



Conductivité électrique des verres et fontes d'oxydes, diffusion

M. Malki

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

Sommaire

- ❑ **Quelques rappels sur la conductivité électrique**
- ❑ **Mesure de la conductivité des verres à l'état solide et à l'état fondu**
 - **Impédance complexes**
 - **Dispositifs expérimentaux**
 - **Diverses représentations de la réponse électrique**
 - **Evolution de la conductivité en fonction de la température**
- ❑ **Conductivité électrique et diffusion**
 - **Relation conductivité – diffusivité - viscosité**
 - **Comparaison des diffusivités des alcalins/alcalino-terreux par conductivité électrique**
 - **Carte de relaxation. Dynamique cations-réseau vitreux**
 - **Relation conductivité – structure- diffusivité**
- ❑ **Conclusion**

Quelques rappels

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

$$\vec{j} = \sigma \cdot \vec{E}$$

σ : scalaire pour les verres (tenseur en général : cristaux anisotropes)

$$\sigma = q\mu n$$

q : charge électrique

μ : mobilité

n : densité de charges mobiles

$$\mu = \frac{q}{kT} D_\sigma$$

D_σ : coefficient de diffusion

Relation de Nernst-Einstein

$$D_\sigma = \frac{kT}{q^2 n} \sigma$$

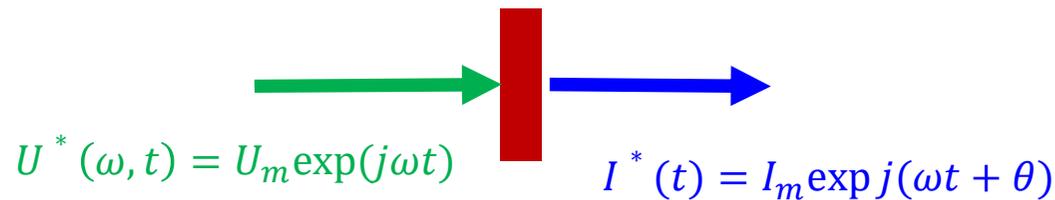
Conductivité électrique : σ (S/cm), unité SI (S/m)

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

- 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

Méthodes de mesure de la conductivité électrique

1. Spectroscopie d'impédance complexe



Domaine de linéarité : champ électrique faible (< 1 V/mm)

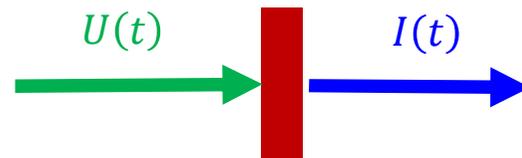
Impédance complexe

$$Z^*(\omega) = \frac{U^*(\omega, t)}{I^*(\omega, t)} = \frac{U_m}{I_m} \exp(j\theta)$$

ou

$$Z^*(\omega) = R(\omega) + jX(\omega)$$

2. Mesures temporelles (courant continu)

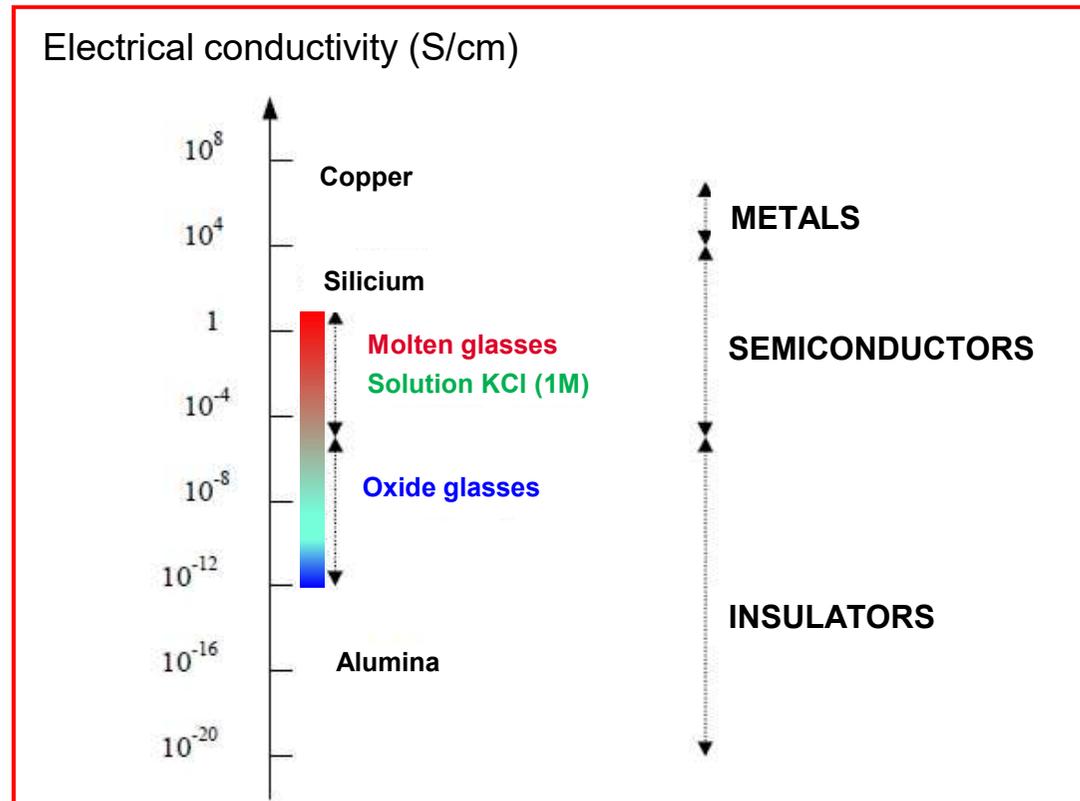


Impédance réelle (résistance)

$$R(t) = \frac{U(t)}{I(t)}$$

Les mesures en courant continu présentent peu d'intérêt pour les conducteurs purement ioniques, mais elles sont utiles pour les conducteurs électroniques ou mixtes

Ordres de grandeur de la conductivité ionique des verres

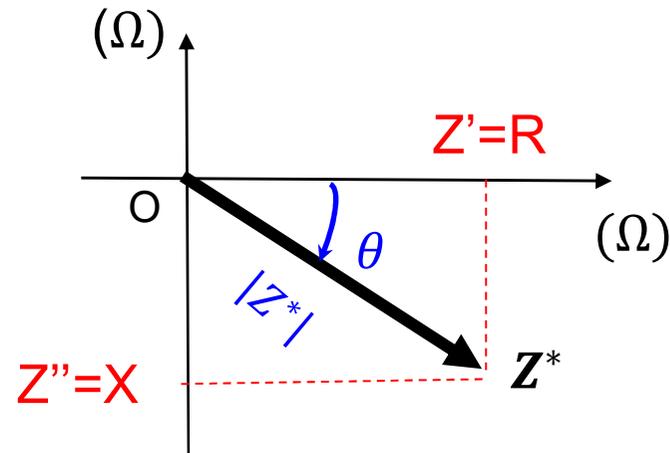


Les verres d'oxydes (ioniques) sont essentiellement des **isolants électriques**

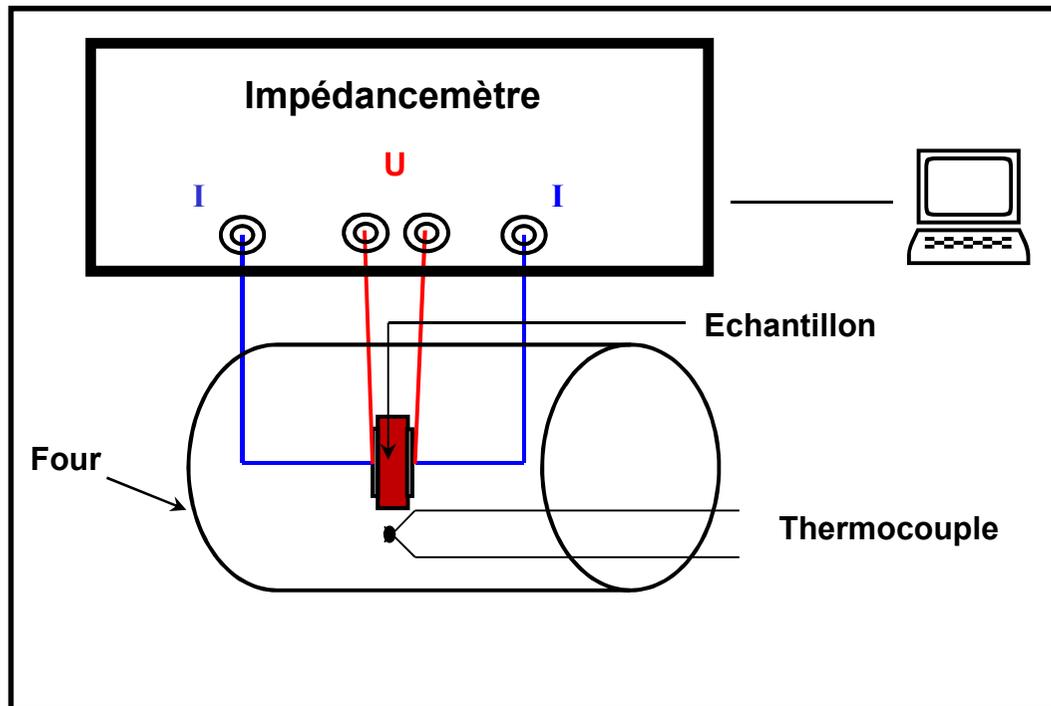
Impédance complexe

$$\mathbf{Z}^*(\omega, T) = |\mathbf{Z}^*(\omega, T)| \exp j[\theta(\omega, T)] = \mathbf{R}(\omega, T) + j\mathbf{X}(\omega, T)$$

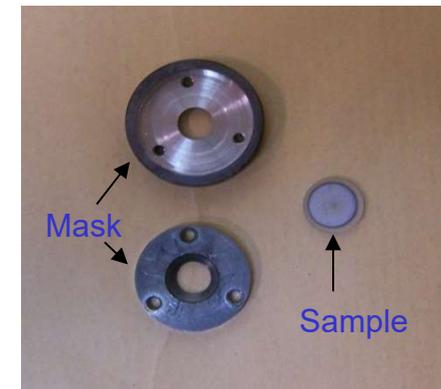
ω : pulsation ($\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$) = $2\pi f$ où f : fréquence (Hz)



Impédancemétrie - Verre (solide)



Échantillon : disque
($e < 1\text{ mm}$, $\phi \approx 10\text{ mm}$)
Métallisation au platine
Température $\approx 20^\circ\text{C} - T_g$
Fréquence : $1\text{ Hz} - 1\text{ MHz}$



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

Acquisition des données (ω, T, R, X)

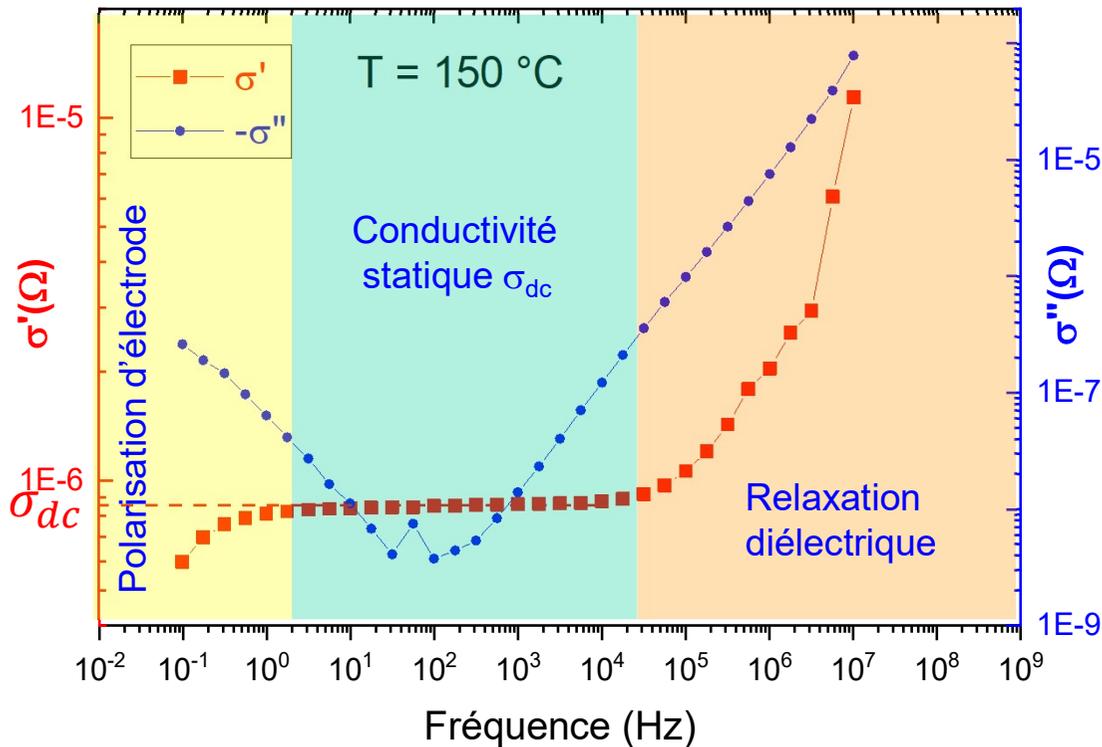
Diverses représentations de la réponse électrique complexe

