



Conductivité électrique des verres à l'état solide et à l'état fondu

M. Malki

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

Propriétés physiques des verres
de la basse à la haute température

AVIGNON
12 - 14 Avril 2023



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
- ❑ **Conductivité mixte ionique électronique : verre-RuO₂**
 - Mesures basse température (verre)
 - Mesures haute température (fonte)
 - Modèles proposés

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

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

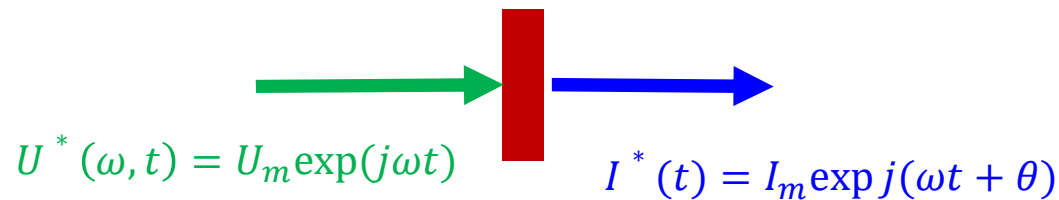
Conductivité électrique : σ (S/cm), unité SI (S/m)

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 différents états d'oxydation (Fe, V, Mo,...)
 - Verres contenant des particules métalliques (Pd, Rh, RuO₂...)
 - ...

Méthodes de mesure de la conductivité électrique

1. Spectroscopie d'impédance complexe



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

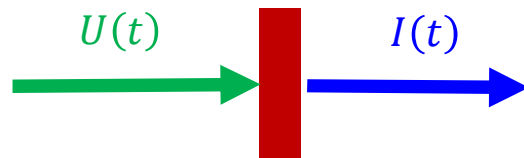
Impédance complexe

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

ou

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

2. Mesures temporelles (courant continu)

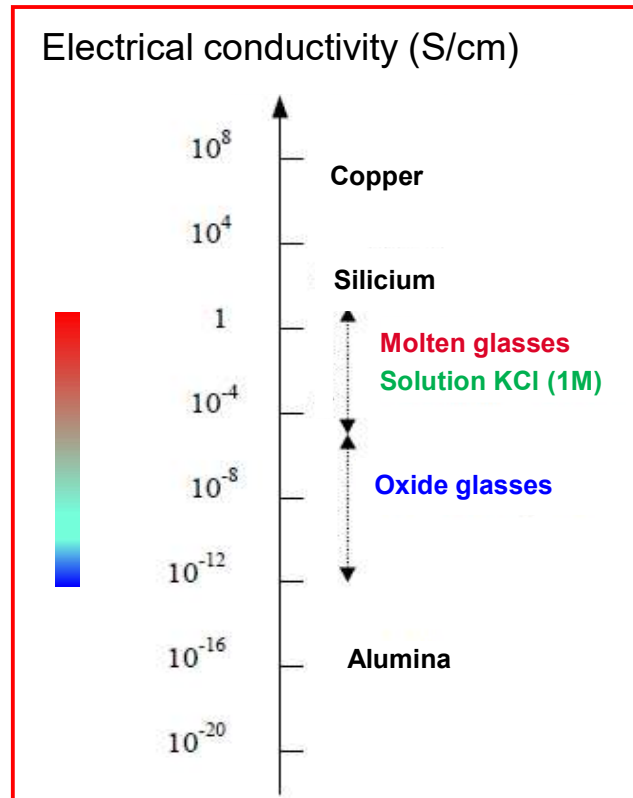


Impédance réelle (résistance)

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

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

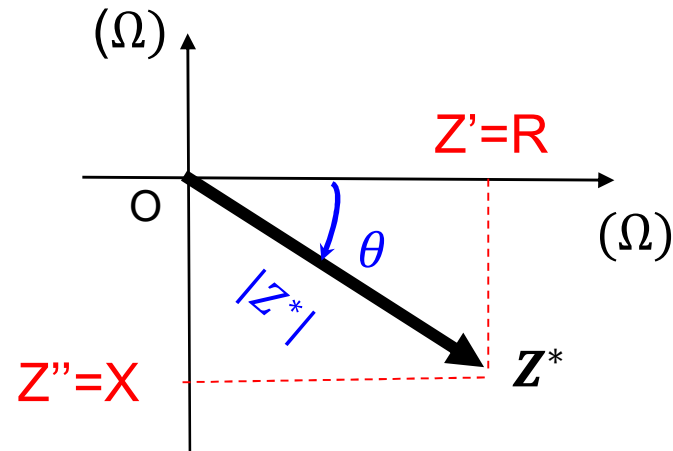


Les verres d'oxydes **ioniques** sont essentiellement des **isolants** électriques

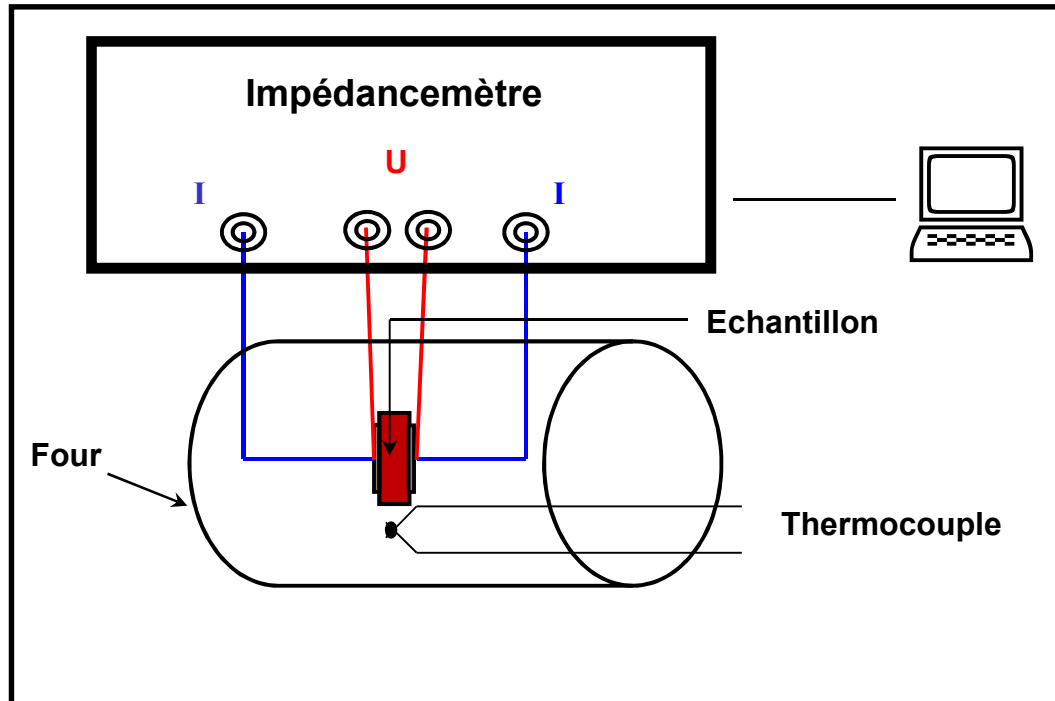
Impédance complexe

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

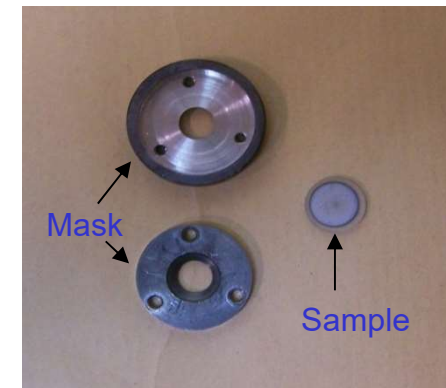
ω : pulsation ($\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$) = $2\pi f$ où f : fréquence (Hz)



Montage expérimental (solide)



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

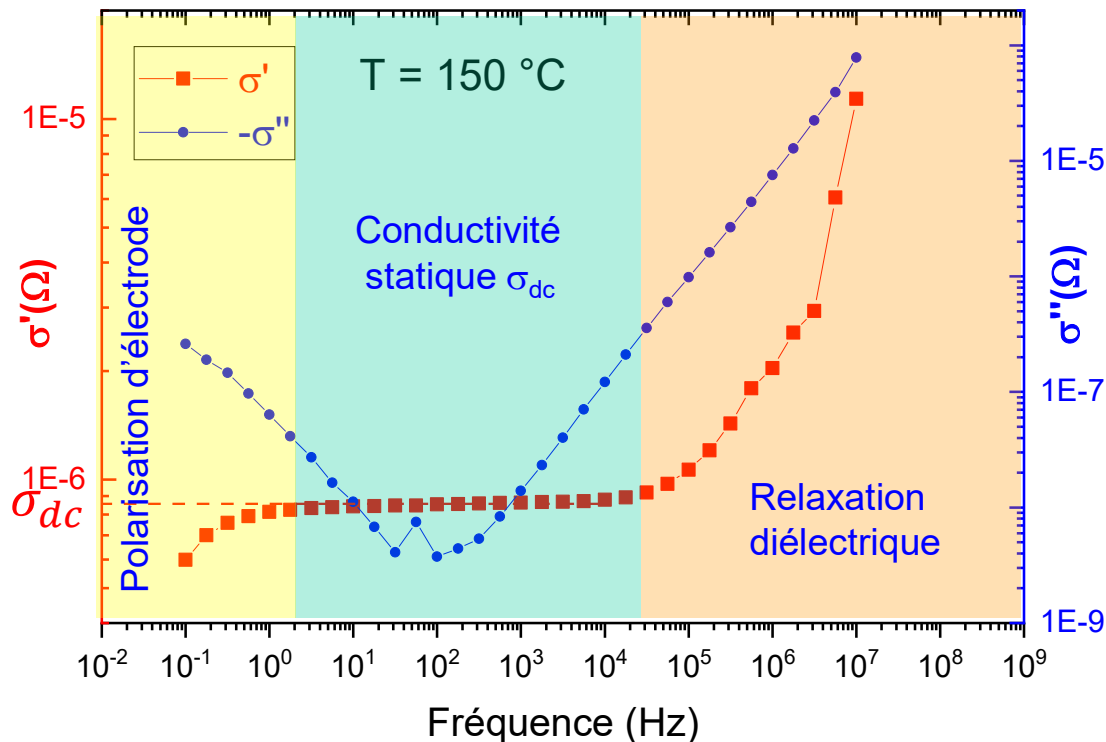
1. Conductivité électrique complexe : $\sigma^* = \frac{e}{s} \cdot \frac{1}{Z^*} = \sigma' + j\sigma''$

$\sigma' = \frac{e}{s} \cdot \frac{R}{R^2 + X^2}$ et $\sigma'' = \frac{e}{s} \cdot \frac{-X}{R^2 + X^2}$

e/s : facteur géométrique (cm⁻¹)

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

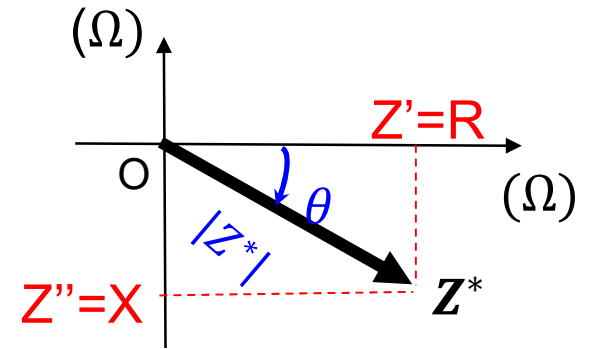
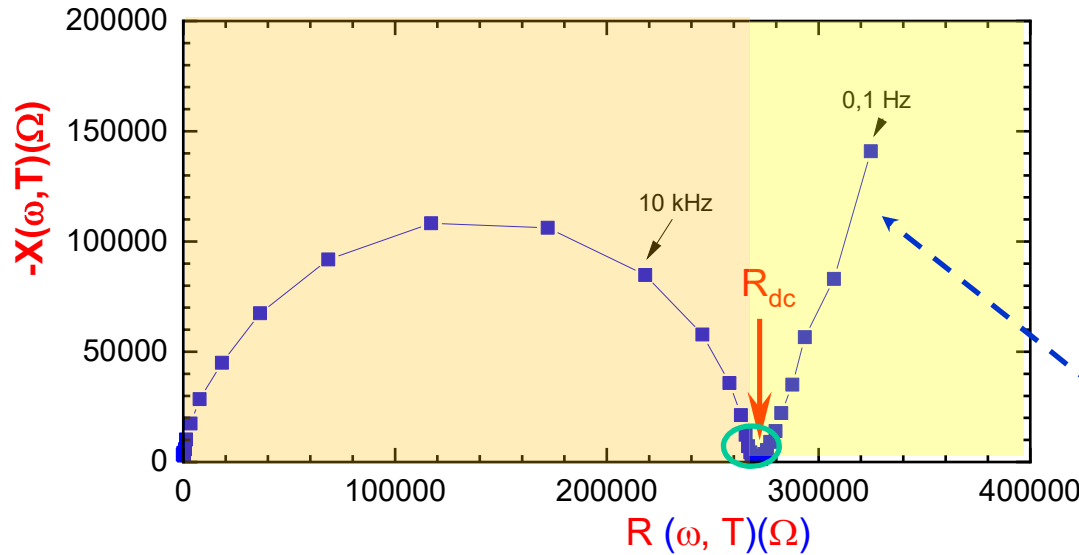
Stage M2, Arthur Cachot (2021)



- 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

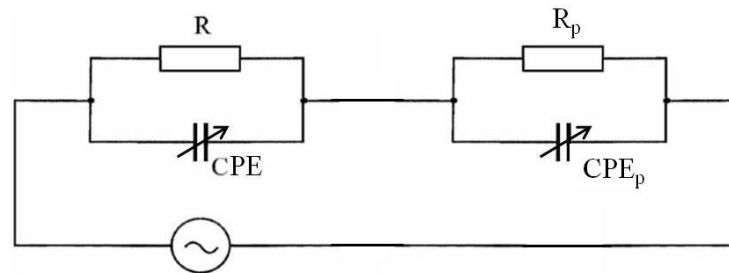
2. Diagramme de Nyquist (Cole-Cole) : $-X(\omega, T) = f(R(\omega, T))$

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



Caractéristique d'une conductivité de type ionique

Circuit équivalent

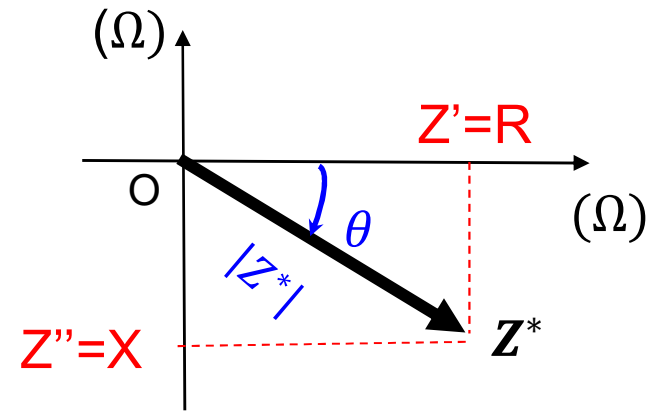
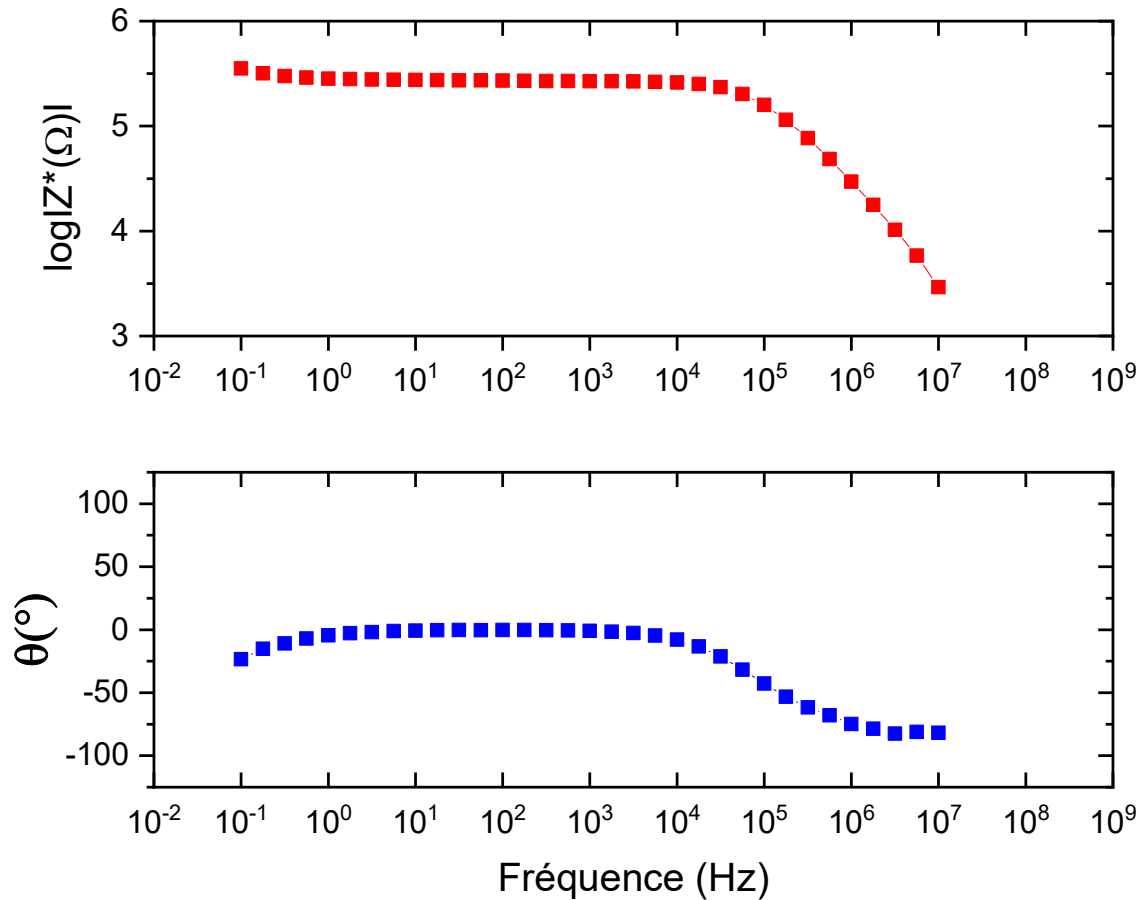


$$Z^* = \frac{R_{dc}}{1 + (j\tau\omega)^\alpha} + \frac{R_{dcp}}{1 + (j\tau_p\omega)^{\alpha_p}}$$

