (\text{Sc}^{3+}) < K_\text{AV} (\text{Ca}^{2+}) < K_\text{AV} (\text{Mg}^{2+})$$

Ceci est valable pour des teneurs de 1 à 3 %.

Par ailleurs, pour des teneurs de 10 % et plus, il semblerait que toutes les constantes d'association augmentent. Ceci est expliqué soit par le fait que la loi d'action de masse n'est alors plus applicable pour des teneurs trop élevées, soit par une diffusion gênée par le cation. En effet, une modélisation (Réf. 2.44 et 2.45) basée sur l'exclusion de certains chemins de diffusion des lacunes d'oxygène permet de prévoir la diminution de la conductivité ionique observée aux fortes teneurs (dès 10 % pour le lanthane).

### III.2.2.1. Dopant de nombre de charge 4

#### III.2.2.1.1. Calcul de la vitesse théorique

Les dopants utilisés sont le thorium, le zirconium et le silicium par ordre d'électronégativité croissante. Tous ces éléments ont une électronégativité supérieure à celle du cérium. Nous avons donc considéré le cas de Brouwer 4.2.c. du tableau 5.13. qui envisage des associations du cation dopant avec les électrons, avec une constante  $K_{Ae}$  d'association. Les figures 5.23ai. et 5.23bi. montrent les courbes des flux théoriques de diffusion des lacunes d'oxygène (indice ai) et de diffusion des lacunes de cérium (indice bi) en fonction de la teneur en dopant a. L'indice i correspond à une valeur de  $K_{Ae}$  fixée. A partir de ces flux de diffusion, nous avons déterminé le flux mixte qui est donc l'expression de la vitesse théorique suivant l'équation (E1.4.) que nous avons indiqué au chapitre 1 :

$$j_{\text{mixte}} = \frac{j_O + j_{Ce}}{j_O j_{Ce}}$$

Les courbes de flux mixte en fonction de la teneur en dopant sont celles de la figure 5.23ci. L'indice i correspond toujours à la même valeur de  $K_{Ae}$ . Les constantes  $K_3$ ,  $K_d$ ,  $D_O$ ,  $D_{Ce}$ ,  $D_e$  et  $\alpha$  sont les mêmes que celles utilisées dans le cas du produit initial.

**Remarque :** pour tous les graphes du paragraphe III.2.2, les courbes en traits pleins et en pointillés correspondent respectivement à des pressions d'oxygène de 133 et 13333 Pa.

#### III.2.2.1.2. Effet de $K_{Ae}$ sur la vitesse théorique

Sur la figure 5.23c1. qui correspond à une valeur assez faible de la constante  $K_{Ae}$ , nous observons que la vitesse théorique passe par un maximum. De plus, l'effet de pression est d'abord ralentisseur puis devient quasiment nul pour des valeurs de a supérieures au maximum. Enfin, les vitesses à 5 et 10 % restent relativement élevées, de l'ordre de  $100 \text{ Å h}^{-1}$ . Les courbes des flux de diffusion des lacunes d'oxygène et de cérium des figures 5.23a1. et 5.23b1. permettent d'établir que la diffusion des lacunes d'oxygène limite le processus aux faibles valeurs de a alors qu'aux valeurs élevées, les deux phénomènes de diffusion sont limitants.

Lorsque  $K_{Ae}$  augmente, la figure 5.23c2. montre que la courbe de vitesse en fonction de a passe également par un maximum. Toutefois, ce maximum est décalé vers des valeurs de a plus faibles. L'effet de la pression d'oxygène varie également avec a. Mais cette fois ci, nous observons une inversion de cet effet qui devient accélérateur aux fortes valeurs de a. Les valeurs des vitesses obtenues à 5 et 10 % sont plus faibles que précédemment et sont respectivement de 30 et  $10 \text{ Å h}^{-1}$ . Les courbes 5.23a2. et 5.23b2. montrent qu'il y a un changement de phénomène limitant la diffusion. En effet, aux faibles valeurs de a,  $j_O$  est plus faible que  $j_{Ce}$ , ceci étant inversé aux fortes valeurs de a.

Pour une valeur de  $K_{Ae}$  encore supérieure (Figure 5.23c3), il n'est plus possible d'observer de maximum. La vitesse est nulle dès la teneur de 1 %. Les figures 5.23a3. et 5.23b3. montrent que le processus est alors limité par la diffusion des lacunes de cérium. L'effet de pression théoriquement accélérateur est difficile à visualiser sur la courbe vu les faibles vitesses.