1. Conductivité électrique complexe : $\sigma^* = \frac{e}{s} \cdot \frac{1}{Z^*} = \sigma' + j\sigma''$

$\sigma' = \frac{e}{s} \cdot \frac{R}{R^2 + X^2}$ et $\sigma'' = \frac{e}{s} \cdot \frac{-X}{R^2 + X^2}$
e/s : facteur géométrique (cm⁻¹)

Exemple : verre de borosilicate de sodium : 35SiO₂ - 35B₂O₃ - 30Na₂O (mol%)

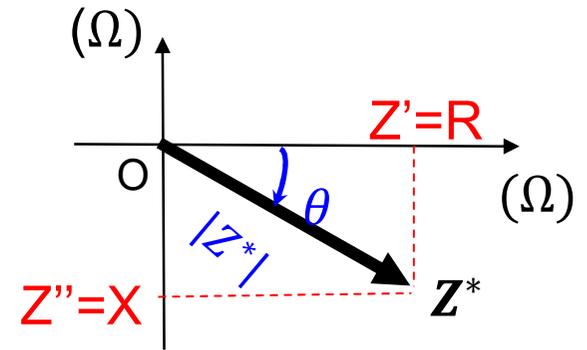
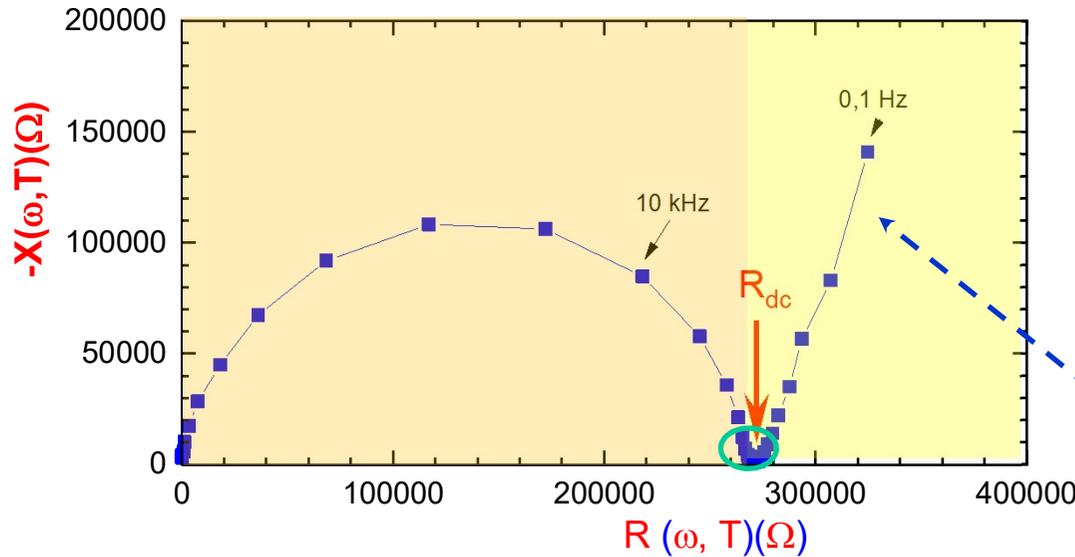
Stage M2, Arthur Cachot (2021)



- Conductivité statique σ_{dc} : mouvement des charges (Na⁺) à long distance
- Relaxation diélectrique : mouvements locaux
- Polarisation d'électrode : accumulation des charges au voisinage des électrodes

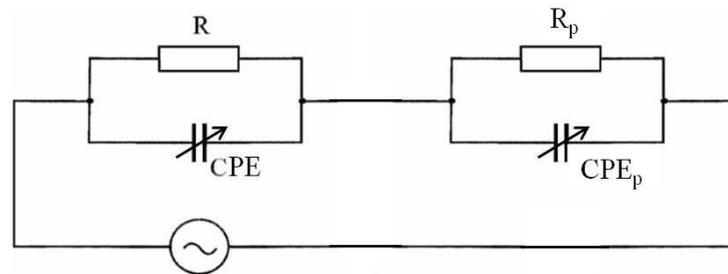
2. Diagramme de Nyquist (Cole-Cole) : $-X(\omega, T) = f(R(\omega, T))$

Rappel : $Z^*(\omega, T) = R(\omega, T) + jX(\omega, T)$



Caractéristique d'une conductivité du type ionique

Circuit équivalent

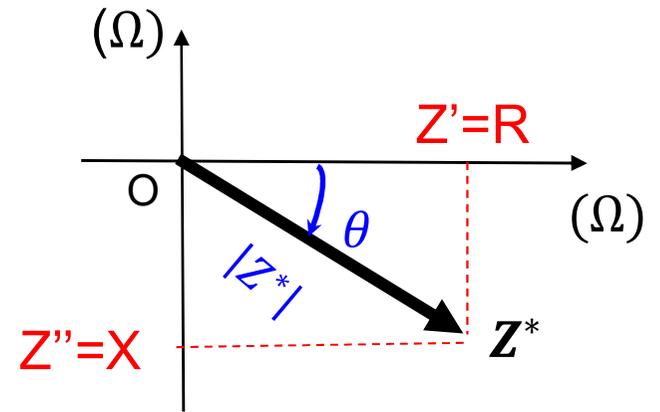
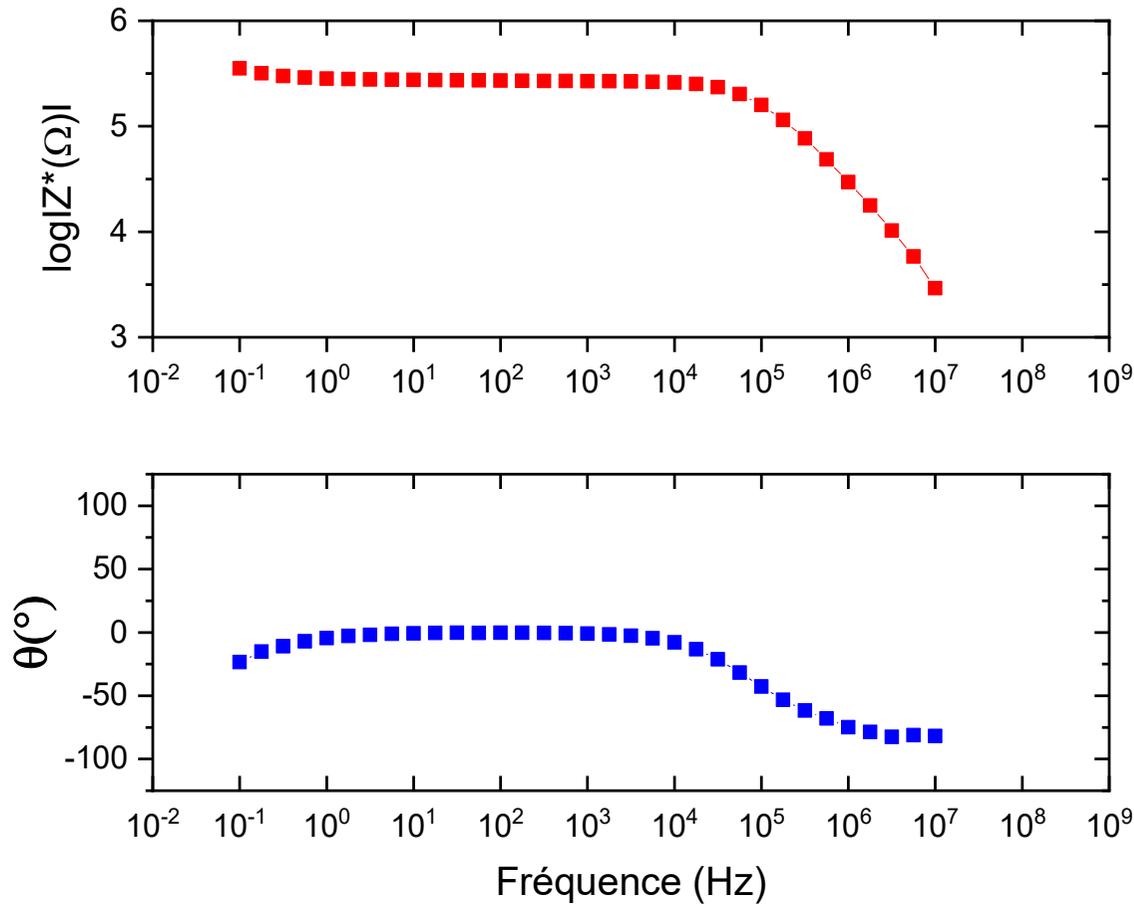


$$Z^* = \frac{R_{dc}}{1 + (j\tau\omega)^\alpha} + \frac{R_{dcp}}{1 + (j\tau_p\omega)^{\alpha_p}}$$

Conductivité statique

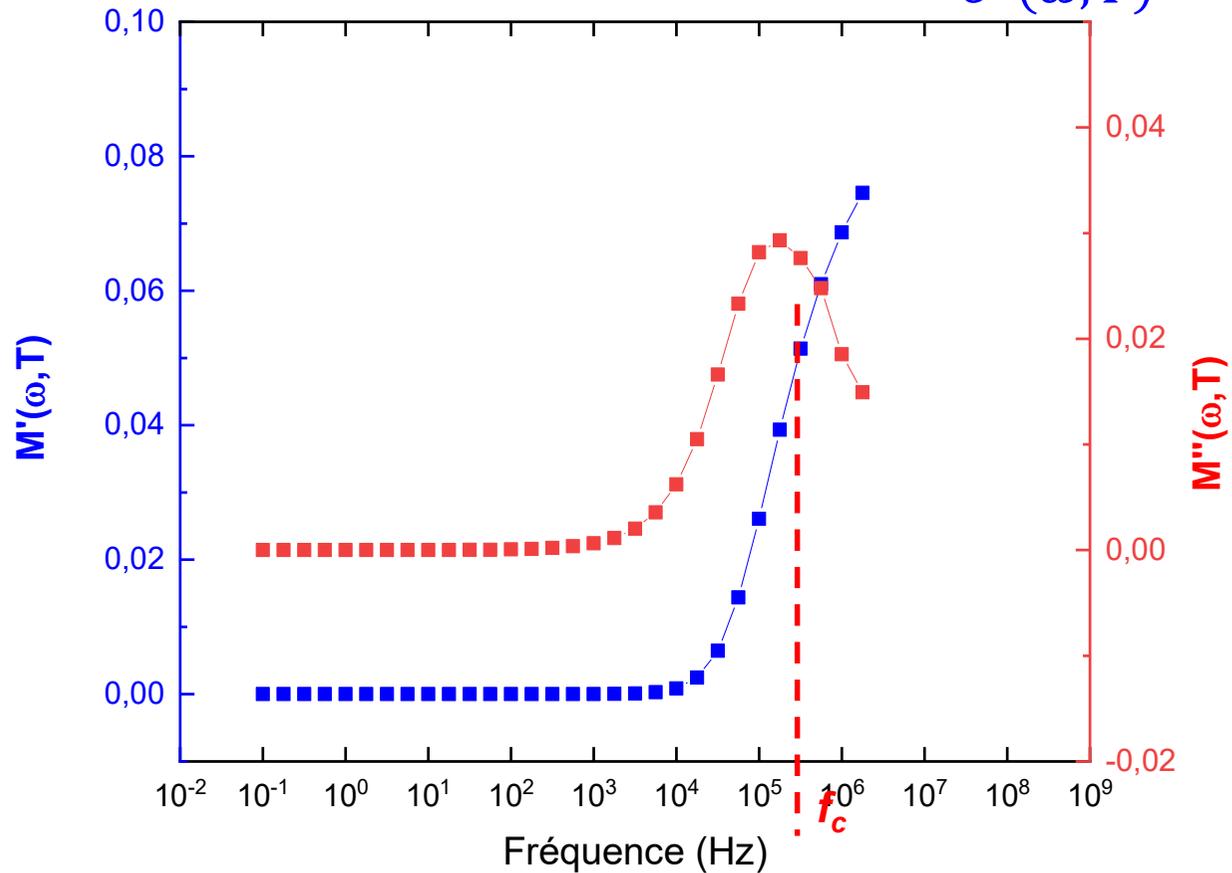
$$\sigma_{dc} = \frac{e}{s} \cdot \frac{1}{R_{dc}}$$

3. Diagramme de Bode $Z^* = |Z^*(\omega, T)| \exp j[\theta(\omega, T)]$



$\theta = 0 \longleftrightarrow X = 0 \longleftrightarrow Z^* = R \longleftrightarrow$ Comportement résistif pur

