

Les verres, quel désordre ?

Laurent Cormier⁽¹⁾ (laurent.cormier@upmc.fr) et Daniel R. Neuville⁽²⁾ (neuville@ipgp.fr)

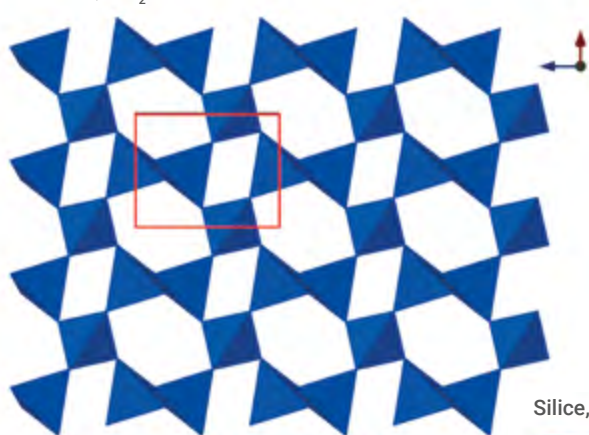
(1) Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC) (Sorbonne Université, CNRS UMR 7590, Muséum national d'Histoire naturelle, IRD UMR 206), 4 place Jussieu, 75005 Paris

(2) Institut de physique du globe de Paris (CNRS, Université de Paris Cité), 1 rue Jussieu, 75005 Paris

L'absence d'ordre à longue distance, par opposition à l'état cristallin, et le phénomène de la transition vitreuse sont les principaux critères qui distinguent le verre des autres états de la matière.

Dans cet article, nous revenons sur les notions d'ordre et de désordre, de périodicité, et sur les différentes échelles d'organisation, en comparant les structures les plus ordonnées (les cristaux) avec celles des matériaux amorphes. Nous faisons un état des lieux sur la compréhension actuelle de la structure des verres, en montrant les avancées récentes issues de techniques expérimentales, révélant que cette structure est plus complexe que la vision traditionnelle d'un matériau désordonné homogène.

Quartz α , SiO_2



Silice, SiO_2



1. Comparaison (a) de la structure cristalline du quartz α et (b) d'un modèle de verre de silice obtenu par dynamique moléculaire. Le rectangle rouge sur la figure (a) représente la maille élémentaire, qui peut être répliquée dans les trois dimensions de l'espace pour obtenir le cristal macroscopique de quartz.

Dans la matière condensée, le plus haut niveau d'ordre structural est observé dans les cristaux. Ils sont considérés comme une structure tridimensionnelle ordonnée, car une règle d'ordre peut être définie et appliquée pour obtenir un arrangement unique d'atomes. Plutôt que la notion de périodicité, l'existence d'une organisation à longue distance, révélée par un diagramme de diffraction présentant des pics discrets (pics de Bragg), est désormais utilisée pour définir un cristal, permettant d'inclure les cristaux aperiodiques (par exemple les quasi-cristaux) dans cette définition [1]. Au sein d'une structure cristalline, la notion de désordre correspond, typiquement, à des défauts ponctuels, linéaires (dislocations) ou d'empilement. Ces défauts se distinguent de l'absence d'ordre à longue distance qui définit le désordre observable dans les verres et les matériaux amorphes en général (fig. 1).



© Cyril FRESILLON/CNRS Photothèque

Détail de l'optique d'un spectromètre Raman à l'IMPMC. Le faisceau laser de l'excitatrice arrive sur le côté gauche, puis est renvoyé dans l'objectif. Le signal Raman est rétrodiffusé, et analysé au moyen du spectromètre et d'une caméra CCD ultrasensible (l'entrée du spectromètre est visible à l'arrière-plan). Au premier plan, une cellule à enclume de diamant positionnée devant un objectif.

Les systèmes amorphes n'ont pas de pics de Bragg dans leur diagramme de diffraction, et ne présentent donc ni périodicité ni ordre à longue distance. De fait, dans des verres silicatés, les pics larges observés sur les diagrammes de diffraction correspondent à des tailles de cristallites d'environ 8 \AA , soit proches de la taille d'une cellule élémentaire pour un cristal silicaté, ce qui exclut une vision du verre comme un assemblage de nano ou microcristaux, qui doivent inclure au moins plusieurs cellules élémentaires.