### III.2.2.1.3. Comparaison des vitesses théoriques et expérimentales

Les vitesses de grossissement expérimentales des produits dopés par le thorium, le zirconium et le silicium sont ceux des figures 5.23d1., 5.23d2. et 5.23d3. respectivement. En passant de la courbe du thorium, à celle du zirconium puis à celle du silicium, nous pouvons faire exactement les mêmes observations que celles faites précédemment sur les courbes théoriques. Or, ces cations sont d'électronégativité croissante donc de constante  $K_{Ae}$  croissante. Ceci montre que le cas de Brouwer 4.2.c. retenu permet effectivement d'expliquer l'effet du dopant de nombre de charge 4, à condition de considérer un flux mixte de diffusion théorique. Pour ce qui est des autres cas de Brouwer possibles, aucun ne permet de rendre compte de toutes les courbes expérimentales.

#### **Remarques :**

R1) L'utilisation du flux mixte de diffusion se justifie par le fait qu'on observe expérimentalement une inversion de l'effet de la pression avec la teneur en dopant, ce qui ne serait pas possible en ne considérant qu'un seul des deux phénomènes de diffusion. D'autre part, pour calculer les flux théoriques nous avons utilisé les mêmes constantes que celle du produit initial et le calculs montrent que dans ces conditions, les flux  $j_O$  et  $j_{Ce}$  peuvent être effectivement du même ordre de grandeur, le rapport de ces deux flux étant lié à la valeur de  $K_{Ae}$  (Cf. figures 5.23a1., a2., a3. et 5.23b1., b2., b3.).

R2) Les constantes  $K_3$ ,  $D_O$ ,  $D_e$ ,  $D_{Ce}$ ,  $K_d$  permettent effectivement de calculer des vitesses théoriques proches des valeurs des vitesses expérimentales. Toutefois, en regardant attentivement ces courbes, on peut observer que les valeurs obtenues pour le thorium sont surestimées. Par ailleurs, l'intersection des courbes tracées à forte et faible pression obtenue pour le zirconium n'est pas tout à fait adéquate. De plus, les électronégativités de ces deux cations restent tout de même relativement proches (1,33 pour Zr et 1,3 pour Th dans l'échelle de Pauling). Nous avons alors recalculé pour ces deux cations des vitesses théoriques en prenant des valeurs de  $K_d$  de  $10^{-18}$  pour le thorium et  $410^{-17}$  pour le zirconium soit respectivement une valeur plus faible que la constante  $K_d$  initiale ( $410^{-18}$ ) pour le produit dopé par le thorium et plus forte pour le zirconium. Les valeurs de  $K_{Ae}$  déterminées sont alors respectivement de 500 et 750, ce qui serait en meilleur accord avec les électronégativités voisines du thorium et du zirconium. De plus, les figures 5.24.1. et 5.24.2., par comparaison aux courbes expérimentales, montrent que ces constantes conviennent mieux. En effet, la vitesse théorique passe alors par des maximum de l'ordre de 100 à 150 Å h<sup>-1</sup> pour la figure 5.24.1, ce qui correspond mieux aux valeurs expérimentales du produit dopé par Th<sup>4+</sup>. Pour le produit dopé au zirconium, l'intensité du maximum est plus forte que précédemment et nous observons surtout que l'inversion des effets de pression se produit vers 0,5 %, ce qui est en parfait accord avec les résultats expérimentaux.

Les faibles variations de la constante  $K_d$  d'un produit à un autre peuvent d'abord s'expliquer par la présence d'un dopant différent (Cf. Chapitre 2). Mais ceci peut être également dû à la teneur résiduelle en nitrates différentes de ces deux produits. Le tableau 5.3. montre que le produit dopé par du thorium à 2 % contient une quantité de nitrates faiblement supérieure à celle du produit de départ (0,006 %) alors que celle du produit dopé par du zirconium à 2 % également est inférieure au seuil de détection de la méthode de mesure (~0 %). Or, la présence de nitrates peut éventuellement modifier la valeur de  $K_d$  comme nous l'avons vu en III.2.1.5.