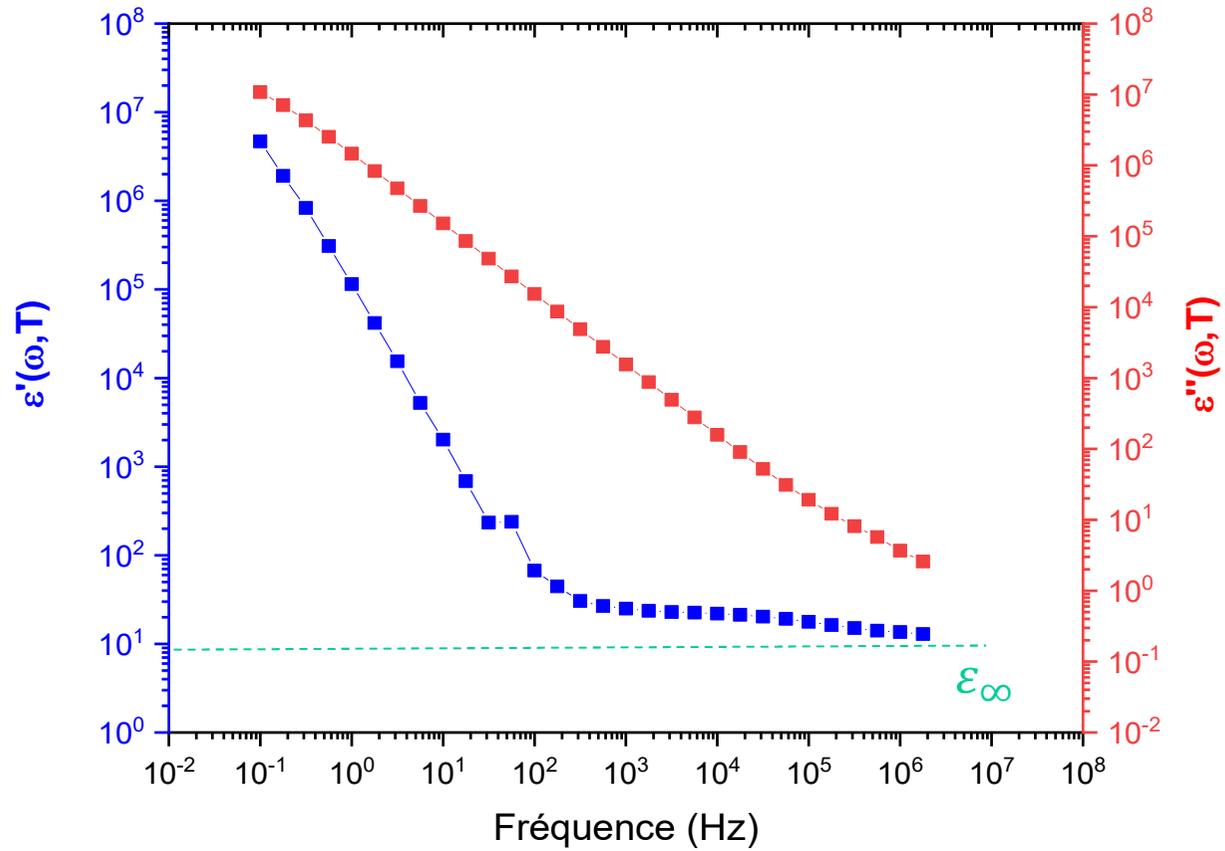
4. Module électrique $M^*(\omega, T) = j \frac{\epsilon_0 \omega}{\sigma^*(\omega, T)}$



- Le module électrique « écrase » les phénomènes de polarisation d'électrode

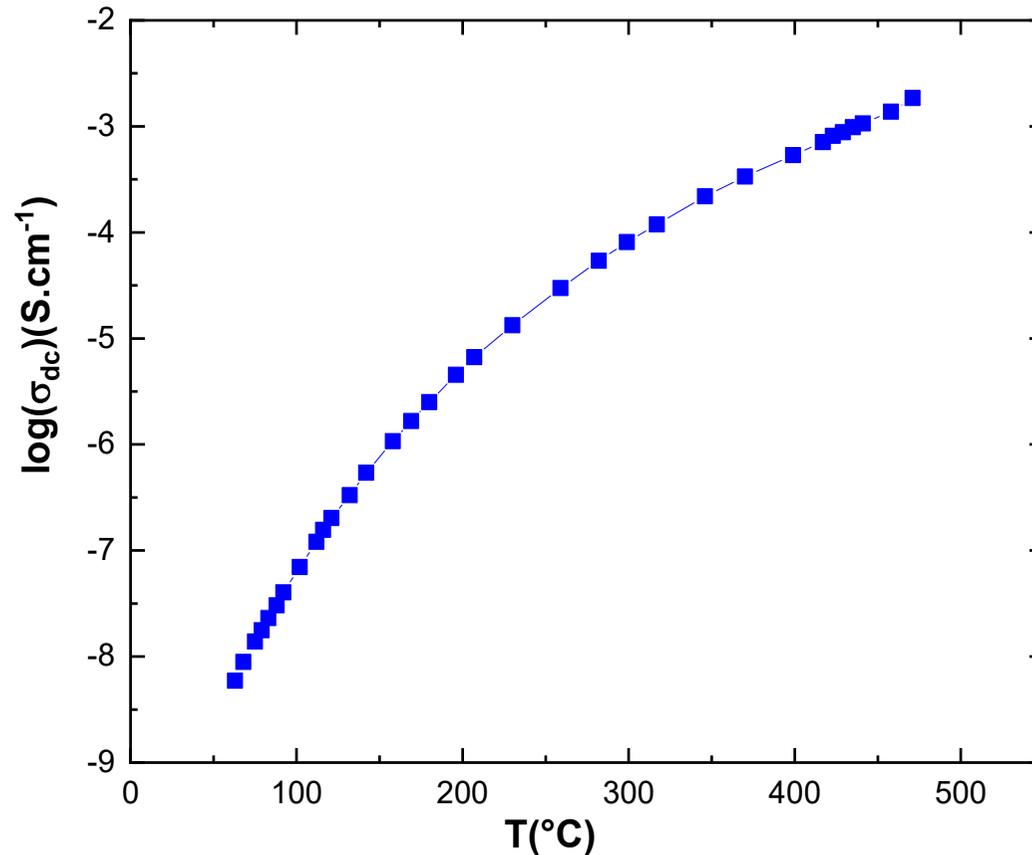
- La partie imaginaire de $M^*(\omega, T)$ permet de définir un temps de relaxation électrique $\tau_\sigma = \frac{1}{2\pi f_c}$

5. Permittivité complexe $\varepsilon^*(\omega, T) = \frac{1}{M^*(\omega, T)} = \frac{\sigma^*(\omega, T)}{j\omega\varepsilon_0}$



Effet de la température

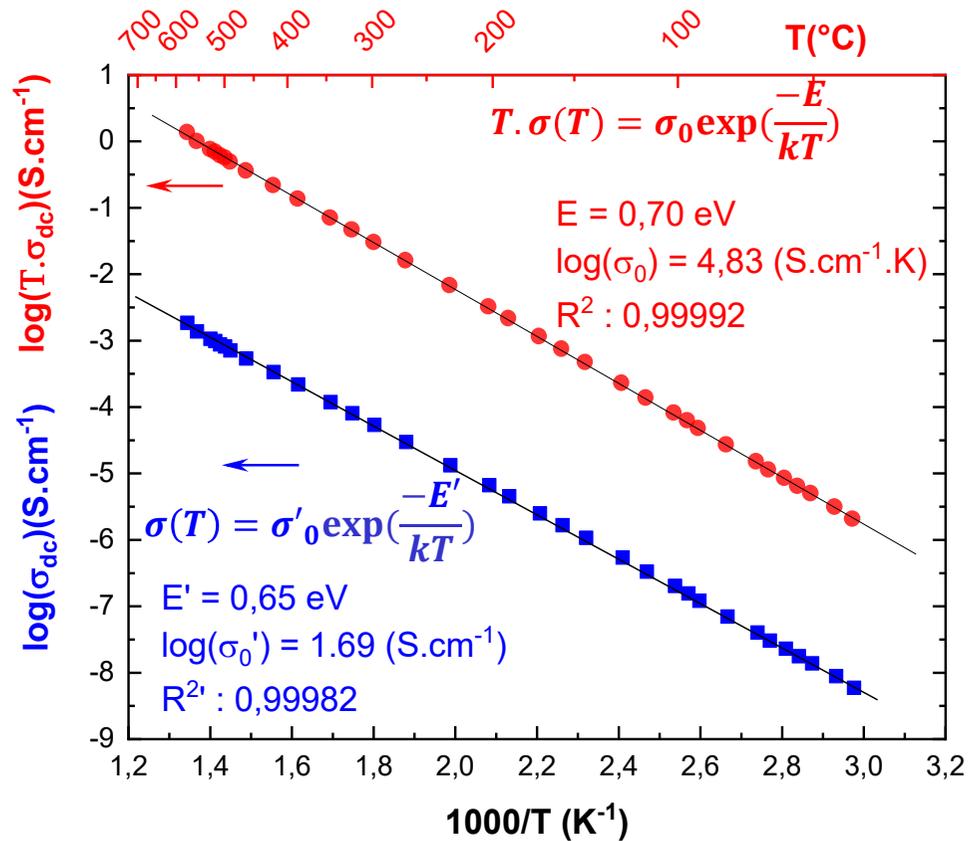
Verre : 35SiO₂ - 35B₂O₃ - 30Na₂O (mol%)



La conductivité varie de plusieurs ordres de grandeur en fonction de la température. Suivant quelle loi?

Quelle loi d'Arrhenius? $\sigma(T) = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(\frac{-E}{kT}\right)$ ou $\sigma(T) = \sigma'_0 \exp\left(\frac{-E'}{kT}\right)$

E, E' : énergie d'activation
 σ_0, σ'_0 : facteur pré-exponentiel



Rappel : loi de Nernst-Einstein

$$D_\sigma = \frac{kT}{q^2 n} \sigma$$



$$T \cdot \sigma = \frac{q^2 n}{k} D$$

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

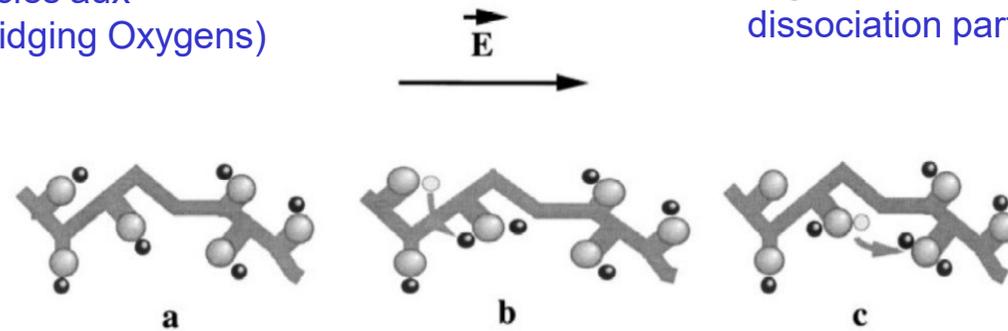
Mécanismes de conduction

(Voir cours d'Annie Pradel)

Modèle de Souquet et al., SSI, 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 $\sigma T = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E}{kT}\right)$

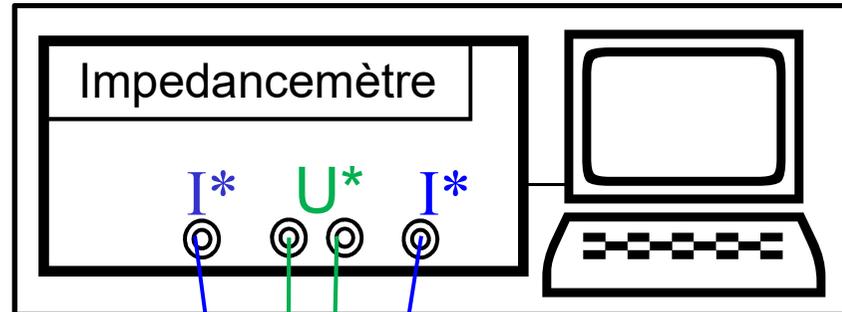
Conductivité électrique à l'état fondu

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

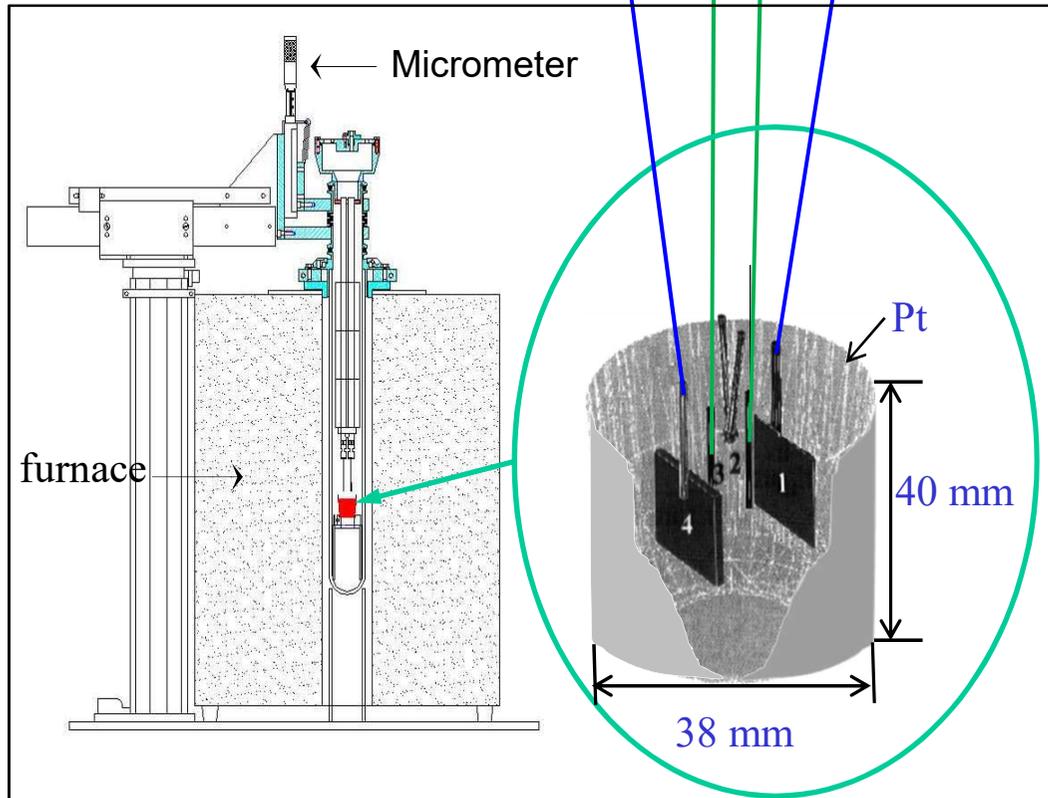
Quelques applications (état fondu) :

