

# Conductivité électrique dans les verres et liquides à haute température

M. Malki, L. del Campo, H. Fan, P. Echegut

CEMHTI, CNRS, UPR 3079, Orléans, France  
Polytech Orléans – Université d'Orléans, France

## Quelques rappels

Conductivité électrique : propriété macroscopique caractérisant le transport de charges dans les matériaux

$$\vec{j} = \sigma \cdot \vec{E} \quad \sigma : \text{scalaire pour les verres (tenseur en général : cristaux)}$$

$$\sigma = q\mu n$$

$q$  : charge électrique

$\mu$  : mobilité

$n$  : densité de charges

Conductivité électrique :  $\sigma = (S/cm)$ , unité SI (S/m)

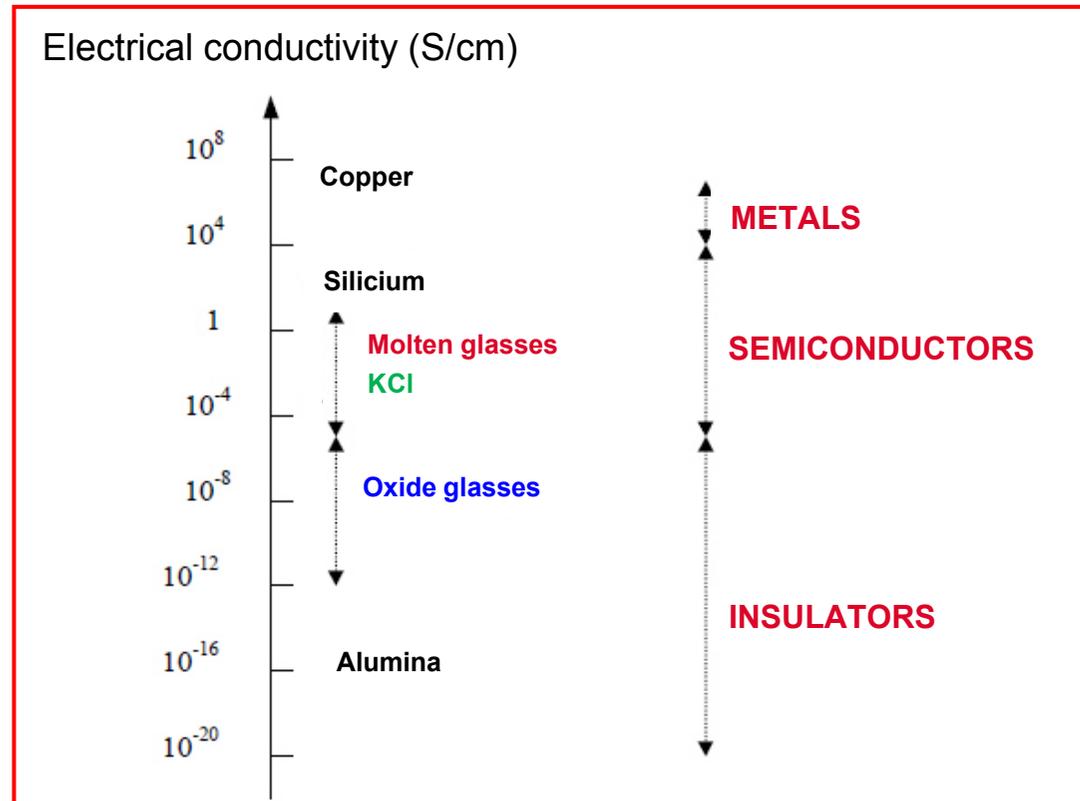
Résistivité électrique  $\rho = 1/\sigma$  ( $\Omega \cdot cm$ ). ( $1S = 1 \Omega^{-1}$ )

$$\mu = \frac{q}{kT} D$$

$D$  : coefficient de diffusion

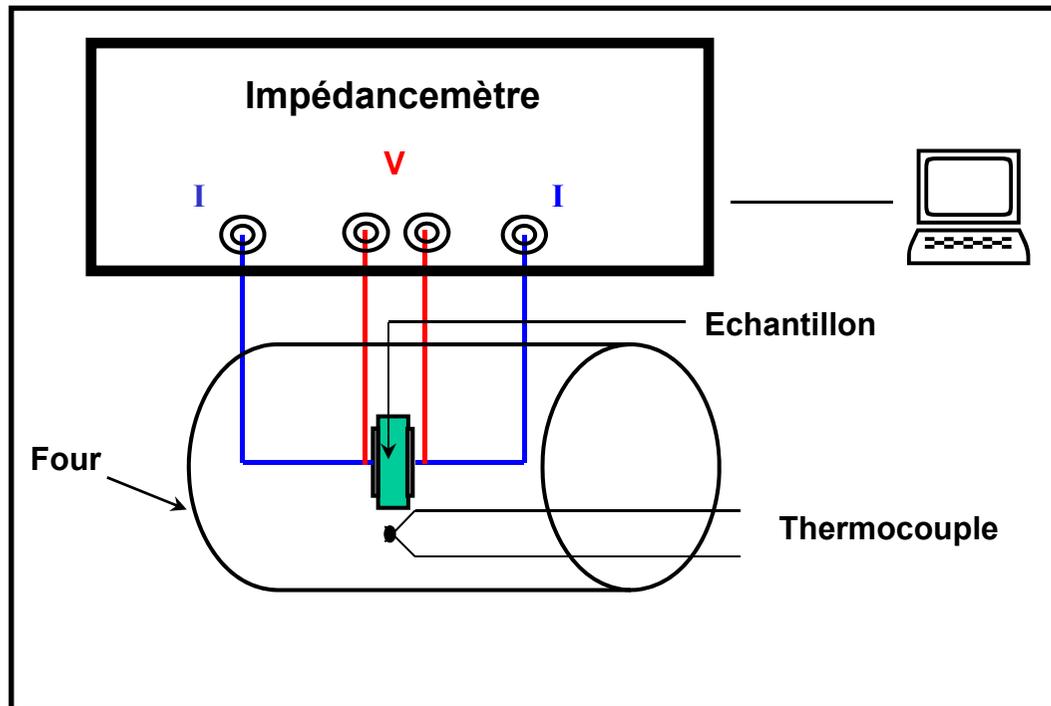
- En général, verres d'oxydes  $\longrightarrow$  **conductivité ionique**
- Une conductivité **électronique** peut exister dans les verres :
  - Verres métalliques
  - Verres contenant des éléments avec 2 états d'oxydation (Fe, V, Mo,...)
  - Verres contenant des particules métalliques (Pd, Rh) or RuO<sub>2</sub>

# Ordres de grandeur de la conductivité électrique



Les verres d'oxydes (ioniques) sont essentiellement des **isolants électriques**

# Mesure de la conductivité du verre (solide)



Fréquence : 1Hz – 1 MHz  
 Température  $\approx 20 - T_g + 40^\circ\text{C}$   
 Échantillon : disque  
 ( $e < 1\text{mm}$ ,  $\phi \approx 10\text{ mm}$ )  
 Métallisation au platine  
 Thermocouple : Pt/Pt-10%Rh

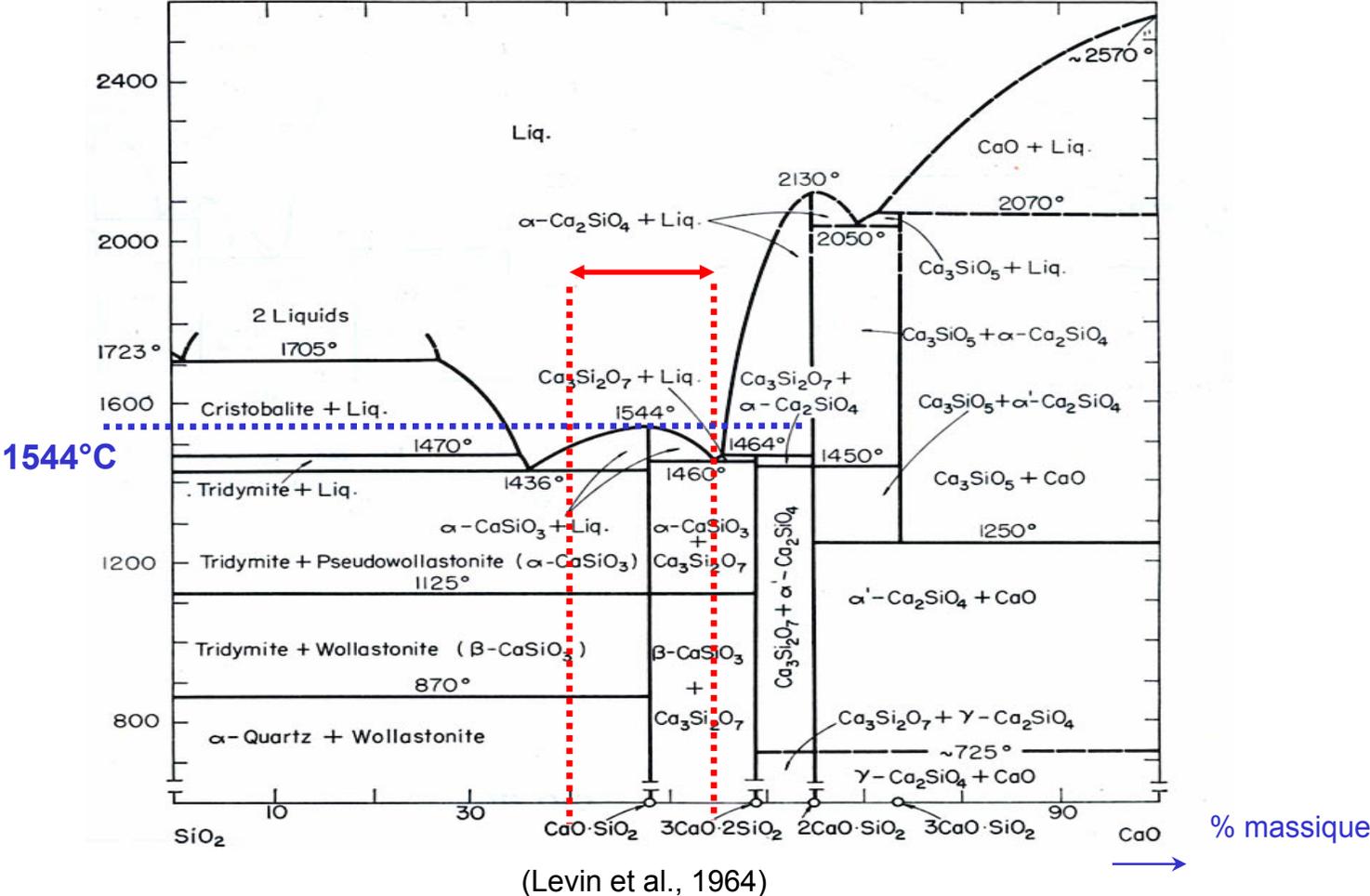


Impédance complexe  $Z^*(T, \omega) = \frac{U^*}{I^*} = R(T, \omega) + jX(T, \omega)$   
 Conductivité complexe  $\sigma^* = \frac{e}{s} \cdot \frac{1}{Z^*}$  où  $e/s$  : facteur géométrique ( $\text{cm}^{-1}$ )

