

Structure des matériaux désordonnés à l'échelle atomique

Vers une compréhension de l'ordre à moyenne portée par les méthodes de simulation numérique

Carlo Massobrio et Massimo Celino

Summary **Atomic scale structure of disordered materials: toward an understanding of intermediate range order via computer simulation**

The concept of short range order is largely developed to describe disordered systems, since it is based on the idea that structural correlations do not extend beyond the first shell of neighbors. However, a more extended level of structural order (intermediate range order, IRO) can be found in disordered network forming systems, as those belonging to the AX_2 family ($A = \text{Si, Ge}$; $X = \text{O, Se, S}$). IRO manifests itself through the appearance of a first sharp diffraction peak in the total structure factor. This feature arises at values of the momentum transfer in reciprocal space definitely lower than those associated to the main peak, which is related to the short range order. Disordered network forming system have a high technological impact, since they can play the role of host glassy matrices whose structure can be changed by addition of fast ionic species, the so-called network modifiers. In this paper we show that first principles molecular dynamics, which ensures a self-consistent solution of Newton equations, is the method of choice to link the microscopic origins of IRO to specific features of the atomic structure. By going beyond the predictions of more qualitative approaches, the description of chemical bonding on the basis of state-of-the-art density functional theory allows to conclude that intermediate range order is compatible with the presence of homopolar bonding. These are responsible for moderate deviations from chemical order.

Mots-clés **Matériaux désordonnés, propriétés structurales, dynamique moléculaire, fonctionnelle de densité.**
Key-words **Disordered materials, structural properties, molecular dynamics, density functional theory.**

Comment aborder l'étude de l'ordre à moyenne portée ?

Les systèmes désordonnés sont couramment identifiés sur la base de la portée réduite de leur degré d'ordre structural. Cet ordre à courte portée est limité, dans la plupart des cas, aux distances entre plus proches voisins et disparaît au-delà de ces longueurs caractéristiques. Toute forme d'organisation structurale impliquant des distances plus élevées, et qui met en jeu une corrélation spatiale entre un nombre fini de couches de voisins, contribue à l'établissement d'une forme d'ordre plus prononcée, l'ordre à moyenne portée. Comment cet ordre apparaît-il et de quelle manière pouvons-nous le caractériser ? Dans le cas des réseaux désordonnés liquides et amorphes de type AX_2 ($A : \text{Si ou Ge}$; $X : \text{O, S ou Se}$), on fait appel aux facteurs de structure obtenus par diffraction des neutrons ou des rayons X. Ces grandeurs présentent un premier pic aigu (FSDP, « first sharp diffraction peak ») pour des vecteurs d'ondes dans l'espace réciproque compris entre 1 et 2 \AA^{-1} [1]. Étant donné que ces valeurs sont inférieures à celles correspondant au pic principal, le FSDP doit être associé à un ordre qui s'établit sur des distances plus grandes que les liaisons entre les premiers voisins. Ces distances sont

typiquement comprises entre 5 et 15 \AA . Si l'on se situe à l'échelle atomique, la compréhension de l'ordre à moyenne portée, étroitement liée à celle de l'origine du FSDP, nécessite des modèles structuraux fondés sur l'existence de corrélations spatiales étendues. Parmi les schémas phénoménologiques proposés à ce titre, rappelons celui qui consiste à associer des plans atomiques à la composante de Fourier correspondant au FSDP. Dans un article paru en 1996, P.H. Gaskell et D.J. Wallis proposent la notion de quasi-plans dans les verres, en analogie avec les plans de Bragg dans les cristaux [2]. Cependant, la présence de ces plans dans un réseau désordonné n'a jamais été confirmée expérimentalement, ce qui prouve qu'une mémoire de l'état cristallin ne peut pas survivre dans les états liquides et amorphes. Selon un deuxième modèle, l'ordre à moyenne portée est lié aux corrélations entre agrégats d'atomes [3]. Cette idée a un caractère purement générique, car elle ne donne aucune information sur la taille et le mécanisme de formation de ces agrégats. Dans une troisième approche, l'espace est partagé en cations et en particules fictives associées aux régions vides, les interactions entre ces deux entités étant supposées être responsables de l'apparition du FSDP [1]. Il s'agit du modèle, élaboré par S. Elliott, qui associe les corrélations à courte portée du

système cations-vides aux corrélations à moyenne portée dans le système réel. Les idées de S. Elliott sont très souvent utilisées pour une première interprétation des données expérimentales, mais elles sont loin d'être applicables à tous les réseaux désordonnés.