Conductivité statique

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

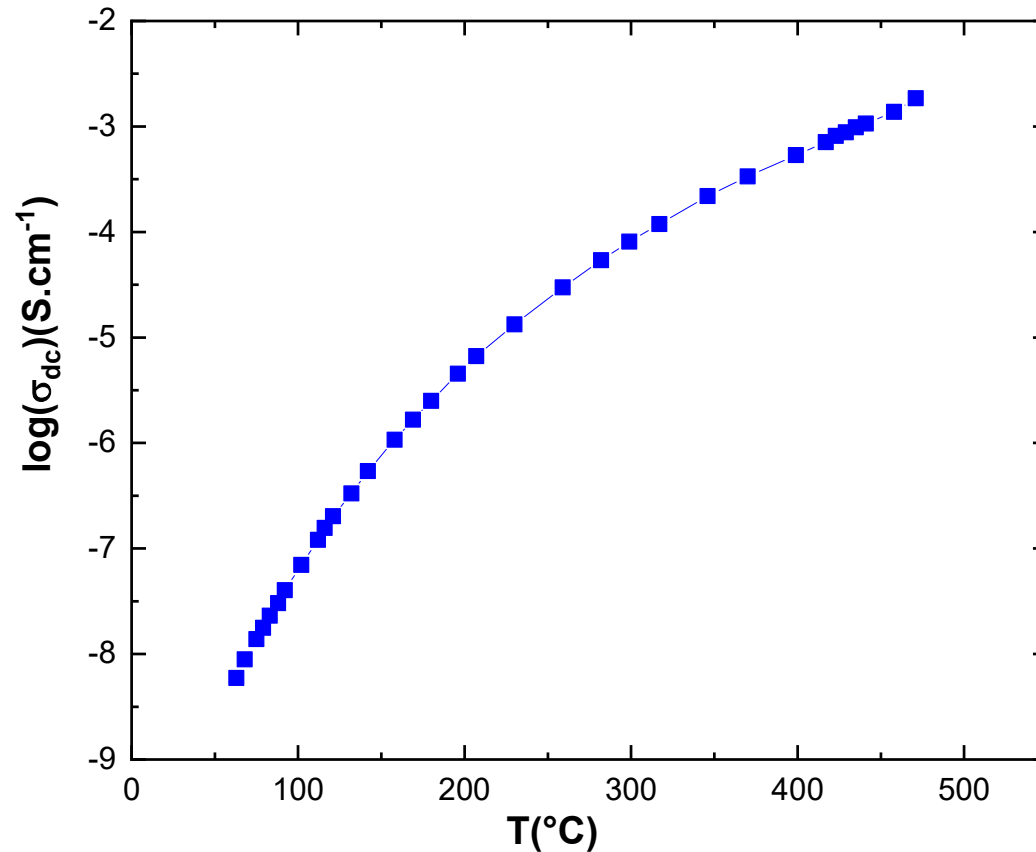
3. Diagramme de Bode $Z^* = |Z^*(\omega, T)| \exp j[\theta(\omega, T)]$



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

Effet de la température

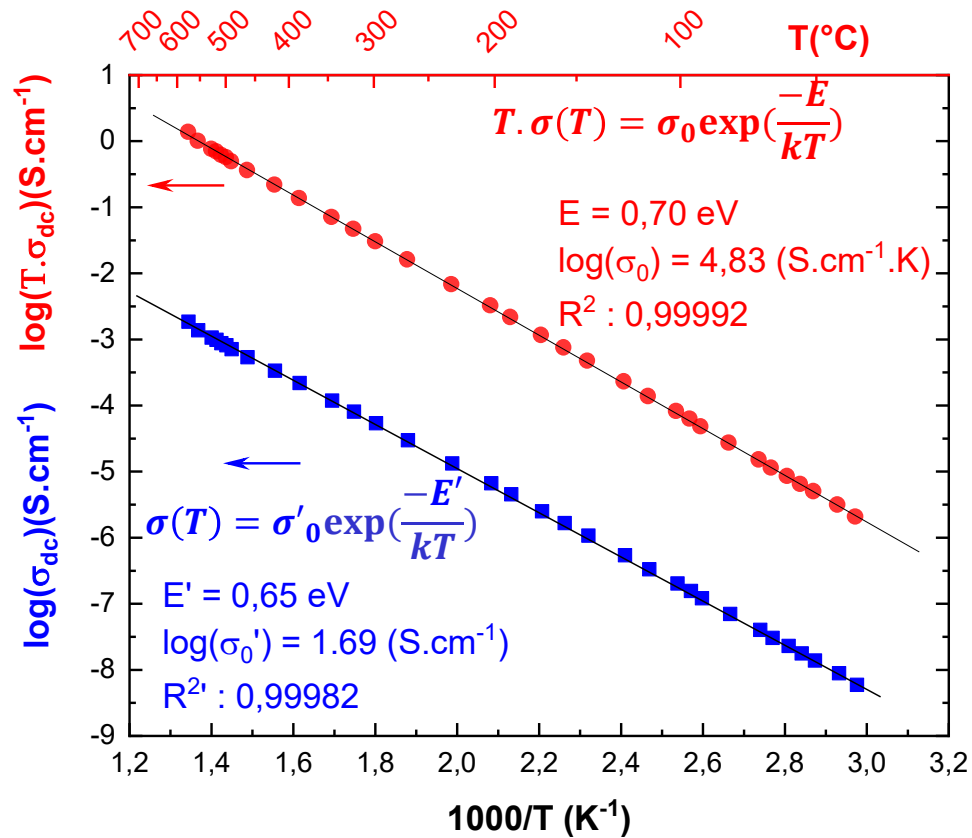
Verre : 35SiO₂ - 35B₂O₃ - 30Na₂O (mol%)



La conductivité varie sur 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

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



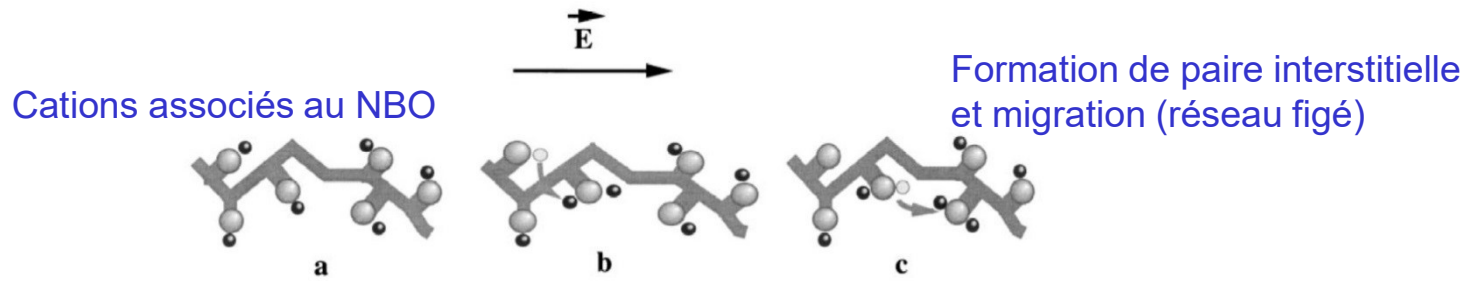
$$T \cdot \sigma = \frac{q^2 n}{k} D_\sigma$$

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

Un modèle de conduction

Modèle de Souquet et al.(1998)

Etat solide $T < T_g$



$$\sigma_+ \cdot T = \frac{F^2 C l^2 \nu_0}{6R} \exp\left(\frac{\Delta S_f}{2R}\right) \exp\left(-\frac{\frac{\Delta H_f}{2} - \Delta H_m}{RT}\right)$$

F : constante de Faraday
C : concentration en alcalins
l : <distance> de saut cationiques
ν₀ : freq. Vibration (10^{13} Hz)
 $\Delta S_f \ll 1$: entropie de formation

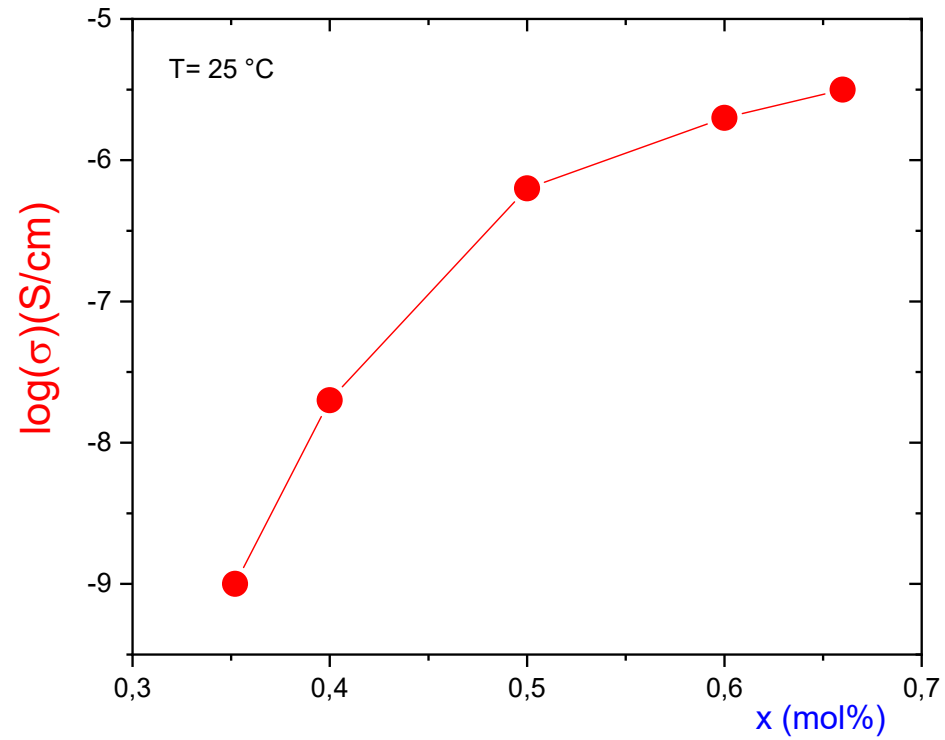
Loi d'Arrhenius $\sigma T = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E}{kT}\right)$

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_0 = \frac{F^2 C l^2 \nu_0}{6R} \exp\left(\frac{\Delta S_f}{2R}\right) \approx \frac{F^2 C l^2 \nu_0}{6R} \\ E = \frac{\Delta H_f}{2} + \Delta H_m \end{array} \right.$$

Effet de la composition

Exemple : $x\text{Li}_2\text{O}-(1-x)\text{SiO}_2$

$0 < x < 66 \text{ mol\%}$



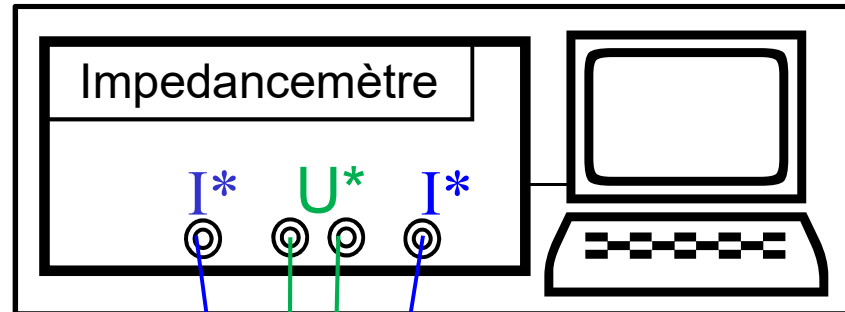
Conductivité électrique à l'état fondu

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

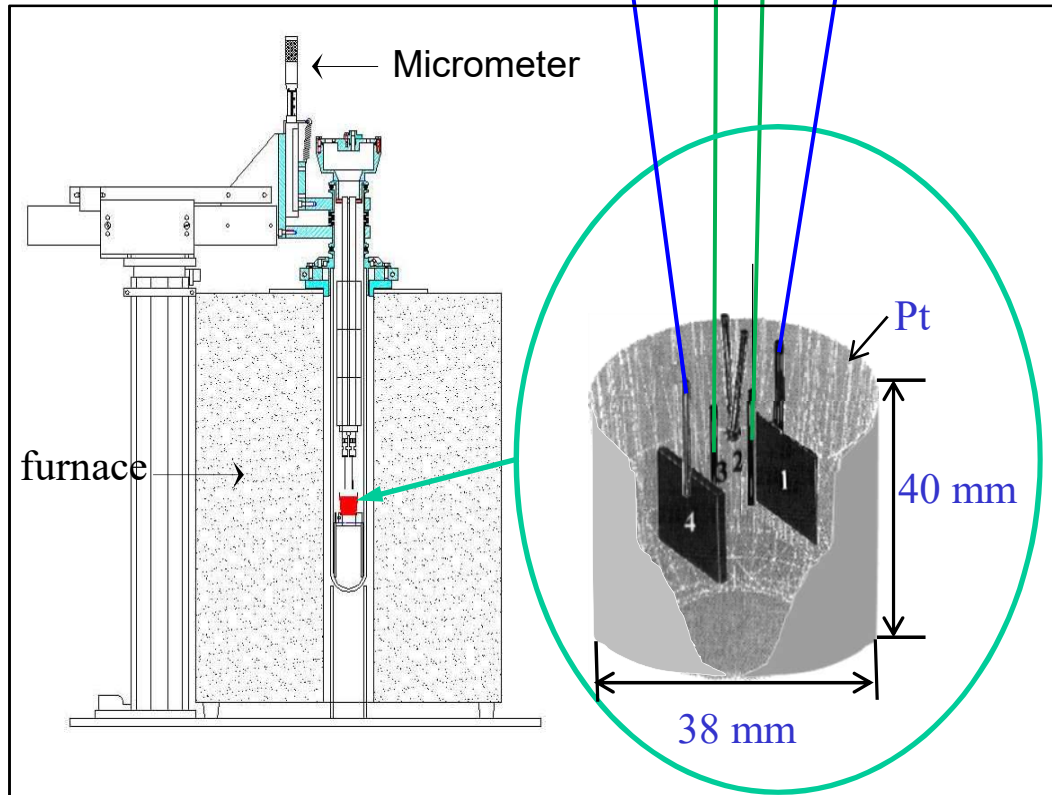
Quelques applications (état fondu) :

- **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”