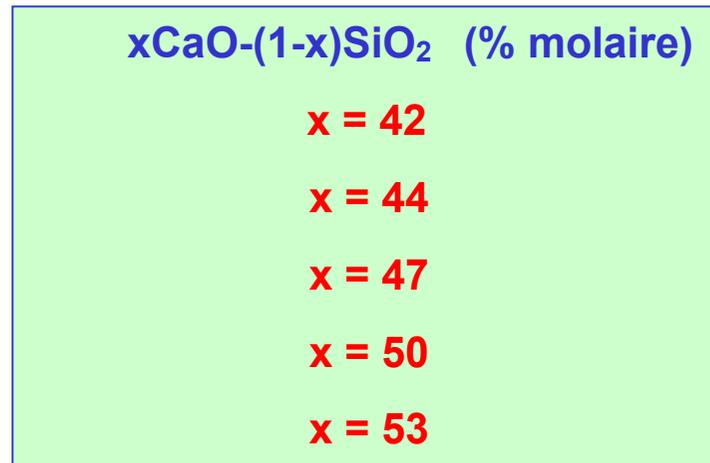
Acquisition des données ( $\omega, T, R, X$ ) : programme LabView

# Exemple : système CaO-SiO<sub>2</sub>

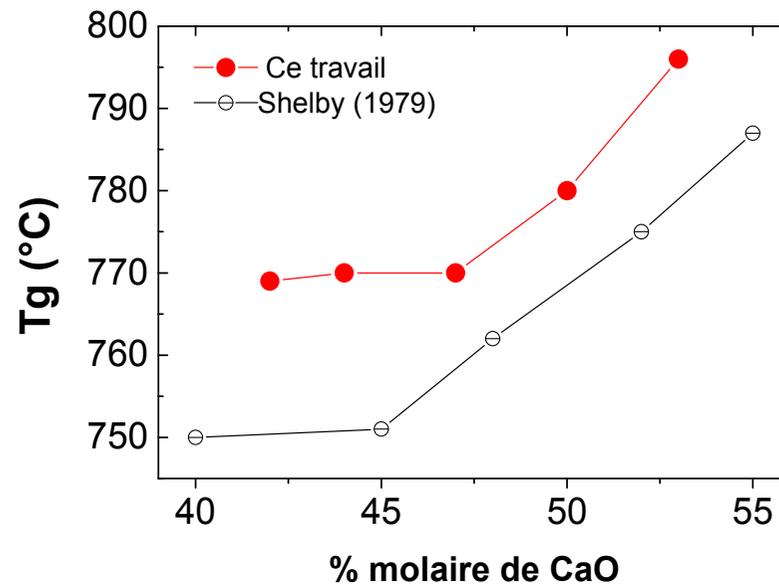
Système peu étudiés (hautes températures, tendance à la cristallisation)



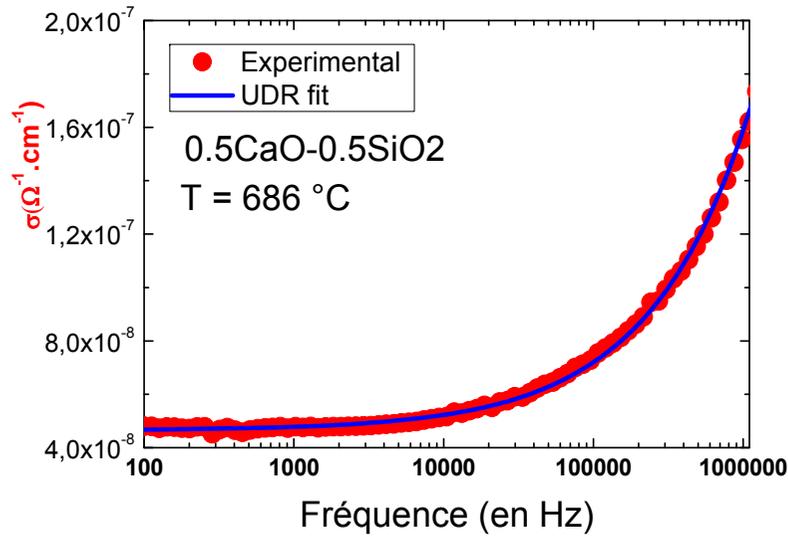
## Compositions élaborées



## Température de transition vitreuse (DSC)



# Evolution de la conductivité en fonction de la fréquence

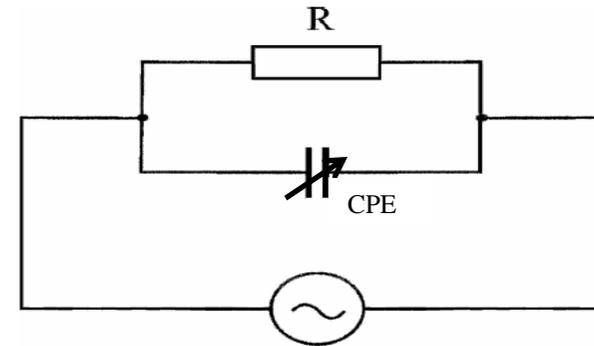
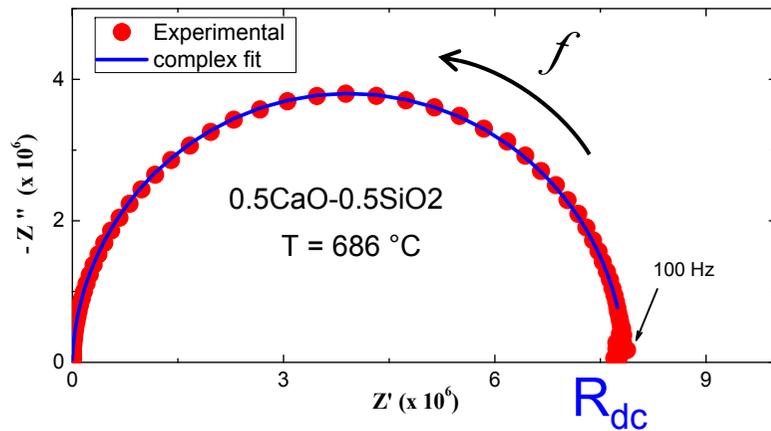


En général la conductivité suit la loi UDR :  
 (Universal Dielectric Response) (Jonscher, Nature, 1977)

$$\sigma(f) = \sigma_0 + A \cdot f^s \quad \text{avec } 0 < s < 1$$

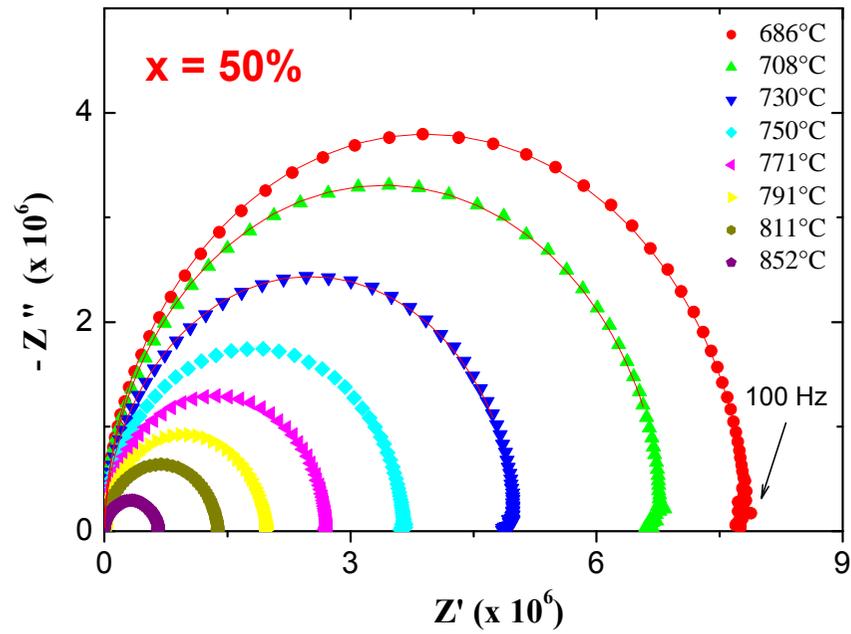
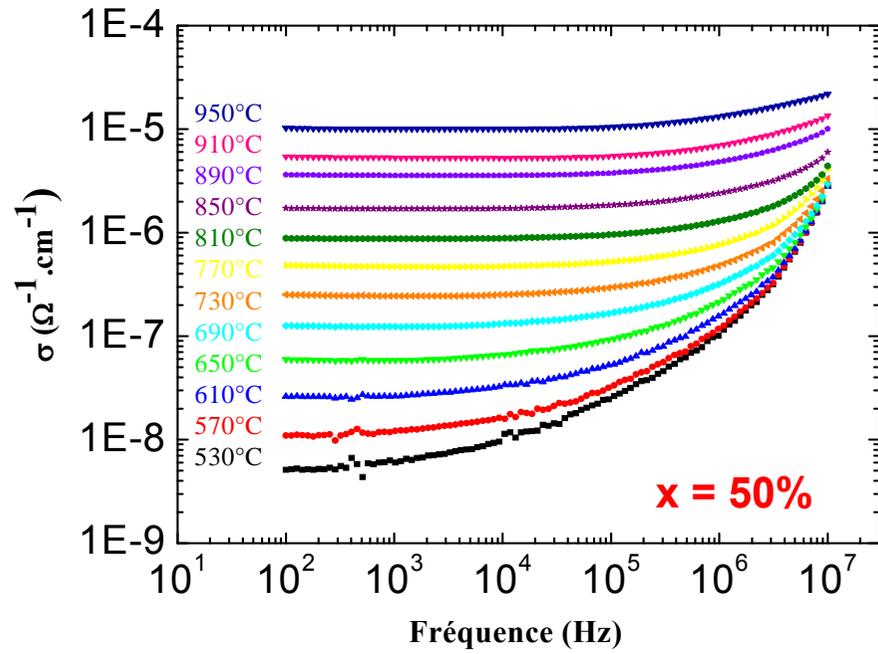
La valeur du plateau (BF) donne la conductivité statique :  $\sigma_0$

