

Le verre : un matériau éternel

Didier Roux (ddaroux1@gmail.com)

Académie des Sciences et Académie des Technologies

81 Rue Réaumur, 75002 Paris

L'ambition de cet article est d'illustrer, à travers quelques faits historiques et propriétés du verre, les liens entre science, technologie et innovation. En décrivant ce matériau aux propriétés extraordinaires, on en profitera pour présenter de façon très simple les principes physiques permettant de comprendre sa nature et ses propriétés. À chaque fois, on donnera une illustration prise dans la vie courante ou liée à une histoire des propriétés du verre.

Les riches documentations des archives des sociétés Saint-Gobain et Corning apportent un complément illustratif : www.saint-gobain350ans.com/#!/fr , www.cmog.org/francais .



Transparence du verre : un enfant regarde à travers les murs et le plancher en verre d'un gratte-ciel à Calgary (Canada).

© D'Arcy Norman (Wikimedia Commons).

Le verre est un matériau universel, connu depuis des millénaires. Il a, au cours du temps, été façonné par l'homme et a trouvé de nombreux domaines d'applications. Qui parle de verre parle de transparence, une propriété extraordinaire. En effet, jusqu'au développement récent des matières plastiques dans la deuxième moitié du vingtième siècle, il était l'unique matériau pouvant être produit en grande quantité avec cette propriété intrinsèque, unique et merveilleuse. Seuls les monocristaux, par nature rares et précieux, avaient cette même propriété. Du fait de sa transparence, nous retrouvons le verre dans de très nombreuses applications liées aux propriétés de la lumière et de son interaction avec la matière transparente : l'optique [1]. De façon spectaculaire, le verre est à l'origine de notre capacité de voir le monde qui nous entoure, du plus petit au plus grand. En effet, c'est l'élément essentiel des microscopes : les lentilles de verre nous permettent

de voir l'intérieur des cellules avec une résolution exceptionnelle. Mais c'est aussi grâce au verre que nous sommes capables d'observer les objets les plus grands, en ayant accès visuellement à l'espace lointain. On peut ainsi, depuis l'existence des premières lunettes astronomiques, visualiser les planètes, les étoiles et les galaxies qui nous entourent.

Dans notre vie de tous les jours, la propriété de transparence du verre est aussi omniprésente, par exemple dans nos vitrages. Indispensable pour faire entrer la lumière naturelle dans notre habitat, une vitre nous permet de voir le monde extérieur de l'intérieur et réciproquement. La possibilité de le colorer [2], tout en gardant la transparence, permet d'ajouter l'esthétique à celle-ci et fait du verre un merveilleux matériau utilisé depuis plusieurs milliers d'années par les artistes.

D'autres propriétés sont tout aussi étonnantes : par exemple, la durabilité que l'on peut illustrer par les vitraux



1. Deux chercheurs du centre de recherche de Saint-Gobain testant la résistance mécanique d'une plaque de verre, en 1929.

exceptionnels de la cathédrale de Chartres, qui datent, pour certains, du XII^e siècle. La transparence a permis de développer l'une des applications emblématiques du verre que sont les miroirs, dont l'un des exemples les plus spectaculaires est la galerie des Glaces à Versailles.

Il faut aussi noter que la neutralité chimique du verre dans les interactions avec d'autres matériaux (gazeux, liquides ou solides) en a fait le matériau rêvé des alchimistes puis des chimistes. Totalement imperméable aux gaz et aux liquides, le verre sert aussi de contenant parfaitement adapté aux vins et alcools, ainsi qu'aux parfums et à tous les produits devant être protégés pendant de longues périodes.

Au fil du temps, nous avons aussi appris à le rendre plus résistant à haute température (il ne l'est pas naturellement): nos cuisines modernes sont équipées de plaques en vitrocéramique, qui permettent par induction de cuire et de chauffer nos aliments.

Le verre résiste aux contraintes mécaniques [3]. Il est capable, sans casser, de supporter des poids importants en compression et en étirement (fig. 1).