La structure d'un verre serait parfaitement connue si la position d'un assemblage d'innombrables atomes pouvait être déterminée, ce qui en pratique n'est pas possible. Il est donc nécessaire d'avoir recours à une description moyenne, statistique, pour représenter l'organisation atomique d'un verre. Cette description peut s'obtenir soit par des études expérimentales, soit par des simulations numériques, avec la question de son unicité. Il faut souligner que la structure des verres est complexe à appréhender, car elle varie avec la composition. Elle peut présenter différents types de liaisons (covalente, ionique, van der
>>>

LA TRANSITION VITREUSE

encadré 1

Les verres se forment par refroidissement d'un liquide. Le passage du liquide au verre est caractérisé par des discontinuités du second ordre des propriétés thermodynamiques (capacité calorifique C_p , expansion thermique α , conductivité thermique $K...$), correspondant à la transition vitreuse. Ce phénomène implique des propriétés de configuration spécifiques pour le verre, qui sont à la base des différences avec le liquide. Contrairement au cas d'un solide cristallisé, on ne peut pas parler pour un verre de température de fusion. La solidification d'un verre correspond en fait à une augmentation continue et progressive d'une propriété telle que la viscosité lors du refroidissement d'un liquide, sans apparition de structure cristalline. On définit la transition vitreuse comme correspondant à un phénomène dynamique caractérisé par la perte d'équilibre thermodynamique interne. Contrairement aux cristaux pour lesquels les propriétés dépendent uniquement de la pression et de la température, les propriétés d'un verre vont aussi varier avec la vitesse à laquelle se produit la transition vitreuse T_g : on parle de « zone de transition vitreuse ».

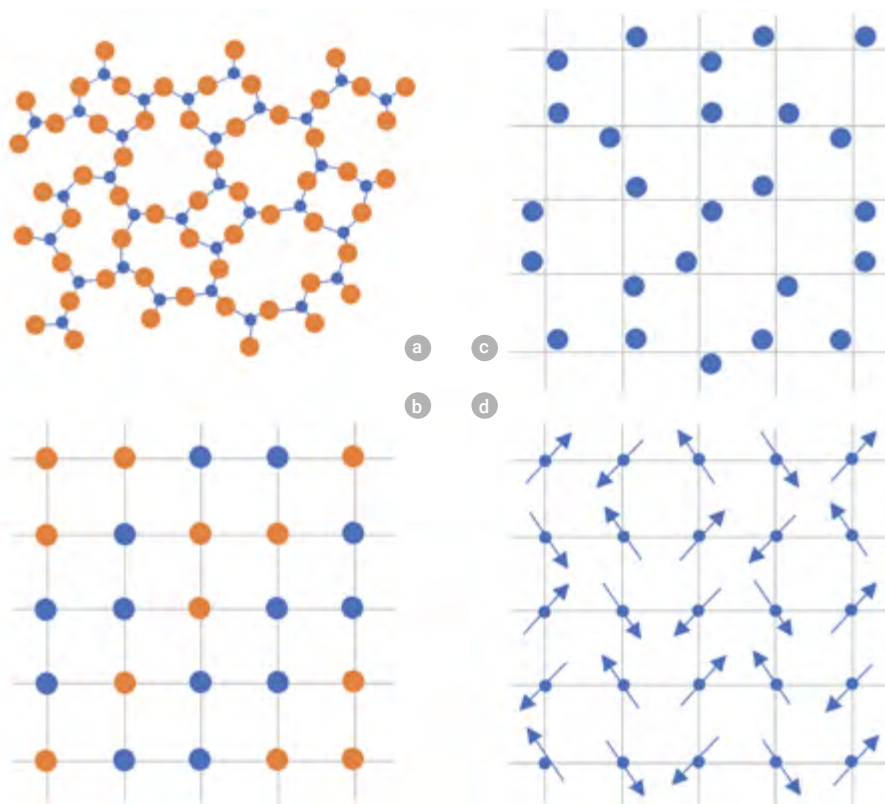
La caractérisation la plus simple et la plus ancienne de cette transition est due à Parks et Huffmann en 1926, qui proposent que l'état « verre » corresponde à un quatrième état de la matière [8]. En complément, la théorie des processus de relaxation d'Adam et Gibbs (1965) propose qu'un transport de matière dans un liquide visqueux nécessite un changement coopératif de configuration du liquide. Un liquide possédant une entropie de configuration nulle serait analogue à un cristal parfait, et aucun déplacement de matière ne pourrait se produire puisqu'une seule configuration serait disponible. La viscosité serait alors infinie. Par contre, si on admet que deux configurations seulement sont possibles, un déplacement de matière ne pourrait se produire que si tous les atomes du liquide changeaient simultanément de position. La probabilité d'un tel mouvement coopératif est très faible et la viscosité serait très élevée, mais non plus infinie. Plus généralement, quand l'entropie de configuration croît, des changements coopératifs de configuration peuvent se produire indépendamment les uns des autres dans des régions du liquide de plus en plus réduites, et donc la viscosité diminue. Le passage du verre au liquide est défini comme la température de transition vitreuse, correspondant à une viscosité de $10^{12} \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Cette description du phénomène de transition vitreuse est complétée par l'article de B. Guiselin et L. Berthier dans ce numéro (p. 28).

