

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

μ : mobilité

n : densité de charges

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

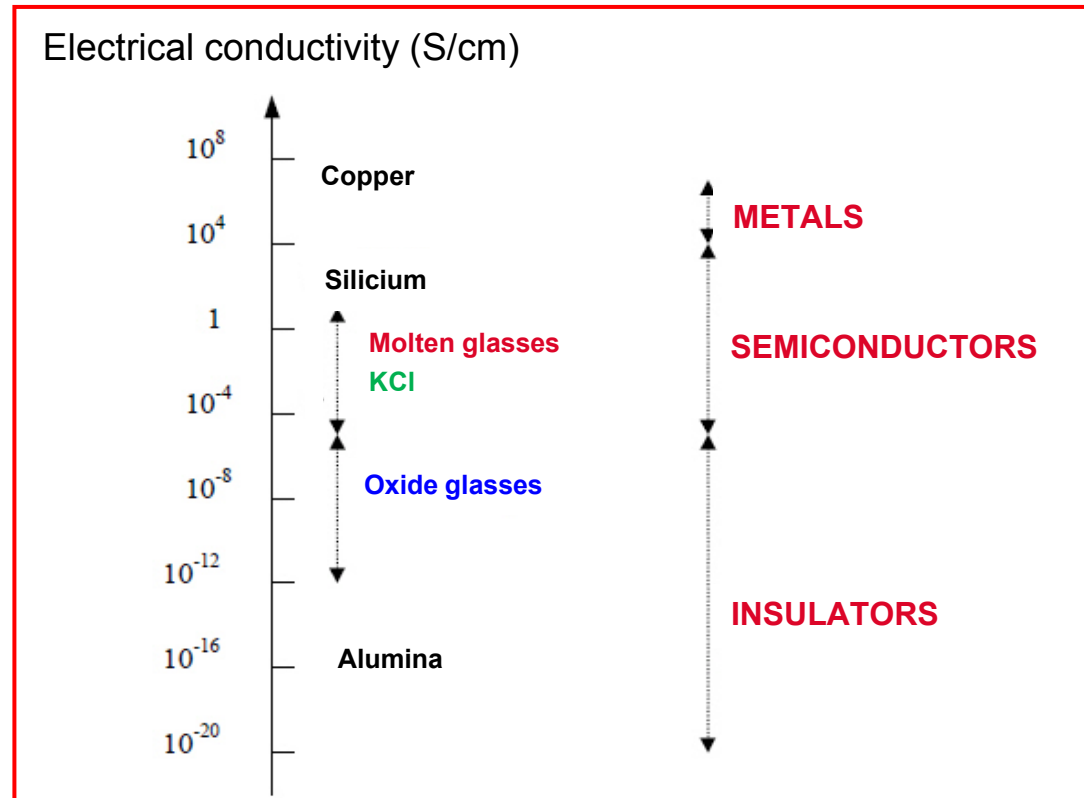
Résistivité électrique $\rho = 1/\sigma$ ($\Omega \cdot cm$). ($1S = 1 \Omega^{-1}$)

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

D : coefficient de diffusion

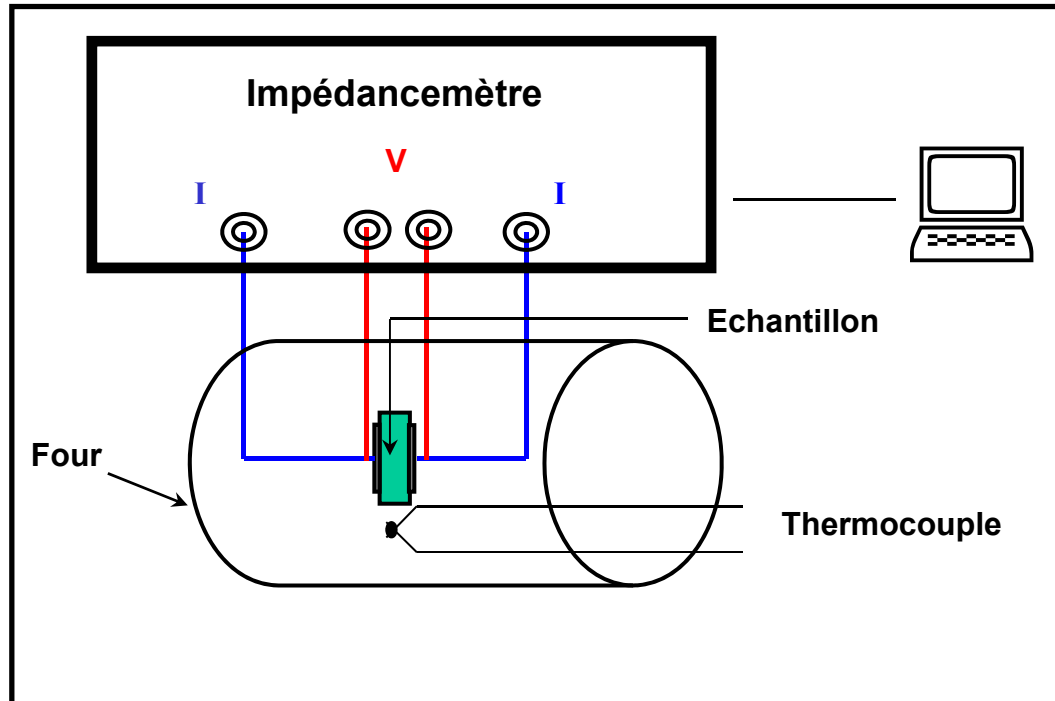
- En général, verres d'oxydes \longrightarrow **conductivité ionique**
- Une conductivité **électronique** peut exister dans les verres :
 - Verres métalliques
 - Verres contenant des éléments avec 2 états d'oxydation (Fe, V, Mo,...)
 - Verres contenant des particules métalliques (Pd, Rh) or RuO₂

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

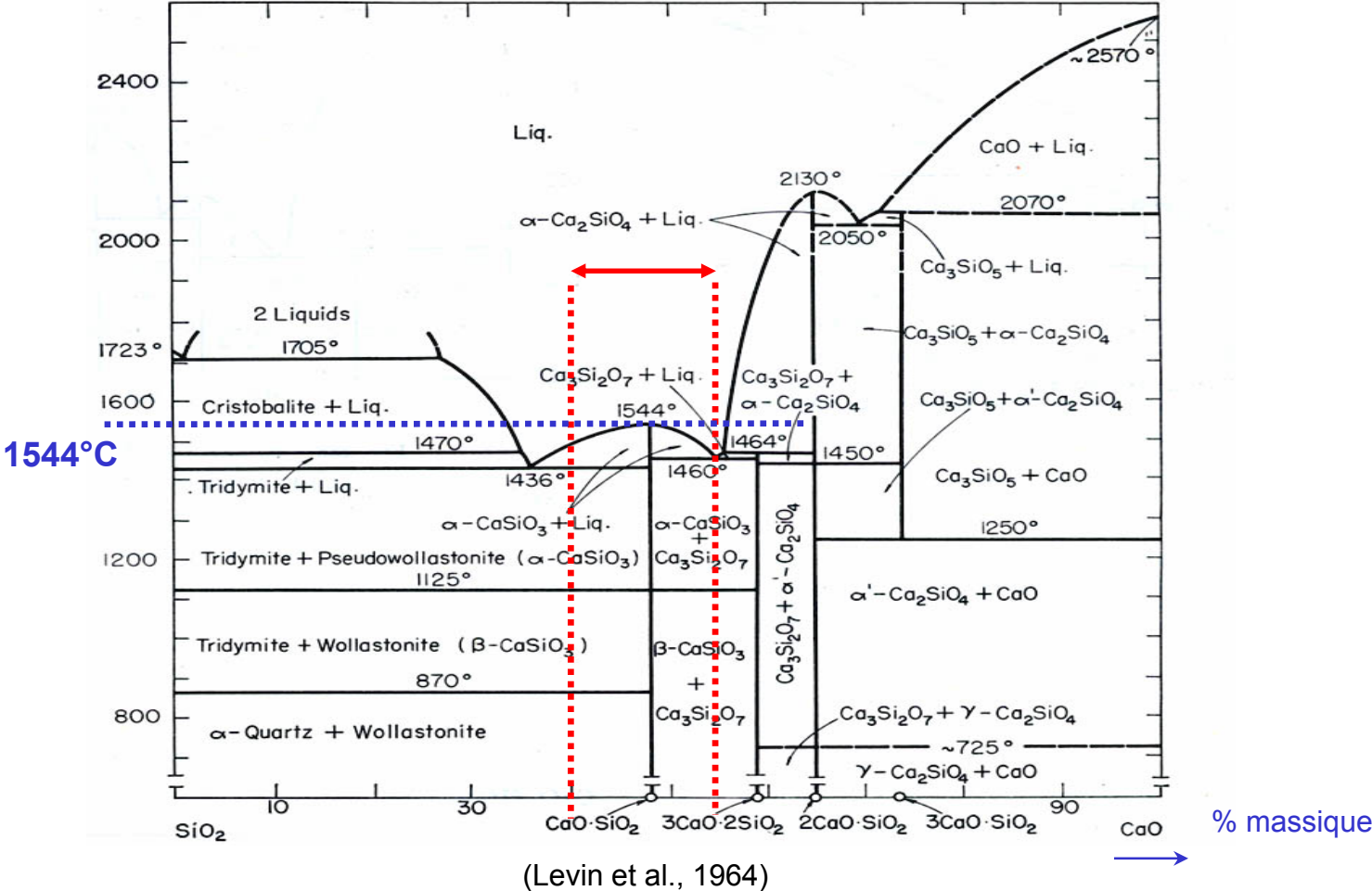


Impédance complexe $Z^*(T, \omega) = \frac{U^*}{I^*} = R(T, \omega) + jX(T, \omega)$
 Conductivité complexe $\sigma^* = \frac{e}{s} \cdot \frac{1}{Z^*}$ où e/s : facteur géométrique (cm^{-1})

