

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,
(378 :27 2ZX ZR SFYNTSFQ Ic-NXYTNWJ SFYZWJQQJ .7) :27 U Q F

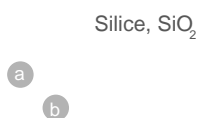
.SXYNYZY IJ UM^XNVZJ IZ LQTGJ IJ 5FWNX (378 :SN[JWXNY IJ 5FWNX

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 \rightarrow SiO₂



1. Comparaison (a) de la structure cristalline du quartz \rightarrow et (b) d'un modèle de verre de silice obtenu par dynamique moléculaire. 1J W J H Y F S L Q J W T Z L J X Z W Q F K N L Z W J F W J U W X J S Y J Q F R F N Q Q J Q R J S Y F N W J V Z N U J Z Y Y W J W U Q N V Z J I F S X Q J X Y W T N X I N R J S X N T S X I J Q c J X U F H J U T Z W T G Y J S N W Q J H W N X Y F Q R F H W T X H T U N V Z J I J V Z F W Y _

Dans la matière condensée, le plus haut niveau d'ordre structural est observé dans les cristaux, où une structure tridimensionnelle ordonnée, car une règle d'ordre peut être définie. Plutôt que la notion de périodicité, l'existence d'une organisation à longue distance, révélée par un diagramme de diffraction, met en évidence l'absence de périodicité dans les verres. L'absence de périodicité dans les cristaux apériodiques (comme les cristaux quasi-cristallins) ou d'empilement. Ces défauts se distinguent de l'absence de périodicité dans les cristaux (comme les cristaux métalliques) ou d'empilement. Ces défauts se distinguent de l'absence de périodicité dans les cristaux (comme les cristaux métalliques) ou d'empilement. Ces défauts se distinguent de l'absence de périodicité dans les cristaux (comme les cristaux métalliques) ou d'empilement.



I (^WNQ +7*8.143 (378 5MTYTYM VZJ

Détail de l'optique d'un spectromètre Raman à l'IMPMC. 1J KFNXHJFZ QFXJW IJ QcJ]HNYFYWNHJ FWWN[J XZW QJ QcTGOJHYNK 1J XNLSFQ 7FRFS JXY W YWTINKKZX JY FSFQ^X FZ RT^JS IZ XUJHYWTR Y JXY [NXNGQJ QcFWWN WJ UQFS &Z UWJRNJW UQFS ZSJ HJQQZQJ JSHQZRJ IJ INFRFS

Les systèmes amorphes n'ont pas de pics de Bragg dans leur diagramme de 3D | è • 3 \ R \$ M • M R M y | f R • R • M 1 \ R [M V R B J K X J K T W R J S Y U F W W J K W T N I N X X J R J S Y I Z S Q N V J X Y H F W F H Y W N X U F W I J X I N X H T S Y N S Z N Y X I Z X J H T S I T R N Y Z J X H F U F H N Y H J Q F S X N K T S V Z M H W S I N Z H Z J N [N Y Y M J W R N H T W W J X U T S I F S Y Q F Y W F S X N Y N T S [N Y W J Z X J (J U M S T H T S K N L Z W F Y N T S X U H N K N V Z J X U T Z W Q J [J W W J V Z N X T S V Z N I J (T S Y W F N W J R J S Y F Z H F X I Z S X T Q N I J H W N X Y F Q Q N X I J Y J R U W F Y Z W J I J K Z X N T S 1 F X T Q N I N K N H F Y N T S I Z S [J R U S E M Y è 3 S J H M S Y N S Z J J Y U W T L W J X X N [J I Z S J U W T U W N Y I N X X J R J S Y I Z S Q N V Z N I J X F S X F U U F W N Y N T S I J X Y W Z H Y Z [N Y W J Z X J H T R R J H T W W J X U T S I F S Y Z S U M S T R S J I ^ S F R N I V Z N Q N G W J Y M J W R T I ^ S F R N V Z J N S Y J W S J (T S Y W F N W J R J U W T U W N Y X I U J S I J S Y Z S N V Z J R J S Y I J Q F U W J X X N T S J Y I Z S [J W W J [T S Y F Z X X N [F W N J W F [J H Q F [N Y J X X J Q F V Z J T g T S U F W Q J I J n â _ T S J I J Y W F S X N Y N T S [N Y W J Z X J â)

☞ 1 & 97 & 38.9.43 ; .97* : 8* encadré 1

La structure d'un verre serait parfaitement connue si la position d'un assemblage d'innombrables atomes pouvait être déterminée, ce qui en pratique nécessite 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. JM M 'è " • M f \ " J 3 (R | M { " M J è M f • | " N X H M X N Y M I N R N S Z J 1 J U F X X F L J I Z [J W W J F Z Q N V Z N I J J X Y Y W F S X N Y N T S [N Y W J Z X J H T W W J X U T S I F S Y Q F Y W F S X N Y N T S [N Y W J Z X J J X Y H T R U Q Y J U F W C y " • M y | f R • | M 3 D | R • f M • y f M M J 3 è 3 f \ R f M 4 \ - è J R • \$ M 3 \ R 3 { " \$ M - è R M | M