>>> Waals, métallique, hydrogène), ainsi que leurs combinaisons au sein du même matériau. Enfin, elle dépend de l'histoire thermique subie par le verre (vitesse de trempe, recuit...) en lien avec le phénomène de transition vitreuse (voir l'encadré 1, p. 23). Le verre en général, comme celui de notre environnement quotidien, se caractérise par une isotropie de ses propriétés et de sa structure à une échelle de 3 à 10 Å, comme discuté plus loin, isotropie qui est à l'origine de la transparence de ce type de matériau.

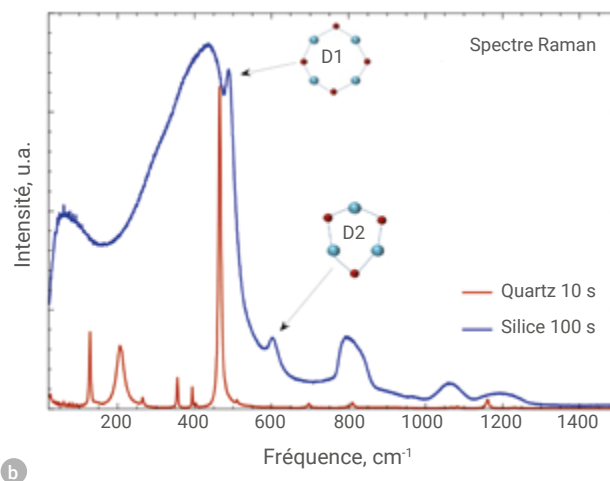
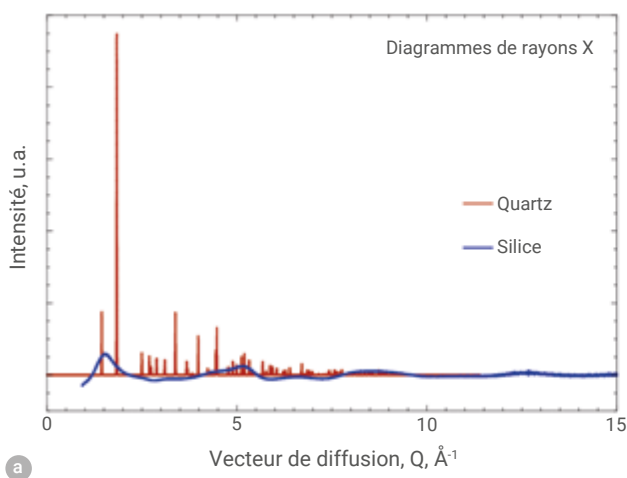
Différentes échelles d'ordre

Le terme de désordre peut correspondre à différents aspects : topologique, chimique, vibrationnel ou de *spin* (fig. 2). Pour les verres inorganiques (comme le verre ordinaire), il s'agit de caractériser les désordres topologique et chimique. Pour cela, plusieurs échelles structurales sont considérées.