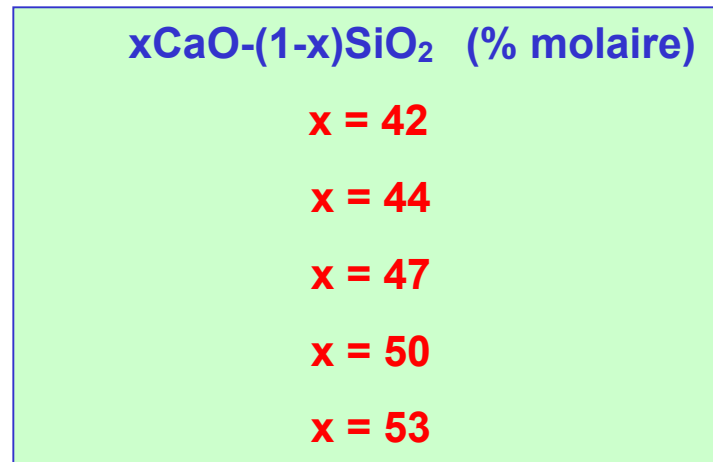
Acquisition des données (ω, T, R, X) : programme LabView

Exemple : système CaO-SiO₂

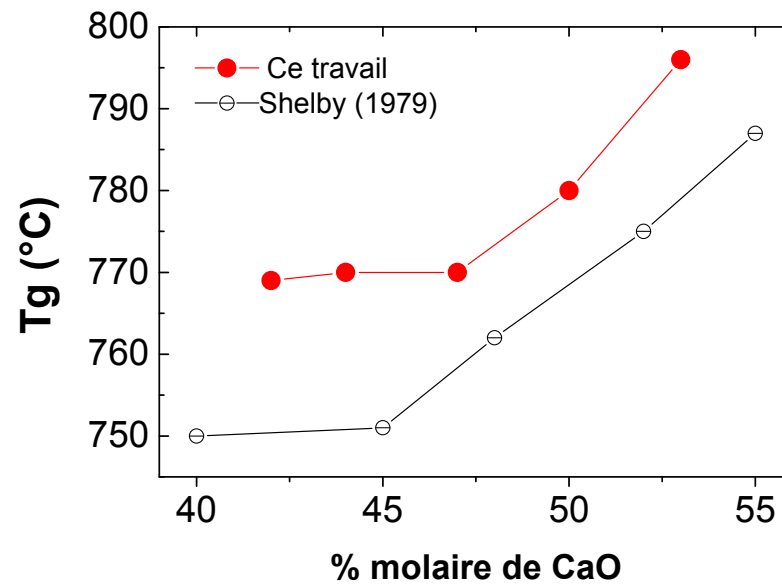
Système peu étudiés (hautes températures, tendance à la cristallisation)



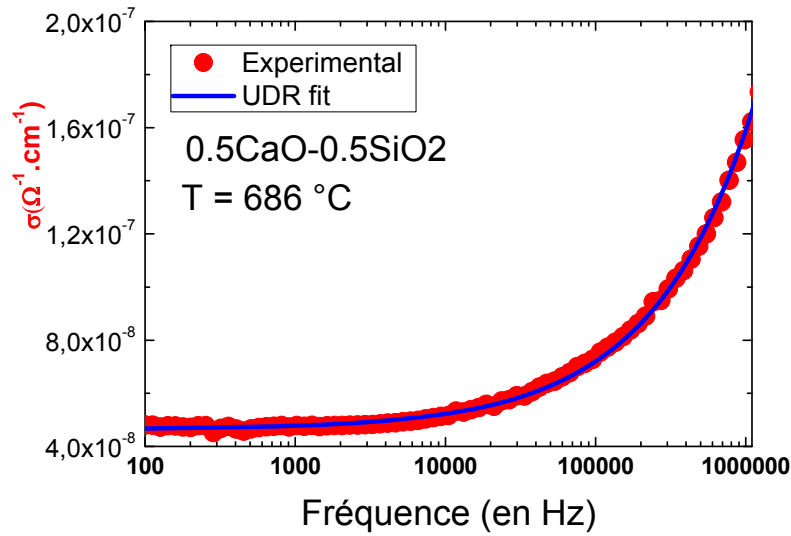
Compositions élaborées



Température de transition vitreuse (DSC)



Evolution de la conductivité en fonction de la fréquence

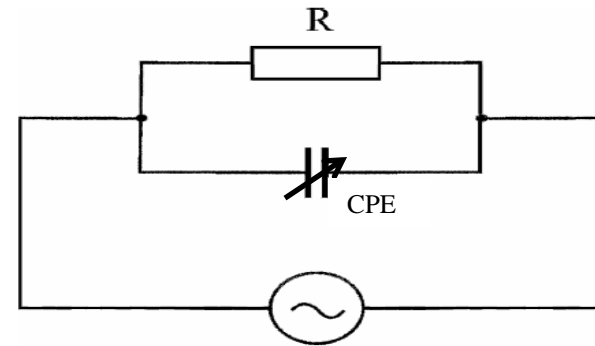
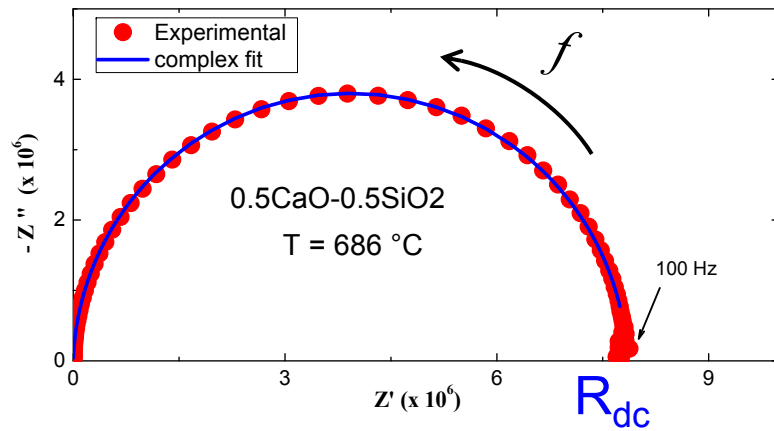


En général la conductivité suit la loi UDR :
(Universal Dielectric Response) (Jonscher, Nature, 1977)

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

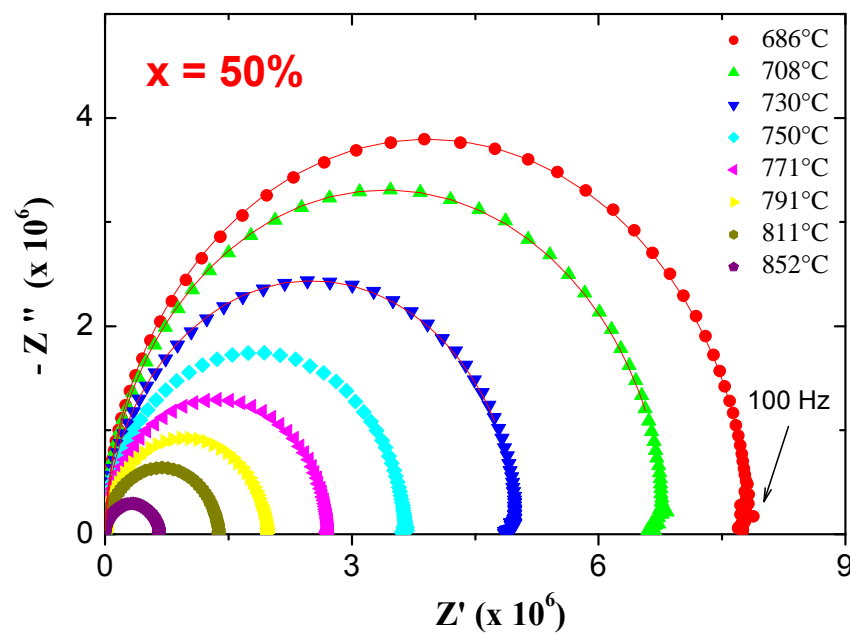
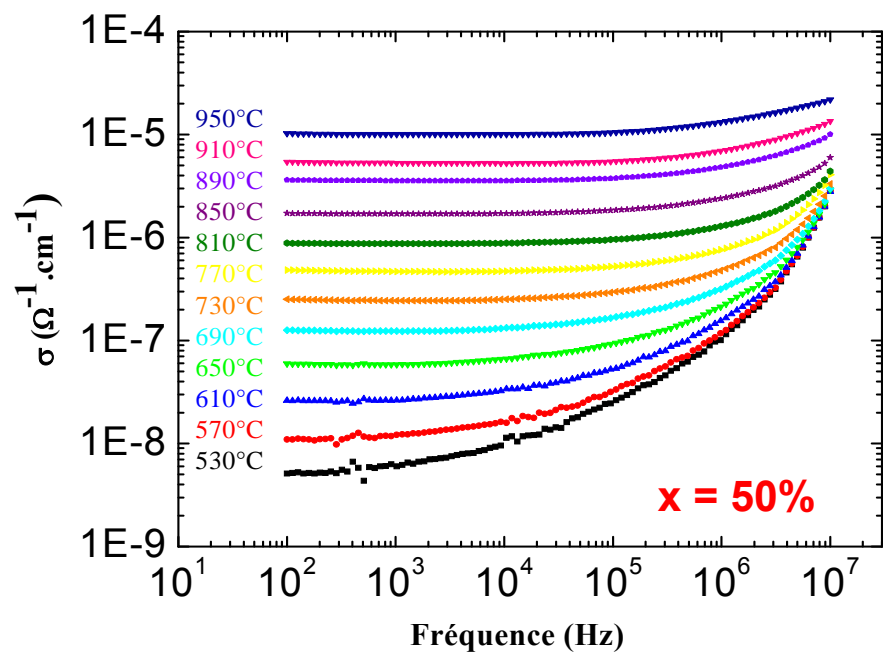
La valeur du plateau (BF) donne la conductivité statique : σ_0