Vers la fin des années 80, le caractère hypothétique et qualitatif de ces propos a stimulé les premières applications de la modélisation à l'échelle atomique (dynamique moléculaire) à l'étude de l'ordre à moyenne portée. Dans le cas d'un système modèle constitué par des sphères dures chargées de deux espèces différentes, un premier résultat probant avait montré qu'il existe un lien entre l'apparition du FSDP, la formation de tétraèdres et le rapport entre les rayons des sphères [4]. Lorsque le rapport entre les rayons se situe à l'intérieur d'un intervalle bien défini, la coordinence AX_4 entre des cations A de charge + 4 et des anions X de charge - 2 favorise la formation d'un réseau de tétraèdres et l'établissement de l'ordre à moyenne portée. A la lumière de cette analyse, la présence de défauts de coordinence AX_2 , AX_3 et AX_5 et de défauts homopolaires n'est pas compatible avec l'ordre à moyenne portée. Cet ordre semble se manifester lorsque des motifs géométriques bien définis (les groupes AX_4) sont reliés les uns aux autres par des ponts entre les atomes A qui se partagent un, voir deux atomes de type X. Déjà, à partir de 1980, les limites d'une telle approche étaient mises en exergue par de nombreuses évidences expérimentales qui faisaient état d'un nombre non négligeable de liaisons Ge-Ge et Se-Se dans l'amorphe $GeSe_2$ [5].

Plus récemment, le développement des moyens de calculs et l'extension du formalisme de la dynamique moléculaire ont permis la prise en compte explicite de la structure électronique du système et, par conséquent, ont accru la fiabilité de ces modélisations [6]. Dans le cadre unifié de la dynamique moléculaire *ab initio* qui décrit à la fois la dynamique des atomes et l'évolution dans le temps de la liaison chimique, il est désormais possible de traiter les interactions donnant lieu à l'ordre à courte et à moyenne portée avec une très grande précision. De ce fait, le calcul du champ de forces s'est affranchi de toute approximation empirique sur la nature des liaisons entre les atomes. L'application de cette démarche aux réseaux désordonnés SiO_2 et $GeSe_2$ a montré qu'une relation étroite existe entre la nature de la liaison (plus ou moins ionique) et la formation d'unités tétraédriques prédominantes, ces deux éléments étant accompagnés par l'apparition du FSDP dans le facteur de structure [7-8]. Les systèmes SiO_2 liquide et amorphe sont constitués par des tétraèdres SiO_4 reliés les uns aux autres par le partage d'un atome d'oxygène (connexion partageant les sommets, « corner sharing »). Les liaisons Si-Si et O-O entre premiers voisins sont absentes et apparaissent seulement à très hautes températures [7]. Par voie de conséquence, l'arrangement structural adopté par le silicium et l'oxygène dans ce composé est quasiment identique à celui que l'on pourrait envisager en se basant sur les modèles empiriques des années 80, qui surestiment le caractère ionique de l'interaction. Quelle est la clé pour comprendre ce résultat ? En effet, la forte différence d'électronégativité entre Si (1,8) et O (3,5) rend très ardue toute liaison directe entre les atomes de la même espèce. Ce constat justifie partiellement une description fondée sur des charges ponctuelles de signes opposés (Si : + 4, O : - 2) distribuées dans l'espace selon la proportion stœchiométrique. La situation est bien différente dans le cas des systèmes désordonnés $GeSe_2$. Dans une série d'articles