L'ordre à courte distance ($< 3 \text{ \AA}$) définit le polyèdre de coordination, les distances interatomiques et les angles de liaisons, ainsi que la possibilité d'avoir des liaisons hétéropolaires (*i. e.* Si-O, B-O, Ge-O) ou homopolaires (*i. e.* Se-Se, C-C, As-As). C'est une échelle qui s'obtient de façon quasi routinière expérimentalement avec de nombreuses techniques : diffusion des rayons X ou de neutrons, absorption des rayons X



2. Illustration de différents types de désordre. (a) Désordre topologique : les unités structurales sont connectées entre elles avec des angles aléatoires. (b) Désordre chimique : sur les nœuds d'un réseau cristallin, des atomes bleus et orange sont distribués aléatoirement. (c) Désordre vibrationnel : en raison de l'agitation thermique, les atomes sont déplacés aléatoirement de leur position d'équilibre. (d) Désordre de *spin* : sur les nœuds d'un réseau cristallin, les atomes présentent une distribution aléatoire de leur orientation de *spin*.

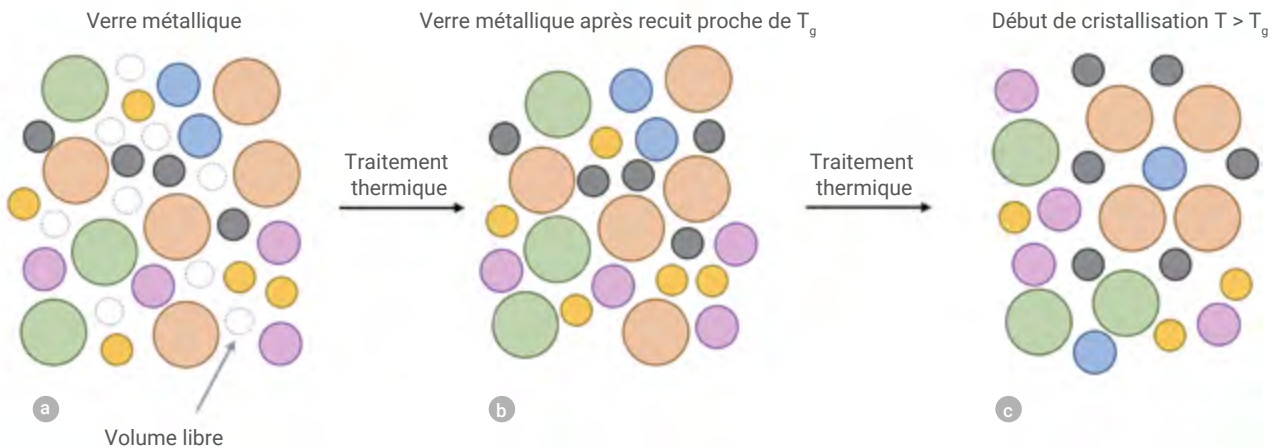


3. Comparaison de données expérimentales obtenues sur un cristal de quartz et un verre de silice. (a) Diagrammes de diffraction de rayons X, distinguant des pics de Bragg dans le cristal (en rouge) et des bandes larges dans le verre (en bleu). (b) Spectres Raman montrant un rapport voisin d'un facteur 10 entre les efficacités spectrales d'un cristal de quartz et d'un échantillon de silice amorphe (10 s et 100 s correspondent aux temps d'acquisition des données). Le spectre Raman de la silice amorphe révèle deux structures qui n'existent pas dans les cristaux, les bandes D1 et D2, correspondant respectivement à des anneaux à quatre et trois tétraèdres SiO_4 .