Diagramme de Nyquist (Cole-Cole)



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

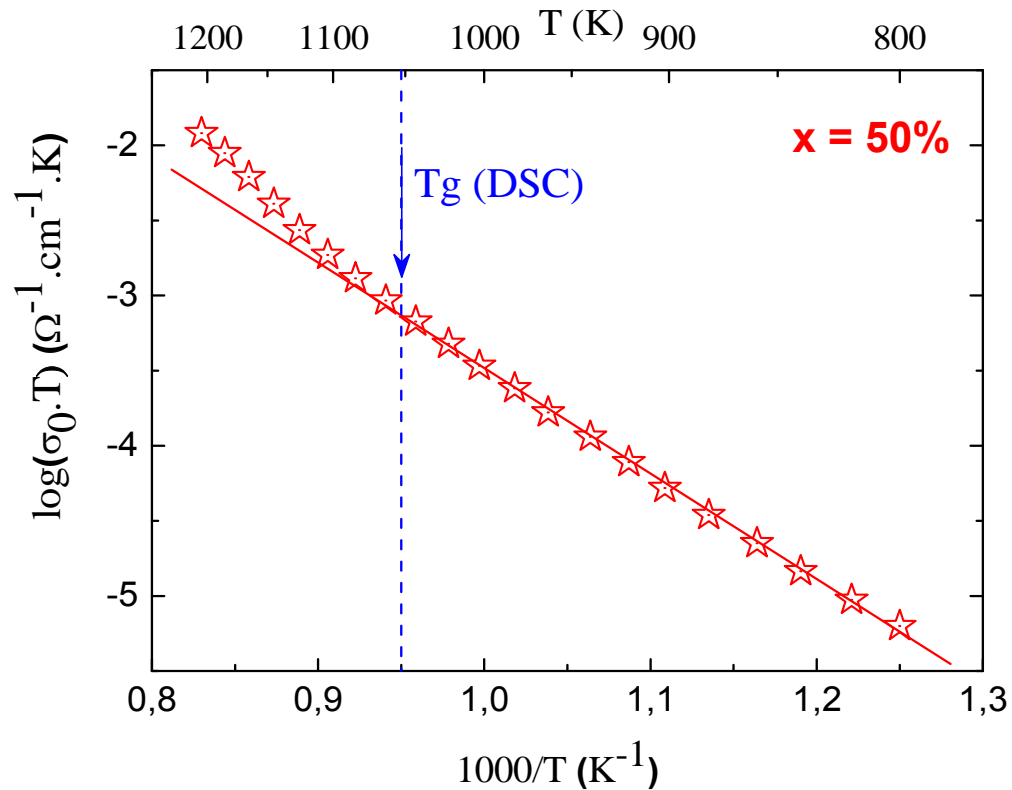
$$\sigma_{dc} = \frac{e}{S} \cdot \frac{1}{R_{dc}}$$



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

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

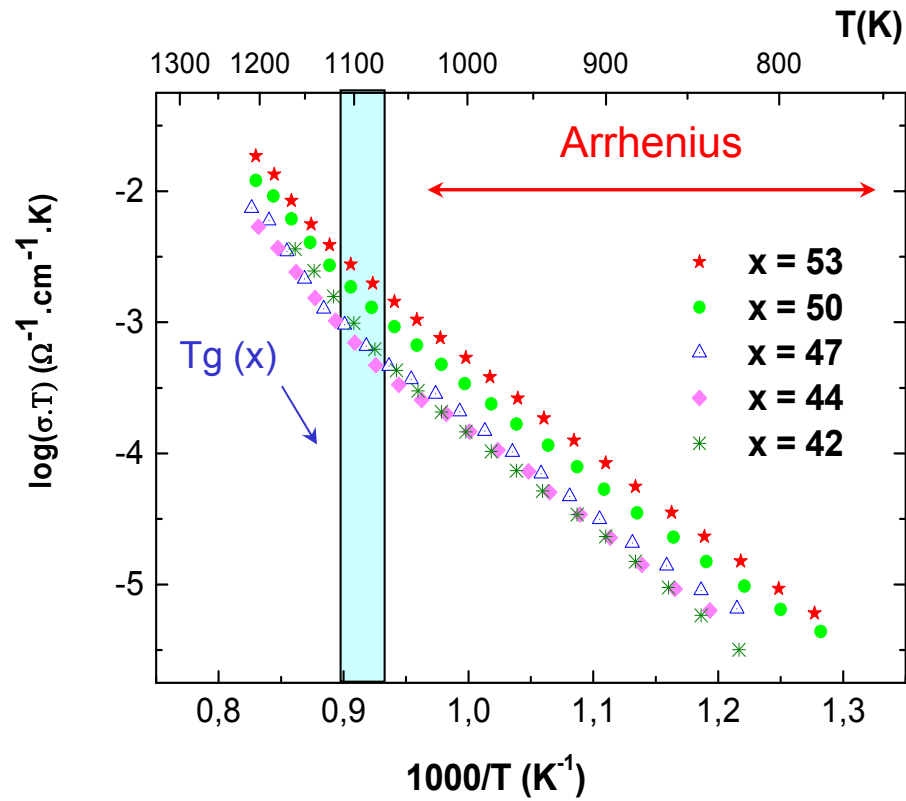
où :