Le verre est un matériau d'une dureté exceptionnelle. Il est difficile à rayer,

et seuls des matériaux plus durs comme le diamant y parviennent. Cette propriété est illustrée par les traces visibles sur les miroirs des salons du restaurant Lapérouse à Paris (fig. 2). En effet, ces miroirs portent encore la trace de rayures faites au XIX^e siècle par de belles courtisanes: elles se voyaient offrir de luxueux diamants par les galants qui les invitaient à dîner, et elles testaient la qualité des pierres par leur capacité à rayer le verre des miroirs.

Le verre est aussi un solvant remarquable, dans lequel se dissolvent toutes sortes de minéraux. L'une des applications est la solubilisation des déchets nucléaires ultimes dans une

matrice de verre, en vue de leur possible enfouissement futur.

D'un point de vue électrique, le verre est un excellent isolant, employé dès le début du développement de l'électricité et dont on utilise et modifie encore les propriétés électroniques pour des applications modernes [4].

Enfin, la propriété peut-être la plus intéressante, pour son utilisation si diversifiée, est la variation continue de sa viscosité avec la température (fig. 3). Elle permet de le mettre en forme de façon unique grâce à de nombreux procédés tirant tous avantage de cette étonnante particularité [5].

C'est aussi l'un des premiers matériaux recyclables. Il est effectivement recyclé depuis l'époque romaine [6], et

>>>



2. Miroirs des salons du restaurant Lapérouse à Paris. Ces miroirs ont été rayés par les diamants offerts à de belles courtisanes, qui vérifiaient ainsi la qualité des bijoux reçus.

>>>

de façon industrielle depuis plusieurs dizaines d'années dans de nombreux pays.

Il faut noter que presque toutes ces propriétés exceptionnelles proviennent de la nature amorphe [7] de l'arrangement microscopique des atomes, dont la description physique est encore un sujet de discussion pour les physiciens du XXI^e siècle [8].

D'où vient le verre ?

Le verre est fabriqué à partir de la silice, qui, chimiquement parlant, est du dioxyde de silicium (de formule chimique SiO_2). Le silicium est l'élément le plus abondant de la croûte terrestre continentale (30%) après l'oxygène. On peut le trouver principalement sous forme d'oxydes dans certaines roches ou sous la forme d'ion silicate SiO_3^{2-} , associé à un ion positif donnant ainsi des silicates de sodium Na_2SiO_3 , de potassium K_2SiO_3 ou de calcium CaSiO_3 pour les minéraux les plus courants. La forme cristalline du dioxyde de silicium pur est le quartz (appelé aussi cristal de roche). Le quartz fond à des températures supérieures à 1600°C et on le retrouve souvent comme un des composés majoritaires du sable. Le quartz est loin d'avoir toutes les propriétés du verre ; en particulier, il n'a pas une viscosité variable selon la température.

La date de la découverte du verre n'est pas connue précisément, mais elle remonte à l'Antiquité. Il existe une histoire romancée, rapportée par Pline l'Ancien dans le livre XXXVII de son *Histoire naturelle* : « On raconte que des marchands phéniciens, ayant relâché sur le littoral du fleuve Belus, préparaient leur repas, dispersés sur le rivage. Ne trouvant pas de pierres pour exhausser leurs marmites, ils employèrent à cet effet des pains de natron^(a) sortis de leur cargaison. Ce nitre ayant été ainsi soumis à l'action du feu se transforma avec le sable répandu sur le littoral du fleuve : ils virent couler des ruisseaux transparents d'une liqueur inconnue.

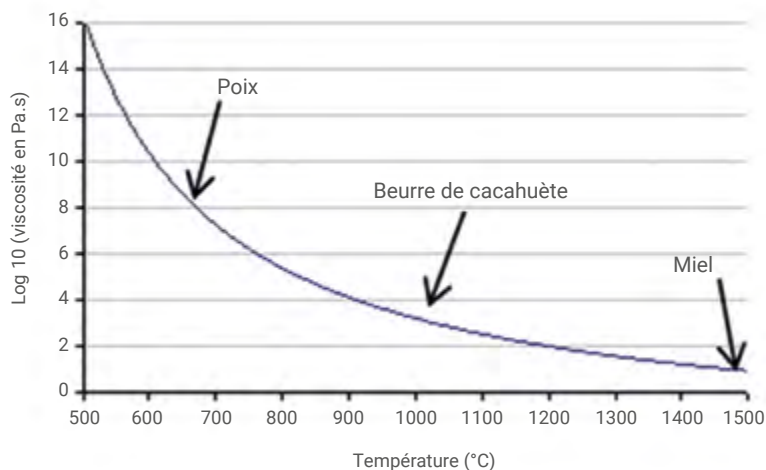
Telle fut l'origine du verre. »

Comment expliquer ce phénomène ?