LES VERRES MÉTALLIQUES, ALLIAGES ET « CONFUSION »

encadré 2

En raison du désordre topologique, un volume libre important existe dans les verres, d'où une plus faible densité par comparaison aux cristaux équivalents. Cette particularité est notamment exploitée pour obtenir des verres métalliques par un mécanisme dit de « confusion ». Un verre métallique monoatomique est considéré comme un empilement aléatoire de sphères dures, de compacité maximale 0,636. Bernal, dans les années 1960, a montré que cet empilement contenait différents polyèdres distribués aléatoirement [9]. Il est possible d'augmenter la compacité en réduisant le volume libre par l'introduction de nouveaux éléments ayant des rayons ioniques différents. La réduction du volume libre limite la mobilité atomique lors du refroidissement, empêchant les atomes constitutifs de s'organiser pour former un cristal (principe de confusion, fig. E1). L'agencement des atomes peut alors présenter un ordre chimique comme dans les verres d'oxydes : les atomes de petites tailles sont localisés au centre de polyèdres formés par les atomes de plus grandes tailles.



E1. Principe de confusion dans les verres métalliques. (a) Représentation schématique d'un verre métallique constitué de différents atomes, montrant le volume libre. (b) Après traitement thermique à une température un peu inférieure à la température de transition vitreuse T_g , le volume libre est réduit, limitant la mobilité atomique. (c) Cristallisation du verre après traitement thermique au-delà de T_g (d'après [9]).

(XANES/EXAFS), résonance magnétique nucléaire (RMN), absorption optique, etc. L'ordre local est souvent proche de celui rencontré dans les cristaux. Par exemple, l'unité structurale de base dans les silicates vitreux est le tétraèdre SiO_4 , comme pour le quartz ou les cristaux silicatés. Pour certains éléments, notamment les métaux de transition, les coordinences sont souvent inférieures à celles usuellement observées dans les cristaux.

L'ordre à moyenne distance (3 à 20 Å) correspond aux enchaînements entre polyèdres. Sa description implique de connaître les angles entre polyèdres, le type de connectivité (partage de sommets, d'arêtes, de faces), la statistique d'anneaux, la possible dimensionnalité du réseau (2D ou 3D) et l'existence d'hétérogénéités structurales et/ou compositionnelles. C'est sur cette échelle que se fait la distinction avec l'organisation cristalline. En plus des méthodes de diffusion des rayons X et

de neutrons (qui donnent accès à la fonction de corrélation de paires $g(r)$) ou de RMN, les techniques qui permettent de mieux caractériser cet ordre à moyenne distance sont les spectrométries vibrationnelles, *i. e.* Raman (voir la photo, p. 23), infrarouge. Généralement, ces techniques sont faciles à mettre en œuvre, mais les interprétations peuvent s'avérer difficiles. Typiquement, le spectre Raman de la silice révèle des structures spécifiques au verre, n'existant pas dans les cristaux, comme des anneaux à trois ou quatre tétraèdres SiO_4 (qui donnent respectivement les bandes D2 et D1 observées sur la figure 3b). Un défi majeur dans la connaissance structurale des verres est qu'il est particulièrement difficile d'appréhender la nature et l'étendue de cet ordre à moyenne distance.

L'ordre à longue distance : par définition, cette échelle ne correspond à aucun ordre dans les verres. On

pourra cependant citer certains phénomènes, comme la séparation de phase amorphe-amorphe (coexistence de deux verres de différentes compositions chimiques) qui entre dans ce domaine d'échelle.

Les données expérimentales obtenues sur les verres présentent souvent des similitudes avec celles du cristal de même composition, mais avec des bandes élargies, signe du désordre topologique. La figure 3 illustre ces différences entre cristal et verre de même composition SiO_2 , quartz et silice.

Rôle structural des éléments

Une première approche permet d'attribuer des rôles structuraux spécifiques aux éléments chimiques constituant les verres inorganiques (le cas particulier des verres métalliques est considéré dans l'encadré 2 ci-dessus). On peut les répartir dans les grandes familles suivantes. >>>

“ Pour les verres multicomposants,... les cations formateurs ont tendance à se concentrer dans certaines régions fortement connectées, qui sont délimitées par des zones moins connectées dans lesquelles se concentrent les cations modificateurs.”

>>>

Les *formateurs de réseau* (par exemple : Si, Ge, B, P, Te, As, Se) peuvent constituer un réseau propre en formant des liaisons, fortes et directionnelles, avec les ligands, typiquement O, S, Se, Te. Les polyèdres de base (SiO_4 , GeO_4 , PO_4 , BO_3 - BO_4 , TeO_4 , GeSe_4 par exemple) forment un réseau polymérique qui est la charpente structurale du verre.