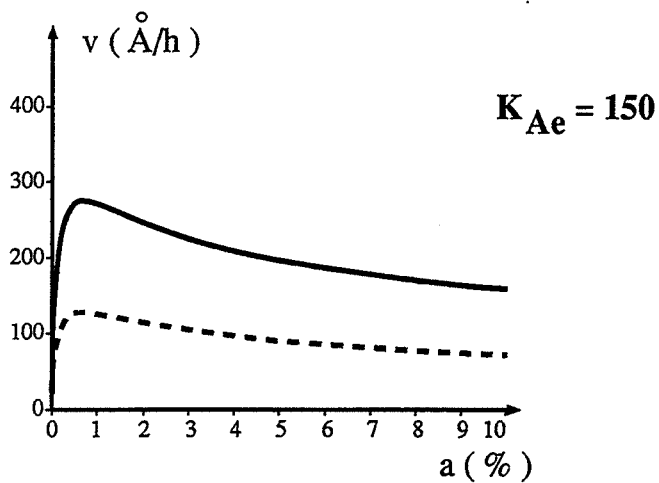


fig.5 23a<sub>1</sub>

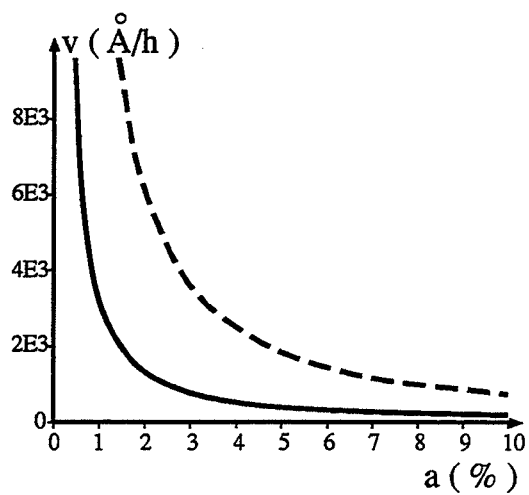


fig.5 23b<sub>1</sub>

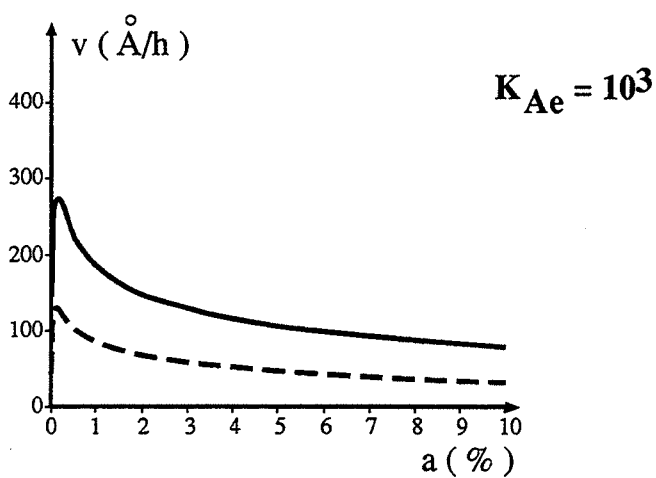


fig.5 23a<sub>2</sub>

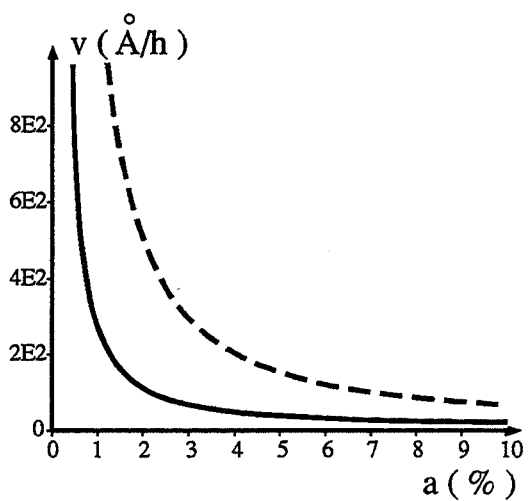


fig.5 23b<sub>2</sub>