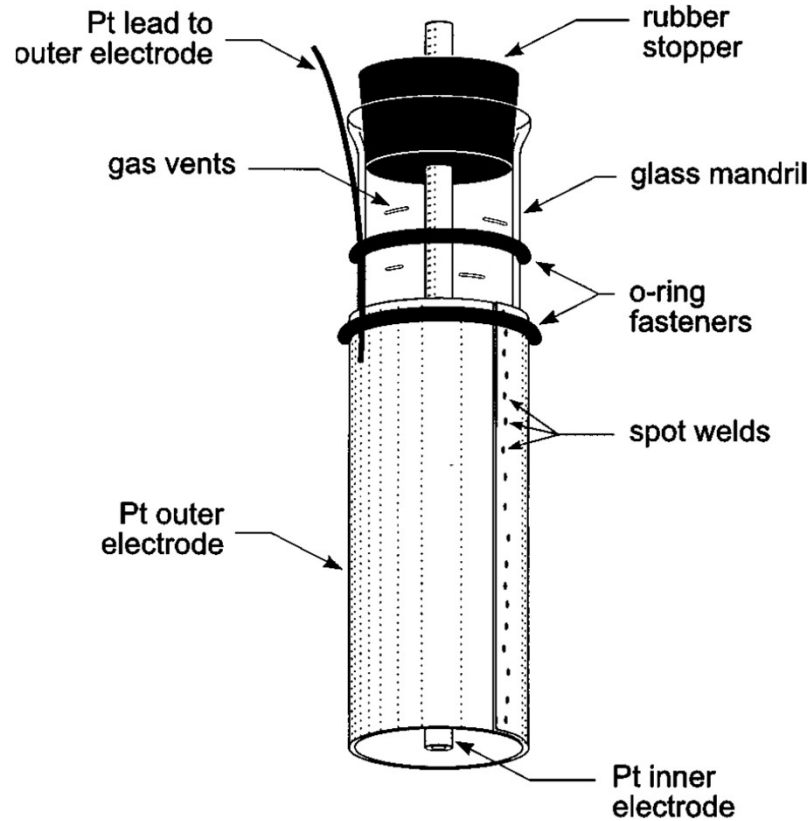
$$Z^*(T, \omega) = \frac{U^*}{I^*} = R(T, \omega) + jX(T, \omega)$$

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

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 extérieur

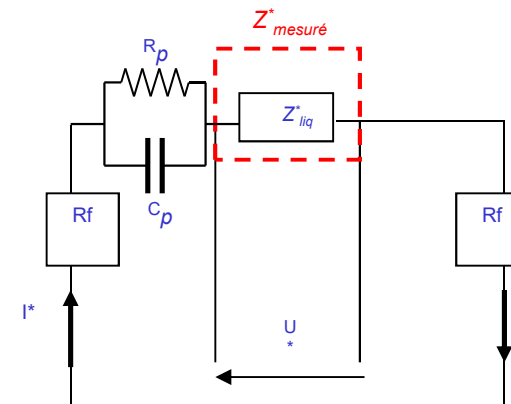
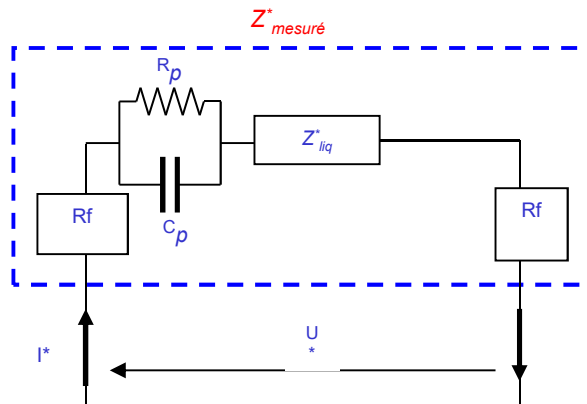
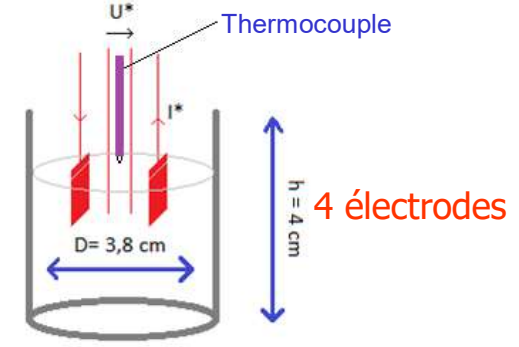
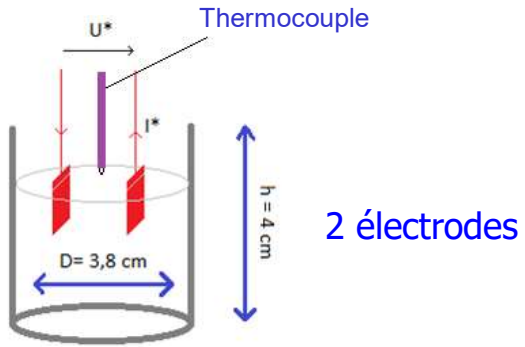
ξ = profondeur d'immersion

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



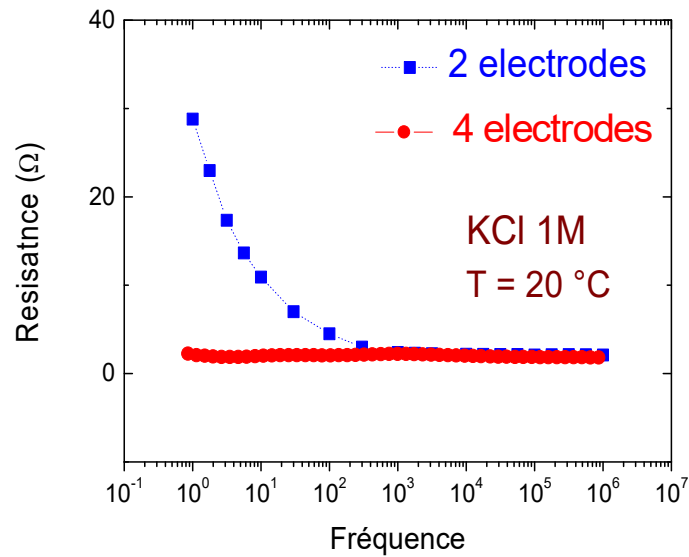
R_p, C_p : résistance, capacité polarisation d'électrodes
 Z_{liq}^* : impédance du liquide
 $Z_{mesuré}^*$: Impédance mesurée
 R_f : résistance des fils

La méthode 4 électrodes :
 - réduit fortement la polarisation d'électrodes
 - élimine la résistance parasite des fils de mesure

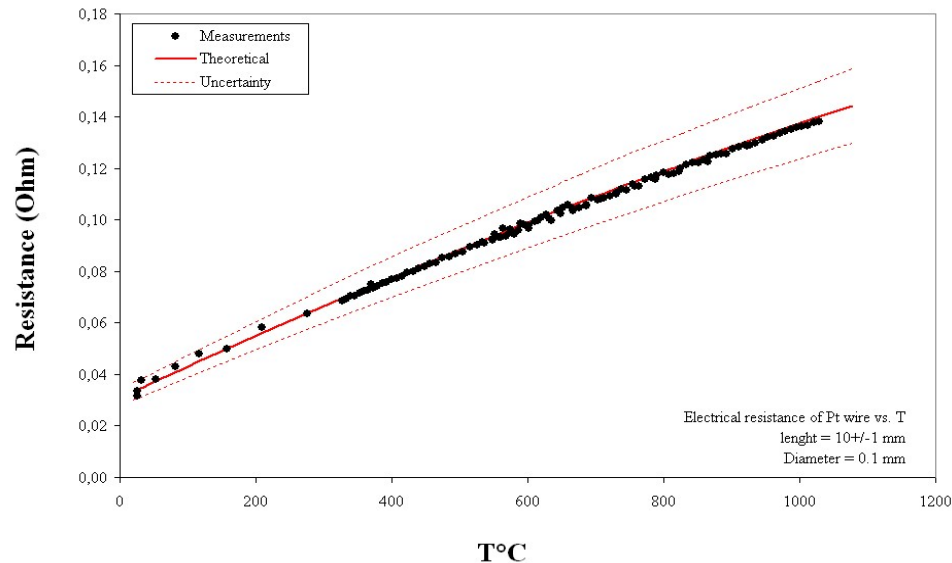
→ Particulièrement adaptée pour les liquides très conducteurs

C. Simonnet et al., RSI, 2003

2 vs 4 électrodes



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

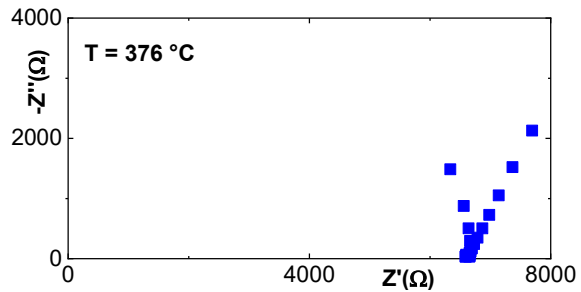
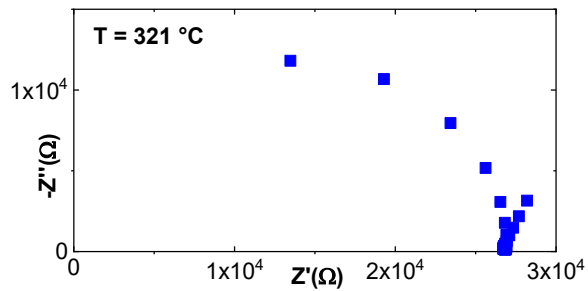
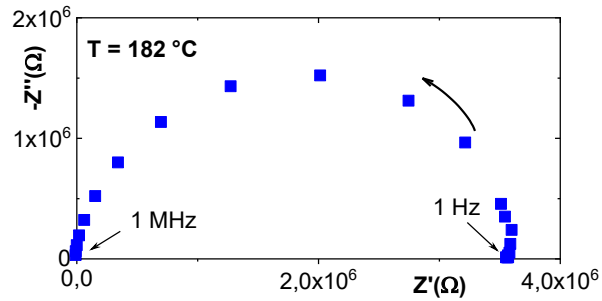


→ Résistance mesurée échantillon $\ll R_f$

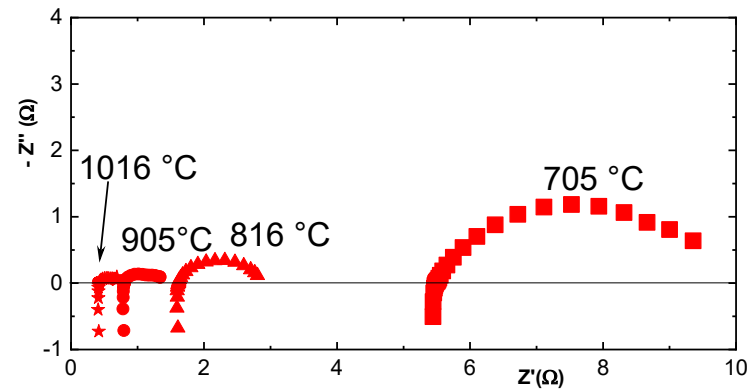
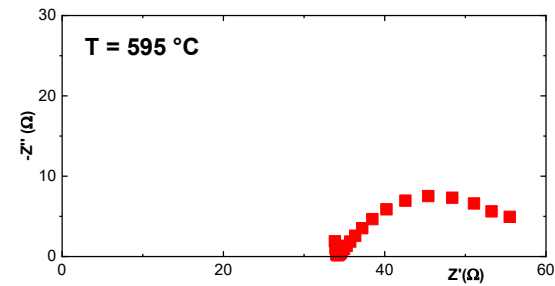
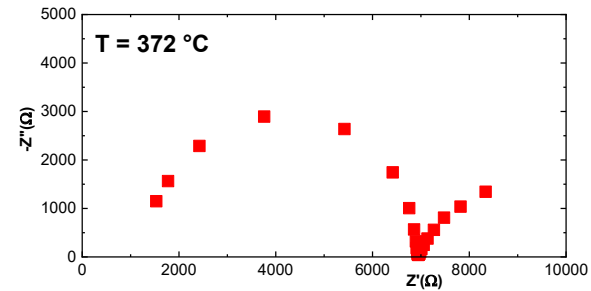
Exemple : 25Li₂O-75B₂O₃; %mol

Thèse Hua Fan, université d'Orléans (2017)

Mesures BT (verre)

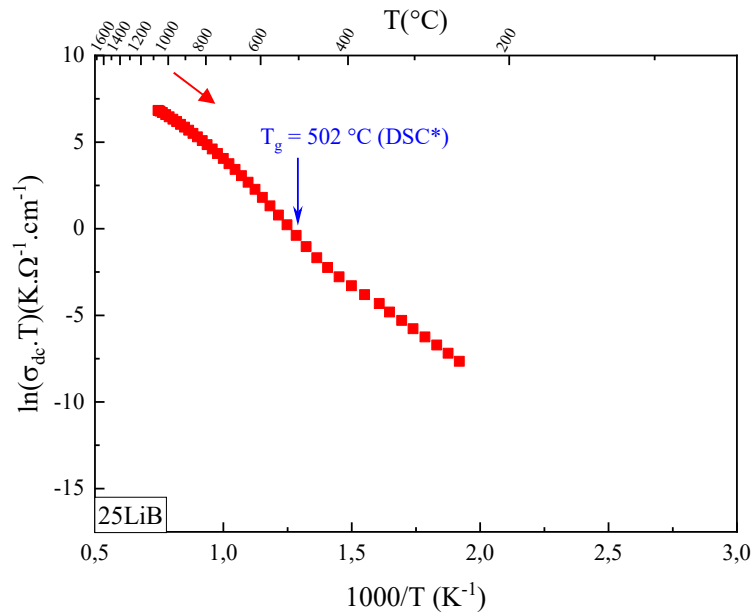


Mesures HT (melt)



Exemple : 25Li₂O-75B₂O₃; %mol

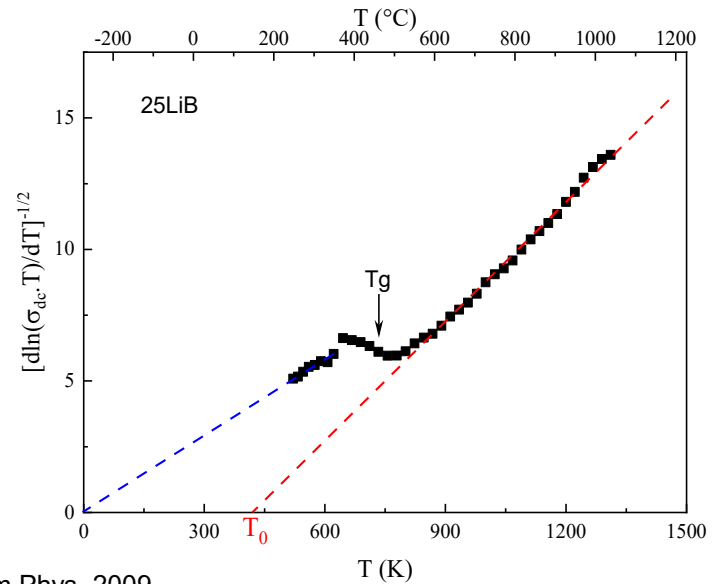
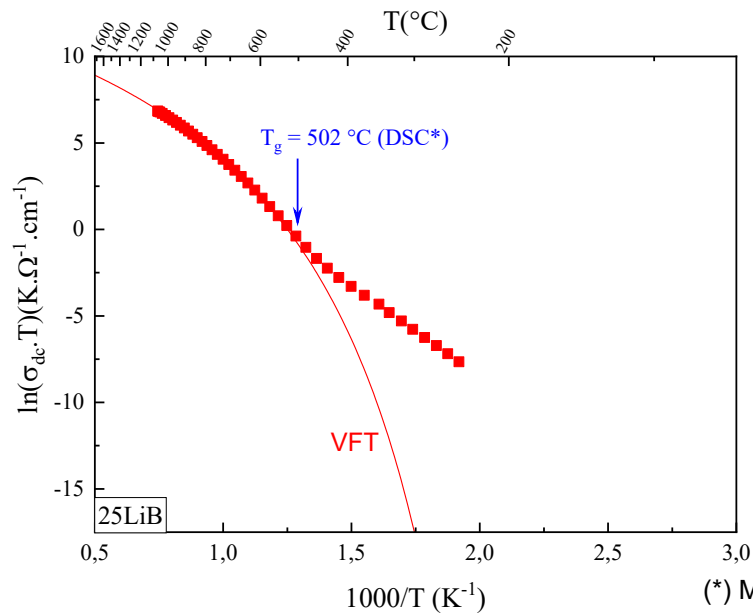
Thèse Hua Fan, université d'Orléans (2017)



Loi VFT :