>>>

1F HFWFHY WNXFYNTS QF UQZX XNRUQJ JY QF UQZX FS 5FWPX JY -ZKKRFSS JS VZN UWTUTXJSY VZJ Qc Y VZFYWN RJ YFY IJ QF RFYN WJ @ B *S HTRUQ RJSY QF Y Ic&IFR JY ,NGGX UWTUTXJ VZcZS YWFSXUTWY IJ RFY S HJXXNYJ ZS HMFSLJRJSY HTTU WFYNK IJ HTSKNLZWFYNT I UQFHJRJSY IJ RFYN WJ SJ UTZWWFNY XJ UWTIZNWJ UZM INXUTSNGQJ 1F [NXHTXNY XJWFNY FQTWX NSKNSNJ 5F WFYNTSX XJZQJRJSY XTSY UTXXNGQJX ZS I UQFHJRJSY VZJ XN YTZX QJX FYTRJX IZ QNVZNIJ HMFSLJFNJSY XNRZQY I ZS YJQ RTZ [JRJSY HTTU WFYNK JXY YW X KFNQJ JY Q STS UQZX NSKNSNJ 5QZX L S WFQJRJSY VFZSI Q JSY HMFSLJRJSYX HTTU WFYNKX IJ HTSKNLZWFYNTS UJZ [JSY ZSX IJX FZYWJX IF SX IJX W LNTSX IZ QNVZNIJ IJ UQZ UM STR SJ IJ YWFSXNYNTS [NYWJZXX JXY HTRUQ Y J UFW C dans ce numéro U



>>>

Waals, métallique, hydrogène), ainsi que leurs combinaisons au sein du verre. L'histoire thermique subie par le verre est à l'origine de la transparence de ce type de matériau.

- a
- b
- c
- d

Différentes échelles d'ordre

Le terme de désordre peut caractériser les désordres topologique et chimique. Pour cela, plusieurs échelles structurales sont considérées. C'est une échelle qui s'obtient de façon quasi routinière expérimentalement avec de nombreuses techniques, absorption des rayons X

Diagrammes de rayons X

D1

Spectre Raman

Intensité, u.a.

Quartz
Silice

Intensité, u.a.

D2

Quartz 10 s
Silice 100 s

0

5

10

15

200

400

600

800

1000

1200

1400

Vecteur de diffusion, $Q, \text{Å}^{-1}$

Fréquence, cm^{-1}

a

b

3. Comparaison de données expérimentales obtenues sur un cristal de quartz et un verre de silice.

“ 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.”

Cristal

Verre

a b
c d

○ Si⁴⁺
○ O

c-SiO₂

a-SiO₂

4. Réseau aléatoire continu. 7JUW XJSYFYNTSX XHM RFYNVZJX IJ QF XYWZHYZWJ M + 36 HWNXYFQJ W XJFZ FQ FYTNWJ HTSYNSZ UWTUTX UFW ?FHMFWNFJS @ B.U.TZ.W.ZS.LI.WWJ.IJ.XNONHJ NRFLJX IJ W XTQZYNTS FYTRNVZJ TGYJSZJX UFW RNHWTXHT UNJ QJHYWTSNVZJ.JS.YWFWSX HTZHMJ RNS.HJHJ.H.W.N.XYFQ.Q.N.X.Reprinted (adapted) with permission from Huang JY F. (TU^WNLMY & RJWNHFS (MJRNHFQ 8THNJY^

Du réseau aléatoire à un modèle structural hétérogène

Le modèle de Verres simple dérivant des verres d'oxydes est celui proposé par exemple) forment un réseau polymérique qui est la charpente structurale du verre.

Les modificateurs de réseau ou cations alcalins, alcalino-terreux, métaux de transition) ne peuvent pas, seuls, constituer un réseau et doivent être associés à un formateur de réseau pour assurer la connectivité, alors qu'en s'associant à des tétraèdres silice composés de deux niveaux de coordination, leurs liaisons avec l'oxygène ont un caractère plus ionique et donc plus fragile.

Le modèle de réseau aléatoire continu est basé sur une observation d'une couche mince de silice composée de deux niveaux de coordination, leurs liaisons avec l'oxygène ont un caractère plus ionique et donc plus fragile.