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

Dispositif expérimental (état fondu)



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



“4-electrode”

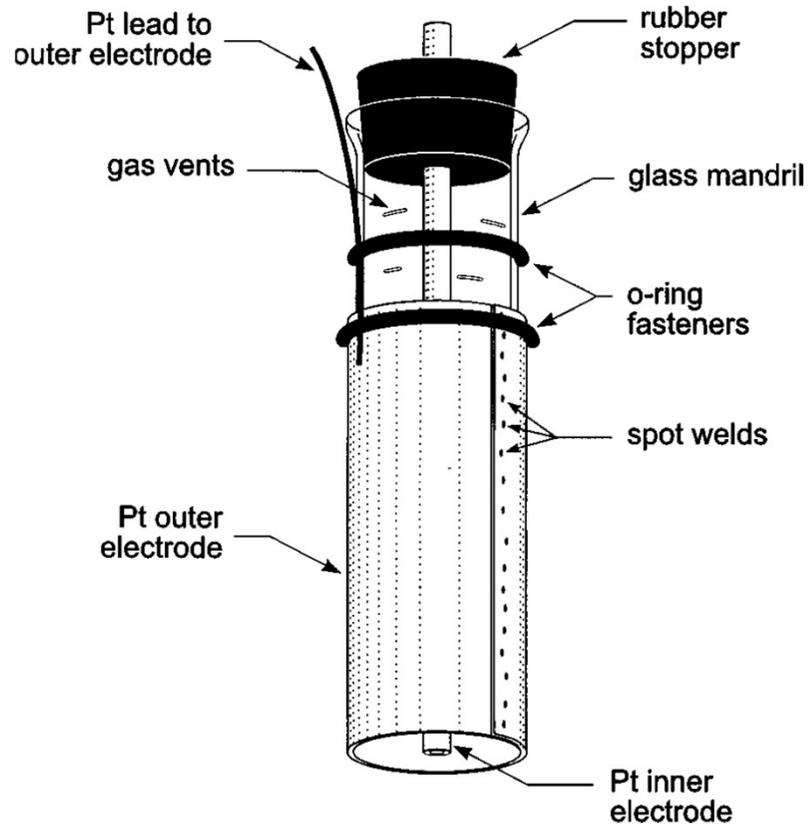
$$Z^*(T, \omega) = \frac{U^*}{I^*} = R(T, \omega) + jX(T, \omega)$$

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

f_{geo} obtained by calibration with *KCl* solution

Une méthode absolue (état fondu)

Schiefelbein et al., RSI, 1989



$$\kappa = \frac{\ln(b/a)}{2\pi} \frac{d[1/(Z_{\text{liq}}^{\text{real}})^*]}{d\xi}$$

κ : conductivité

$b = 3 \text{ mm}$: \varnothing électrode intérieure

$a = 18 \text{ mm}$: \varnothing électrode extérieure

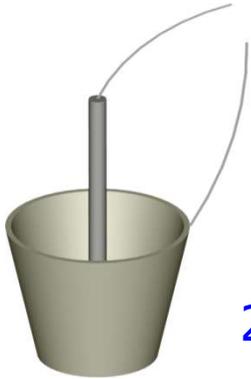
ξ = profondeur d'immersion

Plusieurs profondeurs d'immersions à température constante pour obtenir un point de mesure

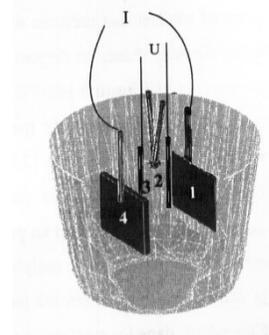
Inconvénients :

- temps de mesure très long : tendance à la cristallisation
- méthode inutilisable lorsque la viscosité devient grande (près de T_g)

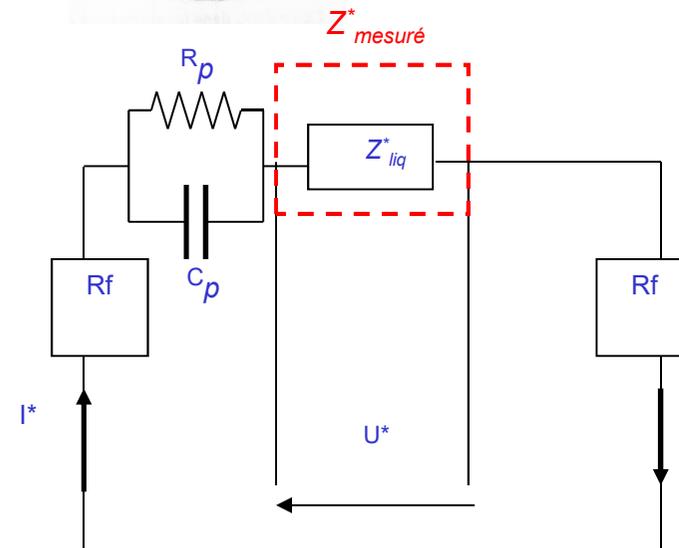
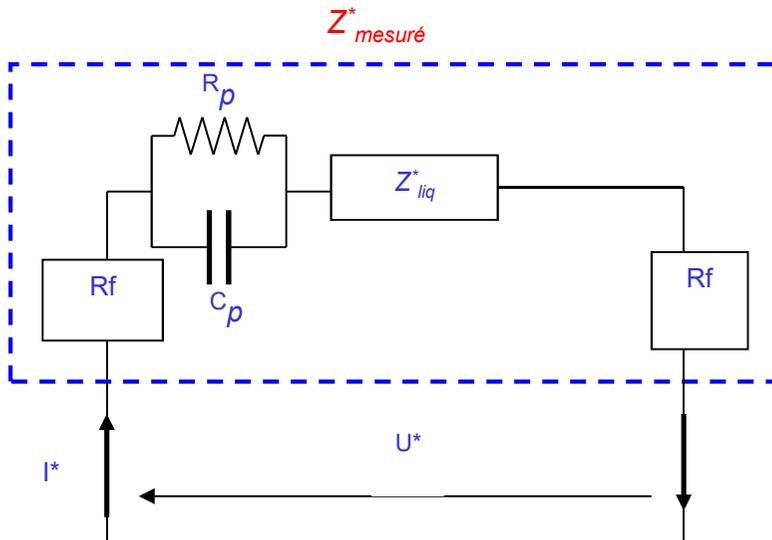
2 vs 4 électrodes



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

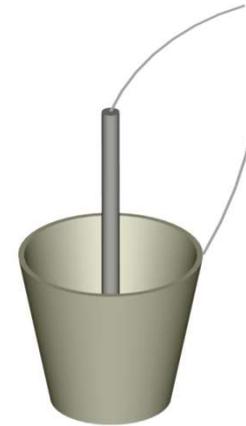
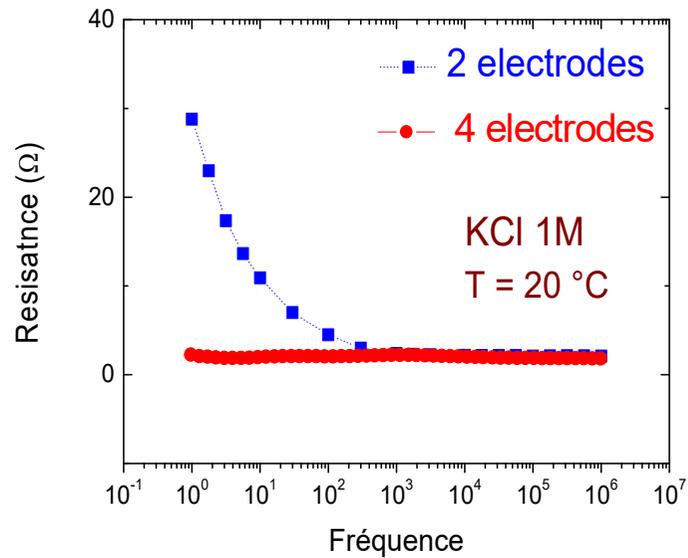
La méthode 4 électrodes :

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

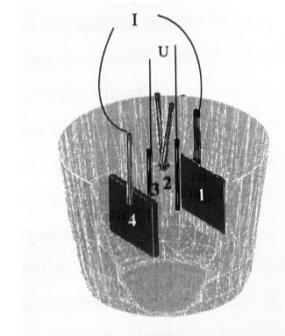


Particulièrement adaptée
pour les liquides très
conducteurs

2 vs 4 électrodes

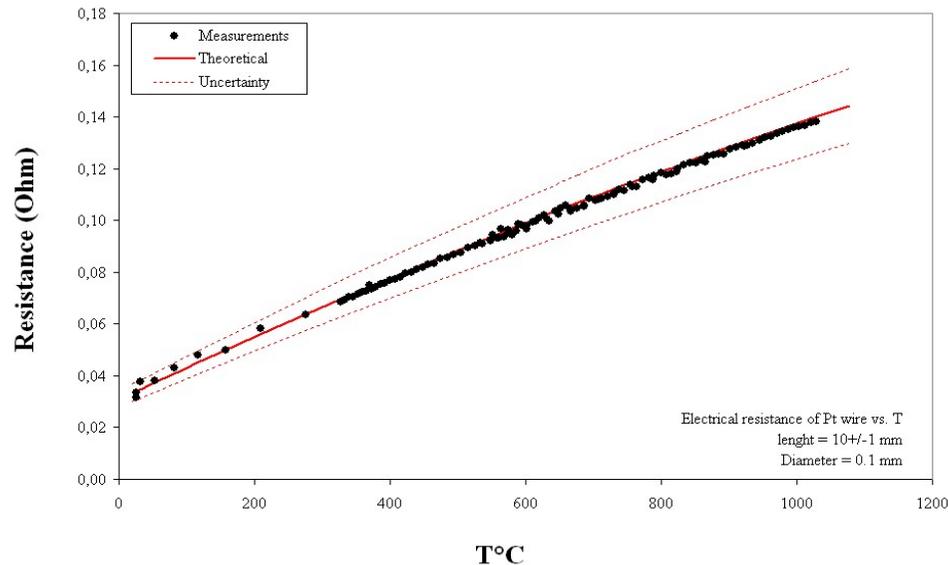


2 électrodes



4 électrodes

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



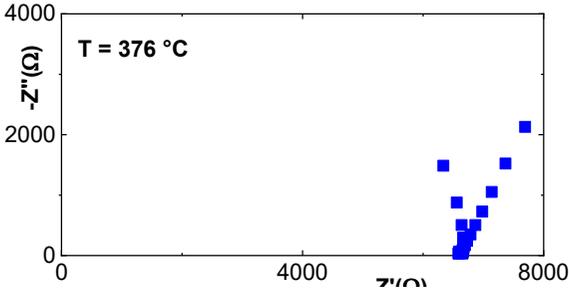
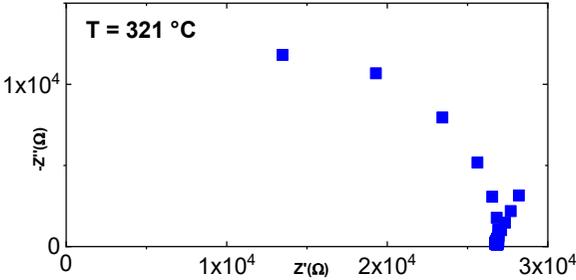
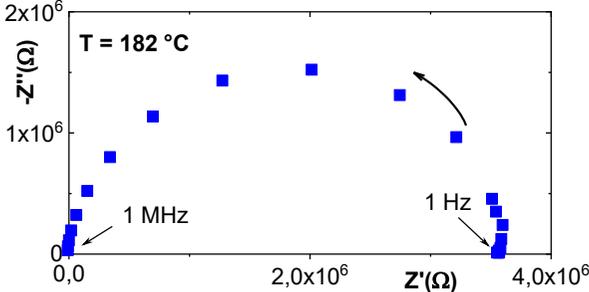
→ Résistance mesurée échantillon $\ll R_f$

Systeme $x\text{Li}_2\text{O}-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$