récents, nous avons montré que, dans le liquide $GeSe_2$, les tétraèdres sont majoritaires parmi toutes les formes de coordinence possible entre les atomes de Ge et de Se, mais ils coexistent avec un nombre non négligeable de défauts homopolaires Ge-Ge et Se-Se [8-10]. Si l'on diminue artificiellement le degré d'ionocité de la liaison en modifiant la partie échange et corrélation de l'énergie totale, de manière à déplacer la charge de valence de l'espace autour des atomes vers celui entre les atomes, l'ordre à moyenne portée disparaît [9]. Ce changement se manifeste par une diminution marquée du nombre de tétraèdres et l'absence du premier pic aigu dans le facteur de structure. La différence d'électronégativité est moins importante dans $GeSe_2$ que dans SiO_2 , car les valeurs respectives sont 1,8 pour Ge et 2,5 pour Se. Cette différence suggère qu'en partant du SiO_2 , un degré d'ionocité moins accentué n'est pas incompatible avec l'ordre à moyenne portée, mais elle ne dit rien sur la véritable structure atomique sous-jacente. De plus, on est conduit à conclure que les systèmes désordonnés $SiSe_2$ pourraient être très semblables à leurs analogues $GeSe_2$, car l'électronégativité est la même pour Ge et Si. Du point de vue expérimental, l'ordre à moyenne portée est aussi bien observé dans l'amorphe $GeSe_2$ que dans l'amorphe $SiSe_2$, la structure cristalline de ce dernier comportant des tétraèdres connectés exclusivement par partage de deux atomes de Se (connexion de type « edge sharing »).

Le but de cette contribution est d'abord de comprendre comment l'ordre à moyenne portée peut correspondre à des organisations structurales distinctes. En évoquant le cas connu des systèmes désordonnés $GeSe_2$, et en nous intéressant au cas du $SiSe_2$, nous montrons aussi jusqu'à quel point le simple critère lié à la différence d'électronégativité entre les deux constituants est insuffisant pour prédire la structure atomique d'un système AX_2 . Cet objectif est abordé par une étude du liquide $SiSe_2$, qui a été effectuée en tenant compte des résultats déjà obtenus pour les systèmes désordonnés $GeSe_2$. Nous nous concentrons sur les liquides car les structures amorphes correspondantes sont tout simplement obtenues par trempe à partir des températures plus élevées, l'ordre à moyenne portée ne variant pas d'une manière significative.

Aspects méthodologiques : corrélation entre liaison chimique et structure atomique

Dans nos simulations, les atomes sont placés dans une boîte périodique avec une densité (masse volumique) égale à la densité expérimentale que l'on souhaite reproduire. Le volume doit être suffisamment grand pour permettre la prise en compte de distances typiques de l'ordre à moyenne portée. Cela est atteint si les côtés de la boîte sont plus grands que 15 Å. Le compromis entre ces considérations et la nécessité de ne pas alourdir les coûts du calcul nous a conduit à choisir des modèles limités à 144 atomes. Le choix des positions initiales ne revêt pas en soi une importance majeure, car le système doit perdre la mémoire de cette configuration et être mis en condition d'échantillonner ses positions et ses vitesses d'une manière statistiquement fiable à la température voulue. Dans le cas des simulations de l'état liquide, l'énergie cinétique attribuée aux particules au départ correspond à une température très élevée qui est progressivement réduite une fois que chaque atome a

parcouru une distance égale à plusieurs distances interatomiques. Cette première phase de l'évolution temporelle, qui amène l'ensemble des atomes à leur équilibre thermodynamique, n'est pas prise en compte dans le calcul des moyennes sur le temps du facteur de structure $S(q)$ ou des fonctions de distribution de paire $g_{\alpha\beta}(r)$. Une bonne précision statistique nécessite différentes conditions initiales qui sont le point de départ d'évolutions temporelles à l'équilibre les plus longues possible. Les calculs de dynamique moléculaire permettent de résoudre numériquement les équations du mouvement pendant des intervalles de temps pouvant aller, en fonction du nombre d'atomes, jusqu'à quelques dizaines de picosecondes. Ces intervalles sont suffisants pour décrire la thermodynamique d'un système, à condition que l'état stationnaire d'équilibre soit atteint. C'est largement le cas dans les liquides.