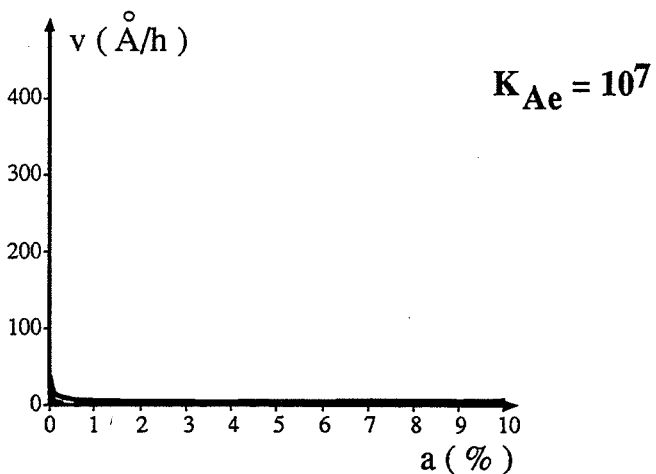


fig.5 23a<sub>3</sub>

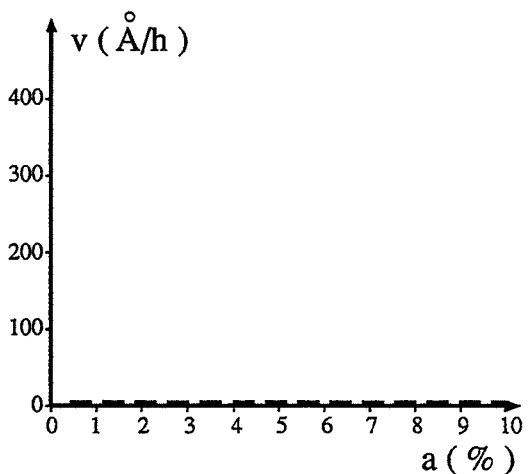


fig.5 23b<sub>3</sub>

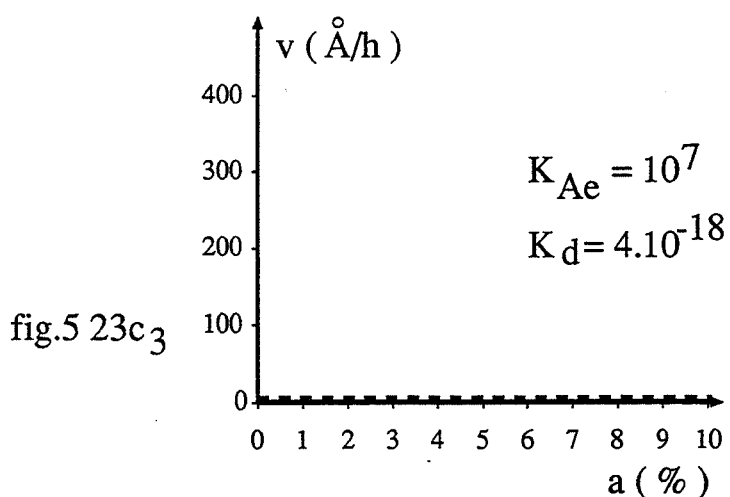
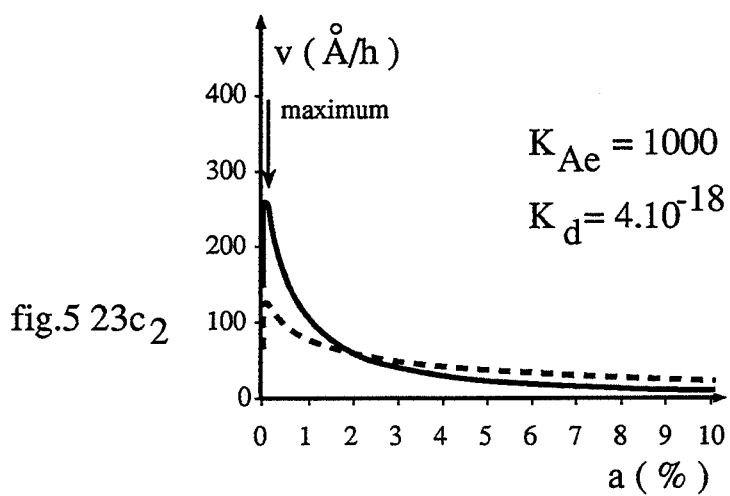
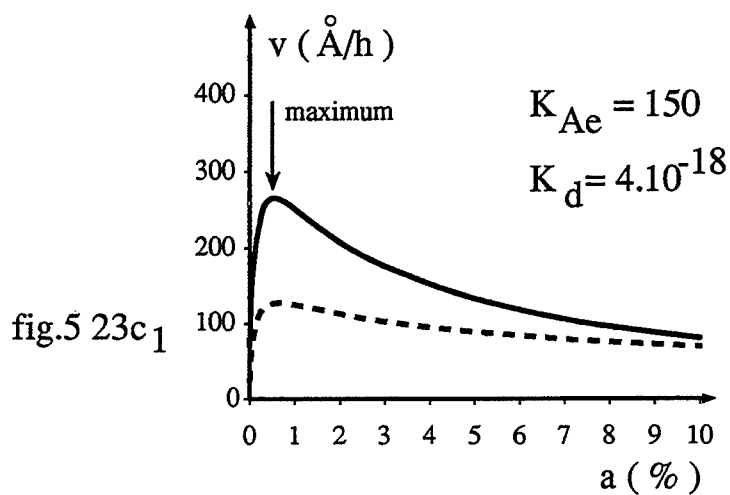
$j_O$