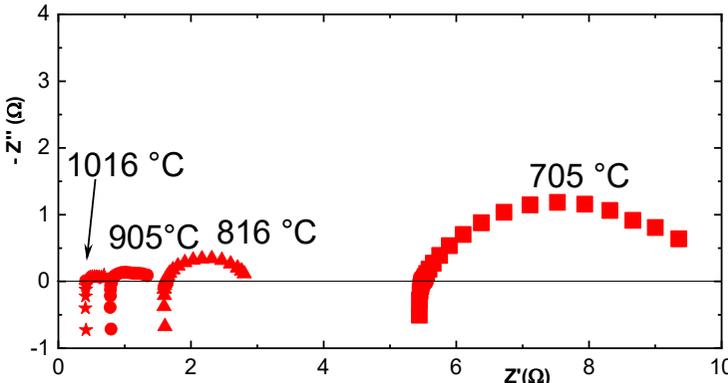
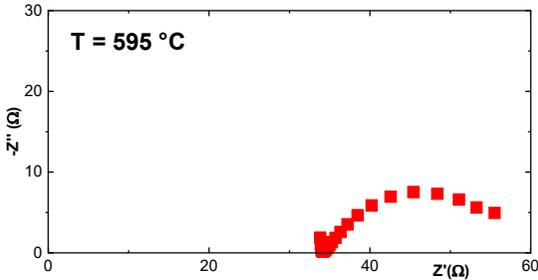
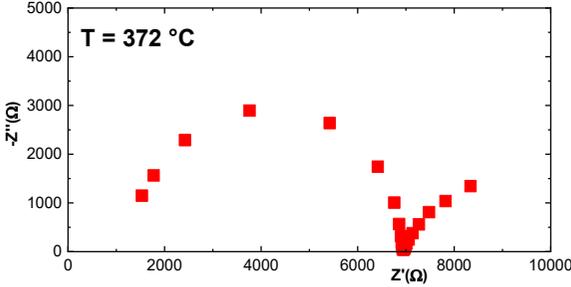
Thèse Hua Fan, université d'Orléans (2017)

X=0,25 (25LiB)

Mesures BT (verre)

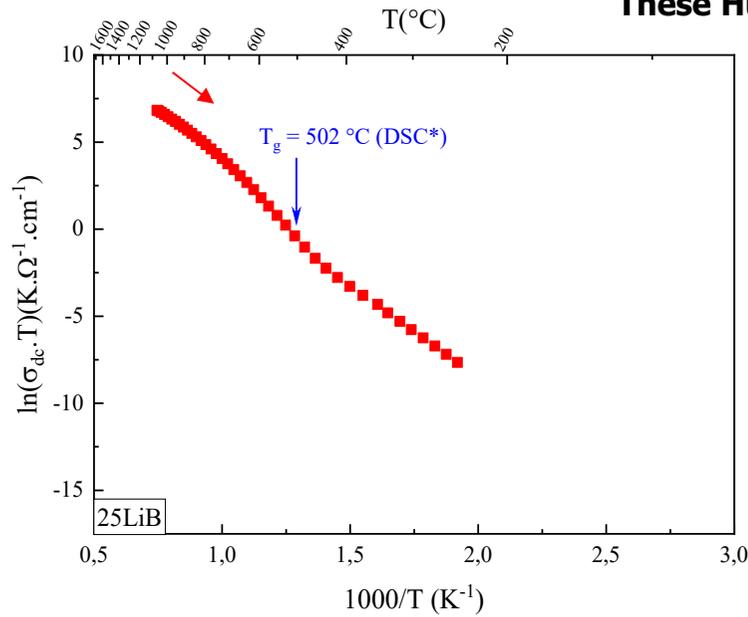


Mesures HT (melt)



Systeme $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, état fondu

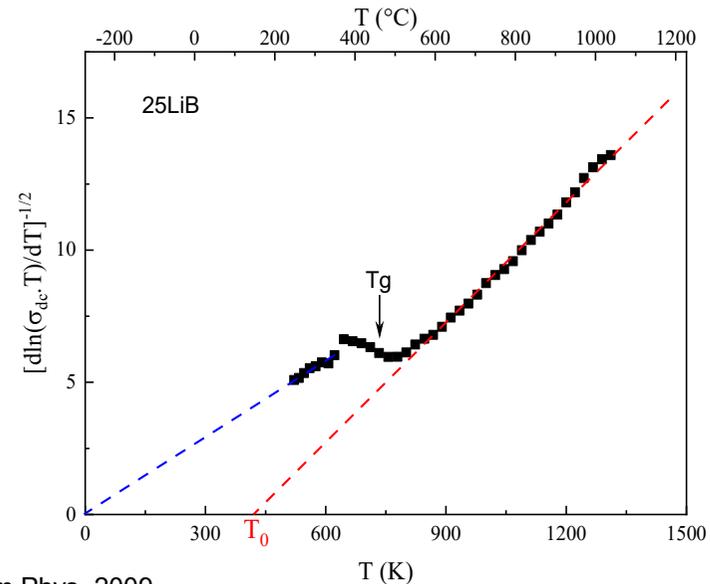
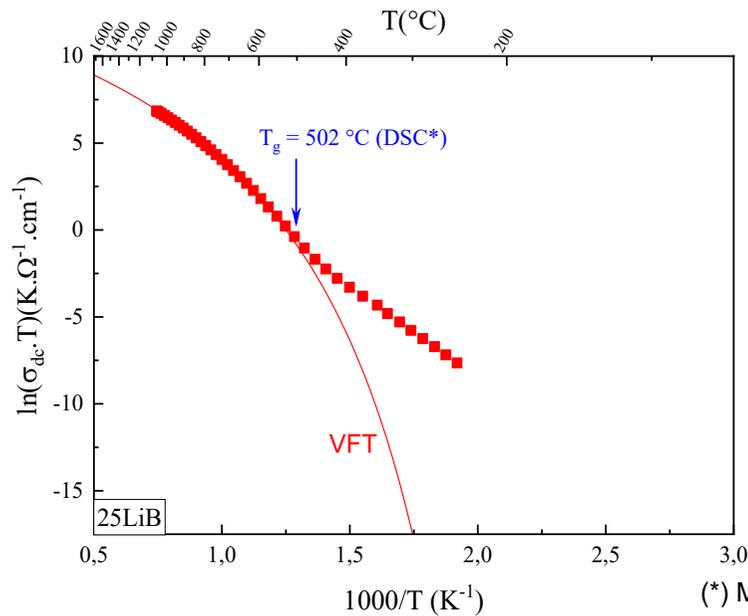
Thèse Hua Fan, université d'Orléans (2017)



Loi VFT :

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

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

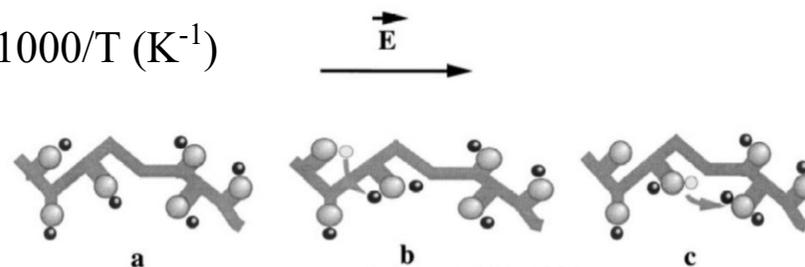
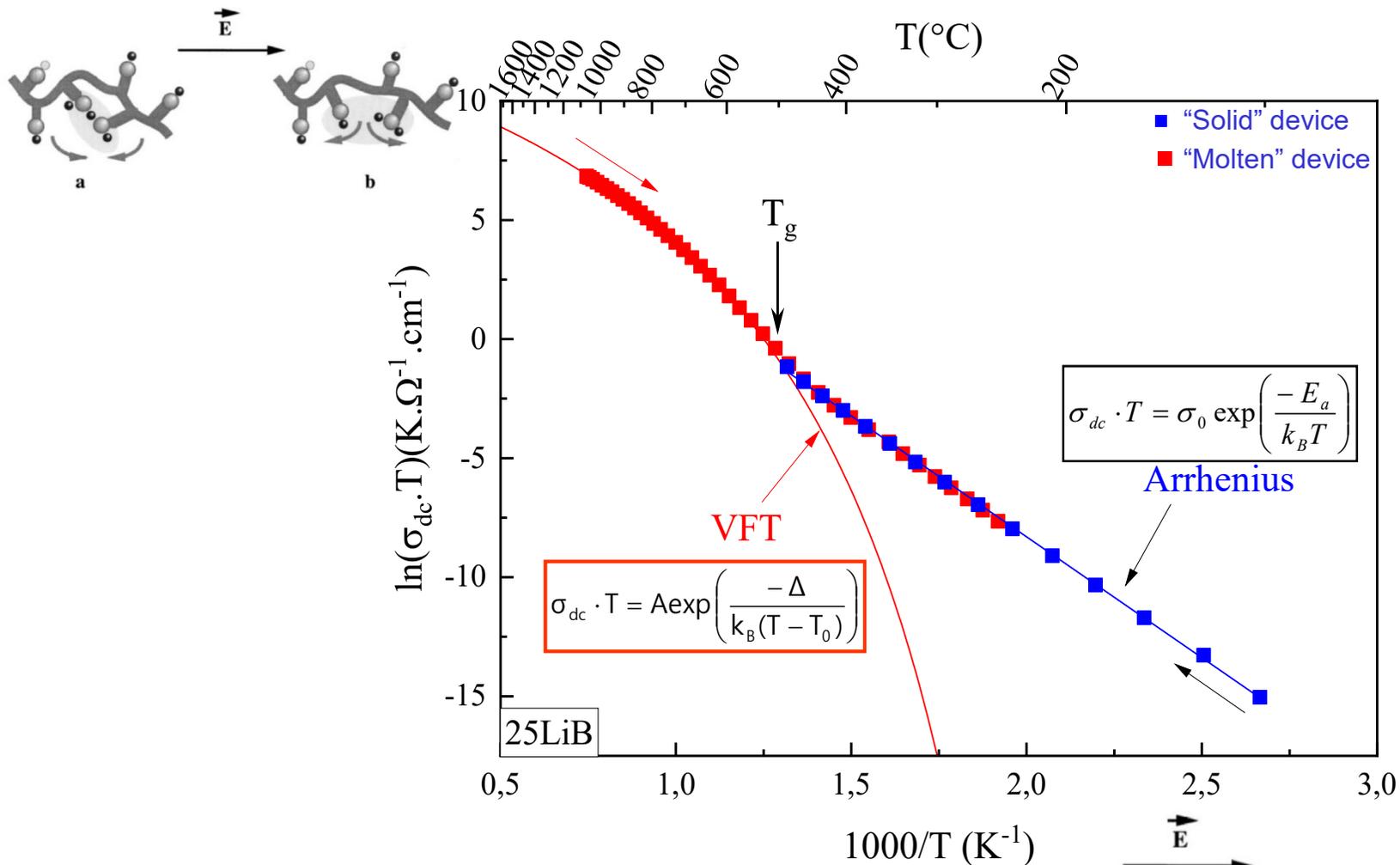


(*) Mauroet al., J Chem Phys, 2009.