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

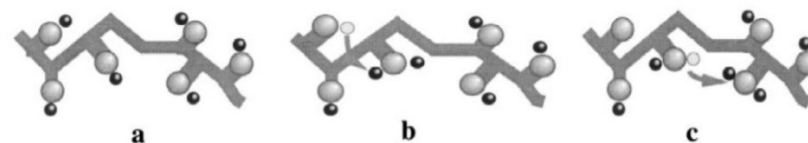
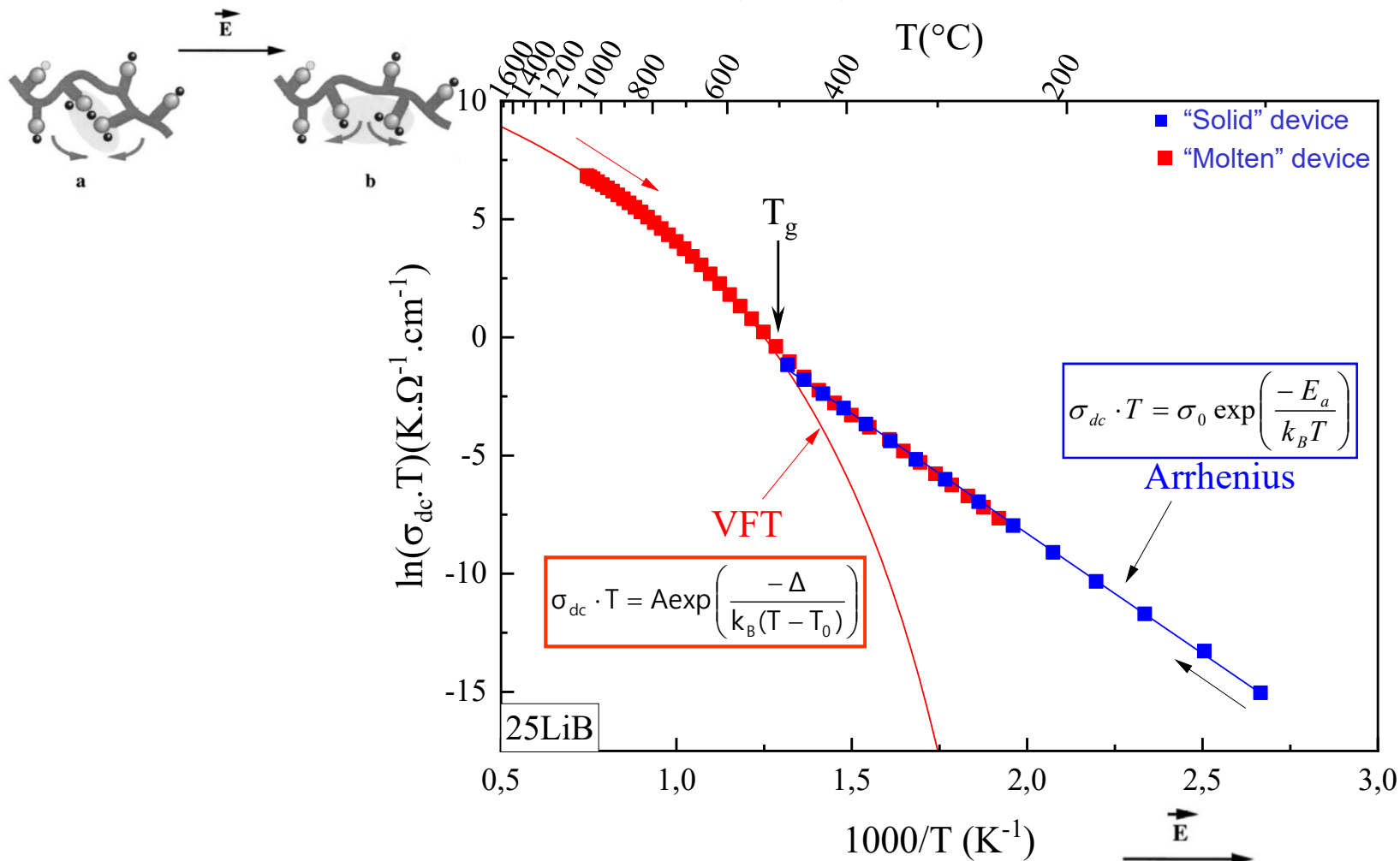
$$\left[\frac{d \ln(\sigma T)}{dT}\right]^{-1/2} = (T - T_0) \left(\frac{\Delta}{k}\right)^{-1/2}$$



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

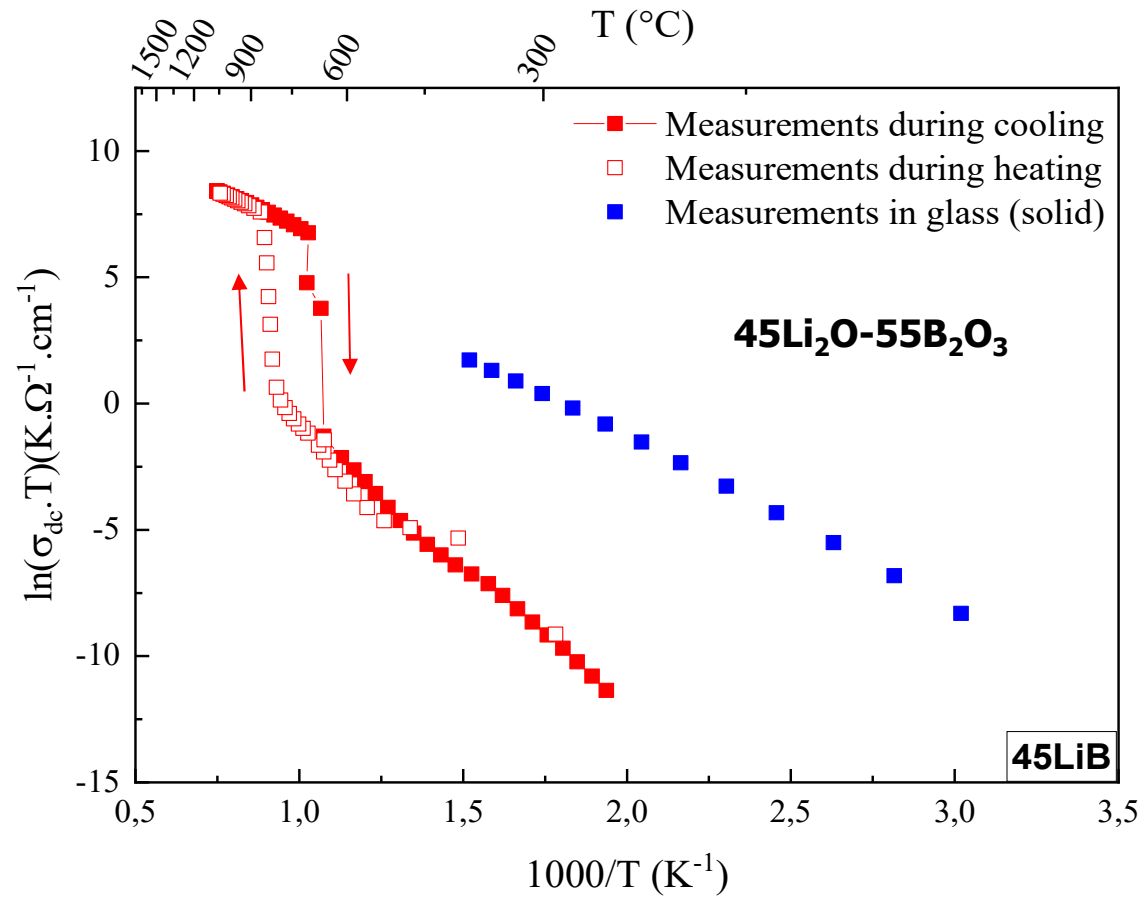
Temperature dependence of σ_{dc}

Fan et al., JNCS, 2020

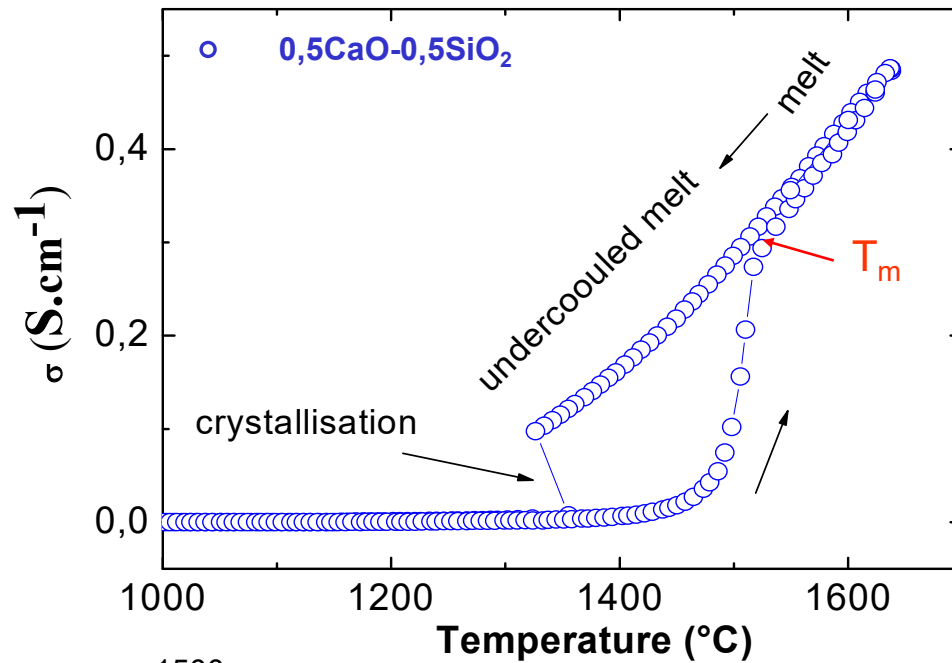


Souquet, SSI, 1998

Crystallization

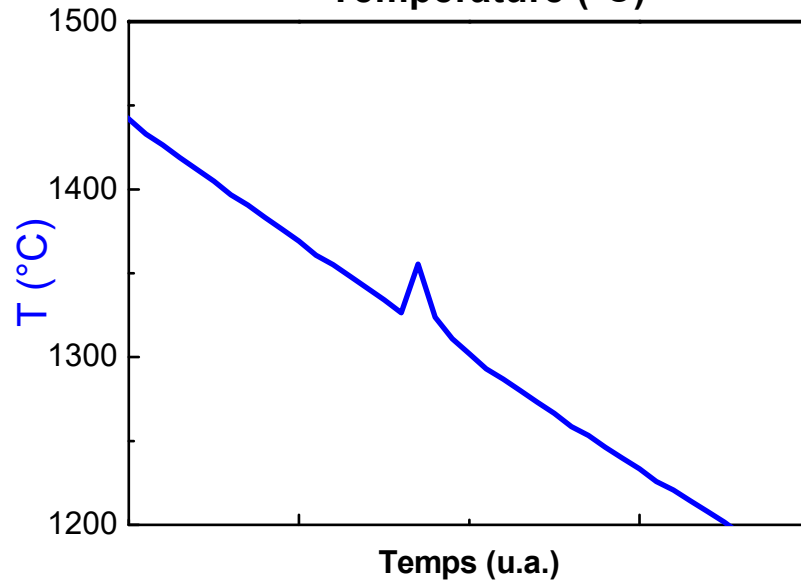


Cristallisation : système CaO-SiO₂



Malki et al., JNCS, 2003

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



Cristallisation



Dégagement de chaleur

Quelques exemples

Conductivité-diffusivité-viscosité

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

E.M. Tanguiep Njiokep*, H. Mehrer

Solid State Ionics, 177 (2006)

Glasses composition

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

$T_g \sim 800 \text{ K}$

| | 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} |

Tracer diffusivity: $35 \text{ min} < t < 91 \text{ j}$, $473 \text{ K} < T < 783 \text{ K}$

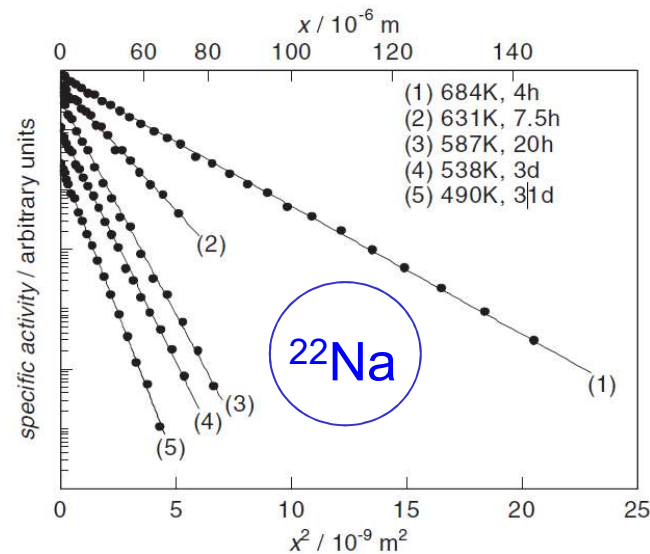


Fig. 2. Diffusion profiles of ^{22}Na in standard glass II (grinder technique)

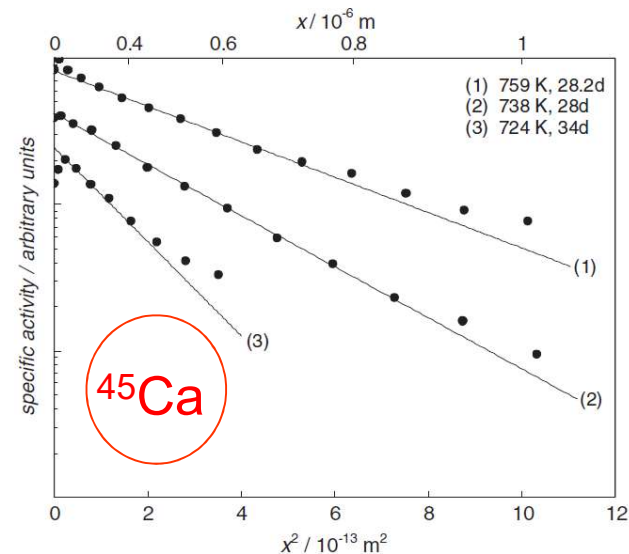
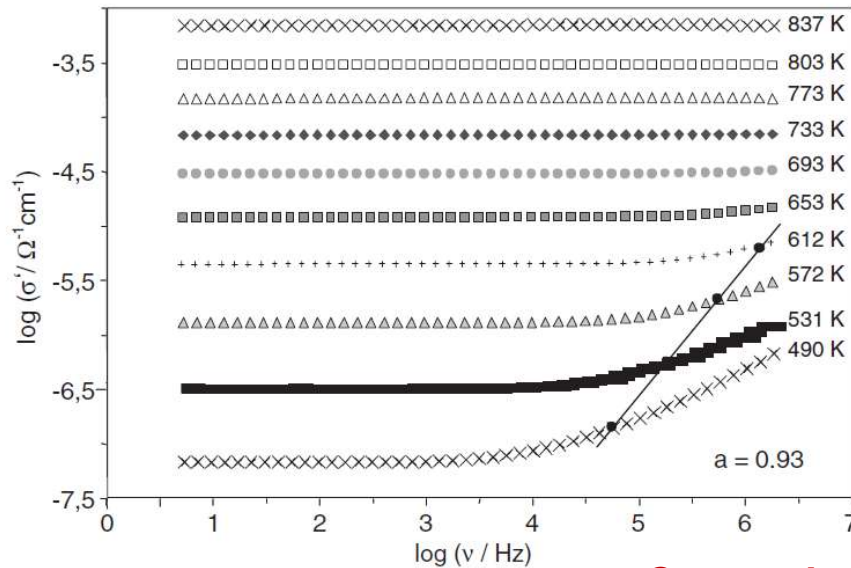


Fig. 3. Diffusion profiles of ^{45}Ca in standard glass II (sputter technique).

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

Electrical conductivity



Hypothèse :

conductivité attribuée aux 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.

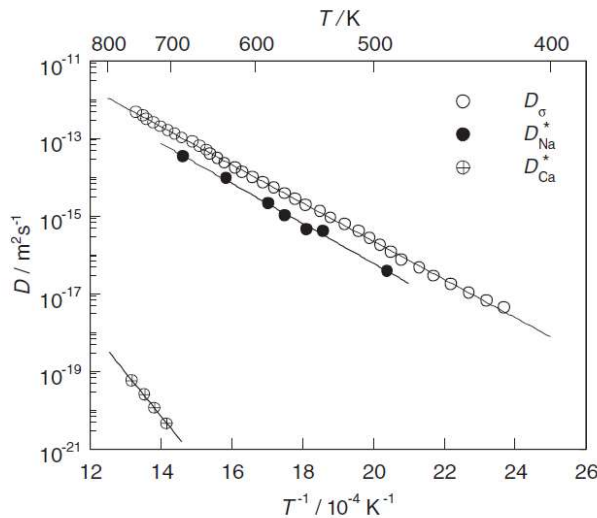


Fig. 6. Arrhenius diagram of ²²Na and ⁴⁵Ca tracer diffusion and of the conductivity diffusion coefficients for standard glass II.