E : énergie d'activation

σ_0 : facteur pré-exponentiel

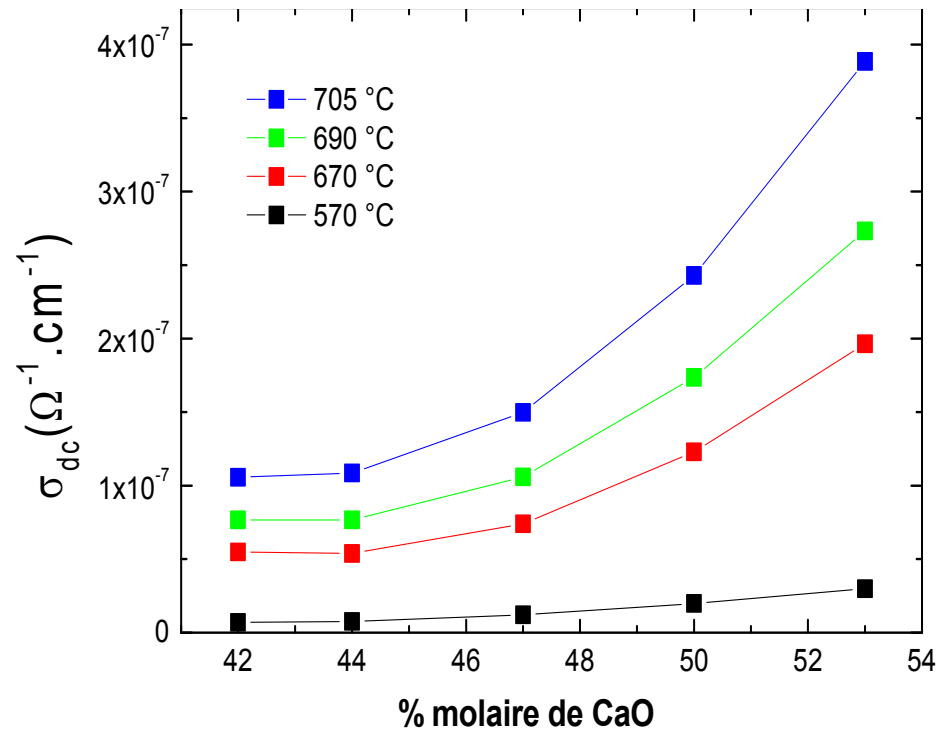
$$E = 1.38 \text{ eV}$$

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



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



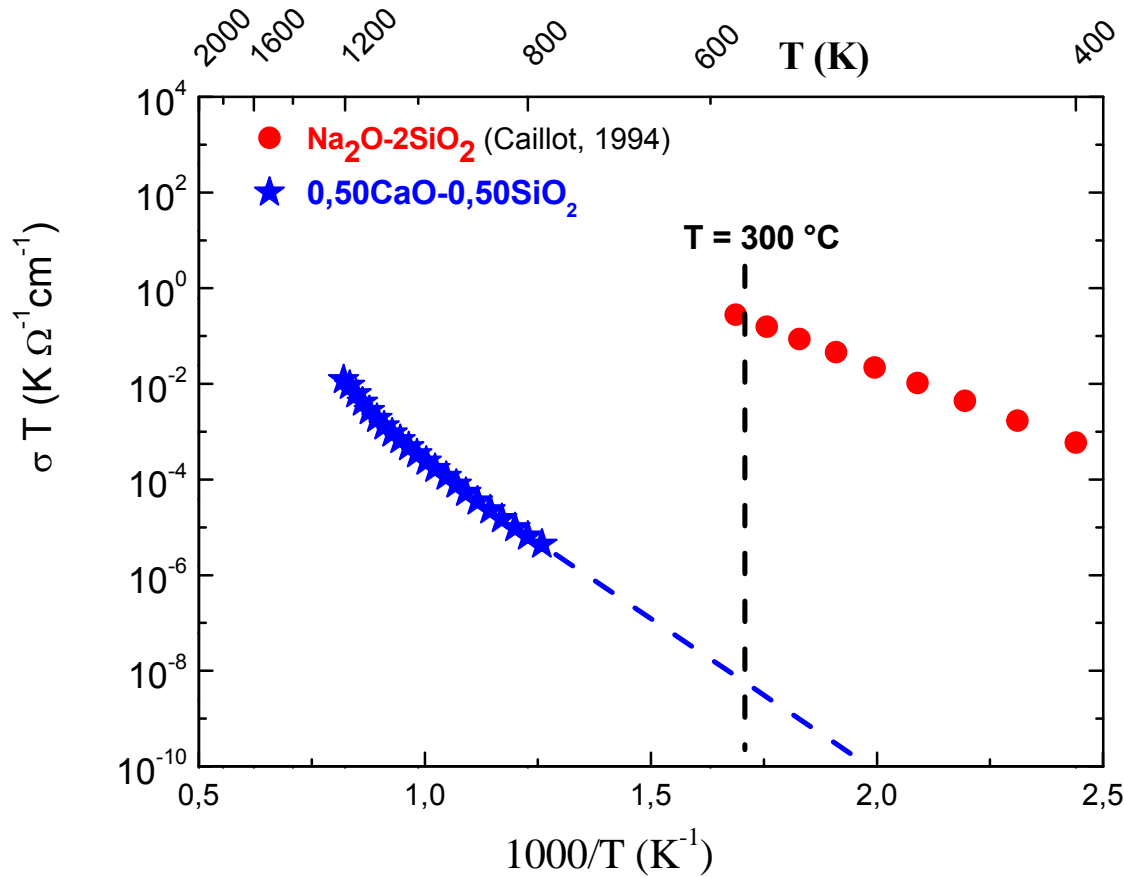
Changement de régime de conductivité vers $x = 45\%$.

Pour $x > 45\%$, les cations 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



$$\sigma = q\mu n$$

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

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

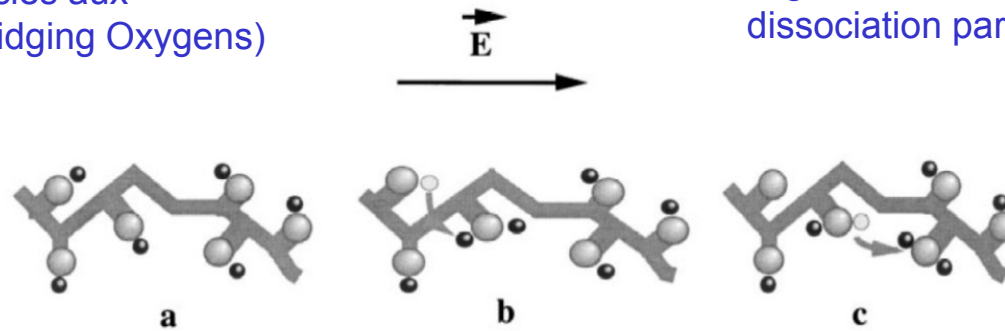
$E(\text{Ca}^{2+}) = 1,38 \text{ eV}$ $E(\text{Na}^+) = 0,68 \text{ eV}$

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

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

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

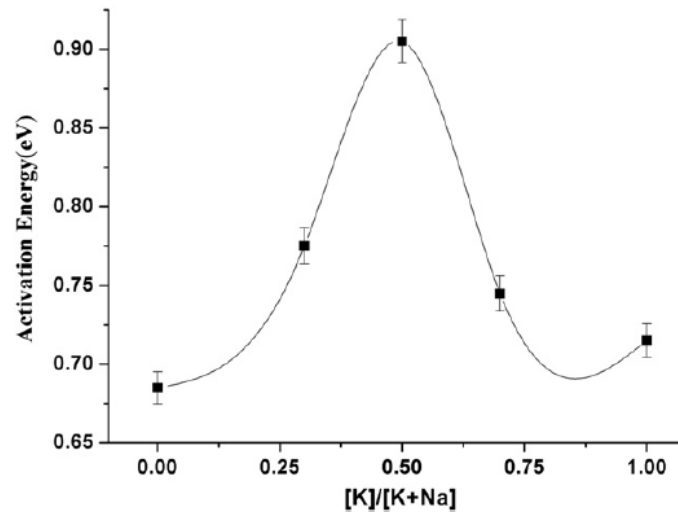
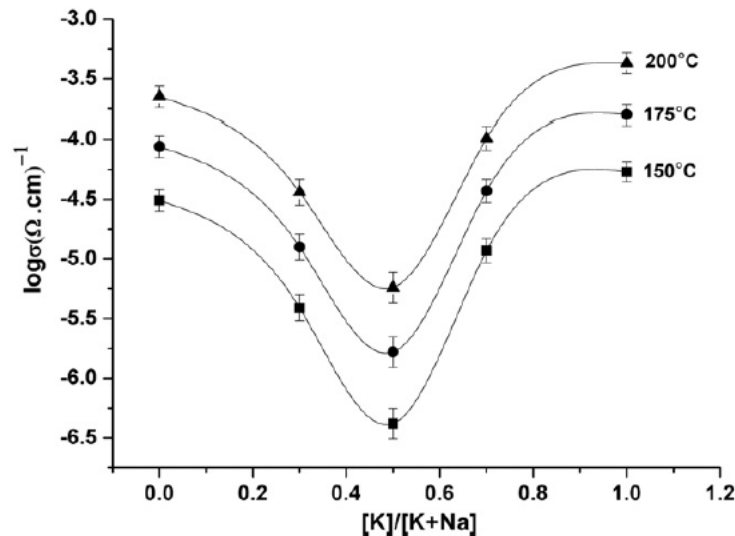
$$E = E(\text{création}) + E(\text{migration})$$

v_0 : freq. Vibration (10^{13}Hz)
 ℓ : <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.

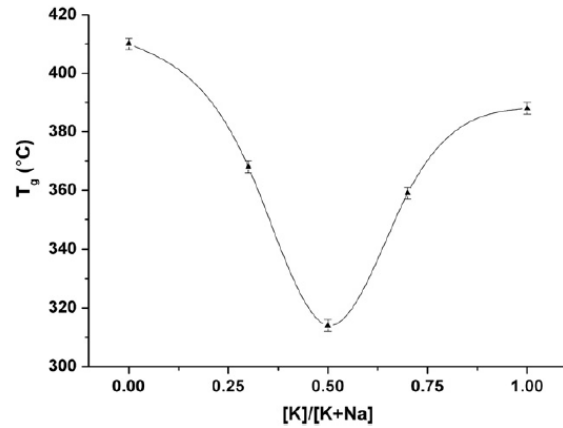
En fait, il existe l'effet d'alcalino-terreux mixtes (plus modéré en général), l'effet d'alcalins-alcalino-terreux mixtes,...

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

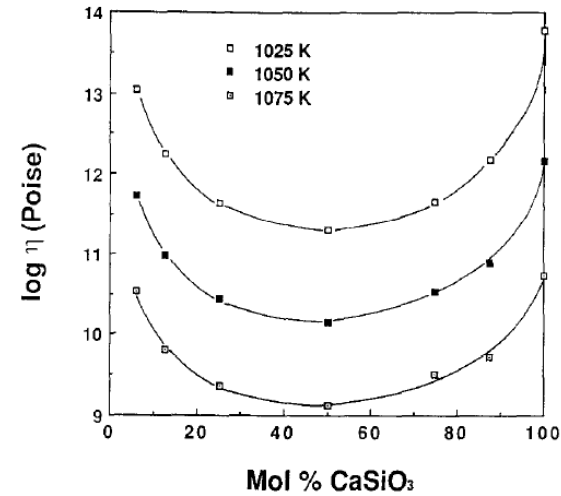
14 Il existe de nombreux modèles pour tenter d'expliquer l'EAM, mais aucun ne fait l'unanimité.