Le sable du littoral du fleuve Belus est composé en grande partie de silice cristalline, tandis que le natron est une forme naturelle de carbonate de sodium. Nous savons maintenant que le sodium ajouté à la silice a comme effet d'abaisser son « point de fusion » (qui passe de 1650°C à environ 1000°C selon la concentration). Mais, loin de fondre brutalement en passant de l'état solide à l'état liquide, comme le ferait de la glace se transformant en eau par exemple, le matériau « s'amollit » continuellement pour passer de l'état solide à une sorte de pâte vers 800°C ,

puis à une « liqueur » (ressemblant à du miel) vers 1000°C . Ensuite, à plus haute température et toujours de manière continue, il donne un liquide de moins en moins visqueux au fur et à mesure que la température s'élève. C'est donc le mélange du sodium contenu dans le natron avec la silice présente dans le sable qui, sous l'effet de la température élevée du feu, a permis de « fabriquer » pour la première fois du verre. Cette histoire est contestée par de nombreux historiens, mais elle est tellement belle qu'elle mérite d'être racontée. Belle, mais aussi crédible car, comme souvent, les innovations résultent d'une découverte accidentelle doublée de la présence d'un esprit d'observation affûté sachant réutiliser par la suite de façon constructive cette découverte. C'est ainsi que les premiers verres fabriqués étaient un mélange de sable (silice) et de carbonate de sodium, permettant d'obtenir une pâte de verre à des températures accessibles avec un feu de bois.

Quel que soit l'inventeur du verre ou la véracité de l'histoire contée par Pline, on sait maintenant que plus de mille ans avant Jésus-Christ, il existait déjà de nombreux lieux où l'on fabriquait du verre. Dans certains endroits, du fait de l'accès aux matières premières, la pâte de verre brute était fabriquée dans des fours adaptés, puis ce verre brut (appelé maintenant *calcin*) voyageait autour de la Méditerranée pour être transformé au plus près des consommateurs [6].



3. Variation de la viscosité du verre en fonction de la température. L'axe des ordonnées est en échelle log10.



Comme nous l'avons indiqué, l'ajout d'un fondant, le sodium (Na), comme dans l'exemple décrit par Pline, permet d'obtenir les deux propriétés essentielles utiles pour la mise en forme du verre : l'abaissement du « point de fusion », mais aussi et surtout cette variation continue de la viscosité. Assez rapidement, les utilisateurs de verre composé essentiellement de silice et d'un fondant ont observé que ce verre de sodium et de silice était sensible à l'eau et avait tendance à se détériorer au cours du temps. Une amélioration notable a été de s'apercevoir que l'ajout de calcium (sous la forme de carbonate de calcium, de chaux le plus souvent) permettait de diminuer sensiblement cette érosion par l'eau et rendait le verre bien plus durable. Ce mélange de silice, sodium et calcium est à l'origine de la formulation moderne du verre appelé verre sodocalcique. Ce sont ces trois constituants les plus courants qui caractérisent ce qu'on appelle aujourd'hui le verre, bien que d'autres compositions et de nombreuses variantes existent.

Ainsi, comme le décrit Augustin Cochin dans son livre sur la manufacture Saint-Gobain [9] : « Voilà donc la vérité sur tous ces profonds mystères de Murano, de la Bohême et de Saint-Gobain ! Une glace est un objet précieux tiré des matières les plus vulgaires. »

Comme nous l'avons vu, l'innovation qui a permis l'invention du verre vient de l'addition de sodium à de la silice. Mais que se passe-t-il d'un point de vue microscopique ?