## Diagramme de Nyquist (Cole-Cole)



$$Z^* = \frac{R_{dc}}{1 + (j\tau\omega)^\alpha}$$

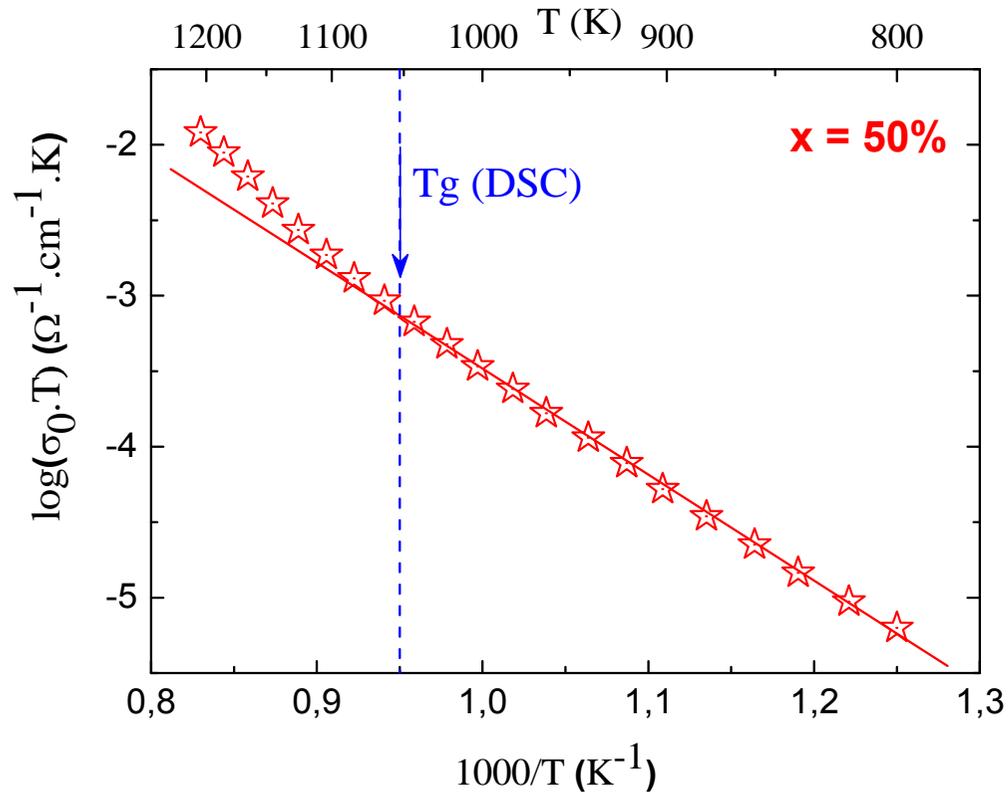
$$\sigma_{dc} = \frac{e}{S} \cdot \frac{1}{R_{dc}}$$



M. Malki and P. Echegut, JNCS, 2003

Malki et al., Fréjus, 2015

# Effet de la température



Pour  $T < T_g$  :  
la conductivité suit une loi d'Arrhenius,  
caractéristique d'un phénomène de  
transport thermiquement activé

$$\sigma(T) = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(\frac{-E}{kT}\right)$$

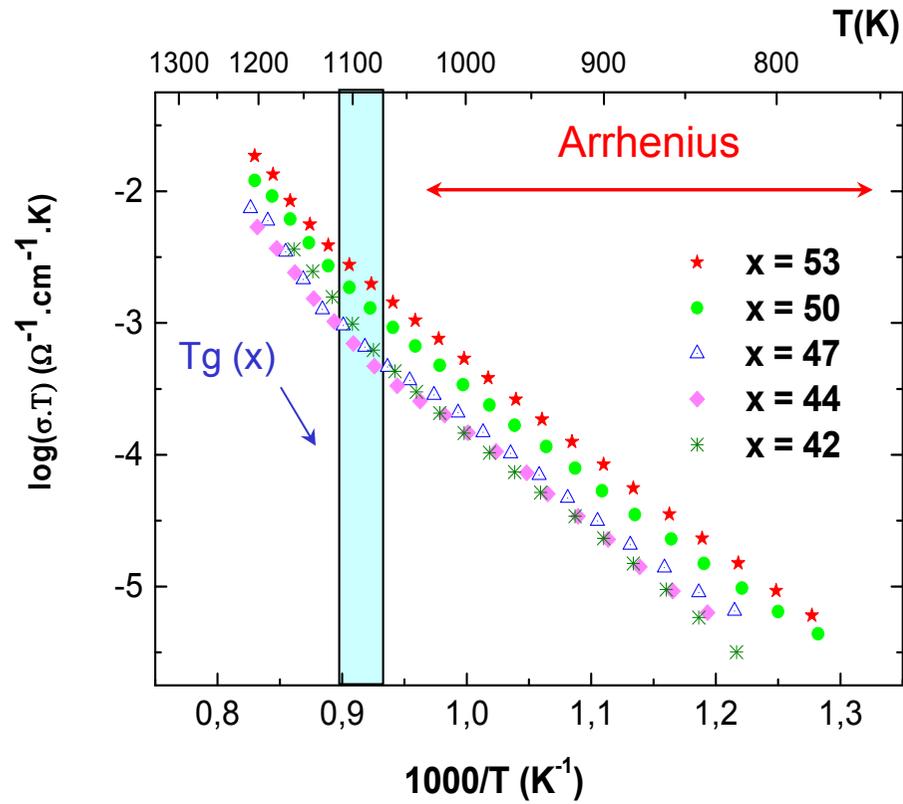
où :

$E$  : énergie d'activation

$\sigma_0$  : facteur pré-exponentiel

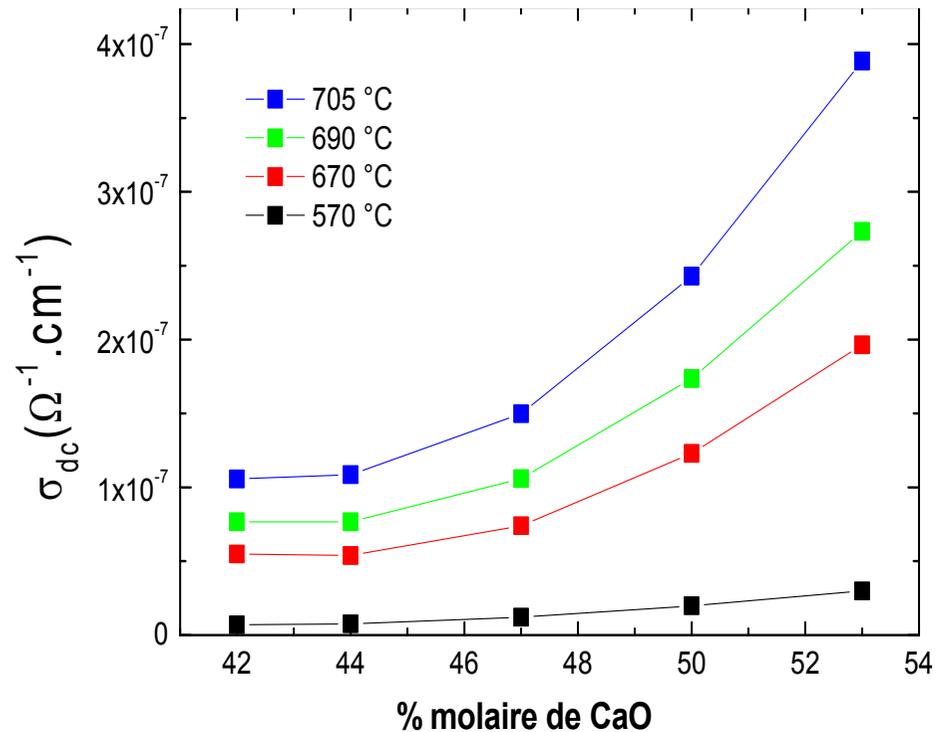
$$E = 1.38 \text{ eV}$$

$$\sigma_0 = 3.5 (\Omega^{-1}.cm^{-1}.K)$$



Verre	$x = 42$	$x = 44$	$x = 47$	$x = 50$	$x = 53$
$\log(\sigma_0)$ ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}$ )	3.8	3.3	3.3	3.5	3.8
E (eV)	1.51	1.41	1.40	1.38	1.41

## Effet de la composition



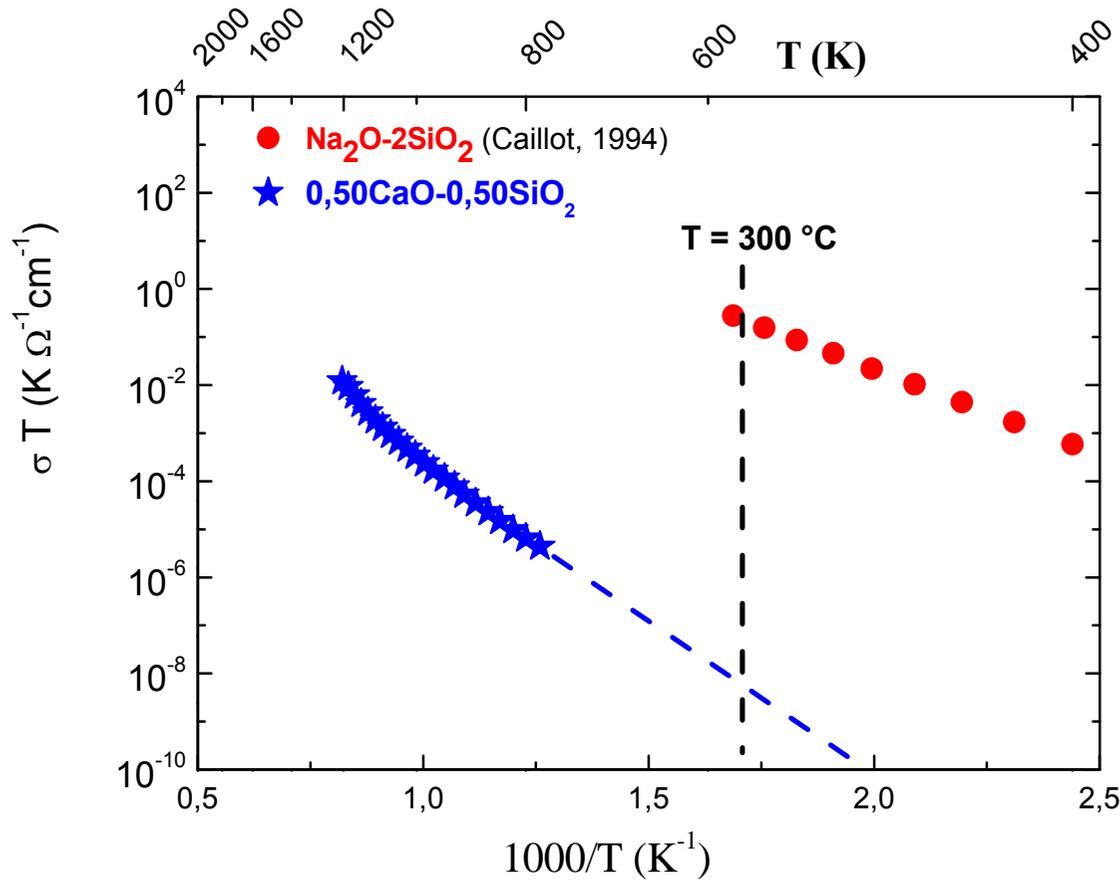
Changement de régime de conductivité vers  $x = 45\%$ .