$j_{Ce}$

Figures 5.23 ai. et 5,23 bi. :  
Vitesses théoriques dans le cas d'un dopant de nombre de charge 4 pour une étape  
liminante de diffusion des lacunes d'oxygène (ai) ou des lacunes de cérium (bi) .  
—— 0,13 kPa ; ---- 13,3 kPa



j mixte



Figures 5.23 ci. :

Vitesses théoriques dans le cas d'un dopant de nombre de charge 4 pour une étape limitante mixte de diffusion des lacunes de cérium et d'oxygène.

—— 0,13 kPa ; - - - - 13,3 kPa

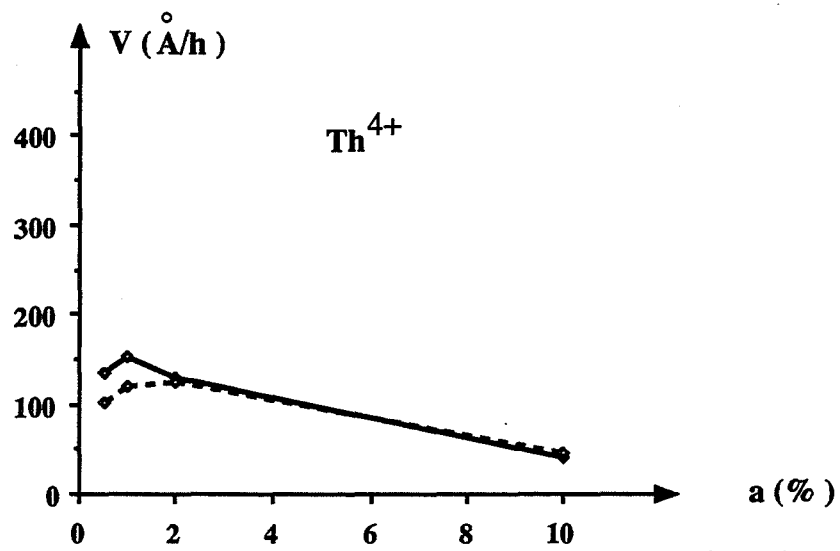


fig. 5.23 d<sub>1</sub>

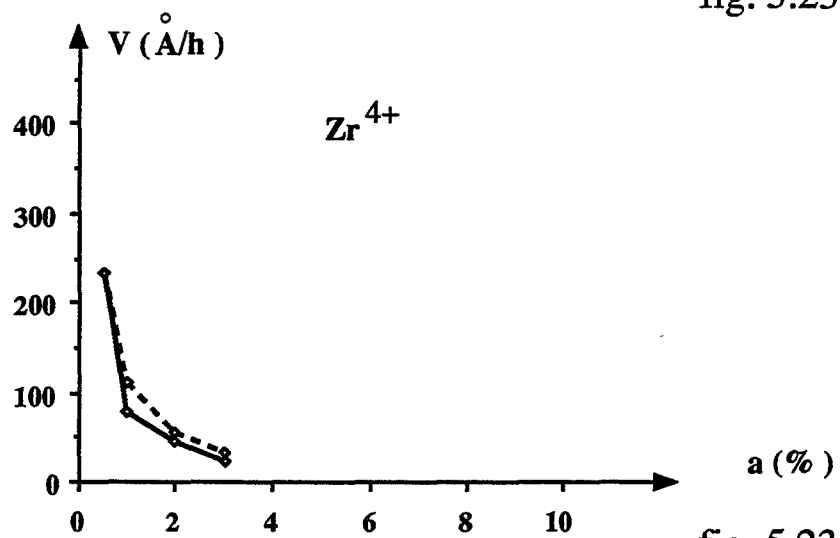


fig. 5.23 d<sub>2</sub>

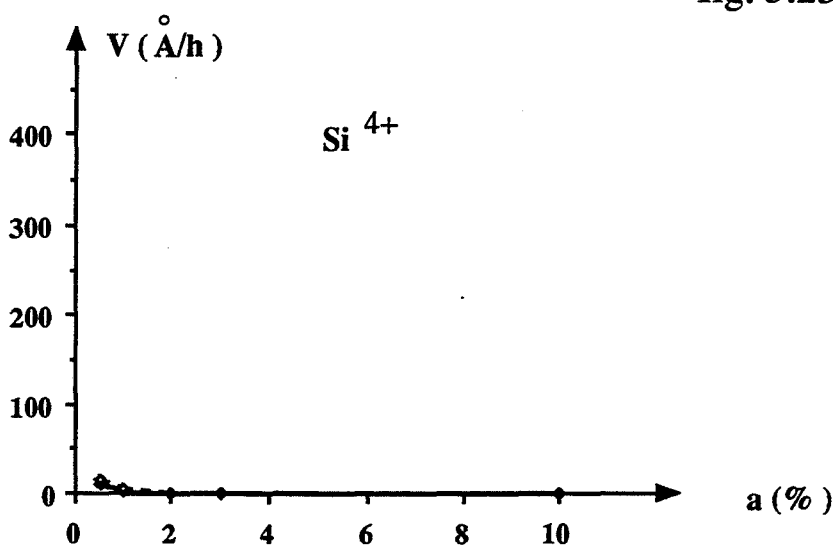


fig. 5.23 d<sub>3</sub>

Figure 5.23di. :  
Vitesses expérimentales des produits dopés par un dopant de nombre de charge 4.

— 0,13 kPa ; ----- 13,3 kPa

#### III.2.2.1.4. Conclusion concernant les dopants de nombre de charge +4

Expérimentalement, nous avons constaté que plus l'élément dopant de charge +4 était électronégatif, plus il ralentissait le phénomène de grossissement. En corrélant les valeurs des constantes d'association  $K_{Ae}$  du dopant avec les électrons et l'électronégativité de l'élément dopant, le modèle rend précisément compte de cet effet.

#### III.2.2.2. *Dopant de nombre de charge 2*

##### III.2.2.2.1. Calcul des vitesses théoriques

Les dopants utilisés sont le calcium et le magnésium. L'électronégativité de ces deux éléments est assez différente puisque le calcium est moins électronégatif que le cérium (1 pour 1,12) alors que le magnésium l'est plus (1,3).