Si la silice cristalline (ou quartz) est constituée principalement d'un réseau de molécules de dioxyde de silicium liées les unes aux autres par des liaisons fortes, cette structure se développe dans l'espace et forme un cristal dans lequel les atomes de silice et d'oxygène sont positionnés sur un réseau périodique parfaitement organisé. Du fait de la périodicité de l'arrangement, il est possible à partir de la position d'un atome de situer dans l'espace tous les autres atomes. On pourrait comparer cette organisation à un tas d'oranges bien rangé sur l'établi d'un marchand, dans lequel vous pouvez connaître la position exacte de toutes les oranges. L'adjonction de sodium vient perturber ce réseau bien ordonné en formant un nouveau réseau

contenant des silicates de sodium. Dans la formation des silicates (Na_2SiO_3), une partie des liaisons Si-O est rompue et l'ordre cristallin a beaucoup plus de difficultés à se former. Les atomes de silicium et d'oxygène sont alors en désordre, comme si, pour reprendre l'exemple précédent, le tas d'oranges était maintenant en vrac car des citrons y ont été ajoutés. Ce désordre est la caractéristique structurelle du verre et la raison de sa spécificité. Le mot « verre » désigne d'ailleurs aujourd'hui les arrangements solides non cristallins, caractérisés par un désordre des atomes, de molécules ou même d'objets colloïdaux, c'est-à-dire qu'il est synonyme du terme « matériau amorphe ». Il n'existe donc pas seulement des verres de silice^(b) tels que décrits plus haut, bien que ceux-ci soient de loin les plus abondants. Le sodium joue le rôle de perturbateur, et il est à l'origine de la difficulté à construire un ordre cristallin lorsque le verre fondu est refroidi. Sans sodium, la silice cristallise facilement. Quelques pourcents en poids de sodium suffisent pour maintenir, lors du refroidissement, le désordre caractéristique du liquide. Ce désordre est responsable du comportement rhéologique particulier du verre, ainsi que du fait que le verre « fond » à plus basse température que la silice cristalline.

Le sodium n'est pas le seul matériau utilisable comme fondant, le potassium et le bore ont la même fonction. Le cas du potassium est intéressant, car il a été très utilisé dès l'Antiquité. En effet, comme on l'a vu précédemment, le sodium peut provenir d'une roche naturelle (le natron) ; mais on s'est aperçu, au cours des siècles, que l'on pouvait utiliser comme fondant de la cendre de certains végétaux (fougères ou algues) ou du salpêtre. Dans ces derniers cas, l'apport est du potassium ou un mélange de sodium et de potassium. Cette technique a été beaucoup utilisée dans des régions où il était plus facile de se procurer ces matériaux que le natron.

Hérités de la métallurgie et surtout de la cuisson des céramiques développée dès l'Antiquité, des fours ont été utilisés pour fabriquer le verre. Mais, contrairement au métal qui était récupéré sous forme liquide ou à la céramique qui, elle, restait solide, le verre une fois fabriqué passait de l'état solide à l'état

liquide par un état « pâteux ». Cet état visqueux permettait de le prélever et de le transformer de façon unique. Pour cette raison, le verre était rarement « moulé » comme le fer ou le bronze, mais il pouvait être travaillé directement par soufflage (voir la figure, p. 8). On retrouve des illustrations du travail du verre par soufflage dans l'Antiquité [6].