Pour  $x > 45\%$ , les cations  $\text{Ca}^{2+}$ , migrent plus facilement dans le réseau

**→ Percolation de conductivité en accord avec la théorie des contraintes**

(M. Micoulaut, M. Malki, P. Simon, O. Canizarès, Philo. Mag., 2005)

# Alcalins vs alcalino-terreux



$$\sigma = q\mu n$$

$$\frac{\mu_{\text{Na}^+}}{\mu_{\text{Ca}^{2+}}} \sim 10^7 \text{ à } T=300\text{ }^\circ\text{C}$$

L'écart se réduit avec la température  $\sigma.T = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E}{kT}\right)$

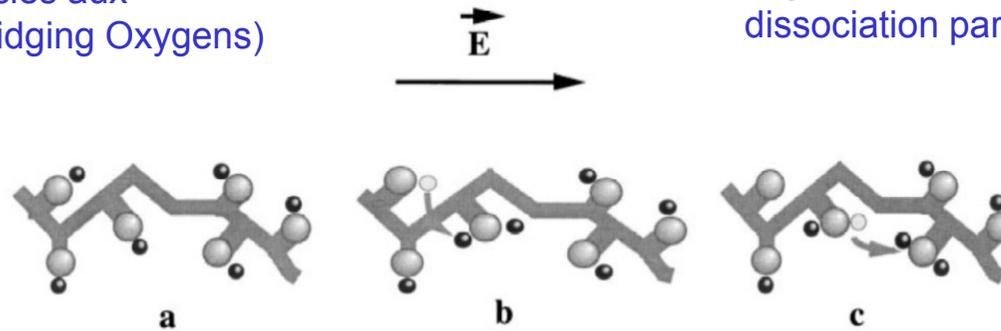
$E(\text{Ca}^{2+}) = 1,38\text{ eV}$        $E(\text{Na}^+) = 0,68\text{ eV}$

# Mécanisme de conduction

Modèle de Souquet et al.(1998) : cas des cations monovalents

Cations associés aux NBO (Non Bridging Oxygens)

L'agitation thermique permet une dissociation partielle des liaisons



Position normale

Formation de paires interstitielles et migration dans un réseau « figé »

Loi d'Arrhenius

$$\sigma T = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E}{kT}\right)$$

$$\sigma_0 = \frac{F^2 v_0}{6R} \ell^2 n$$

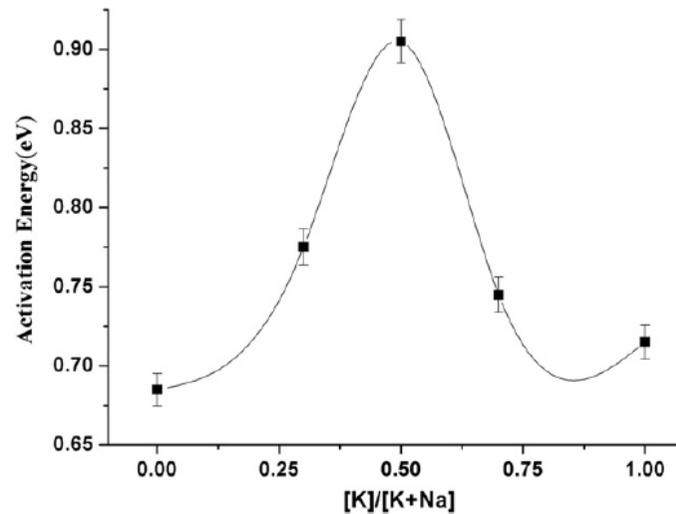
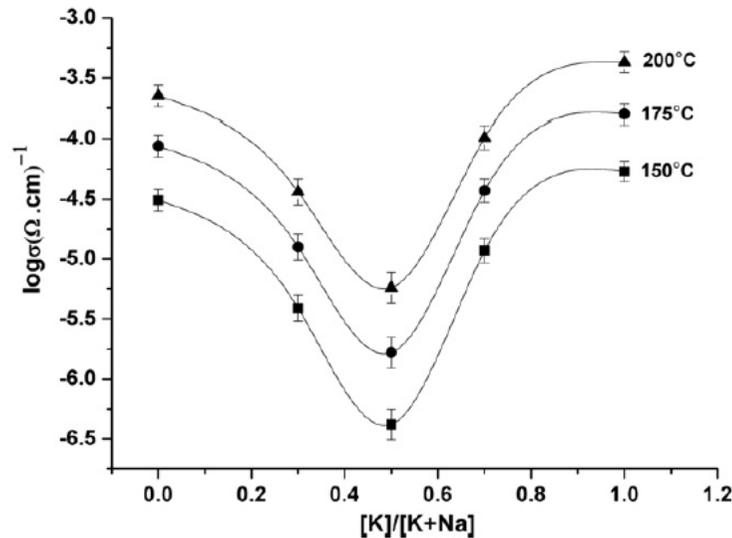
$$E = E(\text{création}) + E(\text{migration})$$

- $v_0$  : freq. Vibration ( $10^{13}\text{Hz}$ )
- $\ell$  : <distance> de saut cationiques
- $n$  : concentration en alcalins
- $F$  : Constante de Faraday

## Effet d'alcalins mixtes

**Effet d'alcalins mixtes (EAM) :** évolution **non linéaire** de certaines propriétés physiques des verres lors de la substitution d'un alcalin par un alcalin de nature différente. La propriété la plus impactée étant la **conductivité électrique**.

Exemple : verres :  $x\text{K}_2\text{O}-(30-x)\text{Na}_2\text{O}-30\text{P}_2\text{O}_5-40\text{ZnO}$  (Gao et al., JNCS, 2010)



L'effet est maximum vers 50% et s'atténue avec la température.

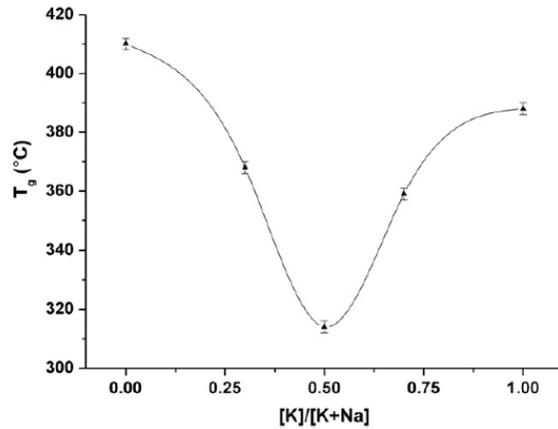
En fait, il existe l'effet d'alcalino-terreux mixtes (plus modéré en général), l'effet d'alcalins-alcalino-terreux mixtes,...

➔ Dénomination générale : **effet de cations (ou de modificateurs) mixtes**

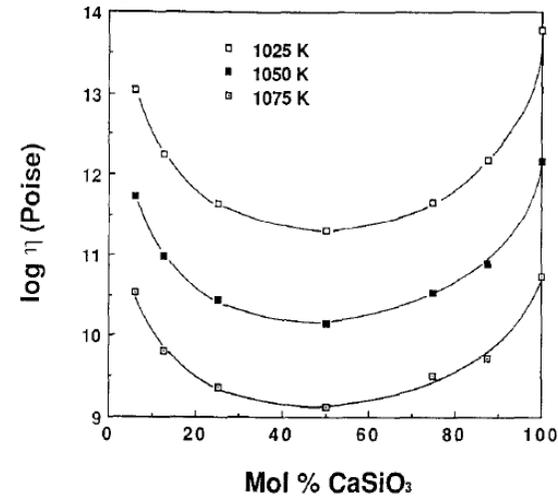
14 Il existe de nombreux modèles pour tenter d'expliquer l'EAM, mais aucun ne fait l'unanimité.

## Exemples d'autres propriétés affectées par l'EAM

**K<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>O-30P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-40ZnO**  
(Gao et al., JNCS, 2010)