Exemples d'autres propriétés affectées par l'EAM

K₂O-Na₂O-30P₂O₅-40ZnO
(Gao et al., JNCS, 2010)

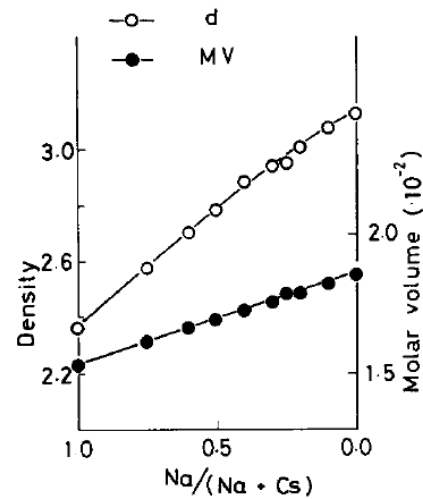


MgSiO₃-CaSiO₃
(Richet, Neuville, GCA, 1991)



Exemples de propriétés peu ou pas affectées par l'EAM

K₂O-Cs₂O-5Si₂O
(Terai., JNCS, 1971)



Conductivité électrique à l'état fondu

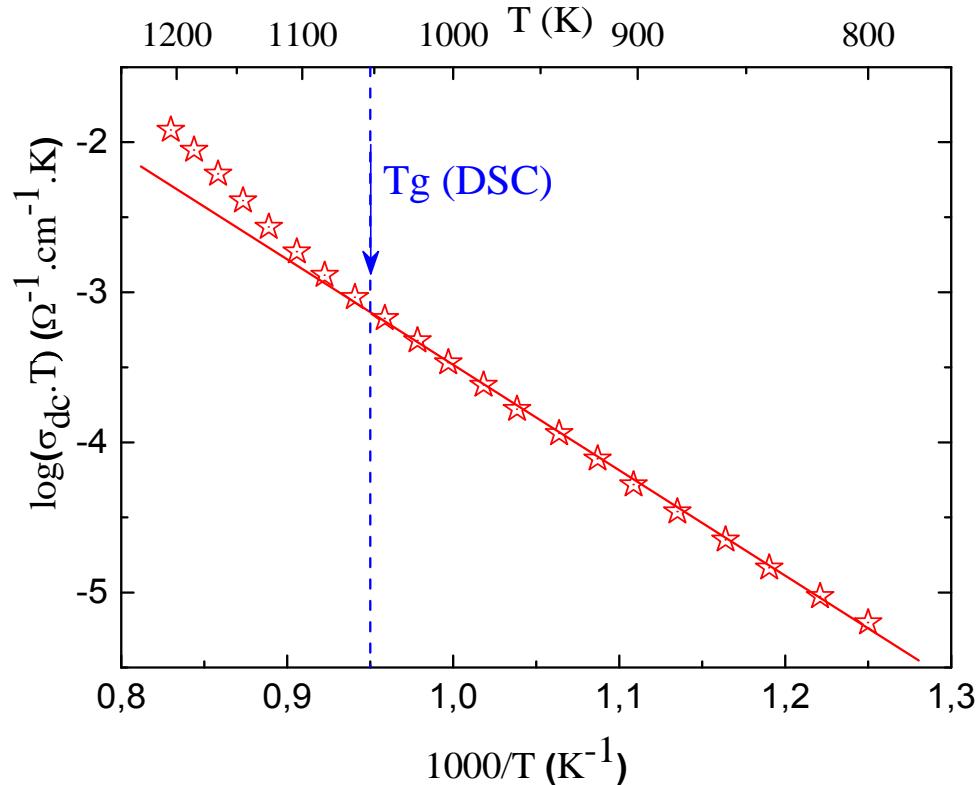
Literature : nombreuses études dans le verre à l'état solide alors que dans l'état fondu les données sont rares et souvent contradictoires

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_g?

Exemple : verre CaO-SiO₂ (CaSiO₃)



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

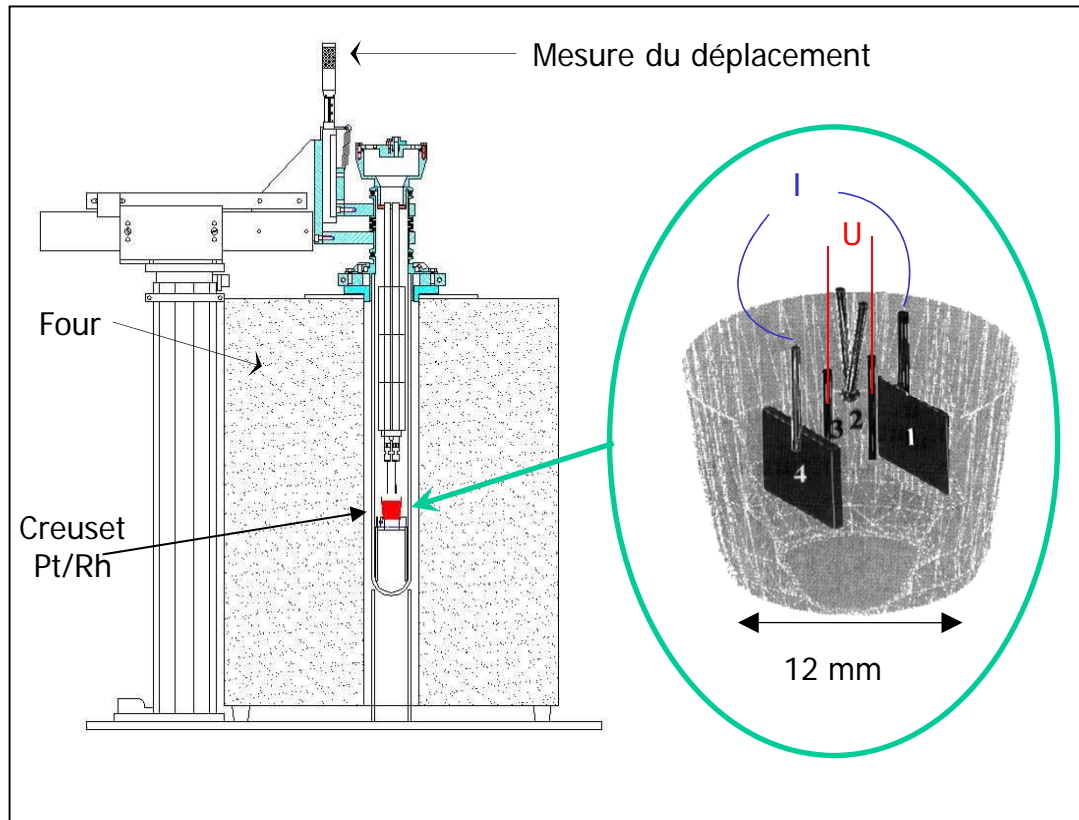
$$\sigma T = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

E : énergie d'activation ($\sim 1,4$ eV)
 σ_0 : facteur pré-exponentiel ($\sim 3,10^3$ S.cm⁻¹)

En dessous de T_g , σ est assurée par des sauts cationiques (Ca²⁺) 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



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

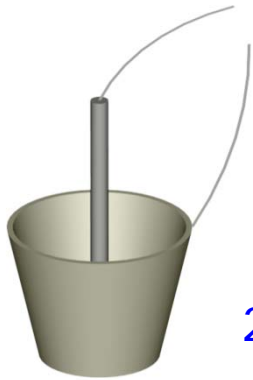


$$\sigma^* = f \cdot \frac{1}{Z^*} = \sigma' + j\sigma''$$

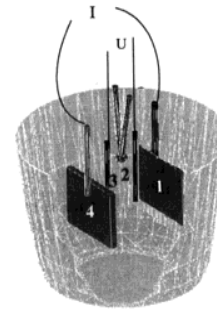
f : facteur géométrique de l'échantillon (cm^{-1})

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

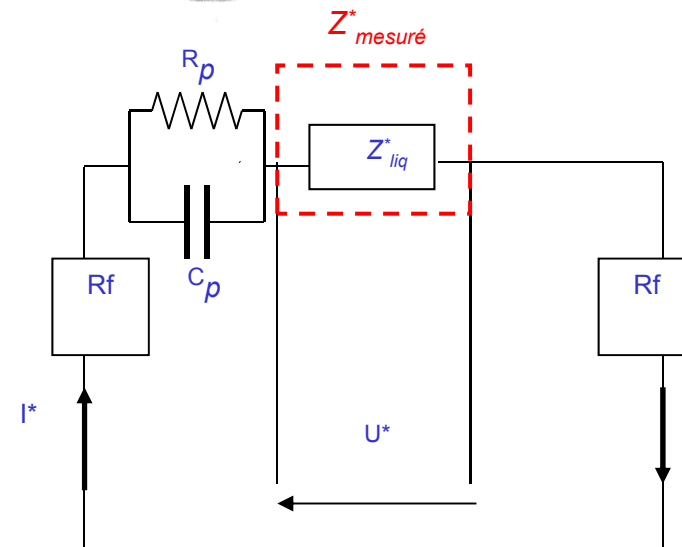
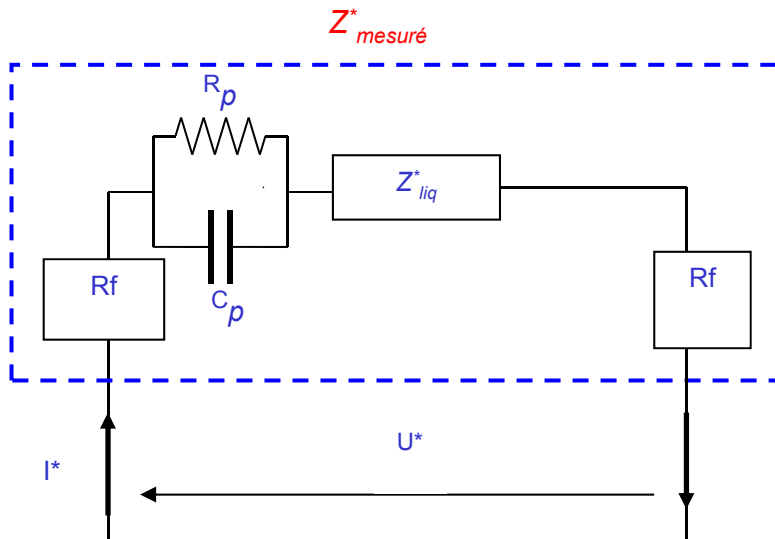
2 vs 4 électrodes