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

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 $0 < H_R \leq 1$

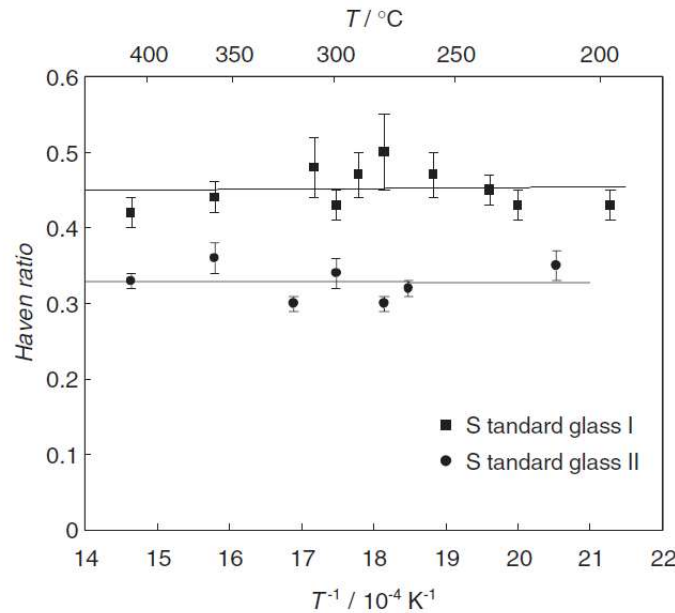


Fig. 7. Haven ratio as function of $1/T$ for both glasses.

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

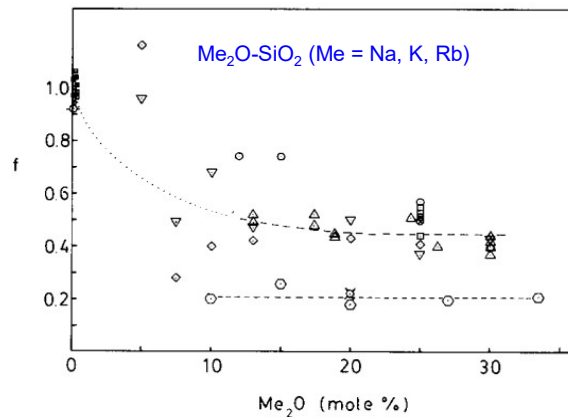


Fig. 4. Correlation factor f versus alkali oxide concentration (mol%) for Me_2O-SiO_2 glasses, where Me is alkali. For Na_2O-SiO_2 the symbols (all with dots) refer to the following: open circles, Doremus [12] (data of Johnson [13] and Sedden et al. [14]); open squares, Lim and Day [3] $T = 300-430^\circ C$; 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_2O-SiO_2 the open hexagons refer to the present work (data of Evstrop'ev and Pavlovskii [11]) $T = 300^\circ C$; and for Rb_2O-SiO_2 the crossed open circles refer to the present work (data of Evstrop'ev and Pavlovskii [11]) $T = 300^\circ C$.

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)

Viscosity, verre I

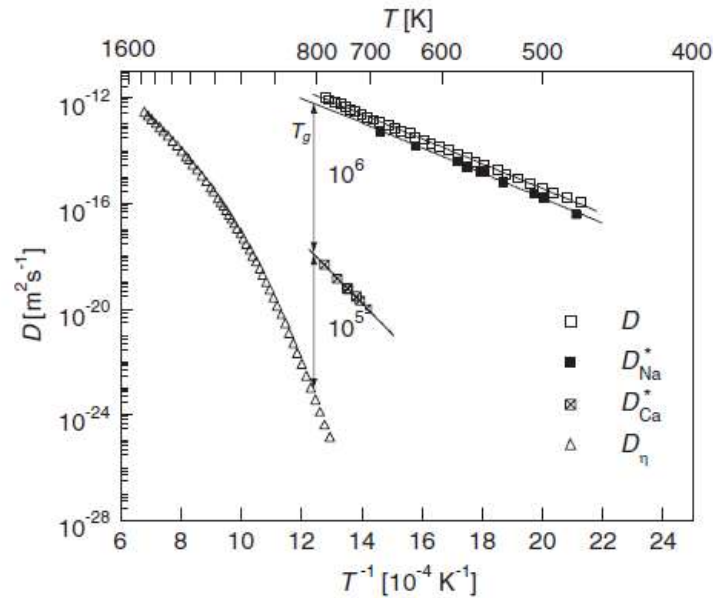
Gamme de température : 520 – 1500 °C

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



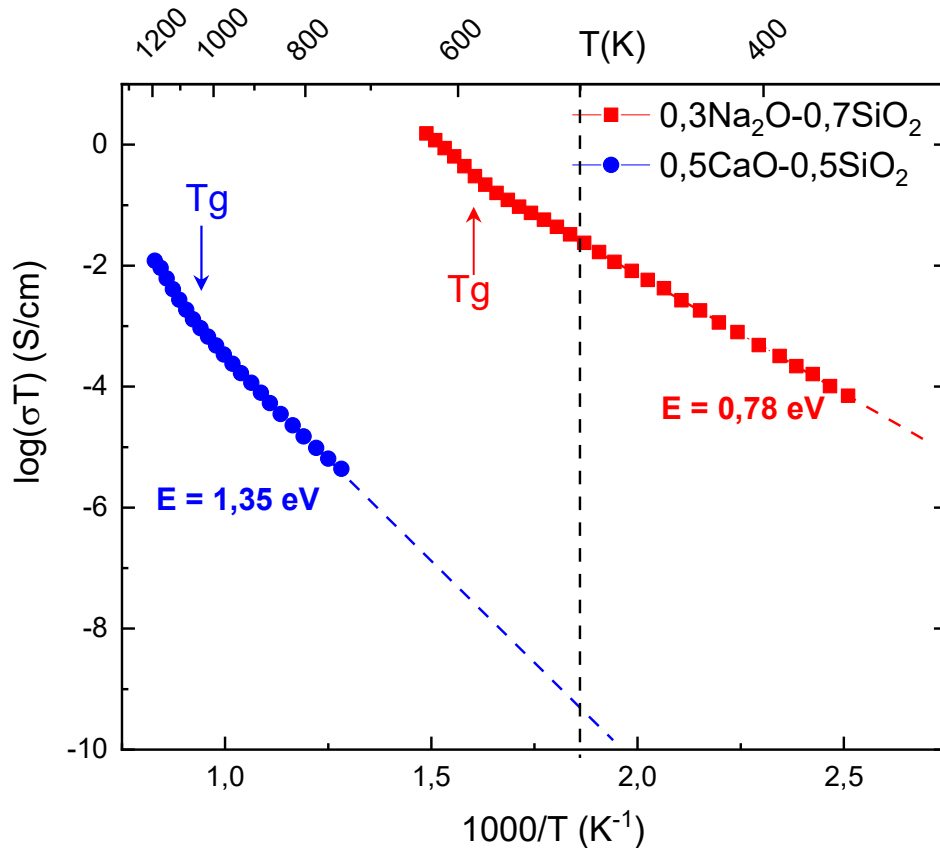
$D_{\text{Na}} \gg D_{\text{Ca}^{2+}} \gg D_{\text{Si}}$
Mais l'écart diminue avec T

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



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

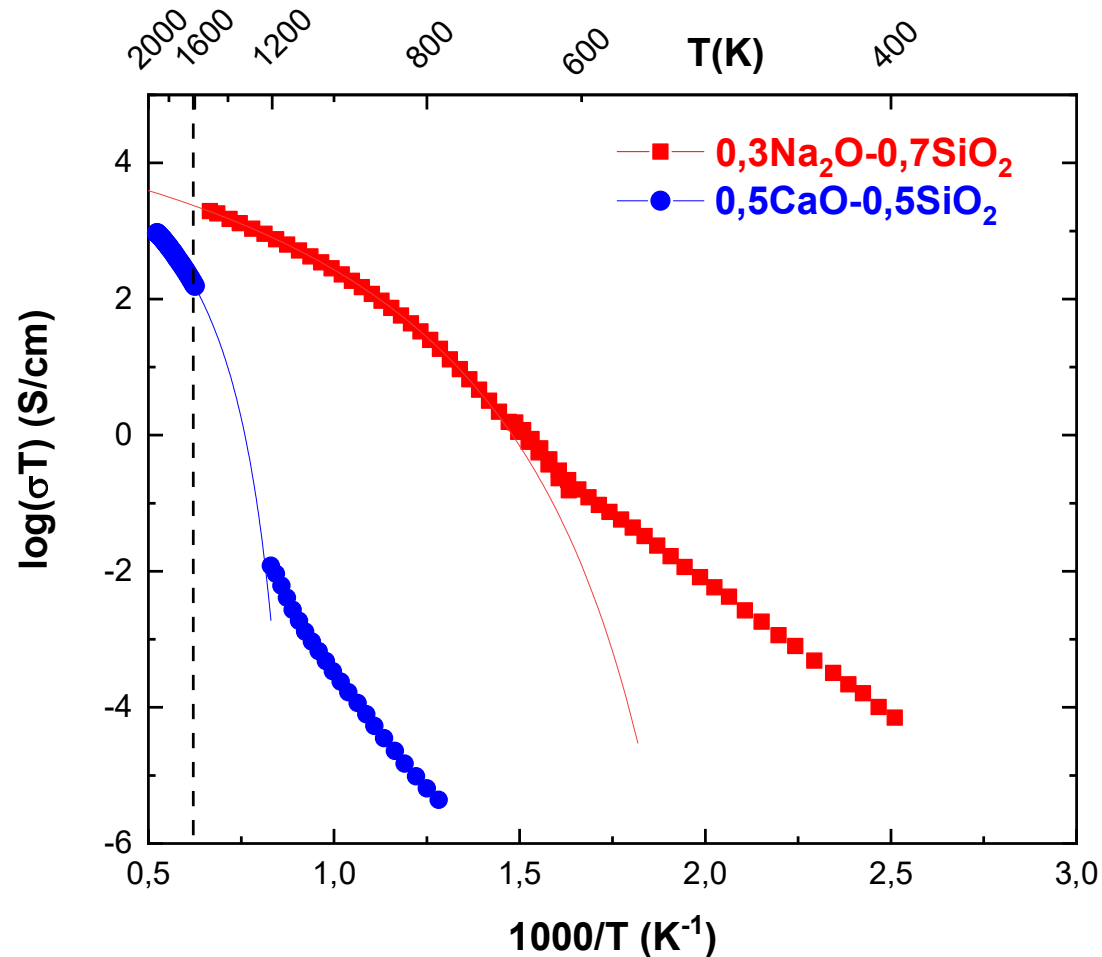
$$\frac{D_{\sigma}(Na^+)}{D_{\sigma}(Ca^{2+})} \sim \frac{\sigma(Na^+)}{\sigma(Ca^{2+})}$$

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,

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

$\sigma = \sigma(T, x)$: à haute température, l'effet de la température (T) l'emporte sur l'effet de la composition (x)

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

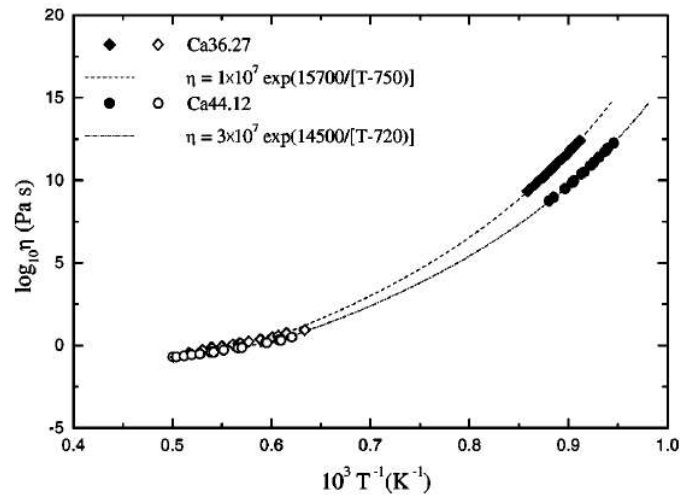


FIG. 2. Viscosity against reciprocal temperature for Ca44.12 and Ca36.27 liquids. Data are from Table III near the glass transition range and from Ref. 11 at superliquids temperatures.

Temps de relaxation

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

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

Conductivité

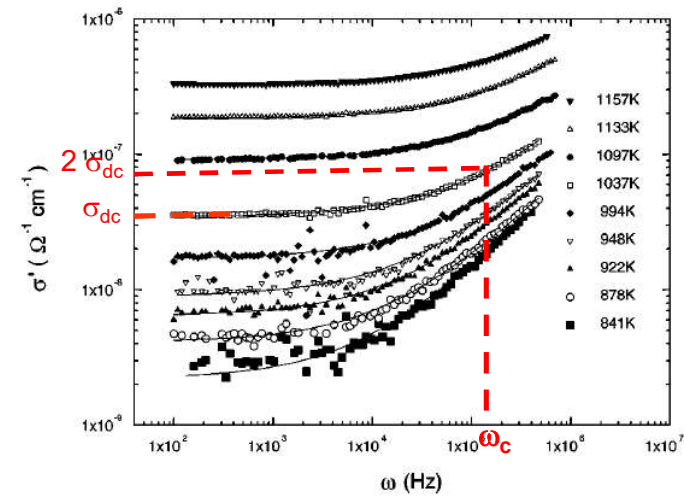


FIG. 4. Real part of the conductivity against the frequency at various temperatures for the Ca36.27 glass sample: experimental data and fitting by UDR law (solid lines).

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

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

RMN de ^{27}Al

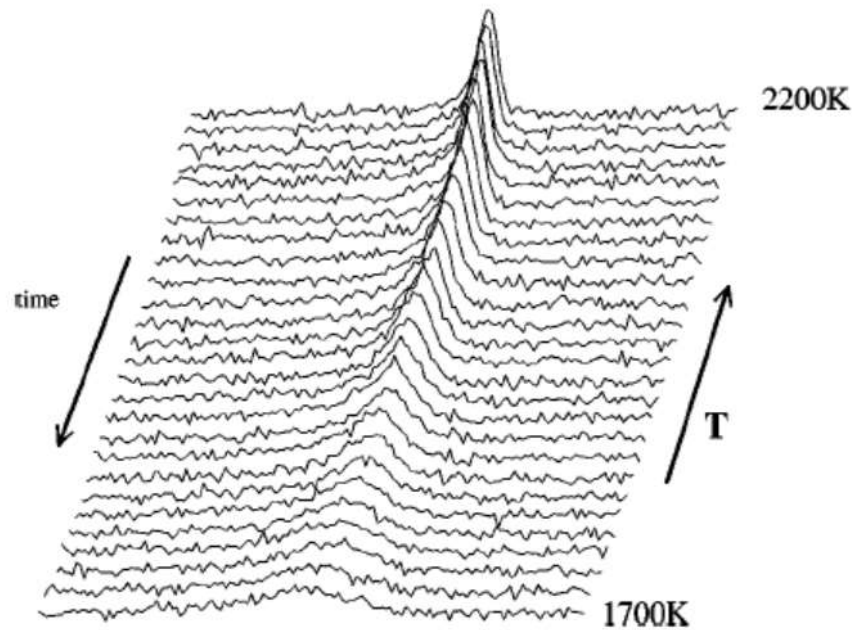


FIG. 5. Variation with temperature of the ^{27}Al static NMR spectra of $\text{Ca}_{36.27}$ liquid on cooling from 2000 K.