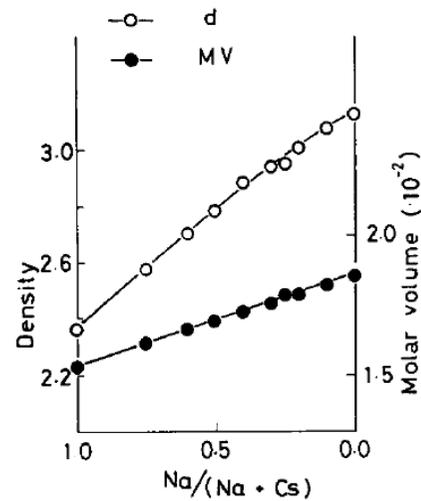


**MgSiO<sub>3</sub>-CaSiO<sub>3</sub>**  
(Richet, Neuville, GCA, 1991)



## Exemples de propriétés peu ou pas affectées par l'EAM

**K<sub>2</sub>O-Cs<sub>2</sub>O-5Si<sub>2</sub>O**  
(Terai., JNCS, 1971)



# Conductivité électrique à l'état fondu

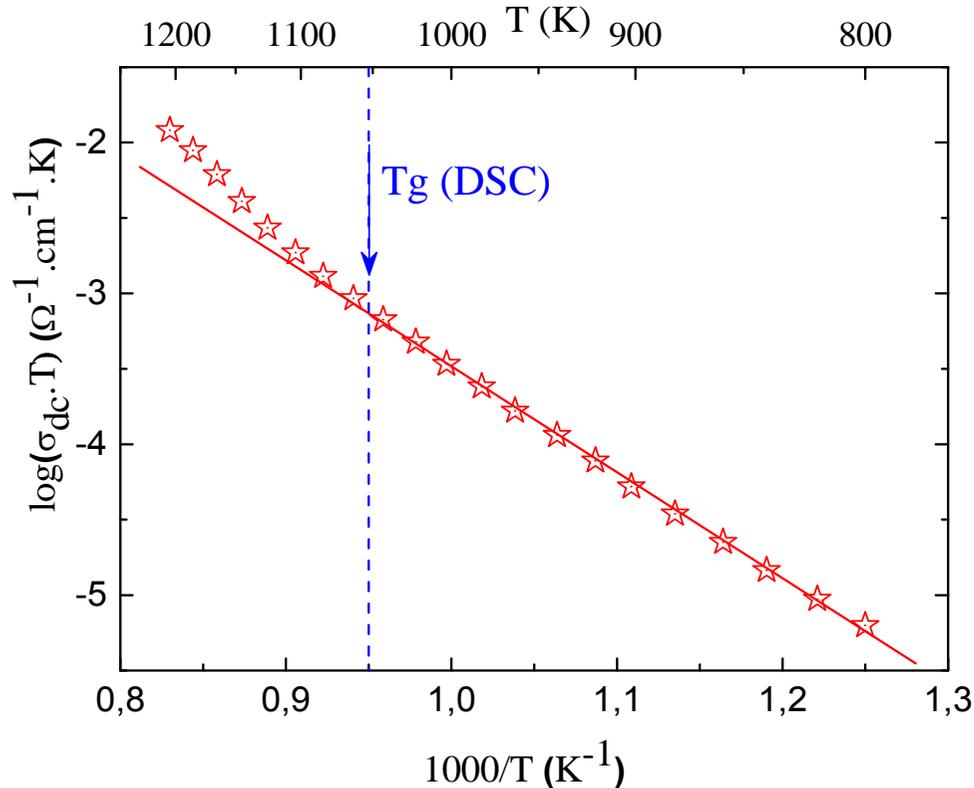
Literature : nombreuses études dans le verre à l'état solide alors que dans l'état fondu les données sont rares et souvent contradictoires

## Quelques applications (état fondu) :

- Vitrification de déchets nucléaires en utilisant le procédé du creuset froid ou auto-creuset (induction)
- Modélisation des fours verriers pour optimiser le procédé fusion
- Estimation d'autres données de transport (diffusion, viscosité) en à partir de la donnée de conductivité
- Informations sur les phénomènes de dévitrification, cristallisation, redox,...

## Et au dessus de T<sub>g</sub>?

**Exemple : verre CaO-SiO<sub>2</sub> (CaSiO<sub>3</sub>)**



- **$T < T_g$  : la conductivité  $\sigma$  suit une loi d'Arrhenius, caractéristique d'un phénomène de transport thermiquement activé**

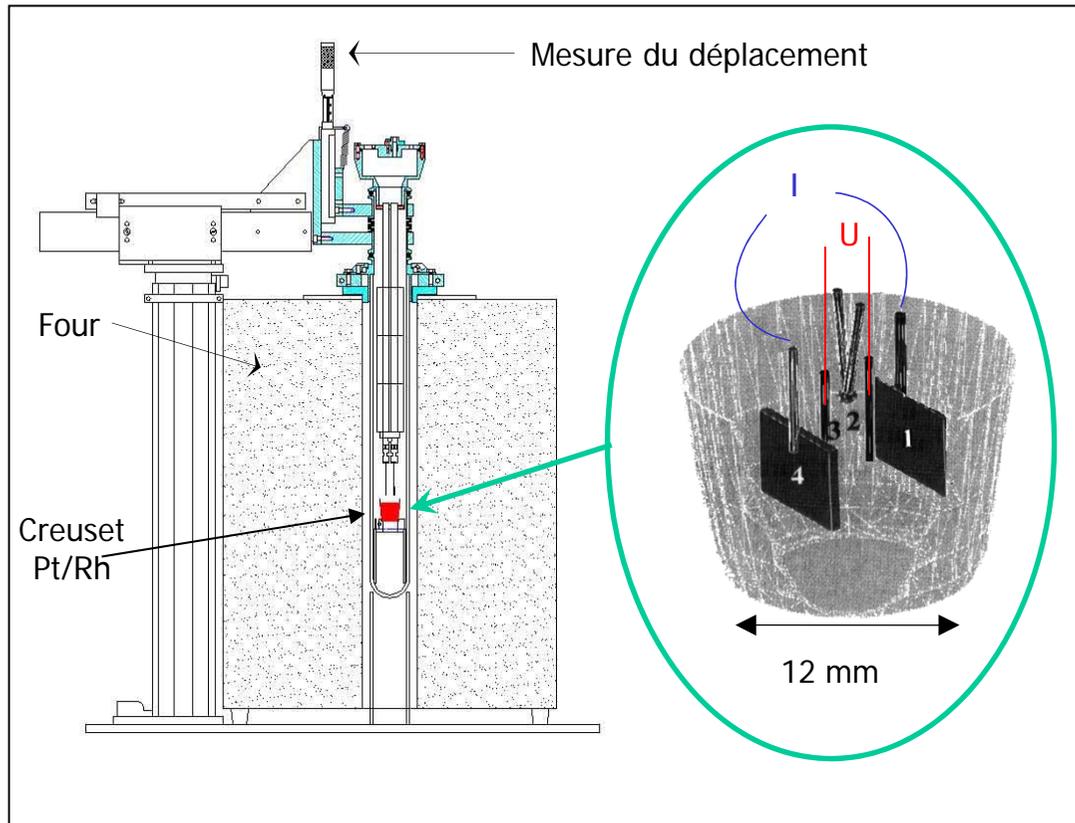
$$\sigma T = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

**$E$  : énergie d'activation ( $\sim 1,4$  eV)  
 $\sigma_0$  : facteur pré-exponentiel ( $\sim 3,10^3$  S.cm<sup>-1</sup>)**

**En dessous de  $T_g$ ,  $\sigma$  est assurée par des sauts cationiques (Ca<sup>2+</sup>) dans un réseau vitreux "figé"**

- **$T > T_g$  la conductivité augmente plus vite qu'une loi d'Arrhenius**  
**➔ Changement de régime de la conductivité**

## Dispositif expérimental (état fondu)



Méthode : 4 électrodes  
 T : jusqu'à **2000 K**  
 Fréquence : 1 mHz – 1 MHz  
 Atmosphère contrôlée

Impédancemètre



$$Z^*(T, \omega) = \frac{U^*}{I^*} = R(T, \omega) + jX(T, \omega)$$

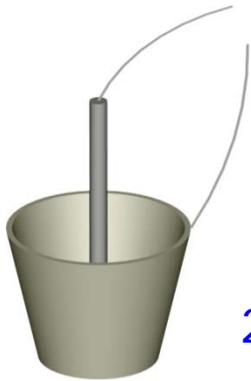


$$\sigma^* = f \cdot \frac{1}{Z^*} = \sigma' + j\sigma''$$

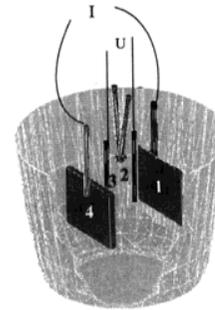
$f$ : facteur géométrique de l'échantillon ( $\text{cm}^{-1}$ )

- état solide :  $f = \frac{e}{S}$ ,  $e$  : épaisseur et  $S$  : surface électrode
- état fondu :  $f$  déterminé par calibration (solution KCl)

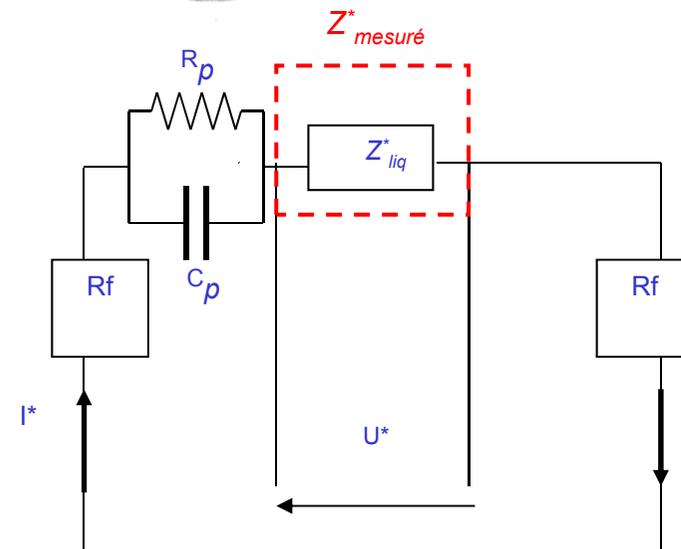
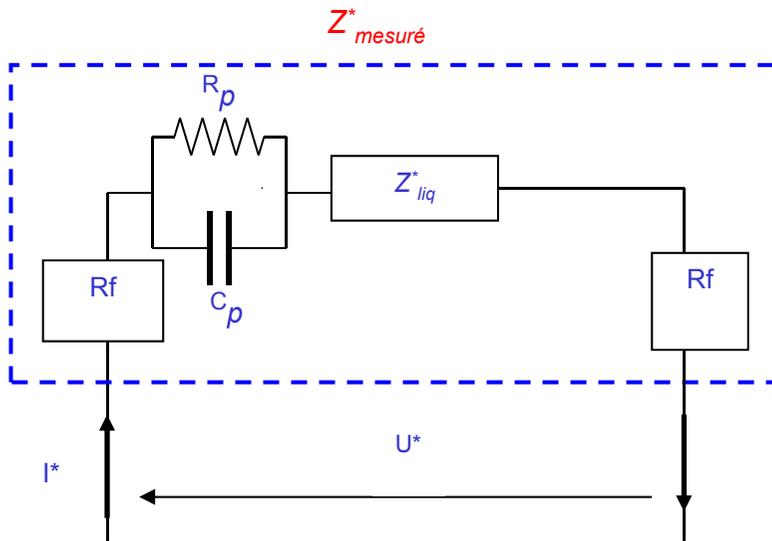
## 2 vs 4 électrodes