Malki et al., Fréjus 2021

Temperature dependence of σ_{dc}

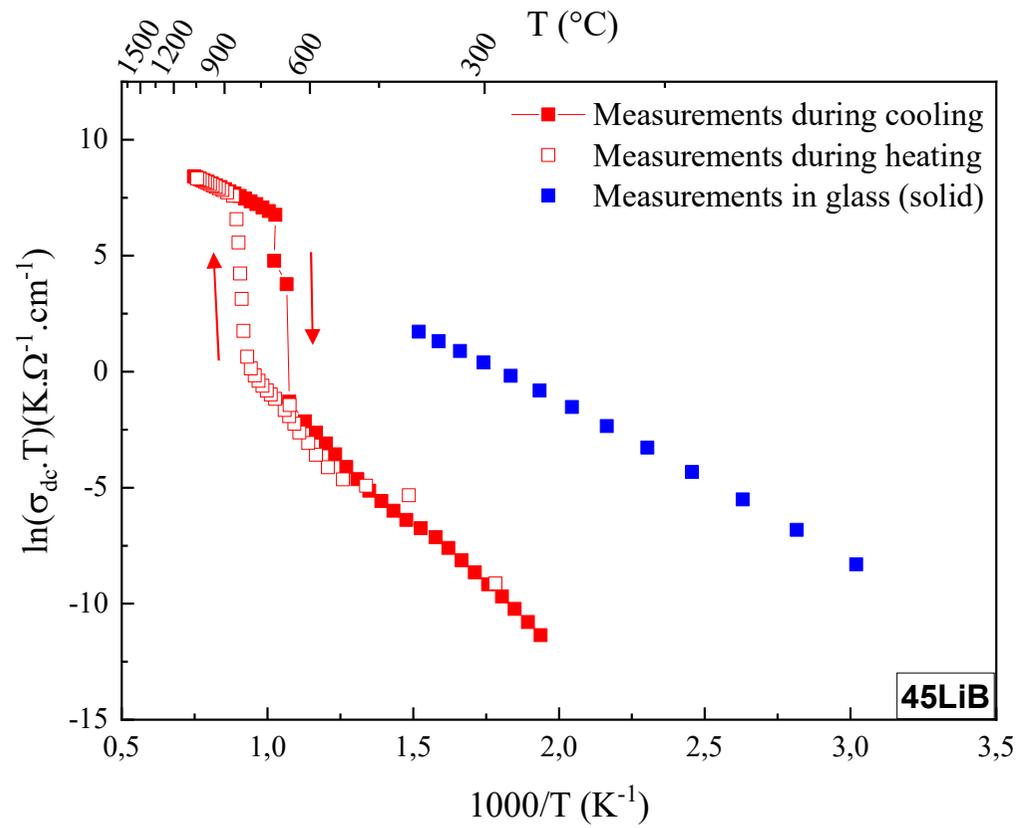
Fan et al., JNCS, 2020



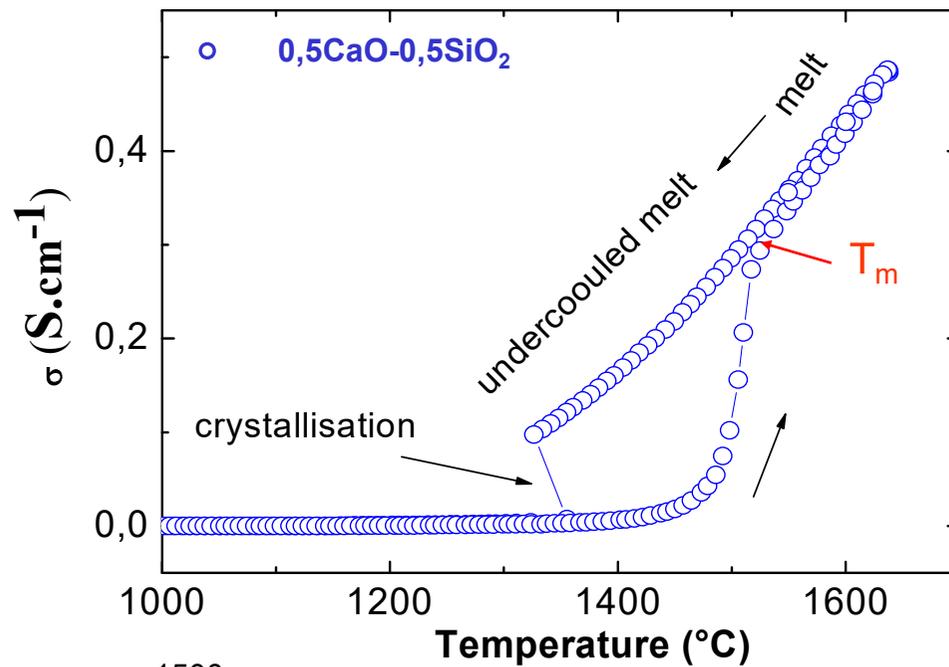
Souquet, SSI, 1998

Malki et al., Fréjus 2021

Cristallisation

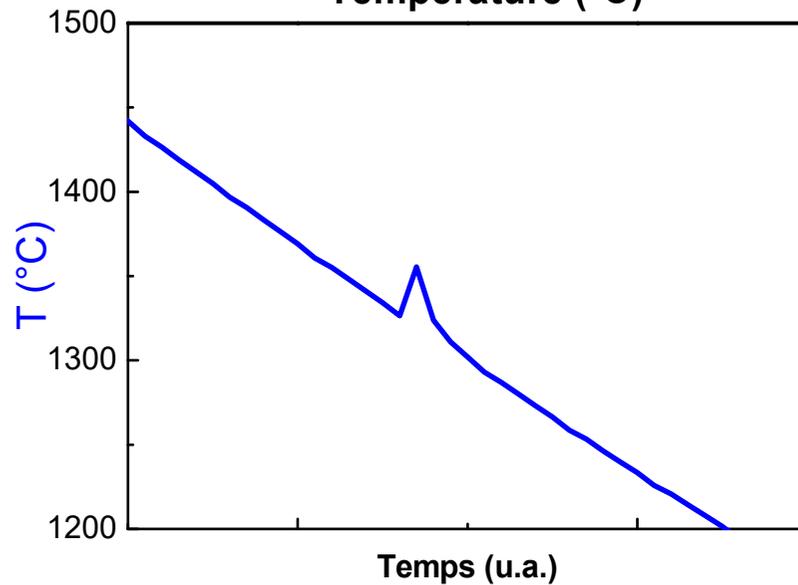


Cristallisation : système CaO-SiO₂



Malki et al., JNCS, 2003

$T_m = 1544$ °C : température de fusion de la pseudo-wollastonite CaSiO₃



Cristallisation

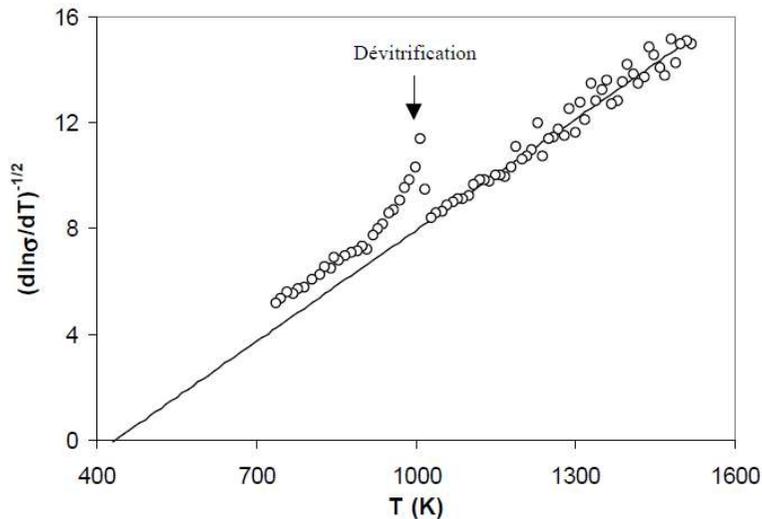
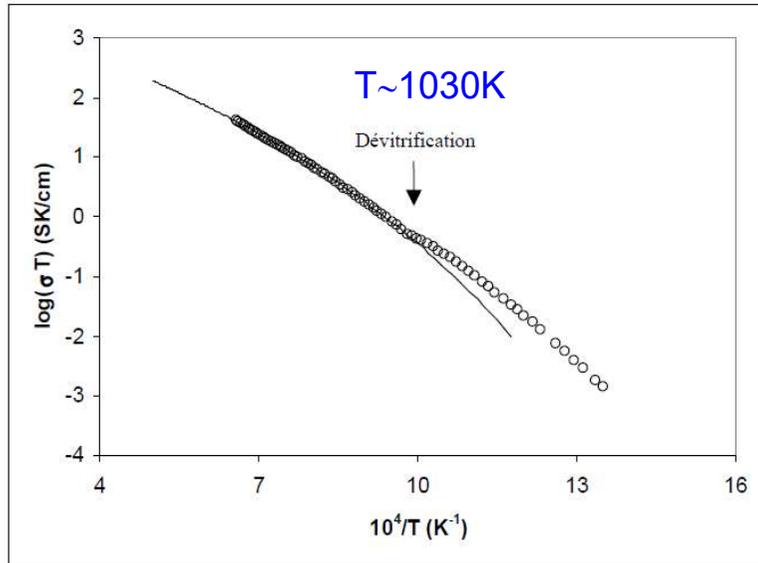


Dégagement de chaleur

dévitrication

61,5 SiO₂-33,5 B₂O₃-5 Na₂O (SBN5)

Calire Simonnet, thèse université Montpellier II, 2004



Vitesse de refroidissement
2°C/min

Dévitrication
à T ~ 1030 K

Apparition de 2 liquides
métastables.

MEB (EDS) : sur le verre.

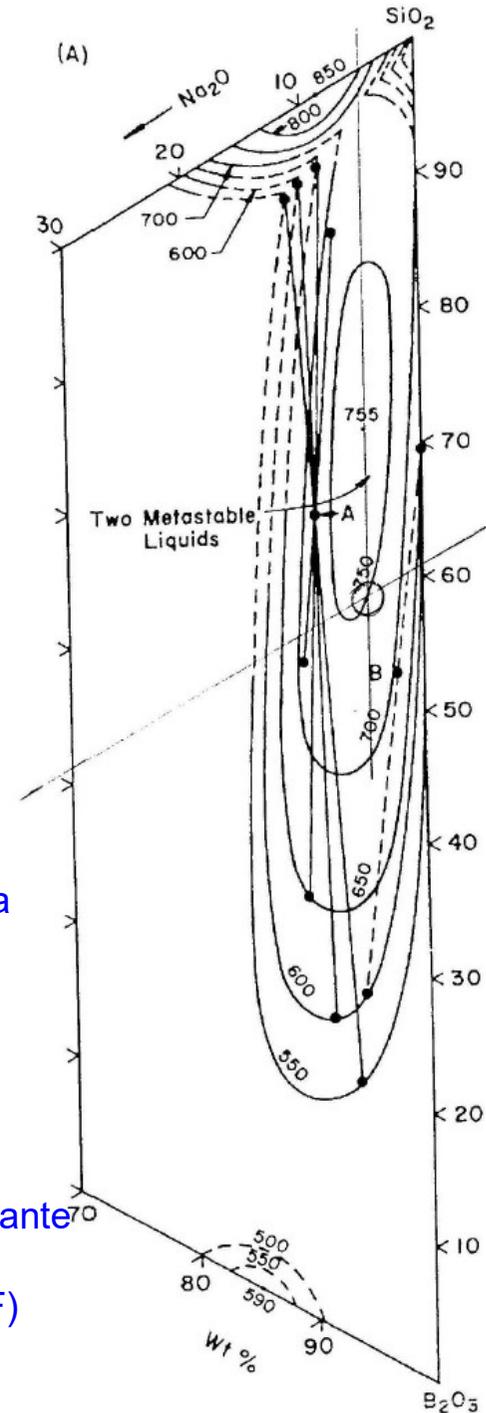
Démixtion : 2 phases :

- une minoritaire pauvre en Na
- une majoritaire riche en Na

DRX : pas de cristallisation

Chemins de conduction se
Concentrent sur la phase percolante
Riche en Na.

Pour T < T démixtion, σ > σ (VTF)



Quelques exemples :

Conductivité-diffusion-viscosité

Diffusion of ^{22}Na and ^{45}Ca and ionic conduction in two standard soda-lime glasses[☆]

E.M. Tanguép Njiokep*, H. Mehrer

Solid State Ionics 177 (2006) 2839–2844

Glasses composition

Chemical composition in mol%, mass density, ρ , and number density, N , of sodium of standard glasses I and II

	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	ρ (g cm ⁻³)	N (at. m ⁻³)
Standard glass I	71.80	14.52	7.22	6.24	0.73	0.33	0.22	0.1	0.07	2.486	7.2×10^{27}
Standard glass II	71.37	13.19	10.63	5.01	0.06	0.2	–	0.02	0.008	2.507	6.96×10^{27}

2^{nde} loi de Fick
$$c(x,t) = \frac{M}{(\pi Dt)^{1/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

35 min < t < 91 j
473 K < T < 783 K
T_g ~ 800 K

Tracer diffusivity

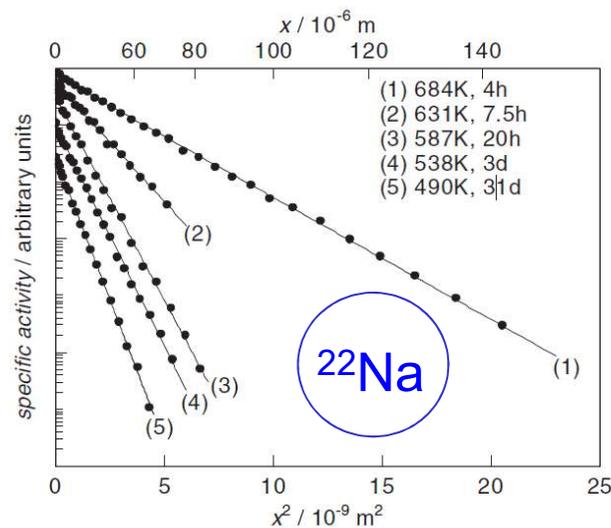


Fig. 2. Diffusion profiles of ^{22}Na in standard glass II (grinder technique)

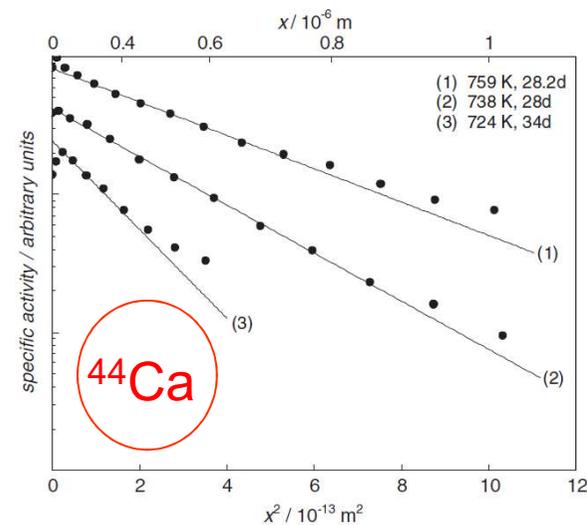
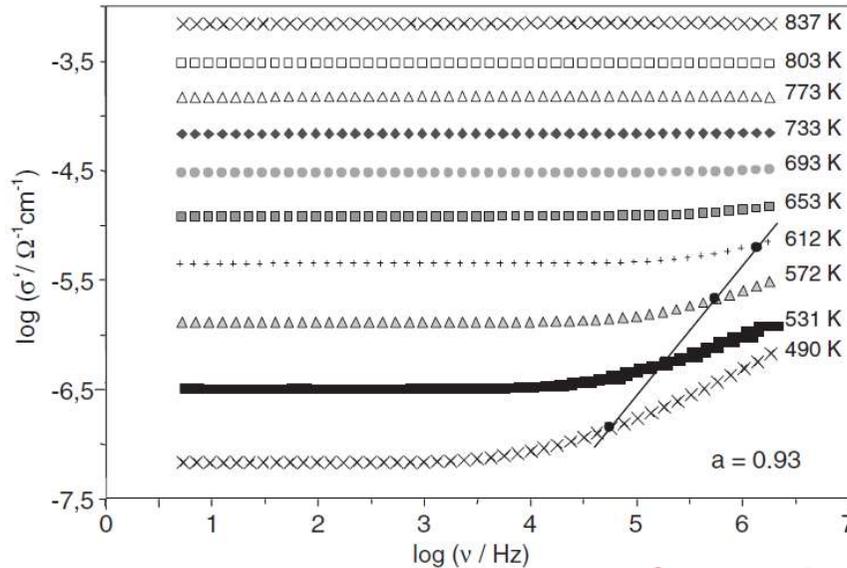


Fig. 3. Diffusion profiles of ^{45}Ca in standard glass II (sputter technique).