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

Durée d'un scan : 20 ms

Temps de relaxation

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

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

C_{Qn} : constante de couplage quadripolaire

Carte de relaxation

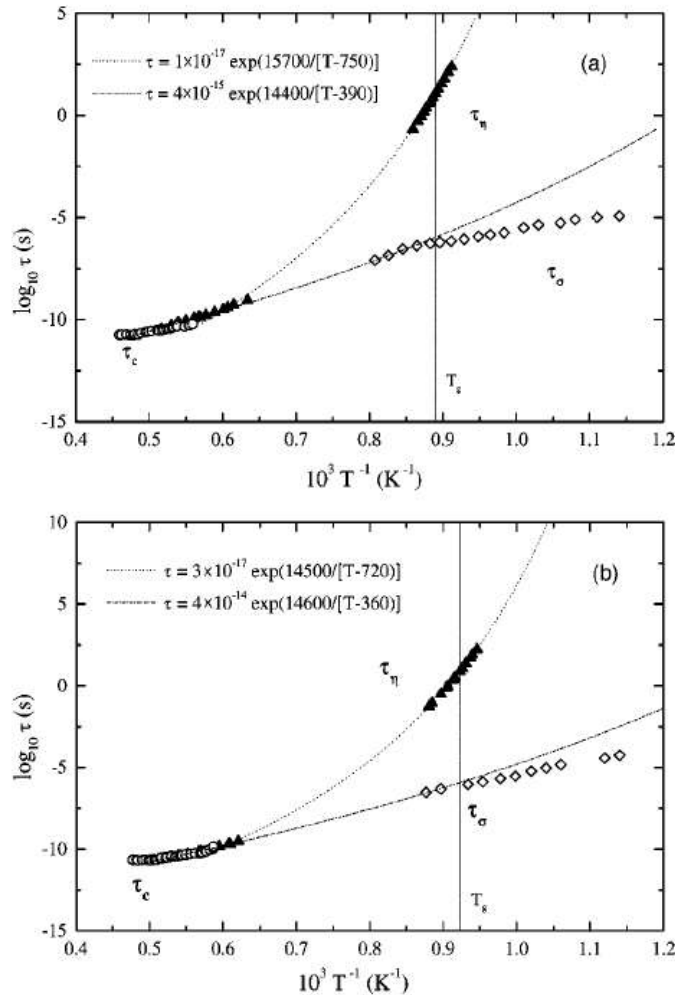


FIG. 3. Relaxation map for the Ca36.27 (a) and for Ca44.12 (b) from NMR (τ_C), viscosity (τ_η), and conductivity (τ_σ) measurements. The low-viscosity data concerning similar composition are from Ref. 11. The calorimetric glass transition temperature T_g is indicated.

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

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

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

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

Conductivité mixte ionique et électronique

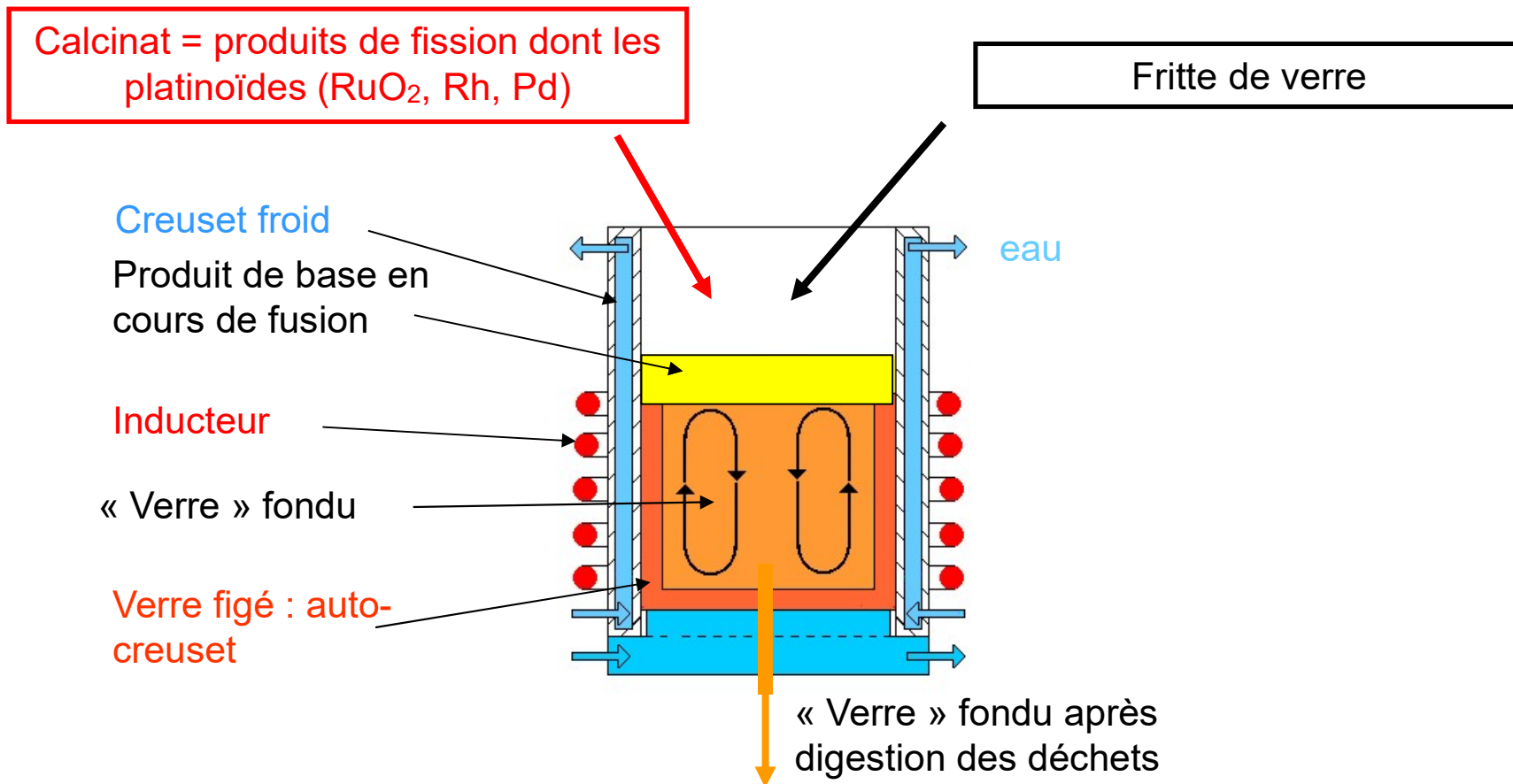
Exemple : verres de borosilicate (SBN) contenant des
particules de RuO_2

Collaboration avec le CEA Marcoule :

Claire Simonnet (2004), Dylan Jouglard (2019), Rachelle Pflieger(2008), Rafael Nuereberg (2021),

Agnès Grandjean, Muriel Neyret...

Intérêt de l'étude : creuset froid (auto-creuset)



Essais préliminaires : la présence de RuO_2 , même en faible quantité peut augmenter σ .

Tendance des particules à l'agrégation et à la décantation peut perturber ce procédé

➔ Étudier l'influence des particules de RuO_2 sur σ et comprendre les mécanismes

Échantillons modèles étudiés

(Claire Simonnet, Thèse université Montpellier II, 2004)

- SBN

| Oxyde | % massique |
|-------------------------------|------------|
| SiO ₂ | 55 |
| B ₂ O ₃ | 30 |
| Na ₂ O | 15 |

Température de transition
vitreuse T_g = 548 °C

- SBN_xRu

x = pourcentage volumique de RuO₂, $0 \leq x \leq 4,3$

(% vol. de RuO₂ dans un verre nucléaire : 0,3)

SBN-RuO₂

Procédé creuset froid →

Aiguilles de RuO₂ :
(longueur ~ 10 μm, φ ~ 0,8 μm)



~ 0,4
% Vol.

Essais labo

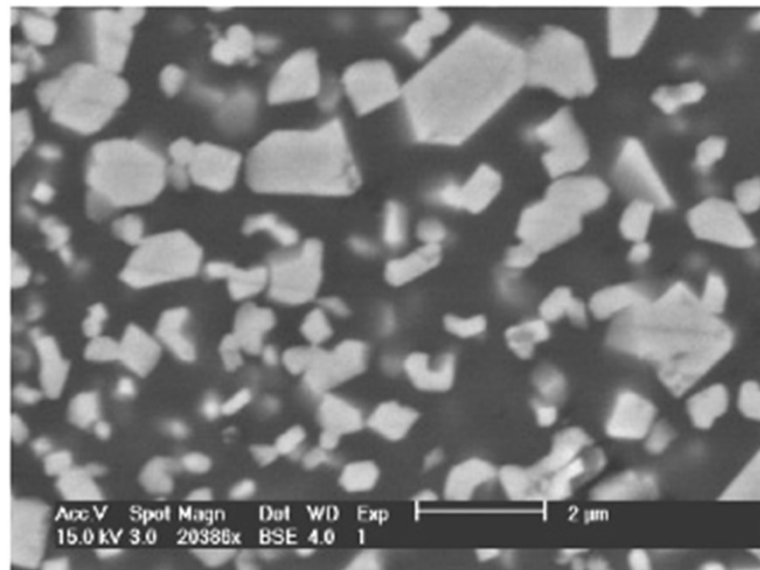
Mélange d'oxydes

SiO₂, B₂O₃, Na₂O

55 30 15

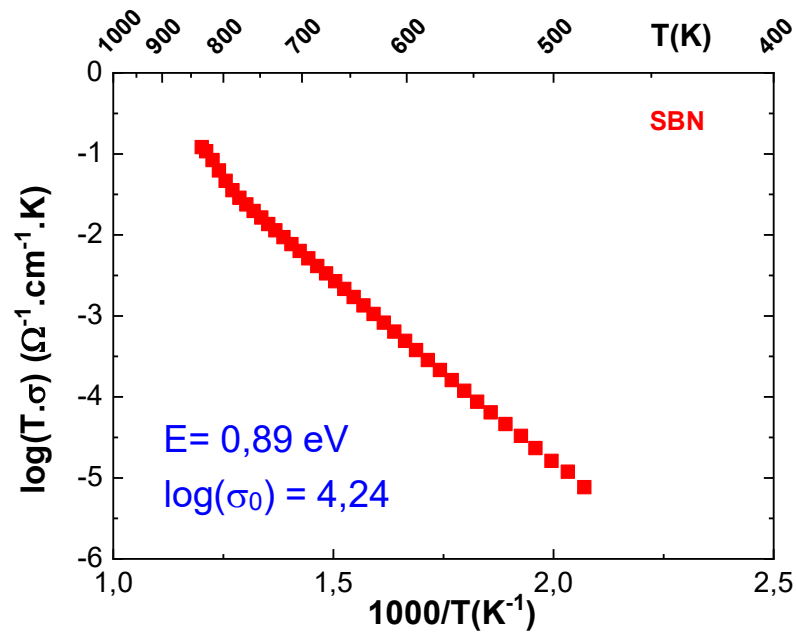
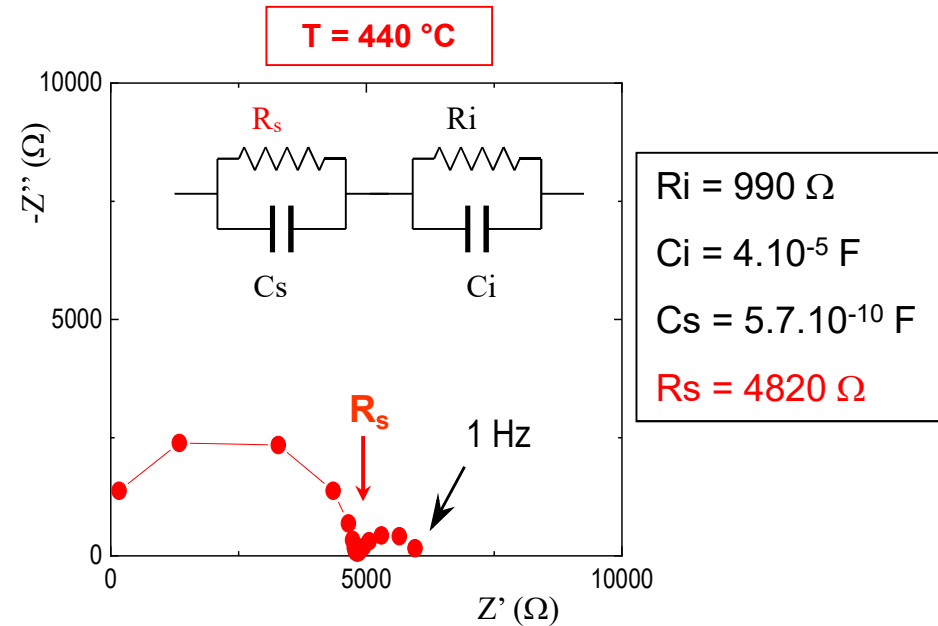
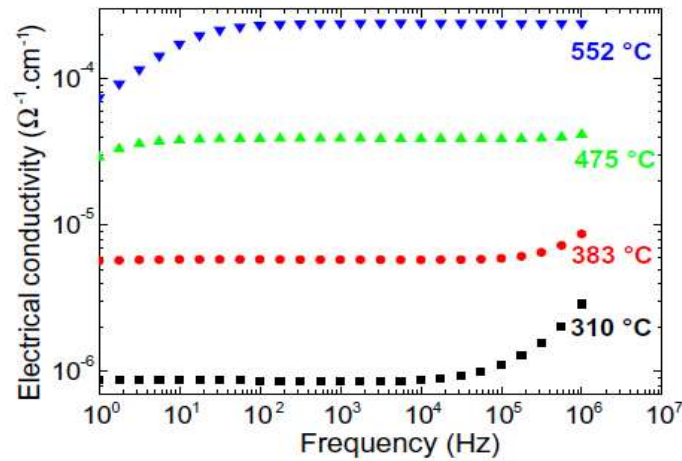
Fusion à 1200 °C

Polyèdres de RuO₂, taille de 0,2 à 3 μm



~ 4,3
% Vol.

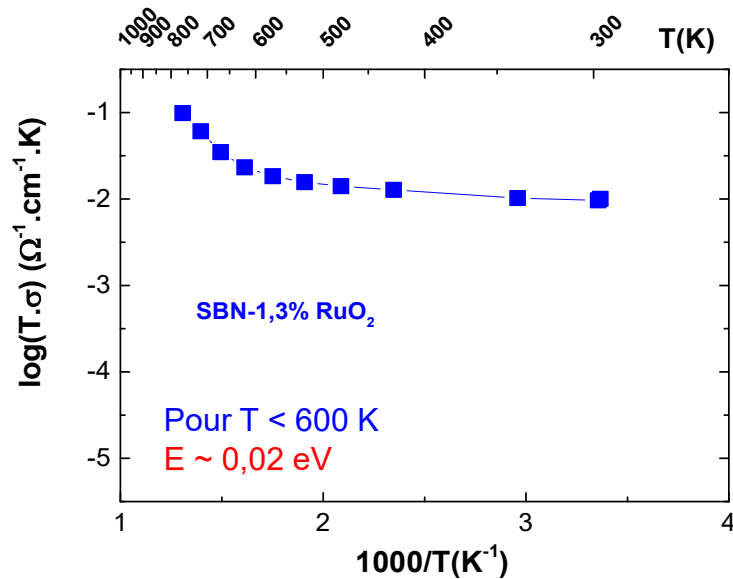
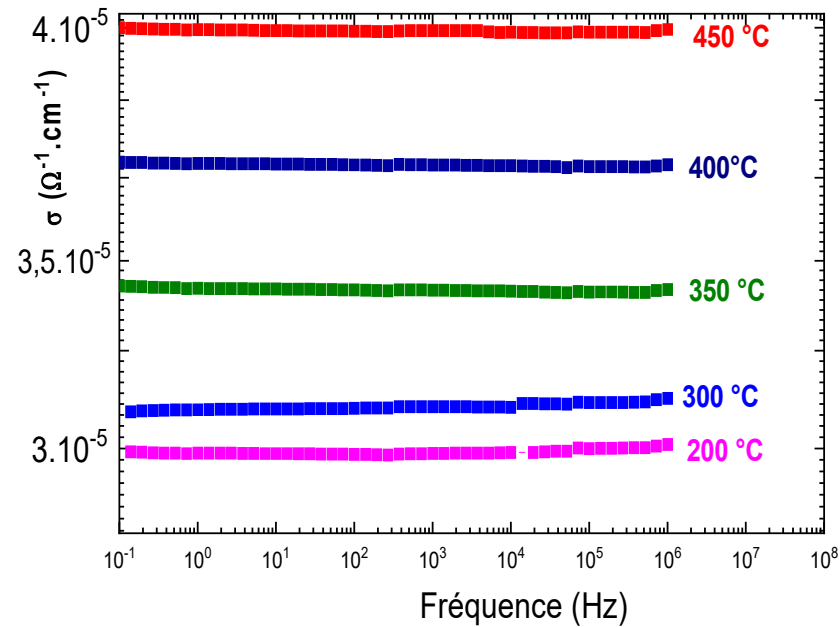
Propriétés électriques du verre SBN (sans RuO₂)



Verre SBN :