2 électrodes



4 électrodes

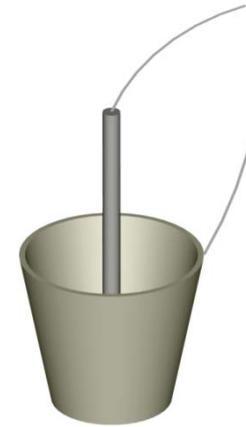
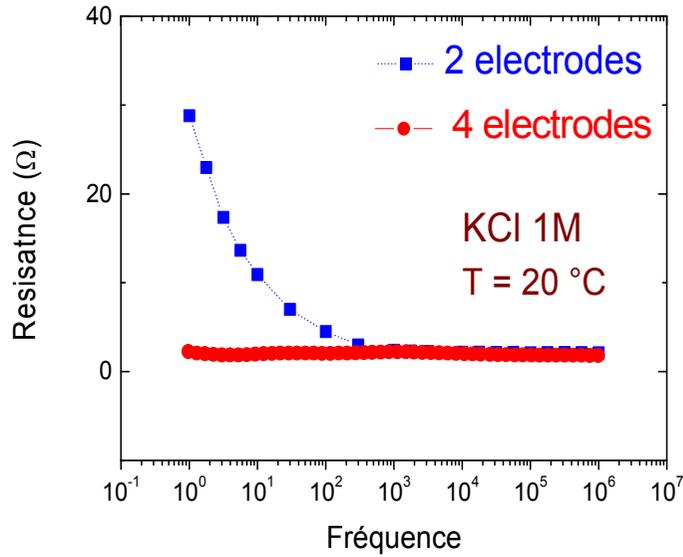


$R_p, C_p$  : résistance, capacité polarisation d'électrodes  
 $Z_{liq}^*$  : impédance du liquide  
 $Z_{mesuré}^*$  : Impédance mesurée  
 $R_f$  : résistance des fils

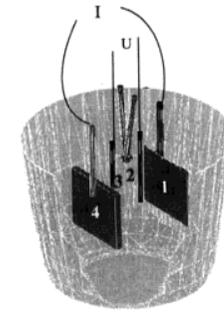
La méthode 4 électrodes :

- réduit fortement la polarisation d'électrodes
- élimine la résistance parasite des fils de mesure

# 2 vs 4 électrodes

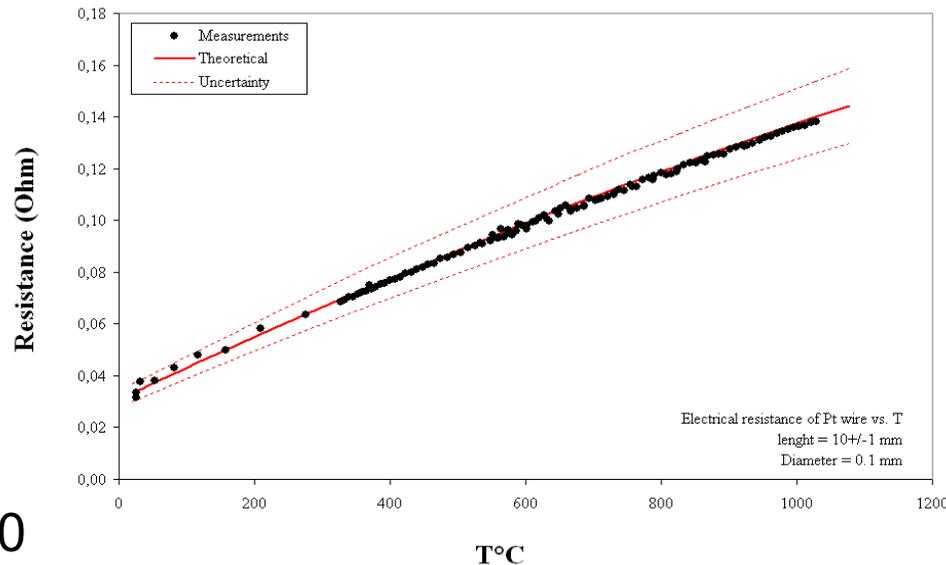


2 électrodes



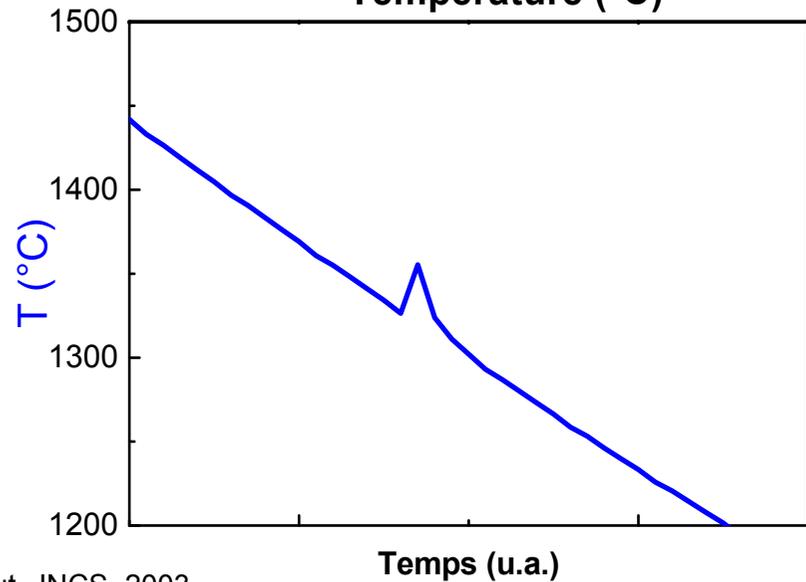
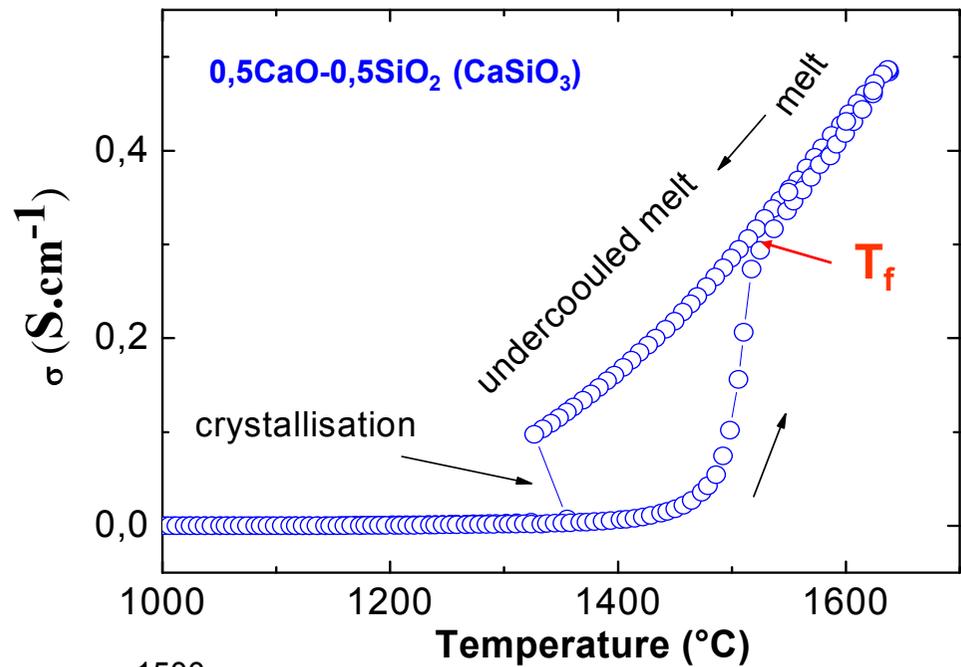
4 électrodes

➔ Polarisation d'électrodes quasi-nulle (4 électrodes)



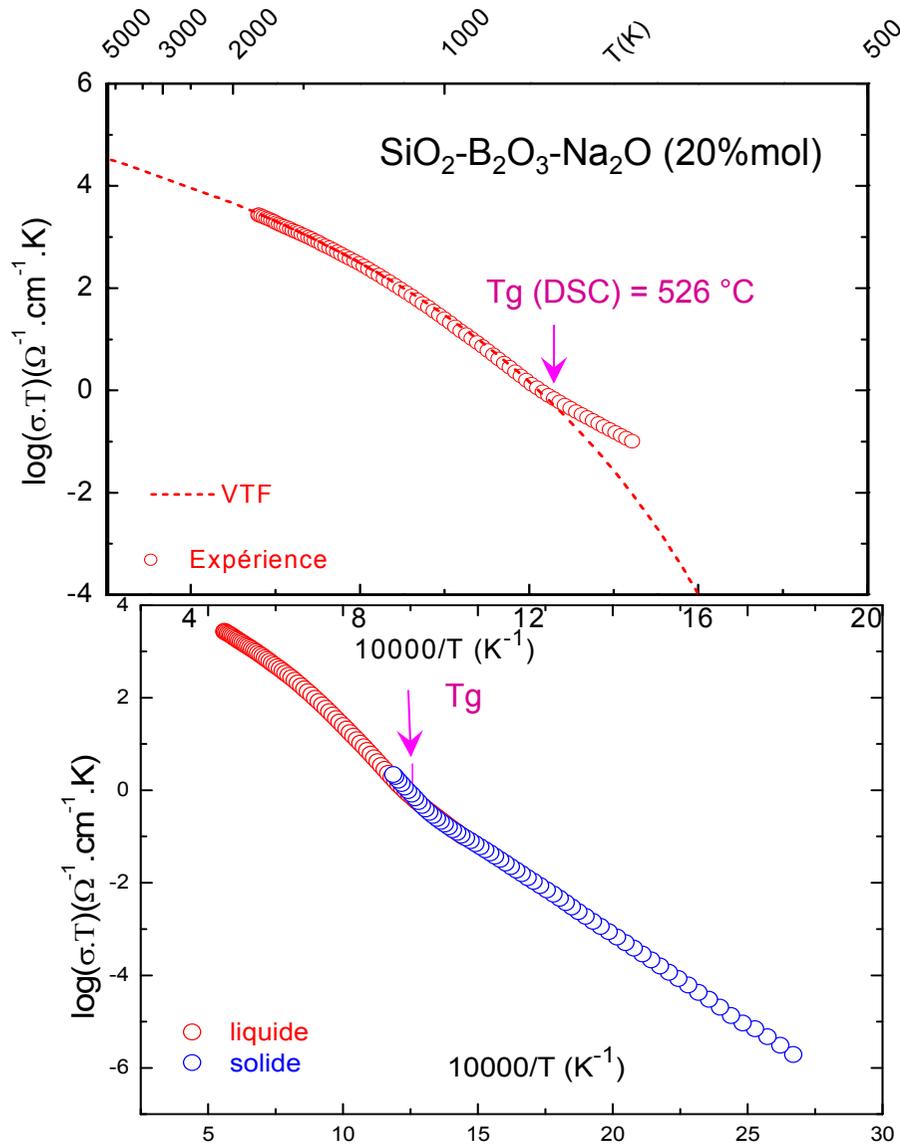
➔ Résistance mesurée échantillon  $\ll R_f$