Bien qu'homogène macroscopiquement, la structure du verre peut montrer des hétérogénéités à l'échelle nanométrique. La microscopie électronique



Régions riches en alcalins

a

b

c

Régions riches en formateurs de réseau

5. Organisation structurale à moyenne distance dans les verres.

F 7JUW XJSYFYNTS XHM RFYNVZJ IZ W XJFZ FQ FYTNWJ RTINKN UWTUTX UFW ,WJF[JX @ B G (FSFZ) IcFQHFNQNSX IFSX ZSJ XNRZQFYNTS UFW I^SFRNVZJ RTQ HZQFNWJ IcZS [JWWJ FQZRN S H .RFLJX 2*9 IcZS [JWWJ W [QFSY IJX M Y WTL S NY X IJ INXYWNGZYNTS HMNRNVZJ IcFUW HMNJX JS FYTRJX IJ _NWHTSNZR

tronique en transmission a mis en évidence des hétérogénéités chimiques dans un verre parfaitement trempé et ne présentant pas de démixtion à l'échelle Q è | \ f \ y 3 { " M 8 ã 9 # M a è M Ñ (d n h é à M a i s l e f a R i m p l i q u e pas que 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 è \ Q f M M Ö | M 4 J Q R • M m i q u e 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. M J M f F è (3 • M \ R M F " R M pouvant conduire le système vers une cristallisation partielle, ce qui est parfois recherché pour former des vitrocéramiques, systèmes mélangeant verre et y / è f f M | 3 f • è J J 3 R f M 8 à 9 # Ces échelles s'étendant sur quelques R è R \ Q • | f M f \ R • M R \ | M 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 implique pas que tous les atomes se placent aléatoirement de désordre doit être nuancée et nécessite de bien prendre en compte J f M 3 D | R • f M / J J f M f y è • 3 è J f \$ M J è M c h i m i q u e l i m i t r i q u e , l ' o r g a n i s a t i o n è \ Q 3 { " # M M J M è y y è | è 3 • M è J | \ f M " R M \ | M u M \ " | • M 3 f • è R \$ M Ñ R 3 f f è R • M (R | è J ment 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 variété. M J M f F è (3 • M \ R M F " R M désormais remise en question avec les preuves expérimentales d'hétérogénéités au-delà du nanomètre. a è M è | è • | 3 f è • 3 \ R M M f M Ö " • è • 3 R J M m i m i q u e s d a n s l e s v e r r e s e t l e l i q u i d e f " | \ R " M f • M R f f è 3 | M y \ | M è D 3 R | M n o t r e M i s i o n S t r u c t u r a l e d e s m a t é r i a u x a m o r p h e s e t m i e u x c o m p r e n d r e c e r t a i n s p r o p r i é t é s d e s v e r r e s . L ' é v o l u t i o n d e l ' o r g a n i s a t i o n s t r u c t u r a l e e t l a f o r m a t i o n d e c e s h é t é r o g é n é i t é s d a n s l ' é t a t s u r f o n d u , b i e n q u e s o u v e n t R (J 3 (f M è | M 3 D 3 J f M ú M \ f | - | \$ M d o i v e n t é t r e m i e u x c a r a c t é r i s é e s e x p é r i m e n t a l e m e n t p o u r a p p r é h e n d r e t o u t e l a c o m p l e x i t é d u p h é n o m è n e d e t r a n s i t i o n v i t r e u s e . ■



I' 9TZINH nã6Z JXY HJ VZ ZS HW Reflets de la physique 44-45
NS L Q J F A X C e r a m . S o c . 5 4
15 > - Z e r a l) N W J H Y N R F L N S L T K F Y \ T I N R J S X N T S F Q X N Q N H F L Q F X X N a n o l e t t . 1 2
I, 3 , W J F [J X * = & + 8 F S I Y M J X Y W L Q F X X N o n - C r y s t a l l i n e S o l i d s 7 1
I (1 J 1 a x i v 5 J W H T Q F Y N T S H M F S S F Z S N [J W X F Q N I J F Y T I J X H W N G J X Y W Z H Y Z W J F S I I ^ S F R N H X T K L Q R J J Q S o l . R e p . 7
14) F W L e F a Z I 2 Z Q Y N X H F Q J X Y W Z H T K L Q F X X J X T G X J W [F Y N T S X T K U M F S I S F S T X H F Q J M J Y J W T L J S J N Y N J X Y W Z H Y Z W J F S I X H F S S N S L J Q J H Y W T R N H W T X H W T o b C r y s t a l l i n e S o l i d s 3 5 8
14) F W L e F a Z I 2 J X T X H T U N H X H F Q J I J X H W N U Y N T S T K S Z H Q J F Y N T S U L Q F X X A p p l . P h y s . L e t t . 9 9
I, 8 5 F W P X J Y - 2 - Z K K R F S , Q F K T Z W Y M X Y F Y S c i e n t i f i c F F Y Y J W
I > (M F R U N T S 2 ' Q Y W ^ n ã 5 W T U R H F S N V Z J X I J X [J W W J X R Y F Q Q T e c h . I n g . M a t é r . F o n c t . - M a t é r . B i o s o u r c é s , G F X J I T H Z R J S Y F N W J I 9 . 5 < *'