2 électrodes



4 électrodes

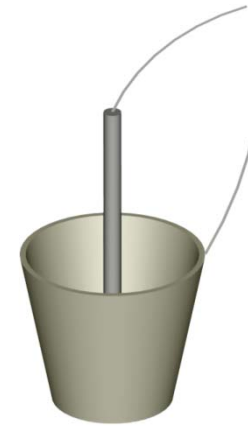
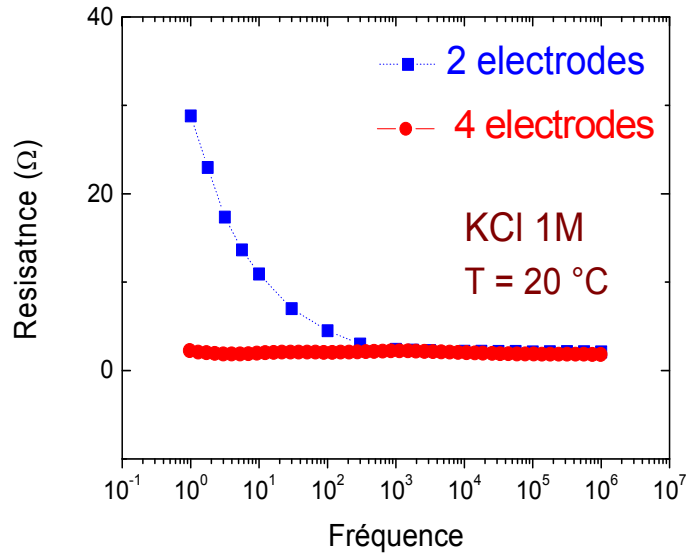


R_p, C_p : résistance, capacité polarisation d'électrodes
 Z_{liq}^* : impédance du liquide
 $Z_{mesuré}^*$: Impédance mesurée
 R_f : résistance des fils

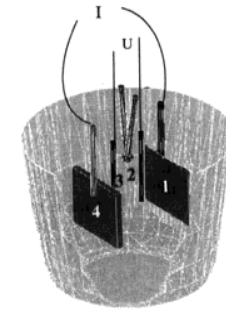
La méthode 4 électrodes :

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

2 vs 4 électrodes

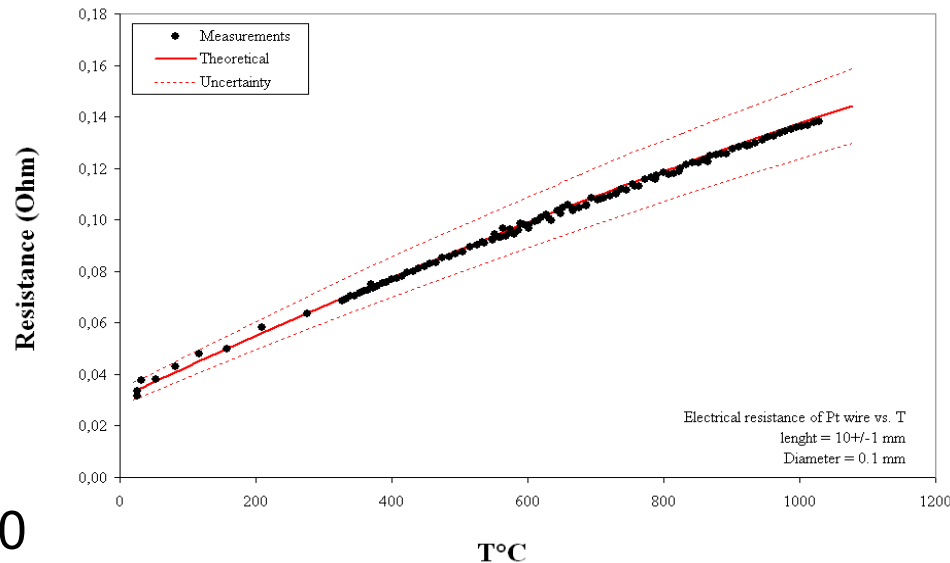


2 électrodes



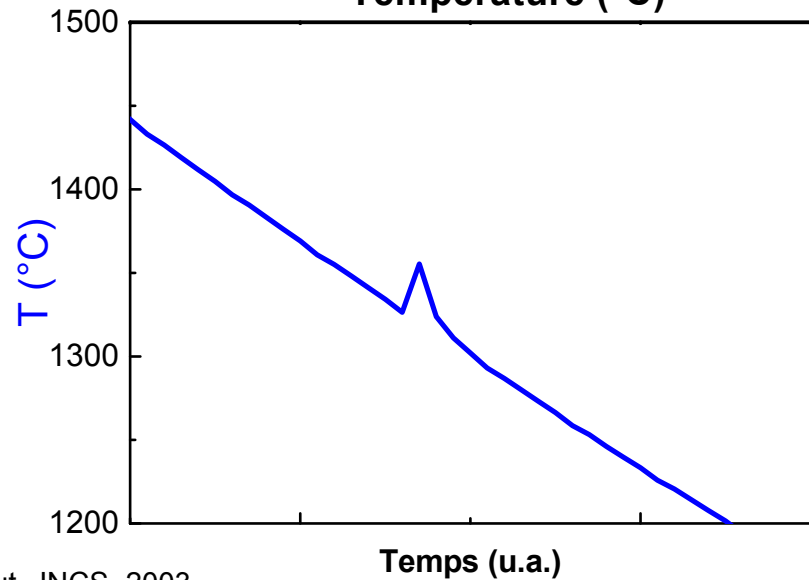
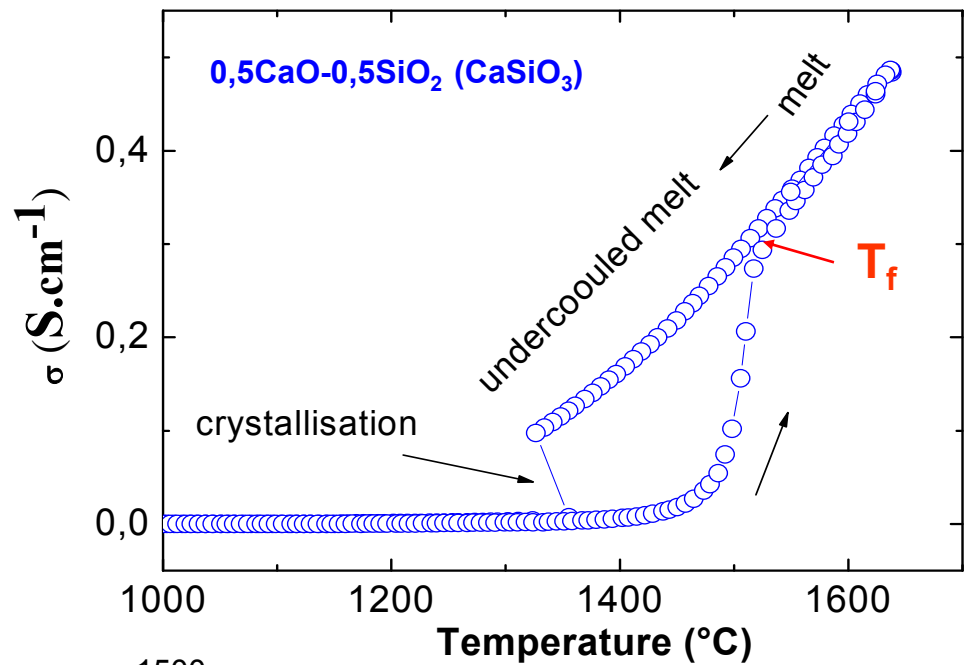
4 électrodes

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



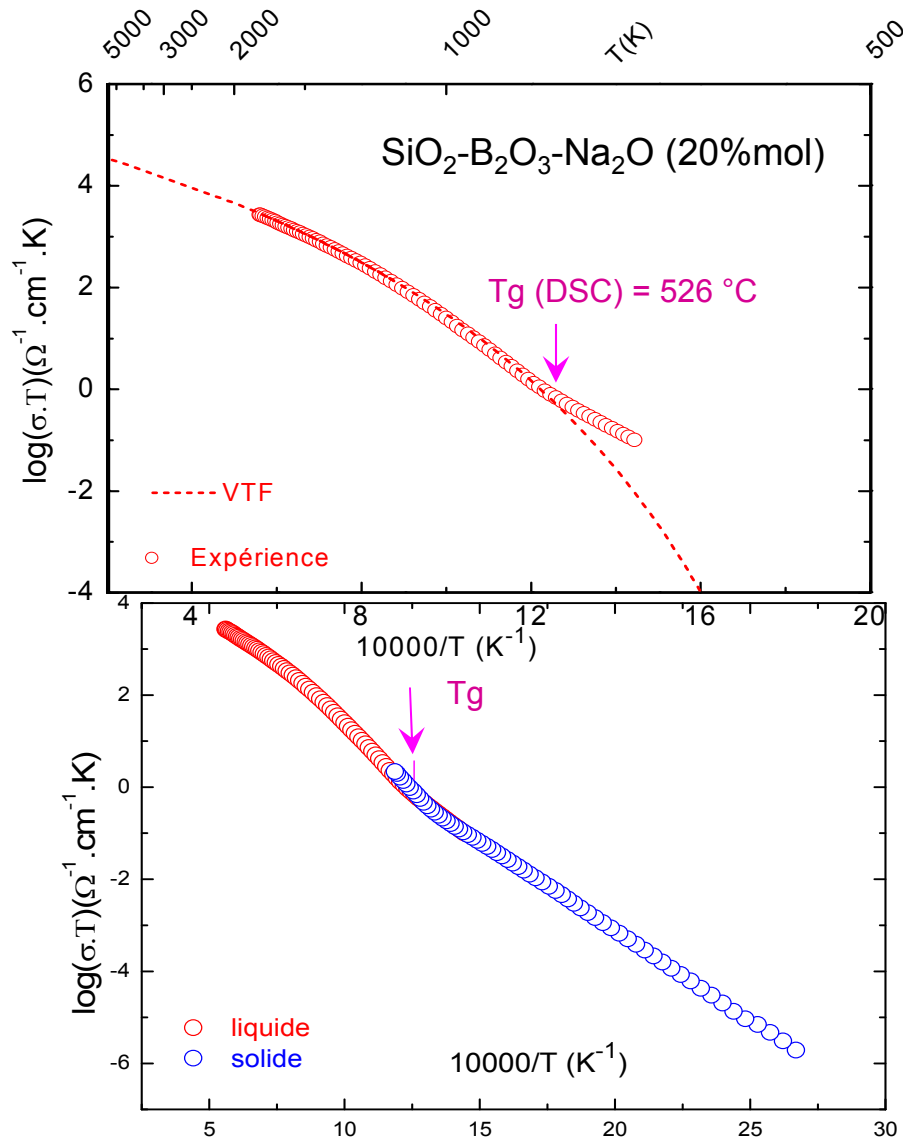
→ Résistance mesurée échantillon $\ll R_f$