# Résultats expérimentaux



Cristallisation  
↓  
Dégagement de chaleur

# Cas d'un borosilicate de sodium

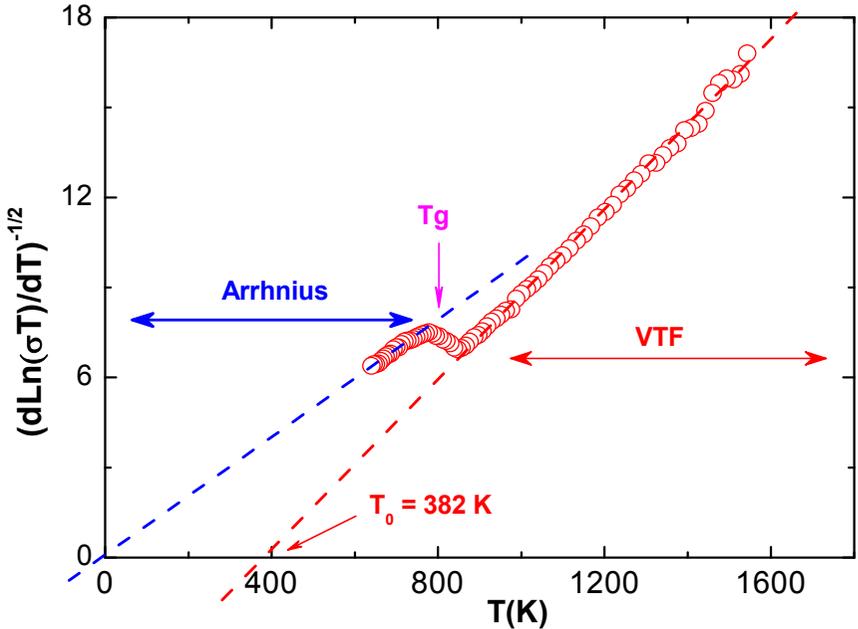


**Loi VTF :**  

$$\sigma.T = A \exp\left[-\frac{\Delta}{k(T-T_0)}\right]$$
 Transport coopératif : réseau / cations

↓

$$\left[\frac{d \ln(\sigma T)}{dT}\right]^{-1/2} = (T - T_0) \left(\frac{\Delta}{k}\right)^{-1/2}$$

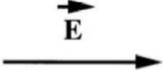


# Mécanisme de conduction

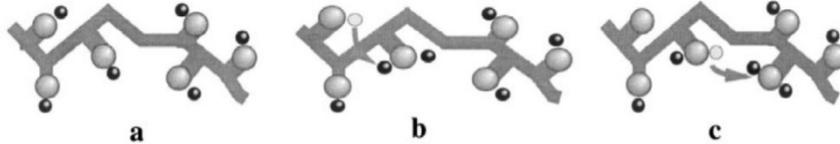
Modèle de Souquet et al.(2010)

**1. Etat solide**

Cations associés au NBO



Formation de paire interstitielle et migration (réseau figé)



**Loi d'Arrhenius**

$$\sigma T = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E}{kT}\right)$$

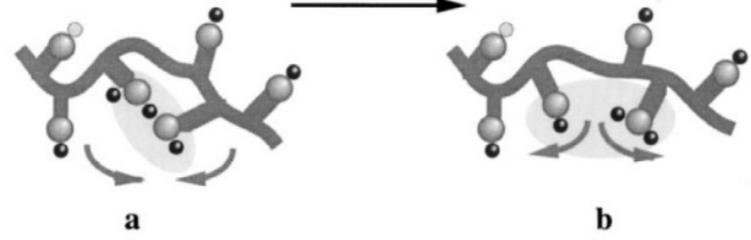
Energie d'activation:  $E = E(\text{création}) + E(\text{migration})$

Facteur pré-exp. :

$$\sigma_0 = \frac{F^2 v_0}{6R} \ell^2 C_R$$

- $v_0$  : freq. Vibration ( $10^{13}$ Hz)
- $\ell$  : <distance> de saut cationiques
- $C_R$  : concentration en alcalins
- $F$  : Faraday constant

**1. Etat fondu**

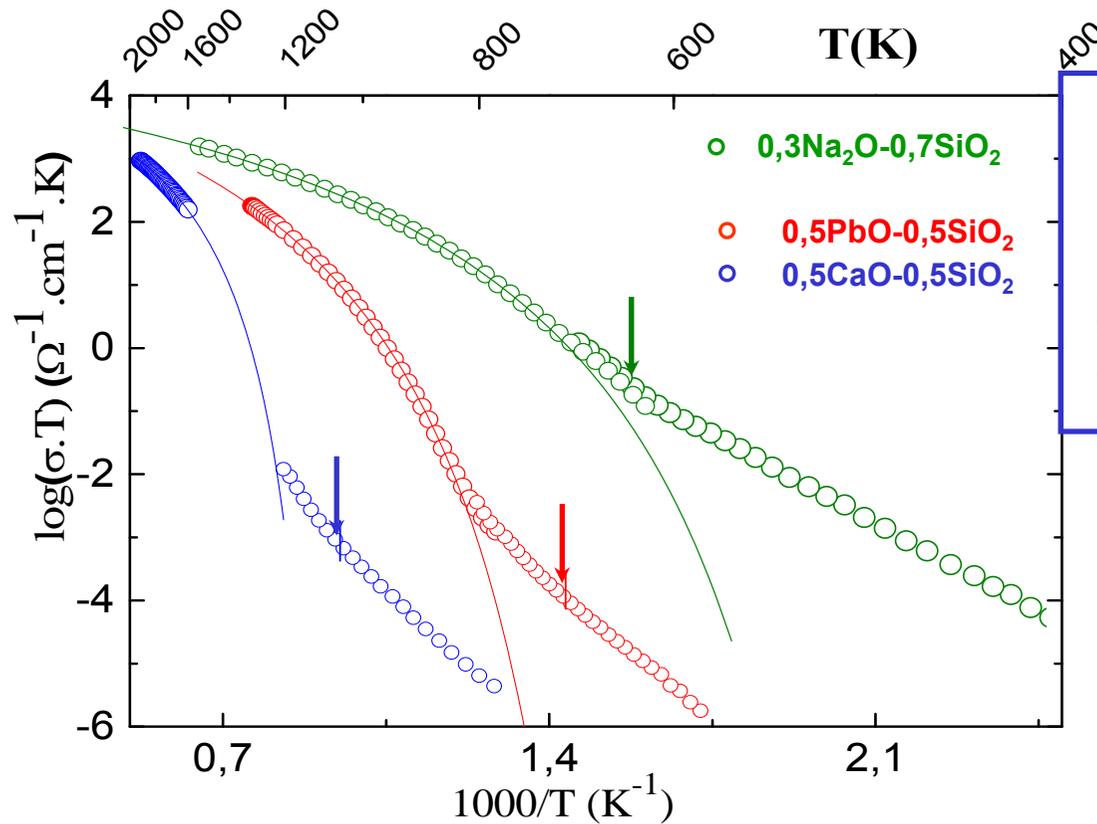


**Loi VTF**

$$\sigma T = A \exp\left[-\frac{\Delta}{k(T - T_0)}\right]$$

- $\Delta$  : pseudo énergie d'activation
- $T_0$  : Température de transition idéale

# Comparaison de mobilités cationiques



$$\sigma(T) = q\mu(T)n(T)$$

$q$  : charge

$\mu$  : mobilité

$n$  : densité de porteurs de charge

$$\frac{\mu[Tg(Ca^{2+})]}{\mu[Tg(Pb^{2+})]} \approx 7$$

$$\frac{\mu[Tg(Na^{+})]}{\mu[Tg(Pb^{2+})]} \approx 10^4$$

$$\mu[Pb^{2+}(Tg)] < \mu[Ca^{2+}(Tg)] \ll \mu[Na^{+}(Tg)]$$

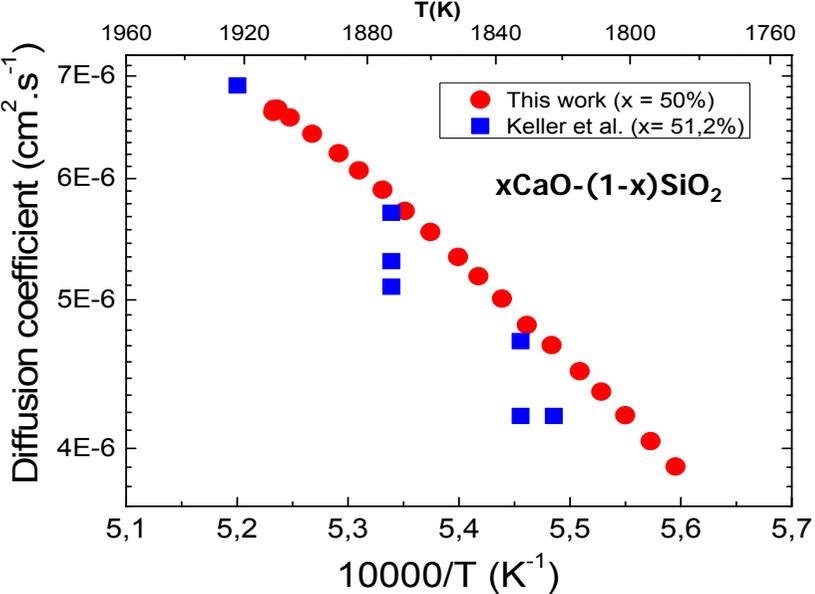
● La mobilité des cations divalents est négligeable devant celle des cations monovalents

● De très faibles quantités d'impuretés alcalines peuvent fausser la conductivité des oxydes binaires d'alcalino-terreux,

24 ➔ Utilisation de précurseurs de grande pureté

# Estimation du coefficient de diffusion à partir de la conductivité

Equation de Nernst-Einstein : 
$$D_{\sigma}(T) = \frac{k_B T}{q^2 n(T)} \cdot \sigma_{dc}(T)$$