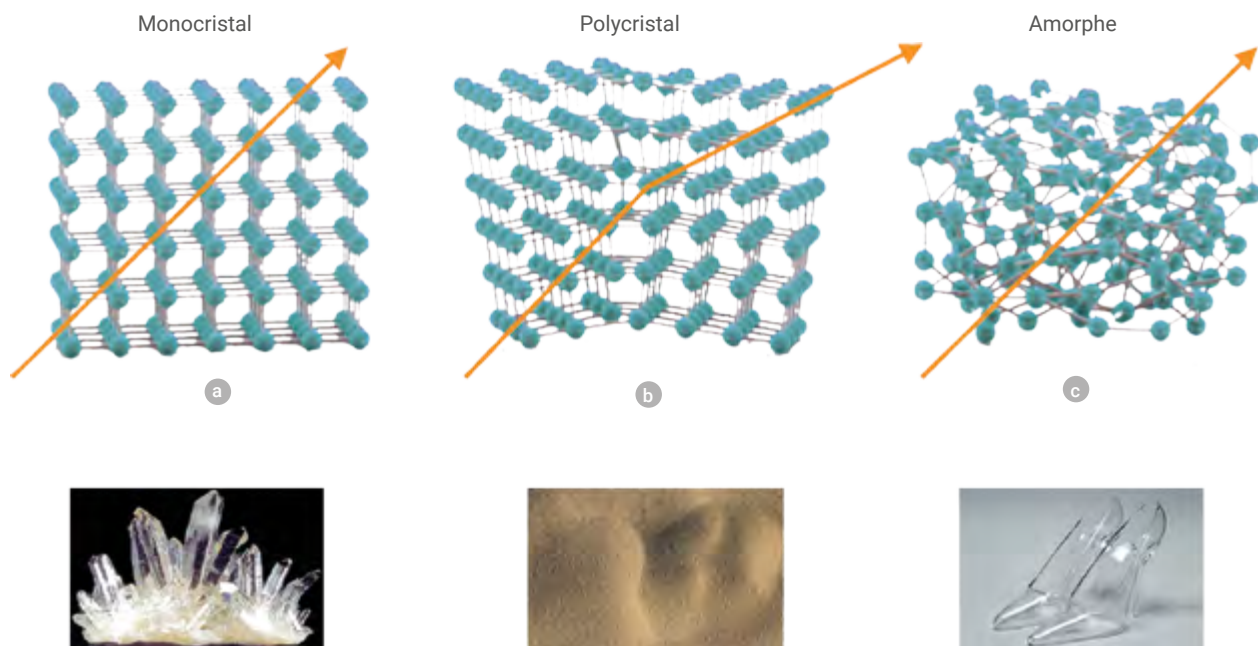
Les propriétés du verre et leur caractère exceptionnel

Transparence

La transparence d'un matériau est une propriété rare. Si nous regardons autour de nous, à part les matières plastiques synthétiques qui n'existent que depuis la deuxième moitié du vingtième siècle, très peu de matériaux solides sont transparents. En dehors du verre, les matériaux transparents sont les pierres précieuses ou semi-précieuses, souvent colorées. Les métaux, les végétaux, les céramiques, s'ils sont colorés, ne permettent pas à la lumière de les traverser sauf s'ils sont en couches extrêmement minces. En revanche, un grand nombre de liquides sont transparents : l'eau, bien sûr, mais aussi l'huile (qui devient opaque lorsqu'elle se fige). Un glaçon (sauf dans certains cas) est bien moins transparent que le même glaçon fondu sous la forme d'eau liquide. Le sucre est aussi un exemple intéressant, car il est blanc à l'état solide (en poudre ou en morceaux) mais devient transparent lorsqu'il fond (avant de subir une transformation chimique pour donner du caramel). Ce phénomène est directement lié au caractère ordonné des solides.

Nous savons qu'un solide cristallin est composé d'atomes ou de molécules ordonnées régulièrement dans l'espace. Lorsqu'un liquide devient solide, dans certains cas, et en particulier si la transformation se fait lentement et avec précaution, on peut former un « monocristal », c'est-à-dire un seul bloc dans lequel l'ordre périodique est conservé, non seulement localement mais dans le cristal tout entier. Les pierres précieuses en sont des exemples, comme l'emblématique diamant, monocristal de carbone pur^(c). Mais en général, lorsque la cristallisation n'est pas parfaitement

>>>



4. Organisation de la matière et trajet des rayons lumineux dans un solide.

(a) Dans un réseau monocristallin, même si l'indice de réfraction varie selon la direction du rayon lumineux, celui-ci ne « voit » en traversant le cristal qu'un seul indice.

(b) Dans un réseau polycristallin, le rayon lumineux rencontre des variations d'indice selon les différentes orientations des cristaux, et est diffracté par les joints de grains.

(c) Un matériau amorphe a un seul indice de réfraction homogène et ne dévie pas les rayons lumineux.

>>>

contrôlée, il se forme de minuscules monocristaux qui s'agglutinent entre eux pour constituer le solide. L'ordre périodique est conservé sur des distances de l'ordre de quelques micromètres, mais ces petits cristaux sont désorientés les uns par rapports aux autres : le matériau est alors polycristallin. Les zones (parois) entre les domaines monocristallins peuvent être considérées comme des défauts, et l'orientation de l'arrangement solide périodique change à travers cette paroi.