Les *modificateurs de réseau* ou compensateurs de charge (typiquement les alcalins, alcalino-terreux, métaux de transition) ne peuvent pas, seuls, constituer un réseau et doivent être associés à un formateur de réseau. Ils modifient le réseau en cassant sa connectivité, alors qu'en s'associant à certaines unités (BO_4) ou à des éléments intermédiaires, ils seront des compensateurs de charge. Dans le cas des verres d'oxydes, leurs liaisons avec l'oxygène ont un caractère plus ionique et donc plus fragile.

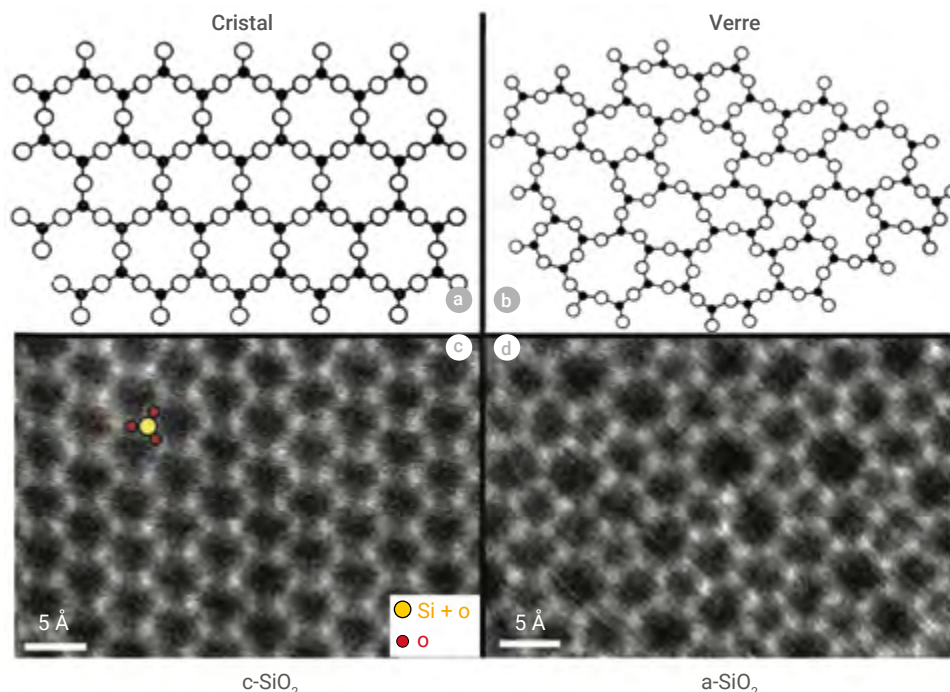
Enfin, les éléments intermédiaires (typiquement, Al, Ti, Zr, Ga), ou formateurs conditionnels de réseau, ne peuvent pas constituer, seuls, un réseau avec le ligand. Ce n'est qu'associés à un formateur de réseau qu'ils joueront aussi ce rôle, et amélioreront la capacité à produire un verre.