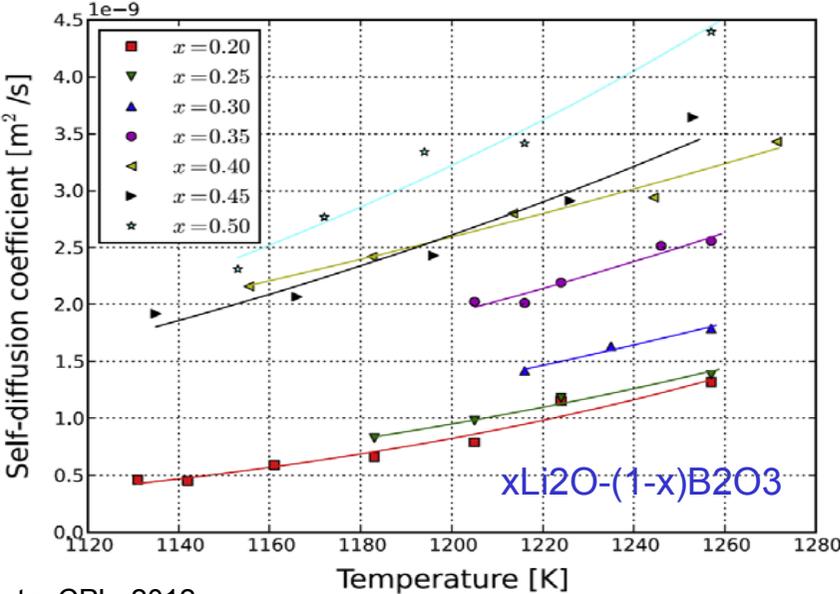


D : coefficient de diffusion du traceur  $Ca^{45}$  à l'aide de la méthode capillaire  
**→ Bon accord entre  $D_{\sigma}$  et D(traceurs)**

En réalité :  $D = H_r D_{\sigma}$      $H_r$  : Haven Ratio

Détermination de D à l'aide de la RMN à gradient de champs (CEMHTI)

25



T. Ohkubo, M. Gobet, V. Sarou-Kanian, C. Bessada, M. Nozawa, Y. Iwadate, CPL, 2012

H.Keller, K. Schwerdtfeger, K, Hennessen, Meta. Trans, 1979

Malki et al., Fréjus, 2015

## Relations entre $\sigma$ , $D$ , $\eta$

- Loi de Nernst - Einstein :  $\sigma \longleftrightarrow D$

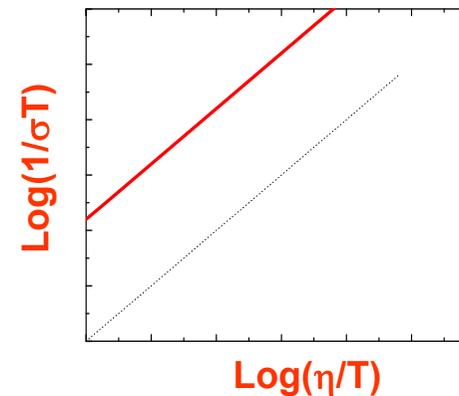
$$\sigma (= nq\mu) = \frac{nq^2}{kT} \cdot \frac{1}{H_r} \cdot D \quad \text{où } H_r : \text{rapport de Haven}$$

- Loi de Stockes - Einstein :  $D \longleftrightarrow \eta$

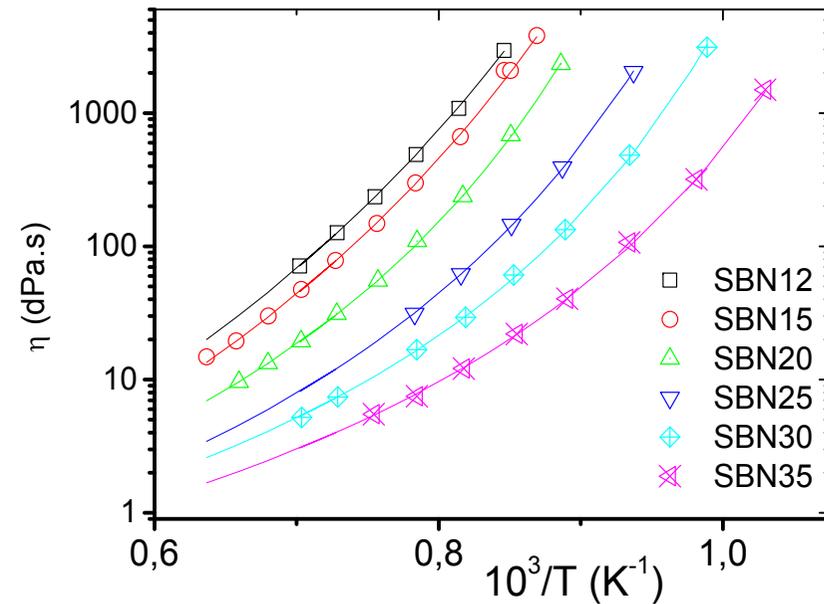
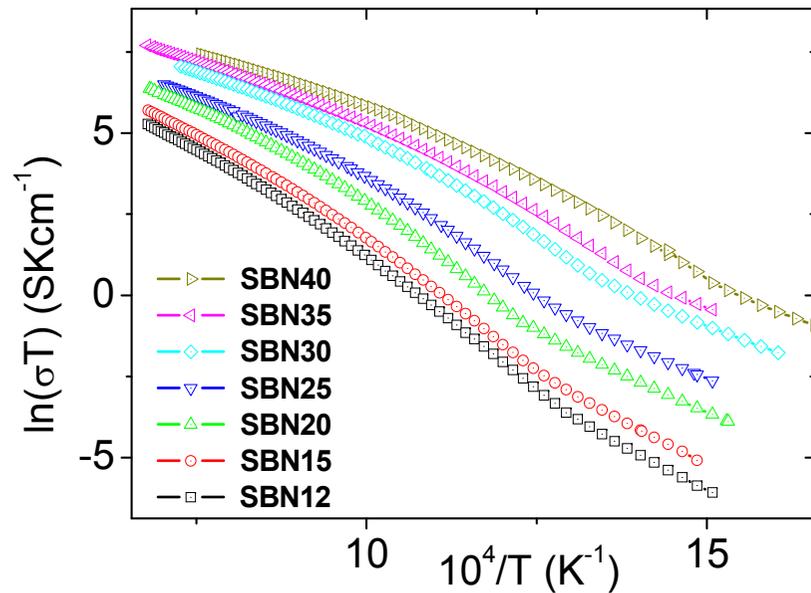
$$D = \frac{kT}{6\pi r} \cdot \frac{1}{\eta} \quad \text{où } r : \text{rayon de la particule diffusante}$$

- Relation entre  $\sigma$  et  $D$  :  $\sigma \longleftrightarrow D$

$$\frac{1}{\sigma T} = \frac{nq^2}{6\pi r H_r} \cdot \frac{\eta}{T}$$

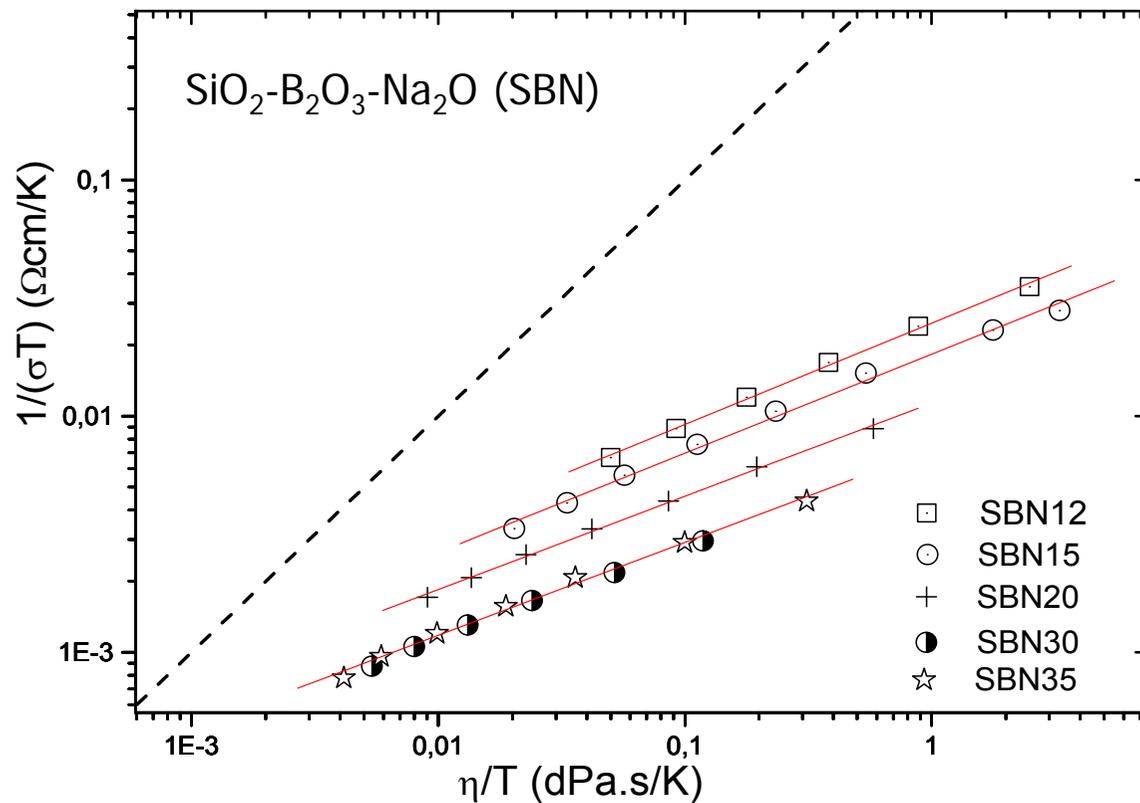


# Application au système SBN



$$\sigma \times T = \sigma_0 \times \exp\left(-\frac{E_\sigma}{R(T - T_{0\sigma})}\right)$$

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{E_\eta}{R(T - T_{0\eta})}\right)$$



$$\sigma T \propto \left( \frac{T}{\eta} \right)^m$$

Relation de Stokes-Einstein modifiée :

$m \sim 0.37$  pour SBN

$m \sim 0,43$  pour SBK

$m \sim 0,53$  pour SBCs

→ L'exposant  $m$  augmente avec le rayon cationique

$m \neq 1$  suggère des mécanismes différents pour  $\sigma$  et  $\eta$

$\sigma$	$\eta$
Mobilité cationique	Processus relaxionnel

## Conclusion

- La technique en 4 électrodes donne des valeurs précises de conductivité électrique dans l'état fondu
- La complémentarité des deux techniques (4 électrodes, pastille) permet de mesurer la conductivité dans une large gamme de température [77 K- 2000 K]
- connaissance de sigma :
  - estimation du coefficient D des espèces chargées
  - cristallisation, dévitrification
- La mobilité des cation alcalino-terreux est négligeable devant celle des alcalins
- Dans l'état fondu, loi de Stokes-Einstein modifiée :  
 $m$  augment sensiblement avec la taille de l'alcalin

$$\sigma T \propto \left( \frac{T}{\eta} \right)^m$$