- comportement purement ionique
- porteurs de charge : Na⁺

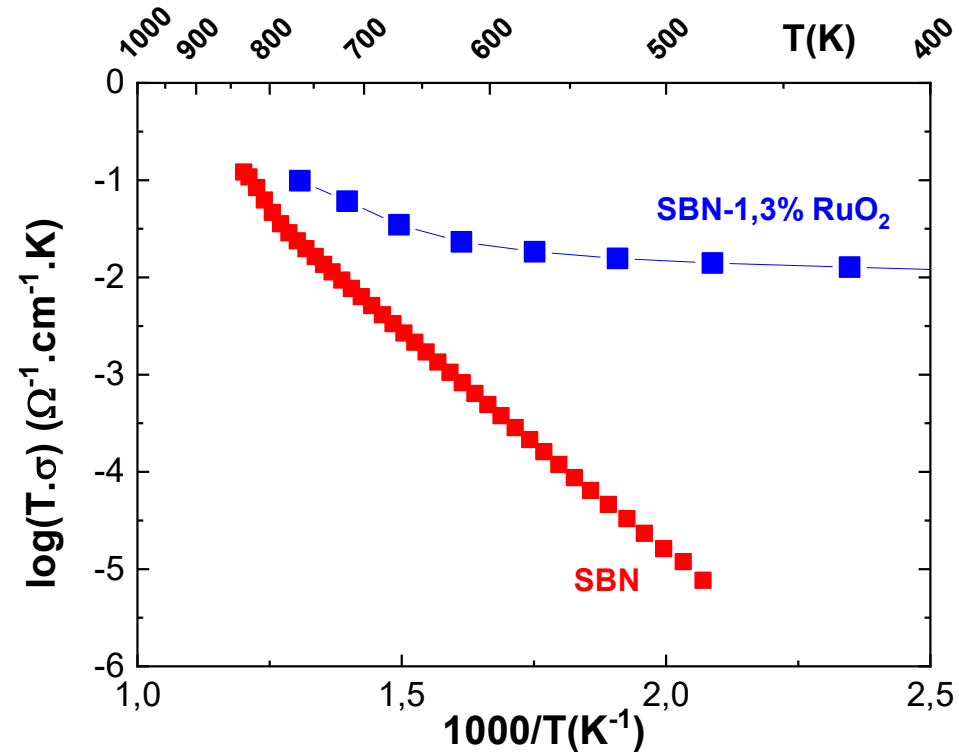
Verre SBN_xRu (x = 1,3% RuO₂)



Verre SBN :

- conductivité mixte ionique et électronique
- les deux mécanismes sont indépendants
- la conductivité est dominée par le transport électronique ($R_e < R_s$)

Comparaison SBN et SBN-1,3%RuO₂



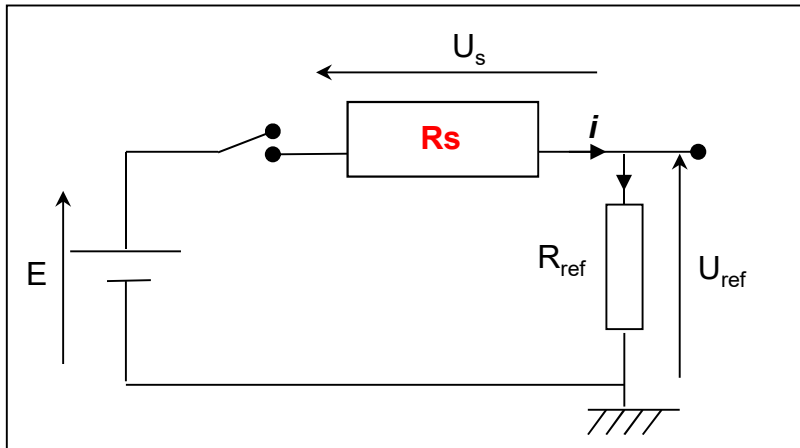
Verre SBN : conducteur ionique

Verre SBN-1,3%RuO₂ : conducteur mixte :

- comportement électronique pour $T < 600$ K
- Une contribution ionique apparaît pour $T > 600$ K

Séparation des conductivités ionique et électronique

Mesures dans le domaine temporel



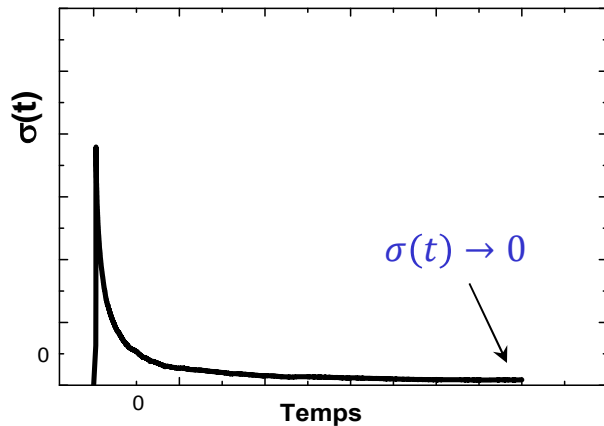
$$E = U_s(t) + U_{ref}(t)$$

$$i(t) = U_s(t)/R_s = U_{ref}(t)/R_{ref}$$

$$R_s(t) = R_{ref} [E/U_{ref}(t) - 1]$$

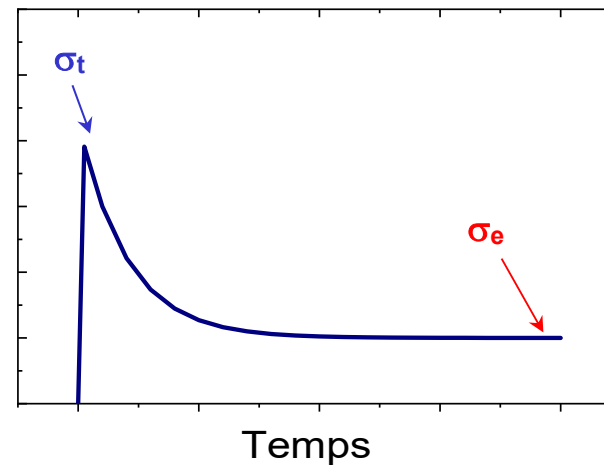
$$\sigma(t) = \frac{e}{s} \cdot \frac{1}{R_s(t)}$$

Conducteur purement ionique



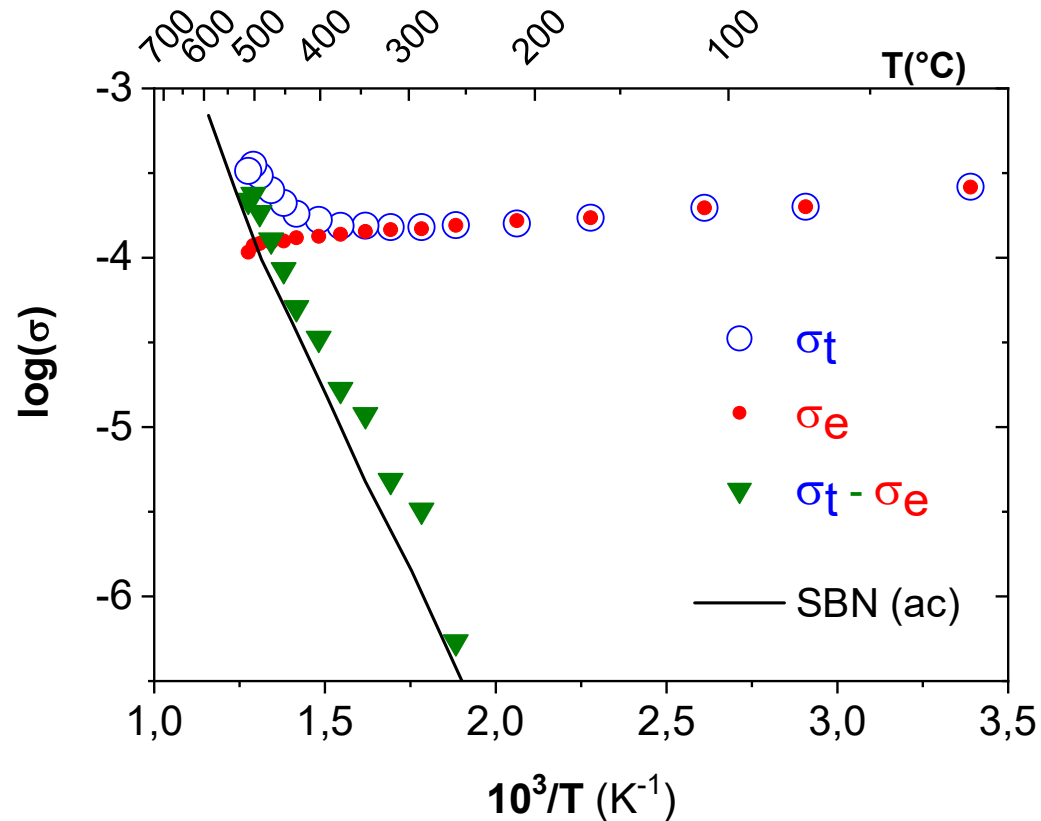
Au bout d'un certain temps, les ions se bloquent aux voisinage des électrodes (**polarisation d'électrodes**)

Conducteur mixte ionique + électronique



σ_t : conductivité totale ($\sigma_i + \sigma_e$)
 σ_e : conductivité électronique

Exemple : SBN-1,3%RuO2

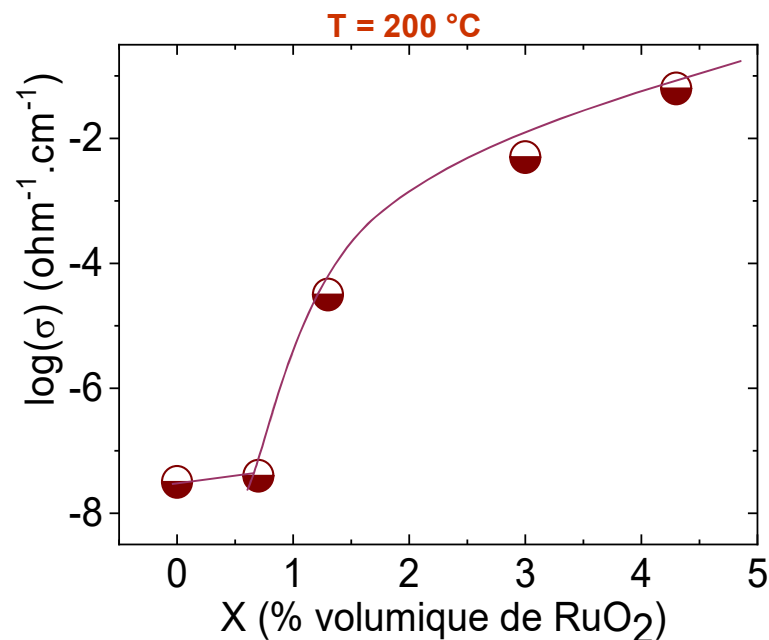
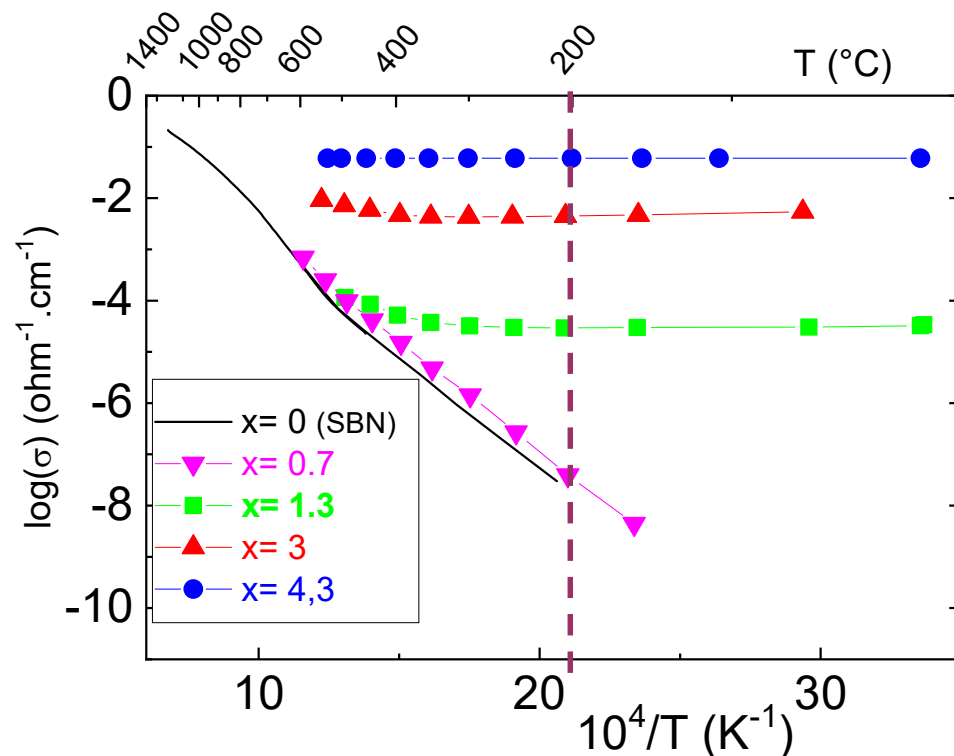


$$\sigma_t - \sigma_e \approx \sigma_i \text{ (SBN)}$$

σ_i : conductivité ionique

- Mesures temporelles (dc) en accord avec les mesures impédancemétriques (ac)
- A basse température, la conductivité est dominée par le transport électronique
- A haute température (vers T_g), la conductivité est mixte (électronique + ionique)

Influence de la teneur en RuO₂



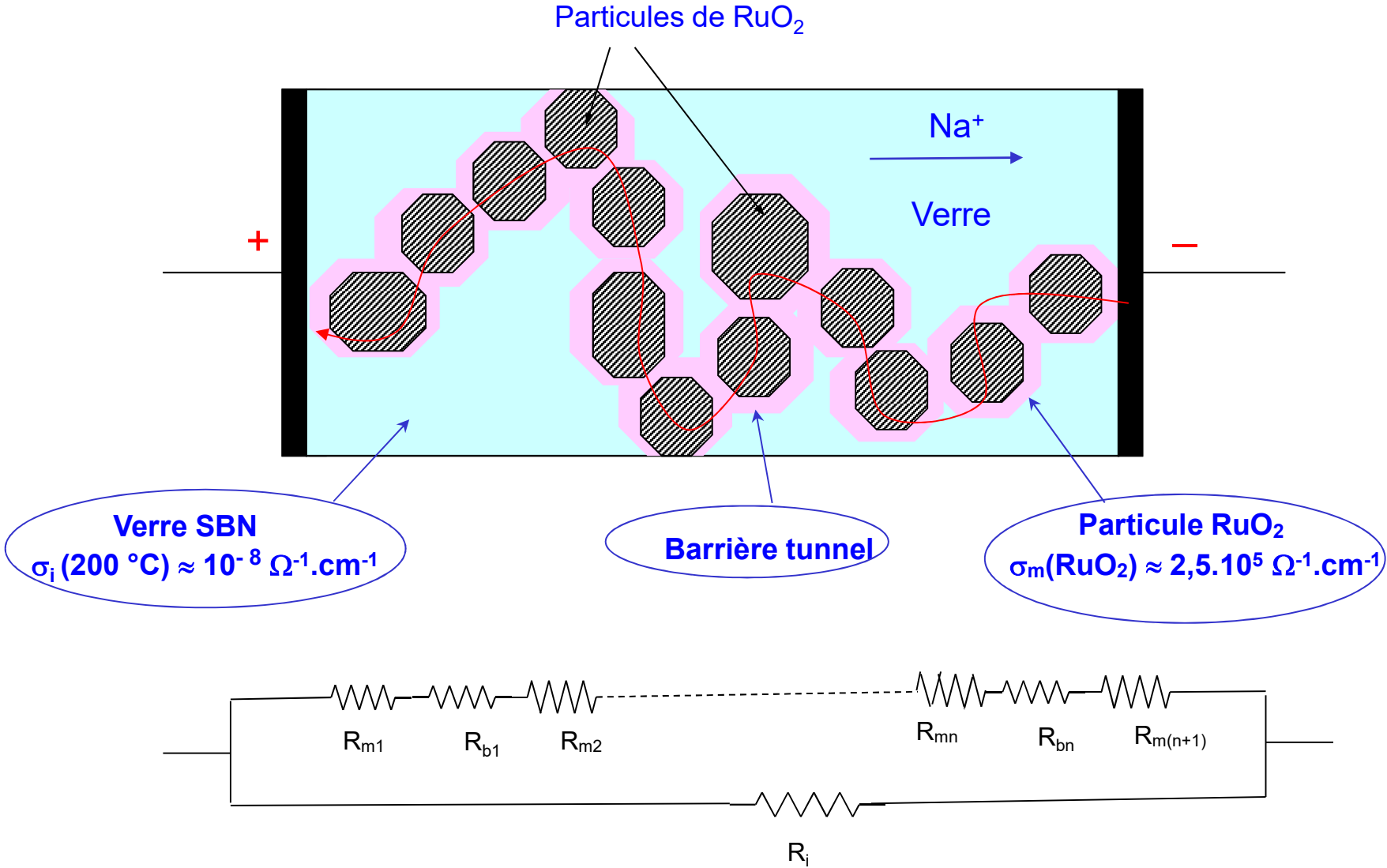
Percolation de conductivité au seuil $x_s \sim 1\%$ vol de RuO₂ à T=200 °C.