La bibliographie nous indique également que ces deux cations sont associés aux lacunes d'oxygène, l'association étant plus forte dans le cas du magnésium. Pour le calcium, nous avons donc choisi de calculer la vitesse théorique à partir du cas 2.2.1.c. du tableau 5.15., qui correspond au cas où la constante d'association des lacunes est grande devant celle des électrons, du fait de l'électronégativité assez faible de cet élément par rapport au cérium.

Les courbes des flux de diffusion des lacunes d'oxygène, des lacunes de cérium et le flux mixte en fonction de la teneur en dopant sont celles des figures 5.25a0, 5.25b0 et 5.25c0. En revanche, dans le cas du magnésium, nous avons retenu le cas 2.2.1.d. où les deux phénomènes d'association, celui des lacunes d'oxygène et celui des électrons sont pris en compte, car le magnésium est plus électronégatif que le calcium. Toutefois, nous avons tracé les courbes théoriques pour deux valeurs du rapport  $K_{Ae}/K_{AV}$  :

$$\left( \begin{array}{l} (K_{Ae}/K_{AV})_1 = 2 \cdot 10^{-8} \\ (K_{Ae}/K_{AV})_2 = 10^{-1} \end{array} \right.$$

Les courbes des flux de diffusion des lacunes d'oxygène, des lacunes de cérium et le flux mixte sont respectivement les figures 5.25a1. et 5.25a2., 5.25b1. et 5.25b2., 5.25c1. et 5.25c2., l'indice 1 et 2 correspondant aux deux valeurs du rapport  $K_{Ae}/K_{AV}$ .