Cette organisation a une conséquence sur la propagation de la lumière à l'intérieur du solide, car celle-ci dépend de l'arrangement des atomes qui le composent. Dans le cas d'un monocristal de grande taille (une pierre précieuse par exemple), le rayon lumineux n'est pas modifié à l'intérieur du solide : ce dernier apparaît alors comme transparent (fig. 4a). Le même rayon lumineux traversant un solide polycristallin rencontre des changements d'orientation cristalline fréquents, ce qui a pour effet de diffracter et de diffuser la lumière (fig. 4b).

La signature de cette diffusion est la turbidité qui apparaît dans le matériau, et peut aller jusqu'à une « couleur » blanche. Ceci explique aussi que, lorsque le solide polycristallin fond et que l'ordre périodique disparaît, la propagation de la lumière n'est plus perturbée et le matériau devient transparent. Du fait de la rareté des matériaux monocristallins, les matériaux solides transparents (en dehors du verre et des polymères) sont exceptionnels et généralement de petite taille. Dans le cas du verre, bien qu'étant solide, le matériau est désordonné et il n'existe pas d'ordre cristallin, donc pas de défauts d'orientation. De ce fait, comme dans un liquide, le matériau est transparent (fig. 4c).

Dureté et durabilité

D'autres propriétés importantes du verre tiennent aux caractéristiques de la liaison chimique entre le silicium et l'oxygène (Si-O). En effet, cette liaison est particulièrement robuste, et la structure du verre — comme celle de la silice cristalline — se caractérise par des liens continus et forts qui pontent

1
2
3

1• Voir l'article de T. Cardinal *et al.* dans ce numéro, p. 70.

2• Voir l'article de G. Lelong et D. de Ligny dans ce numéro, p. 64.

3• Voir l'article d'É. Barthel *et al.* dans ce numéro, p. 46.

4• Voir l'article d'A. Piarristeguy *et al.* dans ce numéro, p. 58.

5• Voir les articles de R. Lebullenger et F. Pigeonneau (p. 52), et d'E. Burov *et al.* (p. 40) dans ce numéro.

6• Voir l'article d'I. Pactat dans ce numéro, p. 16.

7• Voir l'article de L. Cormier et D. Neuville dans ce numéro, p. 22.

8• Voir l'article de B. Guiselin et L. Berthier dans ce numéro, p. 28.

9• A. Cochin, *La manufacture des glaces de Saint-Gobain de 1665 à 1865*, Douniol et Guillaumin, Paris (1865). (<https://cutt.ly/c0yb1J2>).

10• www.pourlascience.fr/sd/physique/le-verre-attention-fragile-6229.php

11• C. Inamura *et al.*, "Additive Manufacturing of Transparent Glass Structures", *3D Printing and Additive Manufacturing*, 5, n°4, (2018) 269-283. <http://doi.org/10.1089/3dp.2018.0157>

“ Même si [le verre] est fabriqué et utilisé depuis plusieurs milliers d’années, la nature profonde de sa structure physique fait toujours l’objet de débats scientifiques pointus.”

les atomes de silicium par des atomes d’oxygène en donnant un caractère continument lié à ce matériau (comme dans un réseau à trois dimensions). Les cristaux d’oxyde de silicium pur (le quartz) sont une illustration de la résistance de cette liaison chimique, car ils fondent à température élevée (au-dessus de 1600°C). La force de cette liaison chimique explique aussi la dureté et la résistance mécanique du verre, ainsi que sa durabilité : même exposé aux intempéries, le verre résiste des milliers d’années aux outrages du temps.

Pour autant, même si sa résistance mécanique est bonne, le verre est fragile. La fragilité, qui est une propriété différente de la résistance mécanique, se caractérise entre autres par la résistance au choc. Dans le cas du verre, nous savons tous qu’il se casse facilement [10], en particulier lors d’un choc. C’est une des limites aux applications du verre. Le verre se casse aussi avec l’augmentation de la température, mais ceci est dû à une autre raison : si l’on chauffe le verre de façon non homogène, ce qui est pratiquement toujours le cas^(d), il se dilate

davantage dans les endroits où la température est élevée. Les différences de dilatation introduisent des contraintes mécaniques qui provoquent la cassure du verre. Les scientifiques ont trouvé des solutions pour compenser ce défaut : le verre trempé, qui est contraint par refroidissement rapide de verre chauffé à une température intermédiaire (environ 500°C), ou les vitroceramiques, dans lesquelles des microcristaux sont dispersés dans une matrice verre par une cristallisation partielle contrôlée, ce qui conduit à un coefficient de dilatation thermique quasiment nul.