Le seuil dépend de :

- la morphologie des particules (polyèdres ou aiguilles)
- la taille des particules
- L'état de dispersion des particules (agrégats).
- la composition de la matrice vitreuse

Modèle proposé

La conductivité électrique élevée dans les composites SBN-RuO₂, au delà du seuil, est due à la contribution électronique le long des chaînes des particules métalliques



Résistance totale de l'échantillon $R_{tot}(T)$: $R_{tot}^{-1}(T) = R_e^{-1}(T) + R_i^{-1}(T)$

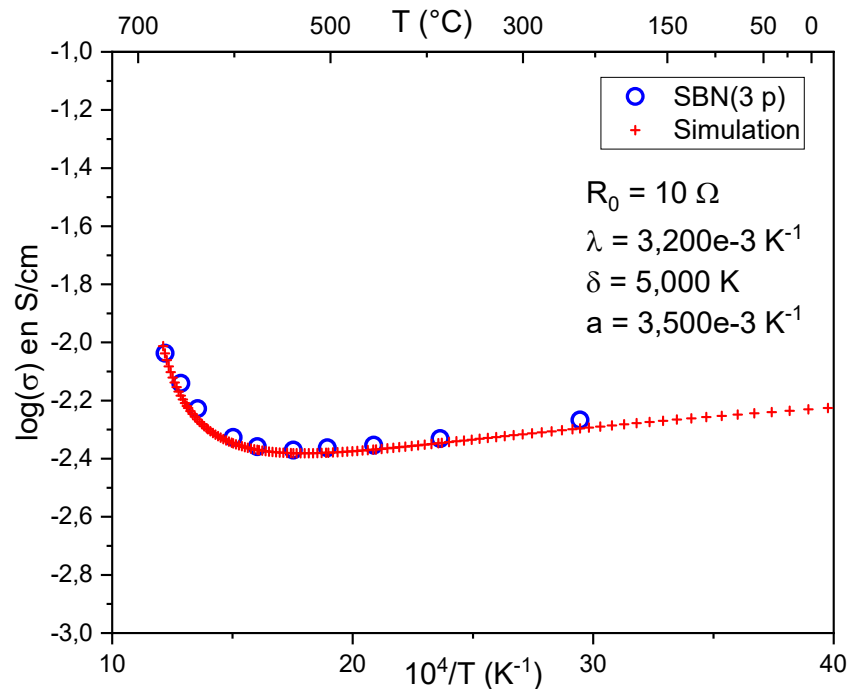
Avec :

$$\bullet R_e(T) = R_0 \exp(\lambda T) \left(\frac{\sin aT}{aT} \right) \left[1 + \frac{\delta}{T} \right] + R_{m0}(1 + bT)$$

Effet tunnel

Métal

$$\bullet R_i(T) = \frac{e}{s} \cdot \frac{T}{\sigma_{0i}} \exp\left(\frac{E_i}{kT}\right) : \text{résistance (SBN pur)}$$

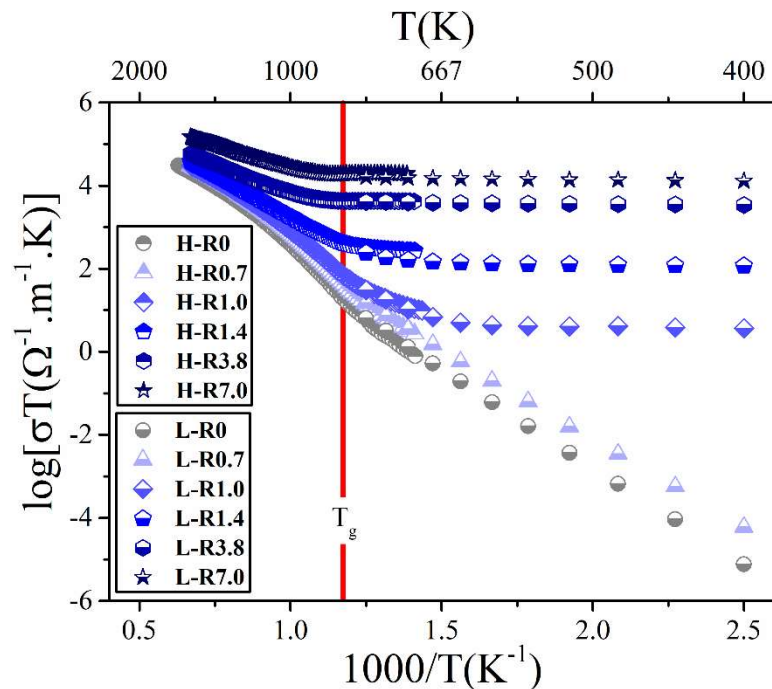


(Voir détails Thèse C. Simonnet, 2004)

Conductivité à haute température : état fondu

| Sample | % mol. | | | | |
|--------|-------------------|------|-------------------------------|------------------|------------------|
| | Na ₂ O | CaO | B ₂ O ₃ | SiO ₂ | RuO ₂ |
| R0 | 14.06 | 8.66 | 10.77 | 66.50 | 0.00 |
| R0.7 | 13.97 | 8.60 | 10.70 | 66.04 | 0.69 |
| R1.0 | 13.92 | 8.57 | 10.66 | 65.83 | 1.02 |
| R1.4 | 13.86 | 8.54 | 10.62 | 65.58 | 1.40 |
| R3.8 | 13.52 | 8.33 | 10.36 | 63.95 | 3.84 |
| R7.0 | 13.08 | 8.07 | 10.03 | 61.88 | 6.95 |

Nuerenberg et al., JNM, 2021

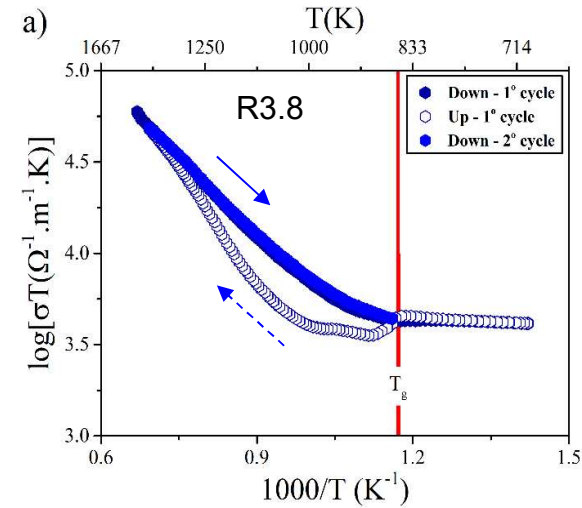
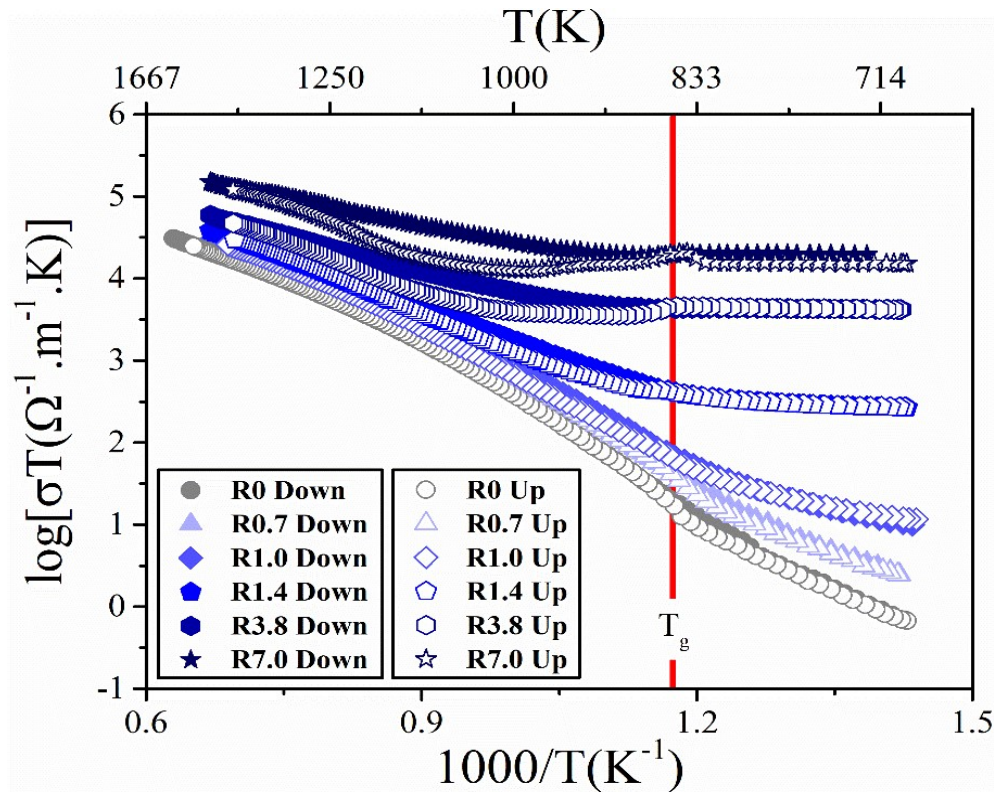


A l'état fondu, conductivité, dominée par le transport ionique. Conductivité influencée par :

- ✓ la solubilité du Ru
- ✓ le mouvement brownien des particules
- ✓ changement de la nature de la jonction métal-isolant-métal, suite à la fusion du verre inter-particule
- ✓ agrégation et sédimentation des particules

Cycle d'hystérésis

Nuerenberg et al., JNM, 2021



Cycle d'hystérésis :

- ✓ absent dans le verre sans RuO₂
- ✓ reproductible
- ✓ a lieu au-dessus de T_g
- ✓ son amplitude augmente avec la teneur en RuO₂ et diminue avec la rampe de température

Deux hypothèses pour tenter d'expliquer le phénomène d'hystérésis :

Hypothèse 1

Thèse, Dylan Jouglard, Université d'Orléans, 2019

Cinétiques différentes de la dissolution et de la précipitation du Ru pendant le cycle descente-montée en température : précipitation du Ru lors de la descente et dissolution plus lente lors de la remontée

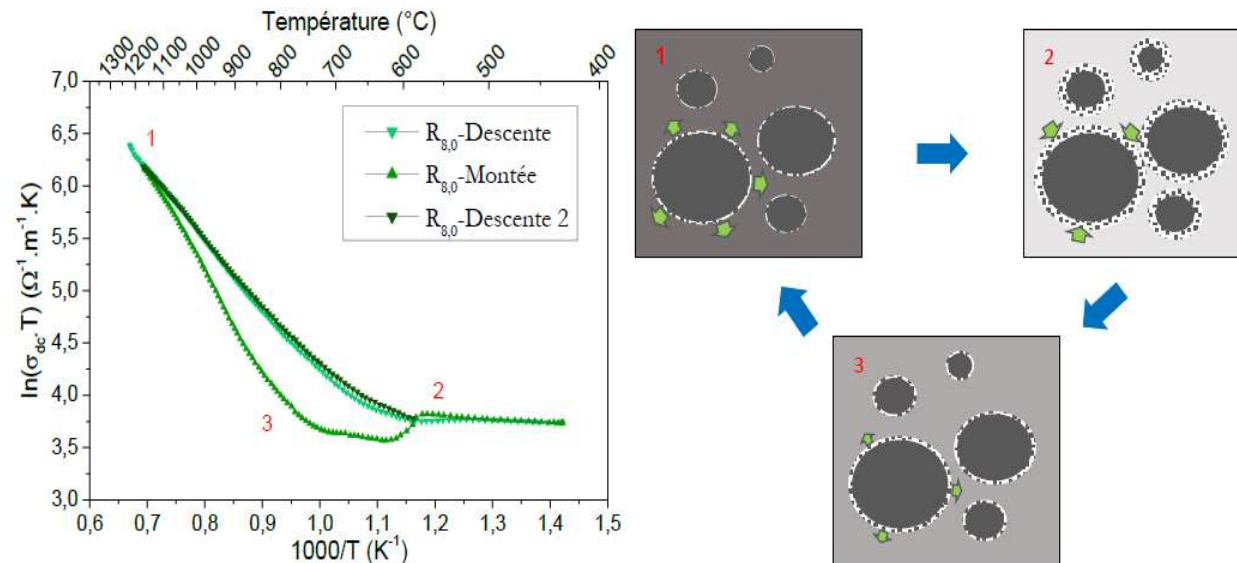
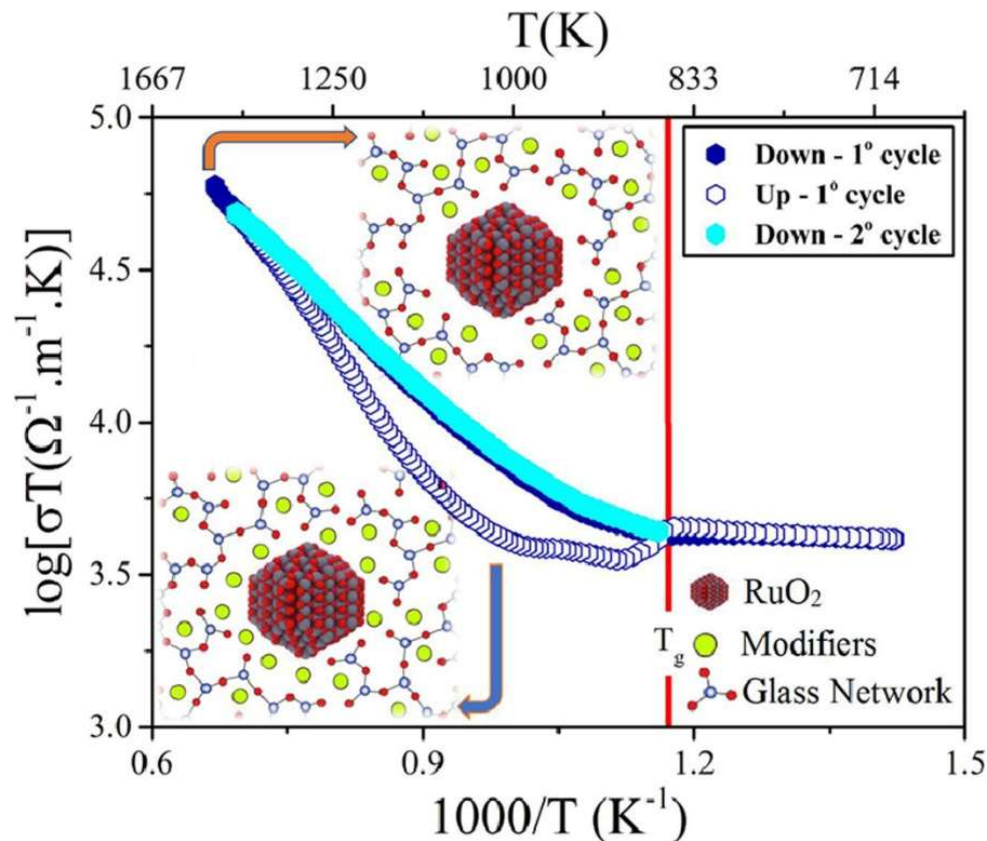


Figure V-42. Agrandissement de la courbe de conductivité statique obtenue pour l'échantillon $R_{8,0}$ en Figure V-41 et schéma explicatif du phénomène de dissolution-précipitation au niveau des particules de RuO_2 . Sur ce schéma, les particules de RuO_2 sont représentées par des disques gris foncé, le ruthénium ayant réprecipité en périphérie des particules est représenté par des cercles gris clair remplis de motifs et le contraste de la matrice témoigne de la présence de ruthénium dissous en plus ou moins grande quantité (le contraste plus foncé correspondant à une concentration en ruthénium dissous plus importante).

Hypothèse 2

Nuerenberg et al., JNCS, 2021

A haute température les porteurs de charges (Na^+ , Ca^{2+}) sont distribués aléatoirement dans la matrice vitreuse et contribuent à la conductivité ionique. Lors du refroidissement, ils ont tendance à s'accumuler au voisinage des particules. A la remontée, la distribution aléatoire des cations s'opère avec un certain retard, d'où diminution de la conductivité ionique à une température donnée $>T_g$



Remerciements

Leire del Campo
Arthur Cachot
Hua Fan
Philippe Melin
Lionel Cosson

Muriel Neyret
Agnès Grandjean
Dylan Jouglard
Claire Simonnet
Rafael Nuereberg

....