Résultats expérimentaux



Cristallisation
↓
Dégagement de chaleur

Cas d'un borosilicate de sodium

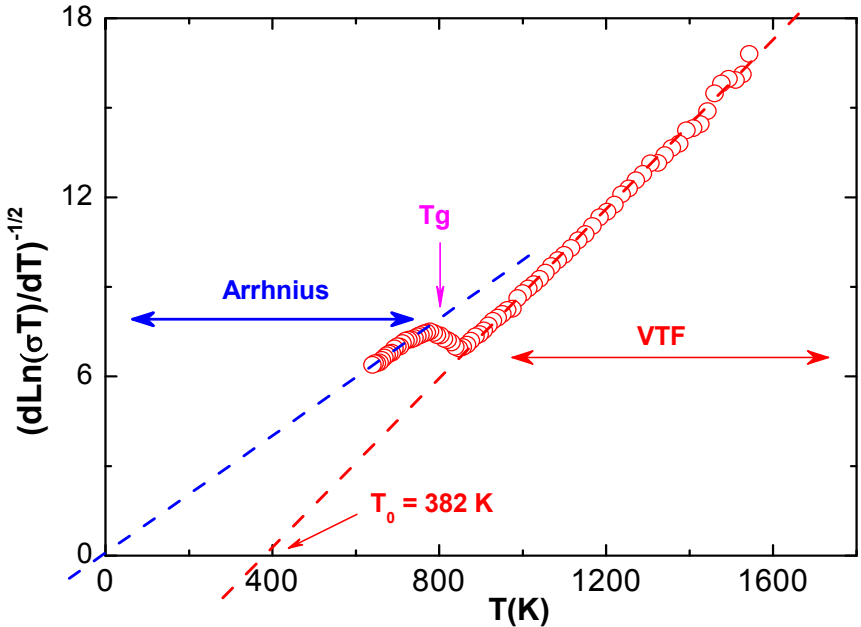


Loi VTF :

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

↓

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

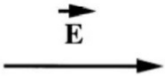


Mécanisme de conduction

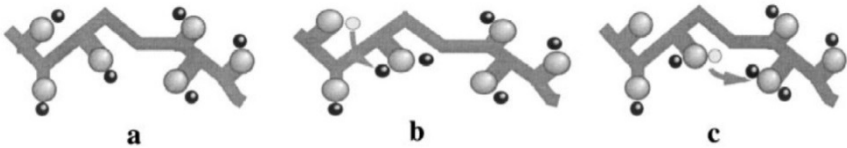
Modèle de Souquet et al.(2010)

1. Etat solide

Cations associés au NBO



Formation de paire interstitielle et migration (réseau figé)



Loi d'Arrhenius

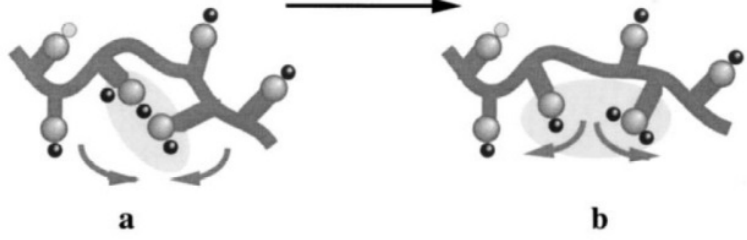
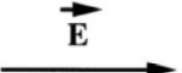
$$\sigma T = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$$

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)
- ℓ : <distance> de saut cationiques
- C_R : concentration en alcalins
- F : Faraday constant

1. Etat fondu

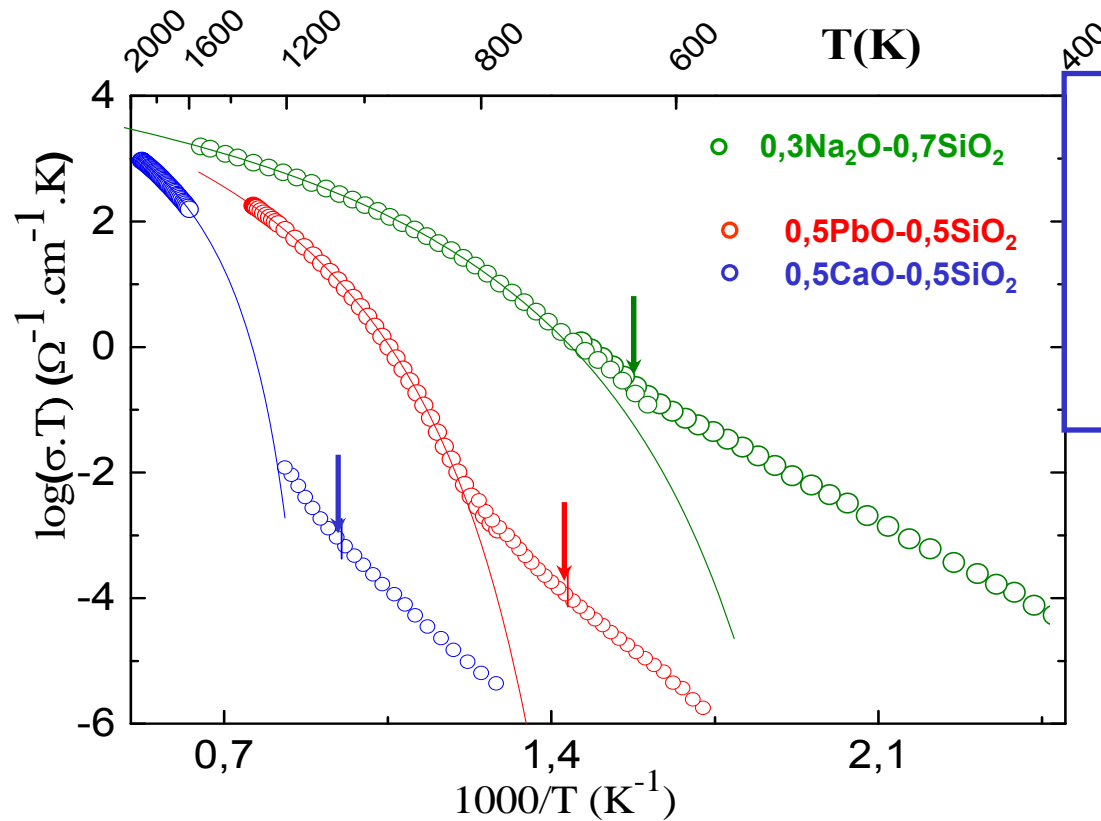


Loi VTF

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

- Δ : pseudo énergie d'activation
- T_0 : Température de transition idéale

Comparaison de mobilités cationiques



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

q : charge

μ : mobilité

n : densité de porteurs de charge

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

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

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

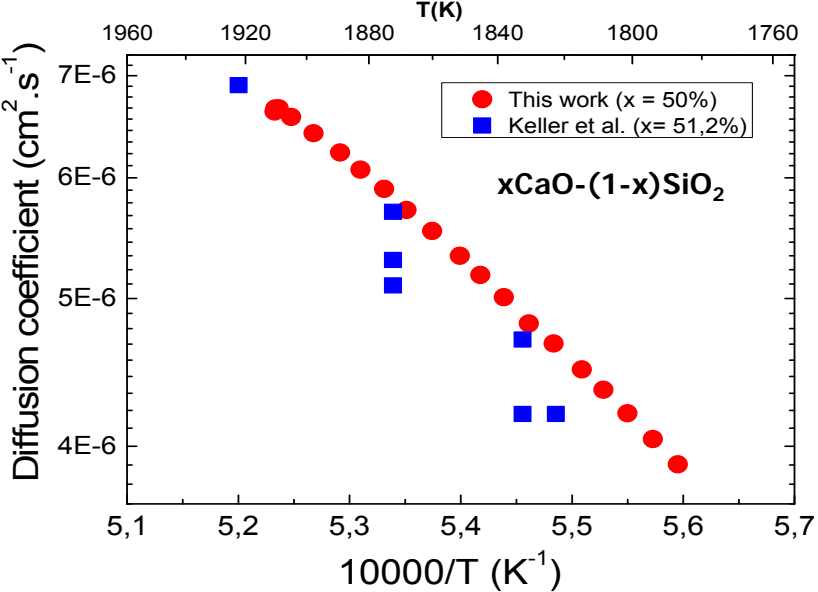
● La mobilité des cations divalents est négligeable devant celle des cations monovalents