La robustesse de la liaison chimique reliant silicium et oxygène est aussi la raison pour laquelle le verre résiste bien à la plupart des produits chimiques. Il est donc très utilisé dans les laboratoires pour les contenir, les mélanger, ou les faire réagir entre eux. Son caractère inerte en fait aussi un matériau exceptionnel pour conserver les aliments ou les parfums.

Une autre propriété très intéressante du verre est de pouvoir solubiliser (dissoudre) de nombreux composés ioniques, un peu comme l’eau. En effet, la silice peut se transformer aisément en silicates (SiO_4^{2-}) en s’associant avec des ions métalliques positifs : nous avons vu le cas du sodium (Na^+) ou du potassium (K^+) qui sont utilisés comme fondants, mais pratiquement tous les ions métalliques sont solubles dans le verre liquide et restent donc piégés dans le verre solide à l’état vitreux^(e). Ainsi, les déchets nucléaires ultimes, résidus de la fission de l’uranium dans les centrales nucléaires (principalement ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{90}Y , ^{99}Tc , ^{126}Sn , ^{93}Zr ...), sont dissous dans de la silice fondue à haute température afin d’être incorporés sous forme de verre. Cette capacité à solvater des cations est aussi l’origine principale de la couleur des verres [2].

Conclusion

Le verre est un matériau dont les propriétés exceptionnelles ont permis son utilisation de multiples façons. Nous venons de survoler plusieurs millénaires de son histoire.

L’innovation dans le domaine du verre n’est pas terminée, que ce soit au niveau des utilisations de ce matériau ou bien des procédés mis en œuvre. Et de nouveaux verres sont également découverts, tels que les chalcogénures, intéressants pour leurs propriétés optiques, en particulier leur transparence dans l’infrarouge et leur susceptibilité électrique non linéaire.

Aujourd’hui, il est possible de fabriquer du verre tellement mince qu’il est pliable et vendu en rouleaux. Une équipe du MIT (“Massachusetts Institute of Technology”) a conçu récemment une imprimante 3D utilisant du verre pour la fabrication d’objets [11]. Nous n’avons pas encore épuisé les possibilités du verre.

Sans doute, le plus intrigant dans cette merveilleuse histoire est le fait que même si ce matériau est fabriqué et utilisé depuis plusieurs milliers d’années, la nature profonde de sa structure physique fait encore l’objet de débats scientifiques pointus. La science moderne n’a toujours pas véritablement compris sa structure et l’origine de ses propriétés : elle hésite encore entre un état hors d’équilibre (liquide en surfusion) et un nouvel état de la matière [8]... ■

J’aimerais remercier tous mes collègues de Saint-Gobain qui m’ont beaucoup appris sur ce matériau exceptionnel, en particulier les chercheuses et les chercheurs. Je remercie aussi tous les collaborateurs qui ont contribué à maintenir la mémoire et l’histoire du verre, en particulier Maurice Hammon, Marie de Laubier et Anne Alonzo. Je tiens enfin à remercier les relecteurs de ce texte : Marie Lise Roux, Pascale Fabre et Catherine Langlais.

(a) Le natron est une roche blanche « évaporitique » (roche sédimentaire constituée de sels minéraux) à base de carbonate de sodium, ayant différents usages antiques, comme détergent, conservateur ou désinfectant par exemple.

(b) Il existe aussi des verres de chalcogénures, de fluorures, des verres organiques, métalliques, des verres colloïdaux...

(c) Les couleurs des pierres précieuses transparentes sont en général dues à des défauts ou à des inclusions à l’intérieur de la pierre.

(d) Du verre introduit dans un four est chauffé de façon inhomogène, même si le four est à une température homogène. En effet le verre ne transmettant pas bien la chaleur, l’extérieur sera à une température élevée alors que l’intérieur sera encore froid.

(e) Si le verre cristallisait, ses éléments en solution seraient le plus souvent rejetés comme des impuretés, car trop défavorables énergétiquement pour s’associer au réseau cristallin.