Du réseau aléatoire à un modèle structural hétérogène

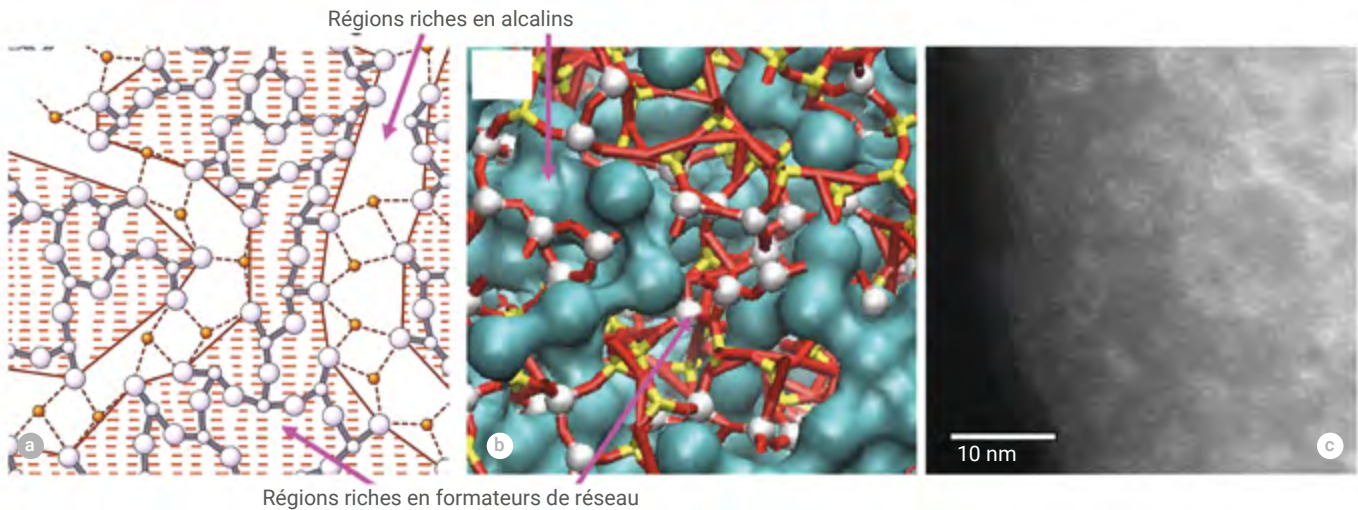
Le modèle le plus simple décrivant les verres d'oxydes est celui proposé par W.H. Zachariasen en 1932 [2], représentant l'organisation des formateurs de réseau et des ions oxygène au travers d'un réseau aléatoire continu, tridimensionnel, défini par quelques règles simples, basées sur une comparaison avec les cristaux. Ce modèle a été remarquablement confirmé, 80 ans après avoir été proposé, par des images 2D de microscopie électronique en transmission (MET), obtenues par observation d'une couche mince de silice composée de deux niveaux de tétraèdres SiO_4 , déposée sur une couche de graphène (fig. 4) [3].

L'ajout de cations modificateurs complexifie la structure. Ces cations ne participent pas au réseau et sont localisés au sein de polyèdres généralement plus grands que ceux des formateurs. Il est désormais clairement admis que, pour les verres multicomposants, le modèle de réseau aléatoire modifié, proposé initialement par Greaves [4], est celui décrivant le mieux la structure (fig. 5a). En accord avec des données expérimentales, il se caractérise par une distribution non aléatoire des éléments. En effet, les cations formateurs ont tendance à se concentrer dans certaines régions, fortement connectées, qui sont délimitées par des zones moins connectées où se concentrent les cations modificateurs. Il se forme ainsi des canaux ou des "clusters" de cations modificateurs qui peuvent expliquer certaines propriétés des verres : la conduction ionique due aux alcalins peut être facilitée par la présence de ces canaux, l'altération ou la fracture peuvent se développer favorablement dans ces régions dominées par les liaisons au caractère plus ionique (Na-O, Ca-O par exemple) [4]. Cette vision de la structure des verres est aujourd'hui reconnue comme étant celle de la majorité des verres multicomposants (fig. 5b) [5].

Bien qu'homogène macroscopiquement (ce qui permet la transparence d'une vitre), la structure du verre peut montrer des hétérogénéités à l'échelle nanométrique. La microscopie élec-



4. Réseau aléatoire continu. Représentations schématiques de la structure (a) d'un cristal et (b) du réseau aléatoire continu proposé par Zachariasen [1] pour un verre de silice. Comparaison avec des images de résolution atomique obtenues par microscopie électronique en transmission pour une couche mince de SiO_2 (c) cristallisé et (d) amorphe. Reprinted (adapted) with permission from Huang et al. [3]. Copyright 2022 American Chemical Society.