● 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 :
$$D_{\sigma}(T) = \frac{k_B T}{q^2 n(T)} \cdot \sigma_{dc}(T)$$

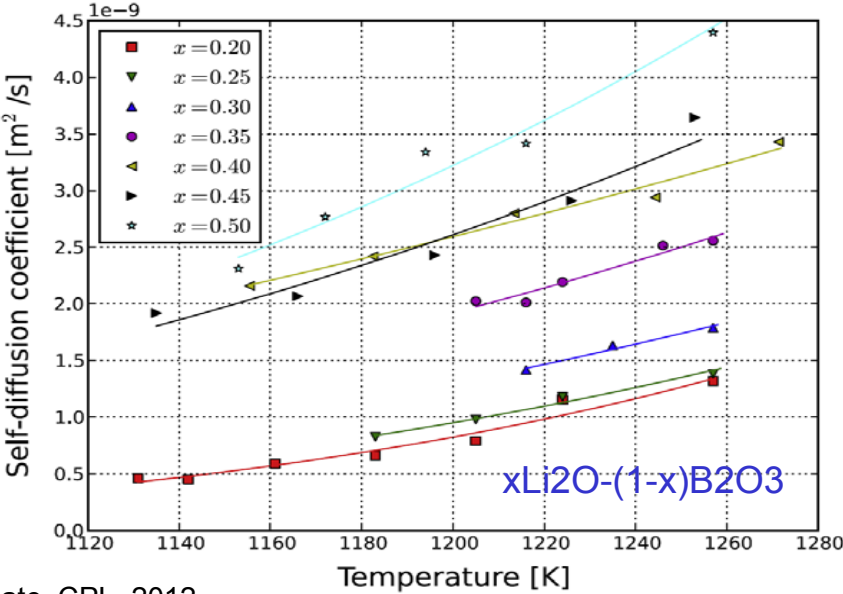


D : coefficient de diffusion du traceur Ca⁴⁵ à l'aide de la méthode capillaire
→ Bon accord entre D_σ et D(traceurs)

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 σ , D , η

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

$$\sigma (= nq\mu) = \frac{nq^2}{kT} \cdot \frac{1}{H_r} \cdot D$$

où H_r : rapport de Haven

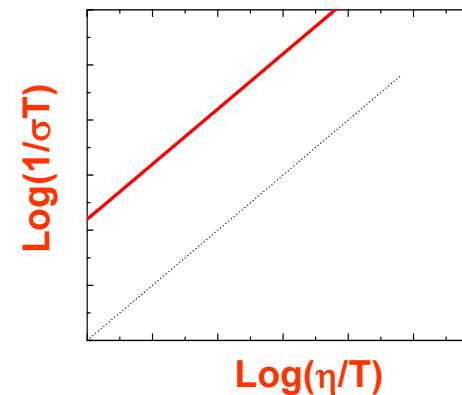
- Loi de Stockes - Einstein : $D \longleftrightarrow \eta$

$$D = \frac{kT}{6\pi r} \cdot \frac{1}{\eta}$$

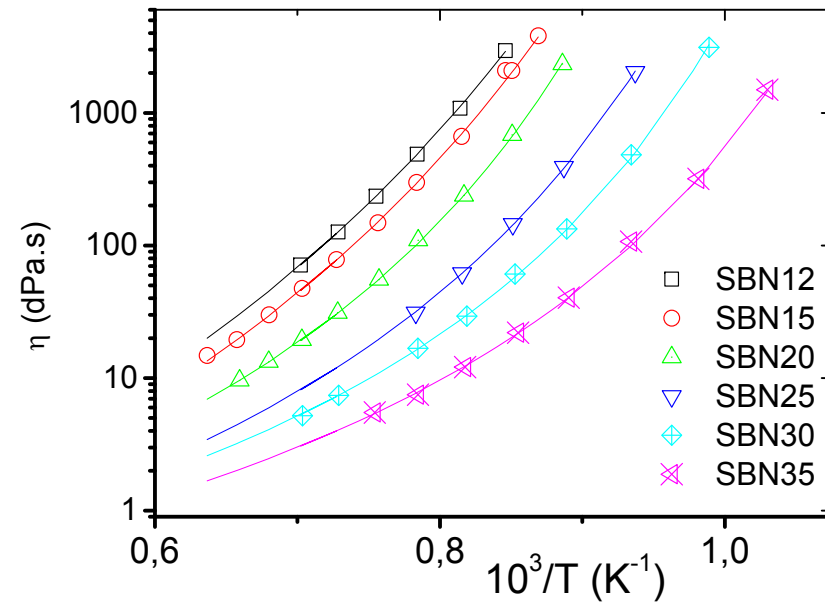
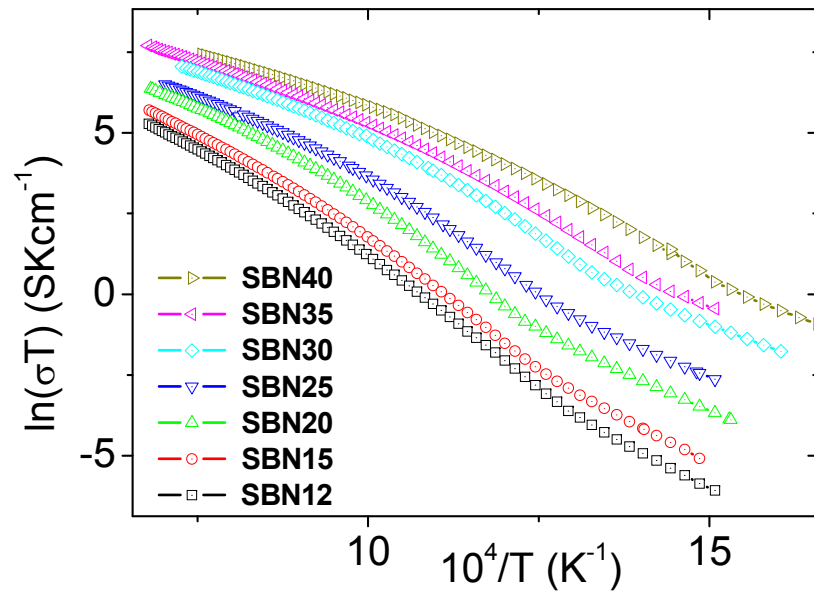
où r : rayon de la particule diffusante

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

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

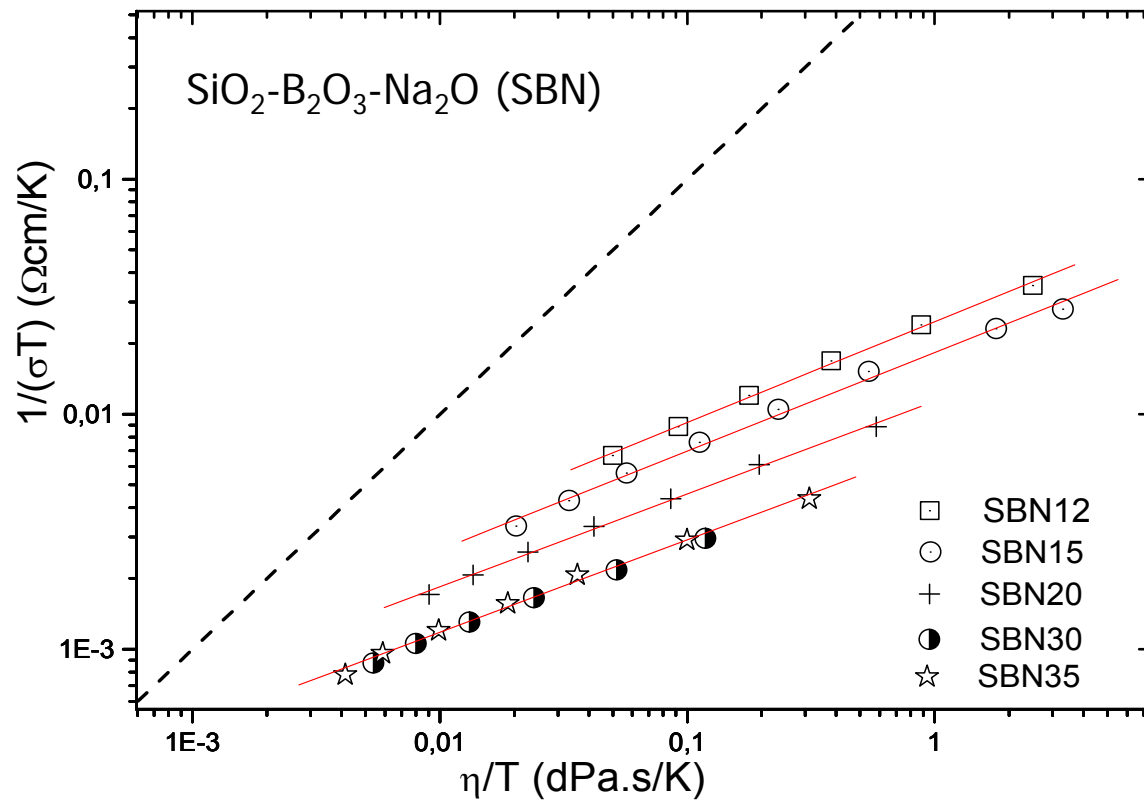


Application au système SBN



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

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



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

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 σ et η

σ	η
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

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