#### **Remarque :**

Un rapport de  $K_{Ae}/K_{AV}$  aussi faible que  $2 \cdot 10^{-8}$  est tout à fait cohérent avec le cas 2.2.1.d. En effet, dans ce cas la conservation du dopant et l'électronégativité s'écrivent respectivement (Cf. Tableau 5.12.) :

$$a = |(M, V_O)^x| \quad \text{et} \quad 2 (V_O^{\circ\circ}) = 3 |(M, Ce_{Ce})^{\text{'''}}| \quad (2.2.1.d.)$$

Ceci indique que l'association des lacunes d'oxygène est effectivement forte devant celle des électrons puisque nous pouvons négliger  $|(M, Ce_{Ce})^{\text{'''}}|$  devant  $|(M, V_O)^x|$ .

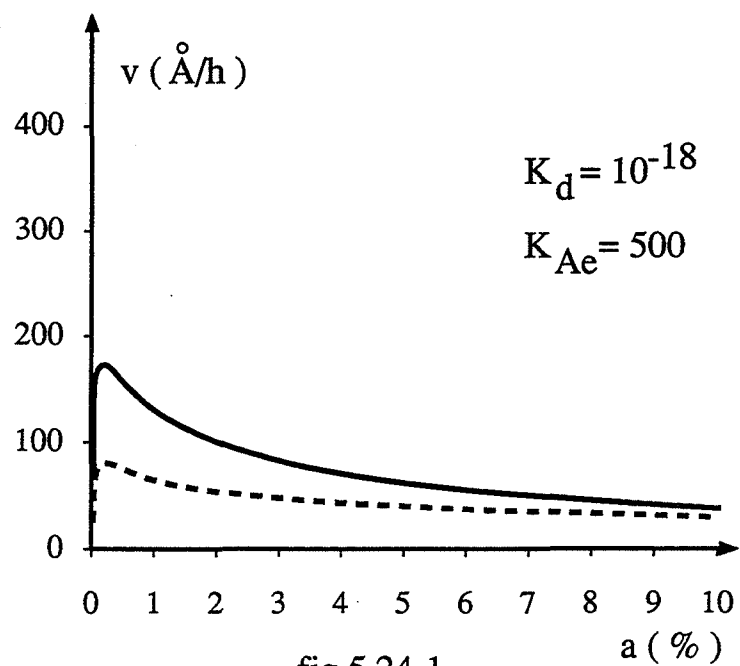


fig.5 24-1

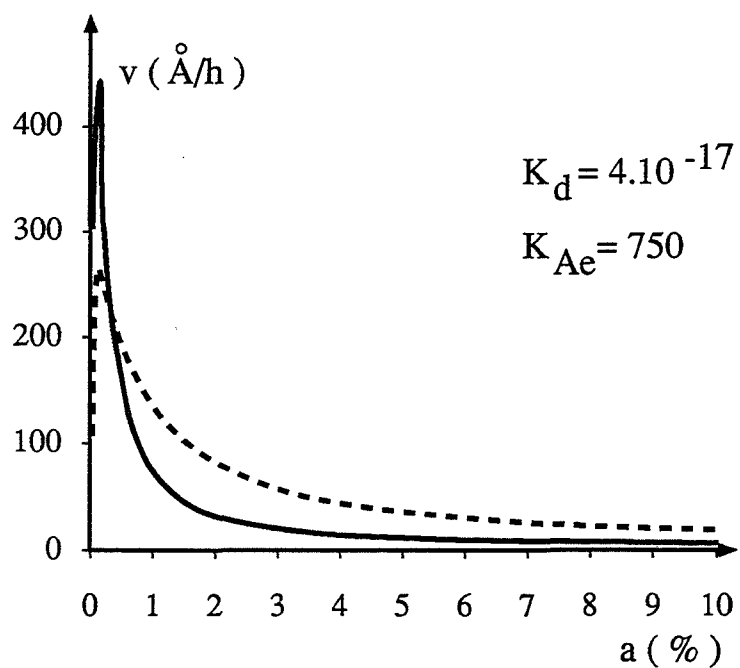


fig.5 24-2

Figures 5.24.1 et 5.24.2. :

Vitesses théoriques dans le cas d'un dopant de nombre de charge 4 pour une étape limitante mixte de diffusion des lacunes de cérium et d'oxygène en ajustant la constante  $K_d$  d'équilibre avec l'oxygène.

— 0,13 kPa ; - - - 13,3 kPa