Electrical conductivity



Hypothèse :

conductivité déterminée par les cations Na⁺

$$D_{\sigma}(T) = \frac{kT}{q^2 n(Na)} \sigma(T)$$

Comparizon: tracer diffusivity - electrical conductivity

Fig. 4. Conductivity spectra of standard glass I.

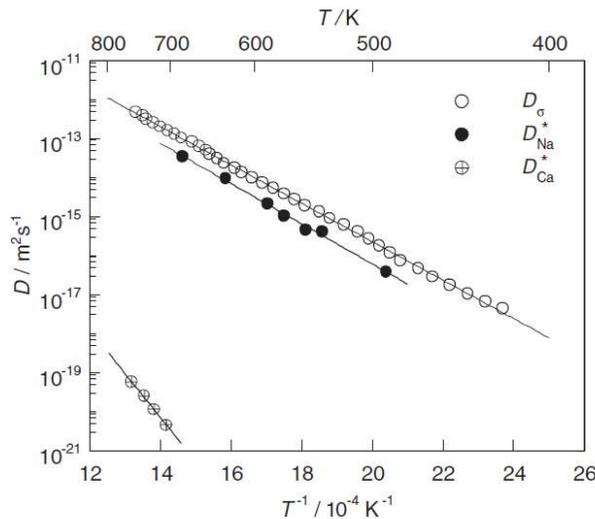


Fig. 6. Arrhenius diagram of ²²Na and ⁴⁵Ca tracer diffusion and of the conductivity diffusion coefficients for standard glass II.

$$D(T) = D^0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{k_B T}\right)$$

Table 2

Arrhenius parameters of ⁴⁵Ca and ²²Na diffusion and of the conductivity diffusion in standard glasses I and II

		D^0 (m ² s ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔH (eV at. ⁻¹)
Standard glass I	$D^*(Ca)$	1.35×10^{-4}	217±6	2.25±0.06
	$D^*(Na)$	5.36×10^{-7}	91±2	0.94±0.02
	D_{σ}	9.6×10^{-7}	90.0±0.2	0.934±0.002
Standard glass II	$D^*(Ca)$	4.0×10^{-5}	215±8	2.23±0.08
	$D^*(Na)$	1.24×10^{-6}	99±3	1.03±0.02
	D_{σ}	1.7×10^{-6}	94.8±0.4	0.984±0.004

$$1 \text{ kJ/mol} \approx 1,04 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$$

$$\text{Haven ratio : } H_R = \frac{D^*(Na)}{D_\sigma}$$

En général $0 < H_R \leq 1$

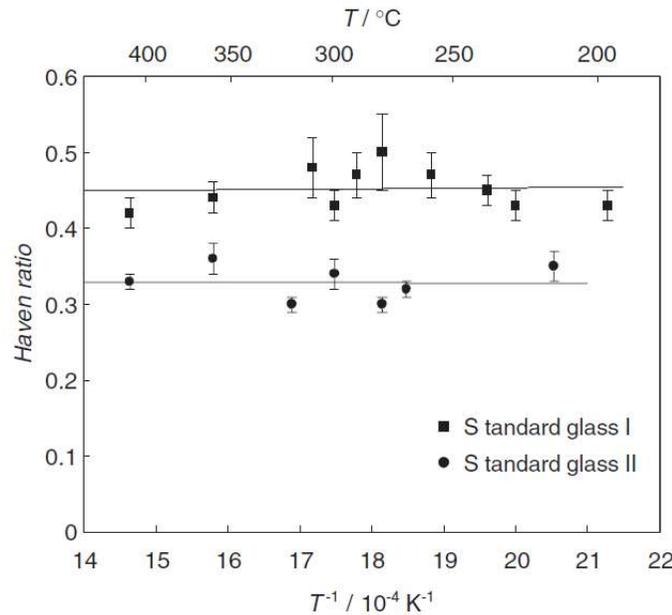


Fig. 7. Haven ratio as function of $1/T$ for both glasses.

H_R quasi-constant en dessous de T_g

➔ Mécanisme de conduction indépendant de la température dans la gamme étudiée

$H_R(I) > H_R(II)$ car le verre I contient plus de Na_2O

En règle générale H_R diminue, puis se stabilise avec la teneur en oxyde d'alcalin (Kelly et al., JNCS, 1980)

J.E. Kelly et al. / Correlation effects on alkali ion diffusion
JNCS, 1980

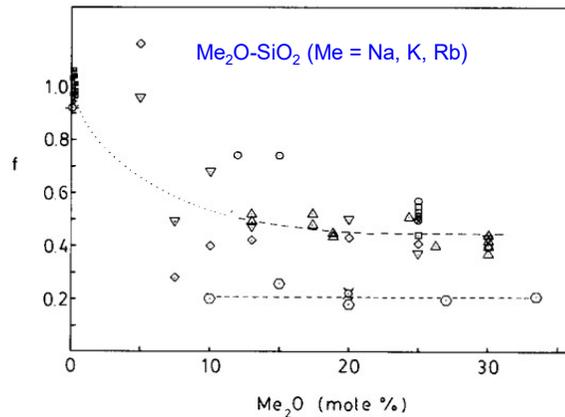


Fig. 4. Correlation factor f versus alkali oxide concentration (mol%) for $Me_{20}-SiO_2$ glasses, where Me is alkali. For $Na_{20}-SiO_2$ the symbols (all with dots) refer to the following: open circles, Doremus [12] (data of Johnson [13] and Sedden et al. [14]); open squares, Lim and Day [3] $T = 300-430^\circ C$; open triangles, Haven and Verkerk [15] $T = 352-473^\circ C$; open diamonds, present work (data of Evstrop'ev and Pavlovskii [11]) $T = 300^\circ C$; crosses, Engel and Tomozawa [16] $T = 300^\circ C$; small open squares, Lim and Day [6] $T = 375-500^\circ C$ (these glasses contained small amounts of A1203 or B203); inverted open triangles present work (data of Evstrop'ev and Ivanov [10]) $T = 415^\circ C$; open circles with horizontal bars, Doremus [17] $T = 337^\circ C$. For $K_{20}-SiO_2$ the open hexagons refer to the present work (data of Evstrop'ev and Pavlovskii [11]) $T = 300^\circ C$; and for $Rb_{20}-SiO_2$ the crossed open circles refer to the present work (data of Evstrop'ev and Pavlovskii [11]) $T = 300^\circ C$.

Viscosity, verre I

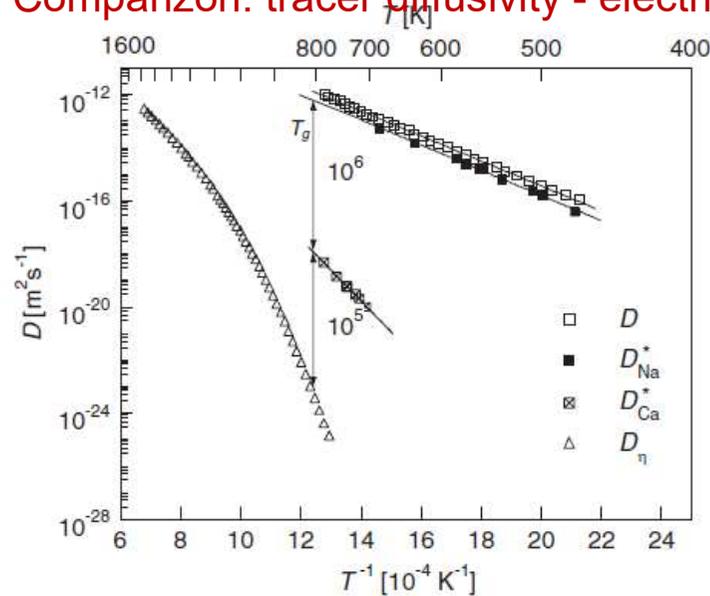
Gamme de température : 520 – 1500 °C

Coefficient de diffusion D_η déduit de la relation de Stokes-Einstein :

$$D_\eta = \frac{kT}{6\pi r\eta} \quad \text{avec } r : \text{ rayon de Si } (r = 0,42 \cdot 10^{-10} \text{ m})$$

Remarque : si formule d'Eyring : $D_\eta^E = \frac{kT}{\lambda\eta}$ avec $\lambda = 2,8 \cdot 10^{10} \text{ m}$, alors $D_\eta^E = 2,83 \cdot D_\eta$

Comparizon: tracer diffusivity - electrical conductivity - viscosity



$$D_{\text{Na}} \gg D_{\text{Ca}^{2+}} \gg D_{\text{Si}}$$

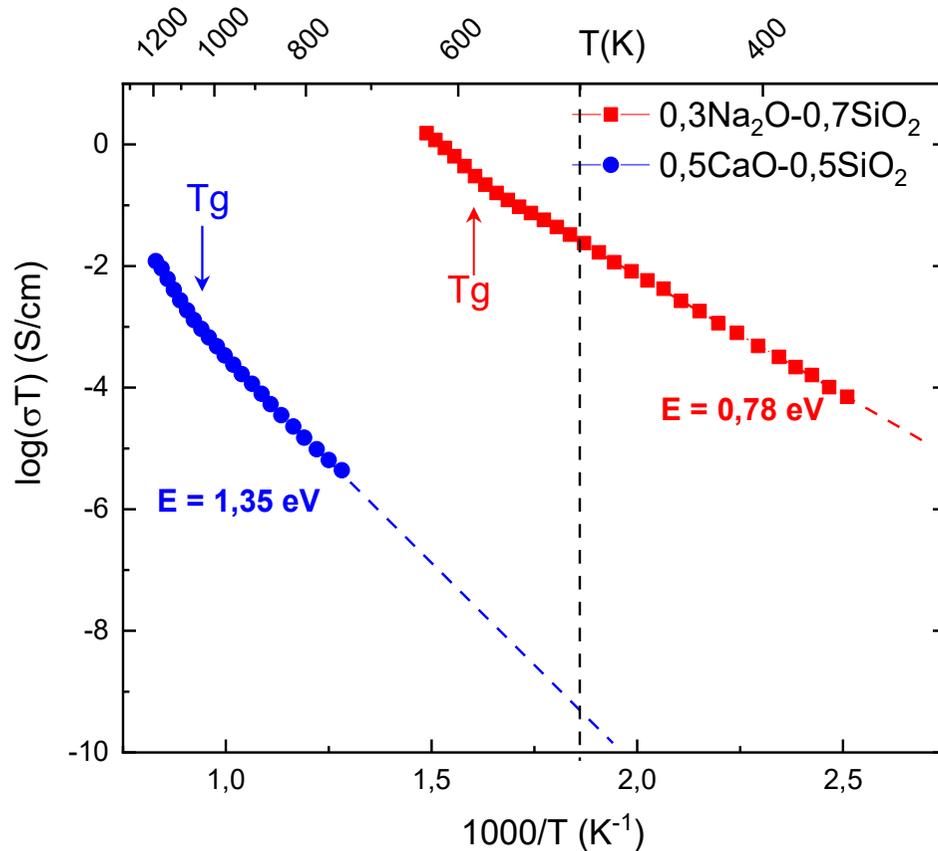
Mais l'écart diminue avec T

Fig. 5. Arrhenius diagram of ^{22}Na and ^{45}Ca tracer diffusion, of the conductivity diffusion coefficients, and of the viscosity diffusion coefficients for standard glass I.