5. Organisation structurale à moyenne distance dans les verres.

- (a) Représentation schématique du réseau aléatoire modifié proposé par Greaves [4].
 (b) Canaux d'alcalins dans une simulation par dynamique moléculaire d'un verre aluminosilicaté (K : cyan, Al : blanc ; Si : jaune ; O : rouge) (d'après [5]).
 (c) Images MET d'un verre, révélant des hétérogénéités de distribution chimique (d'après [7]). Les zones blanches correspondent à des régions enrichies en atomes de zirconium.

tronique en transmission a mis en évidence des hétérogénéités chimiques dans un verre parfaitement trempé et ne présentant pas de démixtion à l'échelle macroscopique [6]. La figure 5c présente une organisation typique observée dans un verre d'aluminosilicate contenant du zirconium. En raison du contraste chimique, les zones blanches correspondent à une concentration élevée en atomes de Zr (élément de numéro atomique le plus élevé), et on voit donc des régions riches ou pauvres en Zr, distribuées de manière non homogène au sein du matériau. Cette organisation, qui s'étend au-delà de quelques nanomètres, est désormais considérée comme une étape intermédiaire entre une structure parfaitement homogène et le premier stade de nucléation de cristaux. Il s'agit donc d'un facteur important pouvant conduire le système vers une cristallisation partielle, ce qui est parfois recherché pour former des vitrocéramiques, systèmes mélangeant verre et phases cristallines [7].

Ces échelles s'étendant sur quelques nanomètres sont encore très difficiles à caractériser expérimentalement. Les développements en microscopie électronique en transmission ou en résonance magnétique nucléaire devraient dans le futur fournir des informations essentielles pour comprendre ces hétérogénéités intrinsèques à la structure de certains verres.

Conclusion

Un verre est généralement décrit simplement comme un système désordonné. Mais cela n'implique pas que tous les atomes se placent aléatoirement dans la structure. La qualification de désordre doit être nuancée et nécessite de bien prendre en compte les différentes échelles spatiales, la complexité chimique, l'organisation atomique. Il apparaît alors un ordre à courte distance, définissant généralement des polyèdres comparables à ceux existant dans les cristaux de compositions voisines, qui vont s'agencer de manière non déterministe à moyenne distance, avec une structuration possible mais avec plus de variabilité que dans les cristaux. Enfin, la vision d'un matériau homogène est désormais remise en question avec les preuves expérimentales d'hétérogénéités au-delà du nanomètre.

La caractérisation de ces fluctuations chimiques dans les verres et le liquide surfondu est nécessaire pour affiner notre vision structurale des matériaux amorphes et mieux comprendre certaines propriétés des verres. L'évolution de l'organisation structurale et la formation de ces hétérogénéités dans l'état surfondu, bien que souvent négligées car difficiles à observer, doivent être mieux caractérisées expérimentalement pour appréhender toute la complexité du phénomène de transition vitreuse. ■



- 1• B. Toudic, « Qu'est-ce qu'un cristal ? », *Reflets de la physique* **44-45** (2015) 18-24.
- 2• W.H. Zachariasen, "The atomic arrangement in glass", *J. Am. Ceram. Soc.* **54** (1932) 3841-3851.
- 3• P.Y. Huang *et al.*, "Direct imaging of a two-dimensional silica glass on graphene", *Nano Lett.* **12** (2012) 1081-1086.
- 4• G.N. Greaves, "EXAFS and the structure of glass", *J. Non-Crystalline Solids* **71** (1985) 203-217.
- 5• C. Le Losq *et al.*, "Percolation channels: a universal idea to describe the atomic structure and dynamics of glasses and melts", *Sci. Rep.* **7** (2017) 16490.
- 6• O. Dargaud *et al.*, "Multi-scale structuration of glasses: observations of phase separation and nanoscale heterogeneities in glasses by Z-contrast scanning electron transmission microscopy", *J. Non-Crystalline Solids* **358** (2012) 1257-1262.
- 7• O. Dargaud *et al.*, "Mesoscopic scale description of nucleation processes in glasses", *Appl. Phys. Lett.* **99** (2011) 021904.
- 8• G.S. Parks et H.M. Huffman, "Glass as a fourth state of matter", *Science* **64** (1926) 363-364.
- 9• Y. Champion, M. Blétry, « Propriétés mécaniques des verres métalliques », *Tech. Ing. Matér. Fonct. - Matér. Biosourcés*, base documentaire : TIP580WEB (2009).