Comparaison des diffusivités alcalins-alcalino-terreux par conductivité électrique

Malki et al., JNCS, 2003

Etat solide



$$D_{\sigma}(T) = \frac{kT}{q^2 n} \sigma(T)$$

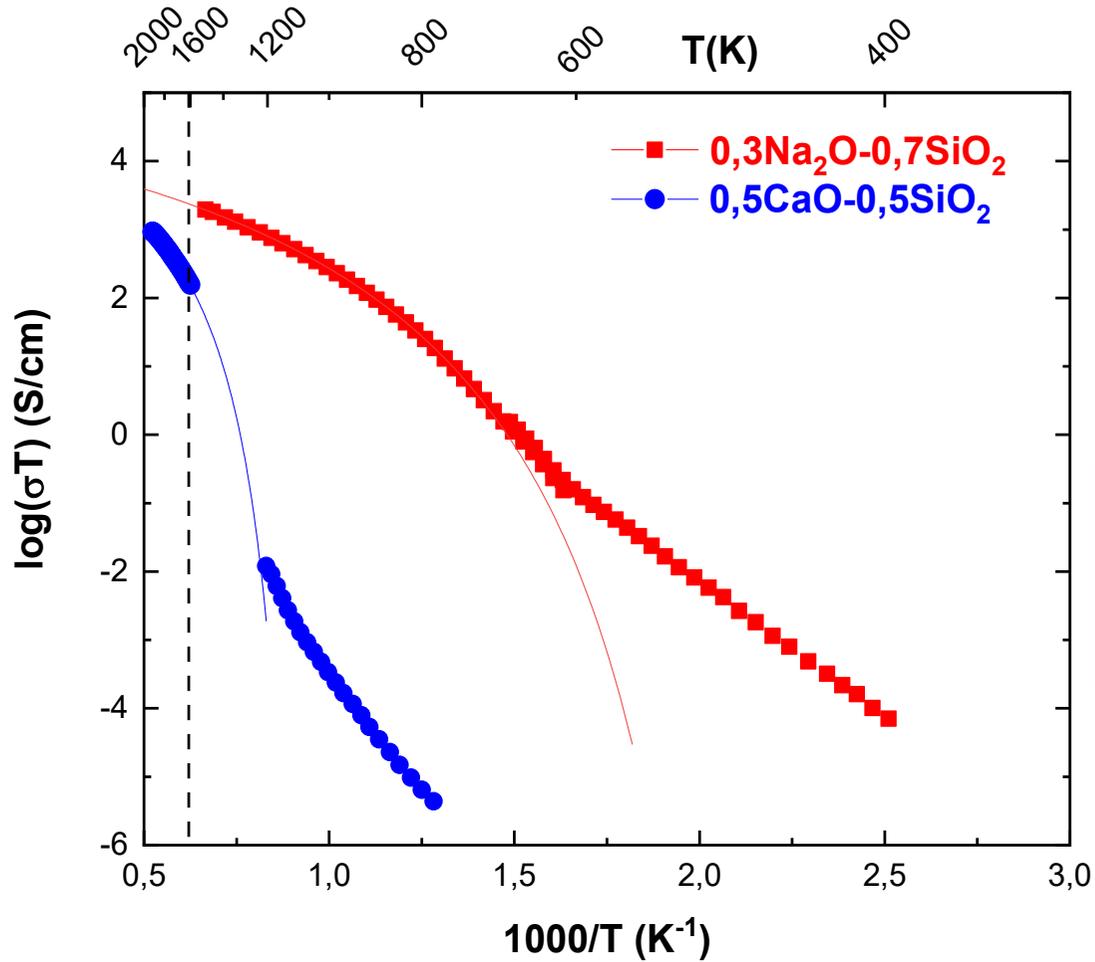
$$\frac{D_{\sigma}(Na^+)}{D_{\sigma}(Ca^{2+})} \sim \frac{\sigma(Na^+)}{\sigma(Ca^{2+})}$$

Exemple : à $T = 500$ K

$$\frac{D_{\sigma}(Na^+)}{D_{\sigma}(Ca^{2+})} \sim 10^7$$

La mobilité des alcalino-terreux est négligeable devant celle des alcalins dans les verres

Etat fondu



L'écart entre les diffusivités se réduit fortement dans l'état fondu

Exemple : à $T = 1600$ K,

$$\frac{D_{\sigma}(Na^{+})}{D_{\sigma}(Ca^{2+})} \sim 10^1$$

Carte de relaxation Dynamique cations-réseau vitreux

Gruener et al., PRB, 2001

TABLE I. Nominal composition (% mol) and glass transition temperatures of the samples investigated.

	Ca36.27	Ca44.12
SiO ₂	36.2	44.0
Al ₂ O ₃	27.1	12.5
CaO	36.7	43.5
T_g (K)	1123	1083

Viscosité

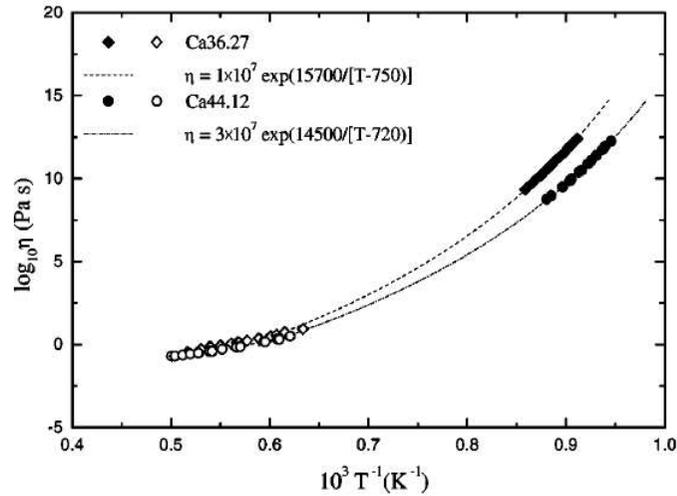


FIG. 2. Viscosity against reciprocal temperature for Ca44.12 and Ca36.27 liquids. Data are from Table III near the glass transition range and from Ref. 11 at superliquids temperatures.

Temps de relaxation

$$\tau_{\eta} = \frac{\eta}{G_{\infty}}$$

G_{∞} : module de cisaillement à fréquence infini ($\sim 10^{10}$ Pa pour les silicates (Dingwell, 1990))

Conductivité

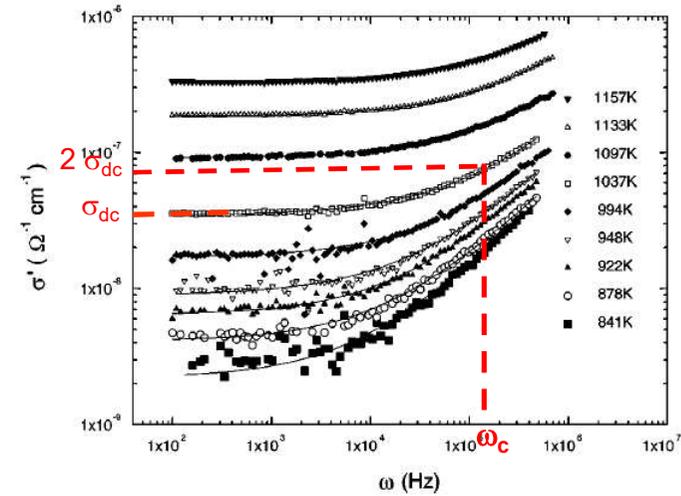
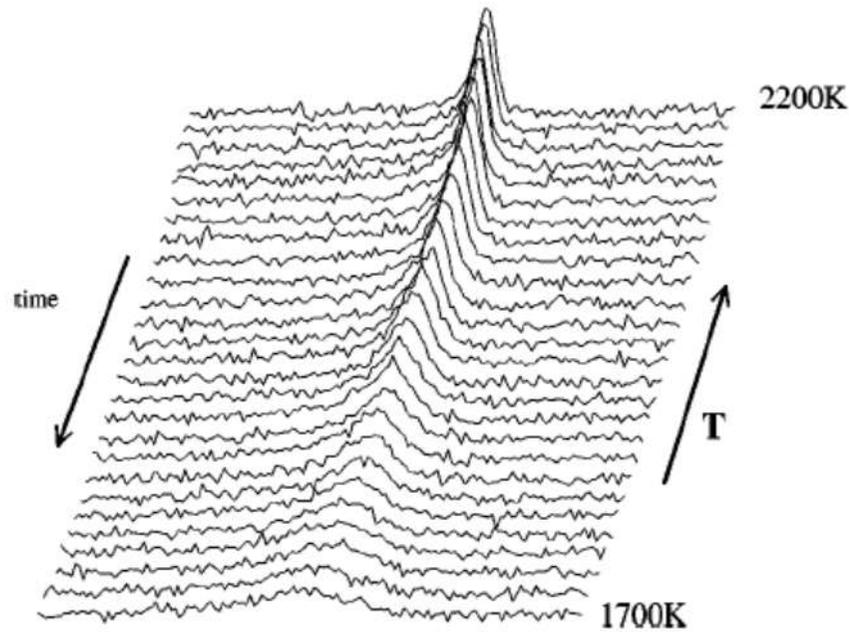


FIG. 4. Real part of the conductivity against the frequency at various temperatures for the Ca36.27 glass sample: experimental data and fitting by UDR law (solid lines).

$$\tau_{\sigma} = \frac{1}{\omega_c}$$

ω_c : pulsation correspondant à $2\sigma_{dc}$

RMN de ^{27}Al



Echantillon : bille de 3,5 mm, en lévitation aérodynamique, chauffée par laser CO_2

Durée d'un scan : 20 ms

FIG. 5. Variation with temperature of the ^{27}Al static NMR spectra of $\text{Ca}_{36.27}$ liquid on cooling from 2000 K.

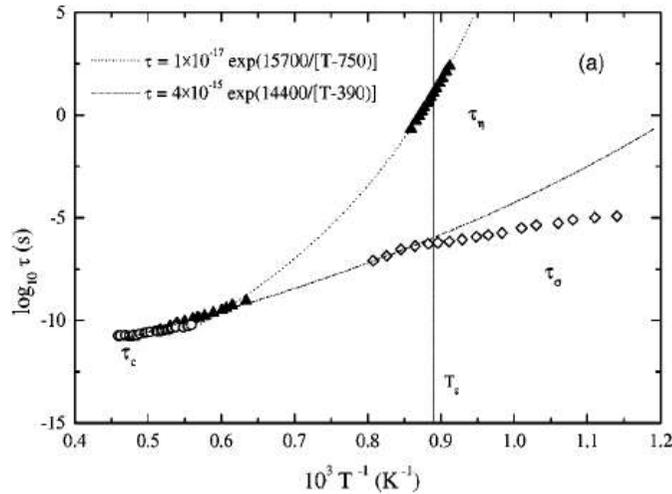
Temps de relaxation

$$\tau_{\text{RMN}} = v_{1/2} \frac{125}{12\pi C_{Qn}^2}$$

$v_{1/2}$: largeur à mi-hauteur de la raie centrale

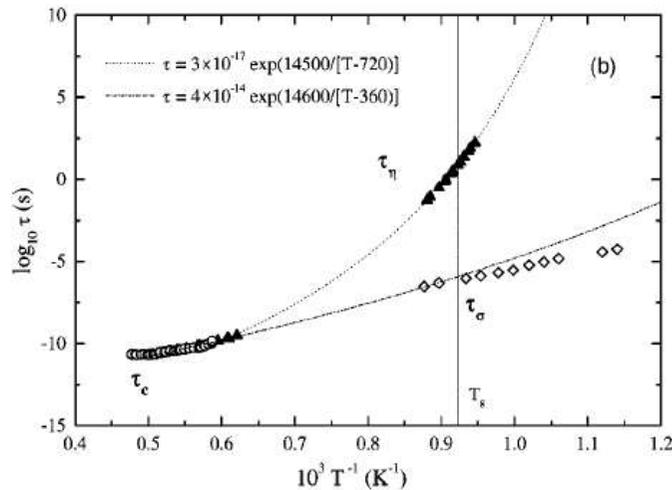
C_{Qn} : constante de couplage quadripolaire

Carte de relaxation



A haute température

- $\tau_\eta \approx \tau_{RMN}$ → Même mécanisme à l'origine de la viscosité et de la relaxation du réseau : flux visqueux associé au taux d'échange des liaisons Al-O et Si-O
- τ_σ converge vers τ_η et τ_{RMN} → Mouvement des cations corrélé à celui du réseau



A basse température

- $\tau_\sigma \ll \tau_\eta$; $\frac{\tau_\sigma(Tg)}{\tau_\eta(Tg)} \approx 10^7$ → Mouvement des cations décorrélé de celui du réseau : mouvement des cations dans un réseau « figé » vers $T=Tg$

FIG. 3. Relaxation map for the Ca36.27 (a) and for Ca44.12 (b) from NMR (τ_c), viscosity (τ_η), and conductivity (τ_σ) measurements. The low-viscosity data concerning similar composition are from Ref. 11. The calorimetric glass transition temperature T_g is indicated.

Pour le système $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$,

$$\frac{\tau_\sigma(Tg)}{\tau_\eta(Tg)} \approx 10^{10} \quad (\text{Dingwell et al., 1990})$$



Leire del Campo
Hua Fan
Arthur Cachot
Valérie Montouillout
Philippe Melin
Lionel Cosson
Aydar Rakhmatullin
Sandra Ory
Séverine Brassamin

....
Merci pour votre attention