Dans le cadre de la dynamique moléculaire *ab initio* [6], les atomes se déplacent dans l'espace sous l'action d'un champ de force directement dérivé, pour chaque configuration atomique, à partir de la théorie de la fonctionnelle de densité. Selon ce formalisme, pour une configuration atomique donnée, l'énergie totale d'un système d'électrons et ions en interaction est une fonctionnelle unique de la densité électronique [11]. Cette dernière grandeur peut être exprimée comme une fonction d'orbitales indépendantes à une particule, les fonctions d'onde. Dans la dynamique moléculaire *ab initio*, un ensemble de degrés de liberté électroniques fictifs évoluant en même temps que les atomes est associé à ces fonctions d'onde, ce qui permet à la structure électronique du système de s'adapter à tout changement des positions atomiques, sans abandonner l'état fondamental (évolution adiabatique) [6-10]. Par rapport aux modèles empiriques, la structure

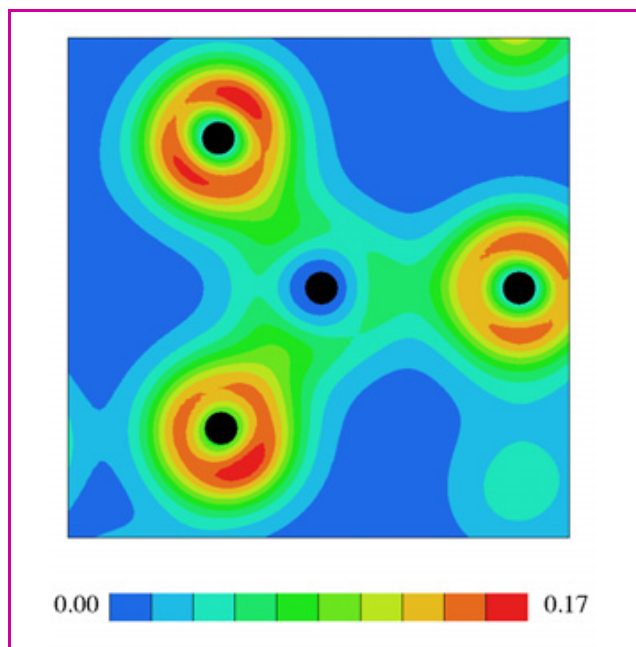


Figure 1 - Courbes de niveau de la densité électronique de valence pour trois atomes de Se et un atome de Ge (au centre), dans le liquide GeSe_2 .

La configuration a été obtenue à $T = 1\,100\text{ K}$. Les trois atomes de Se sont sur le plan de la figure, l'atome de Ge environ $1,5\text{ \AA}$ au-dessus. Le calcul a été effectué en tenant fixes les positions des atomes et en faisant converger la structure électronique vers son minimum d'énergie (état fondamental). La densité électronique de valence est donnée en unités $e/a.u.^3$, e étant la charge de l'électron.

électronique peut à la fois s'adapter aux différentes configurations microscopiques et déterminer leurs changements. En effet, la distribution spatiale des électrons de valence n'est plus déterminée *a priori* et, surtout, elle n'est plus concentrée d'une manière ponctuelle dans l'espace comme dans l'hypothèse du schéma cations-anions. Un exemple probant est donné par les courbes de niveau de la densité électronique de valence obtenues pendant nos simulations et montrées dans la figure 1. Pour une configuration atomique donnée du liquide GeSe_2 , nous avons sélectionné trois atomes de Se et un atome de Ge. Ce dernier, qui se trouve au centre de la figure, est situé à environ $1,5\text{ \AA}$ au-dessus du plan défini par les atomes de Se. Il s'agit d'un arrangement de type AX_3 qui témoigne de la variété de coordinences existantes dans ce système. Le dépeuplement des électrons de valence autour du Ge et le profil sphérique de la densité de charge autour des Se indiquent clairement que le caractère ionique de la liaison est très accentué. Néanmoins, nous observons non seulement que la charge a une extension spatiale non négligeable mais aussi qu'elle possède une composante directionnelle dirigée, des atomes de Se, dans la direction de l'atome de Ge. Cette démonstration de la nature iono-covalente de la liaison électronique dans un composé AX_2 confirme le bien fondé des modèles théoriques capables de décrire la structure atomique et la structure électronique sur un pied d'égalité et au même niveau de fiabilité.

Ordre chimique et propriétés structurales

Étant donné que la détermination expérimentale de la structure d'un réseau désordonné est surtout basée sur des mesures effectuées dans l'espace réciproque, nous nous intéressons à la comparaison entre les facteurs de structure totaux mesurés et calculés pour les deux liquides GeSe_2 et SiSe_2 (figure 2). Les températures choisies sont situées, relativement aux points de fusion (T_f) respectifs, de manière à obtenir le même rapport T/T_f dans les deux systèmes. Pour

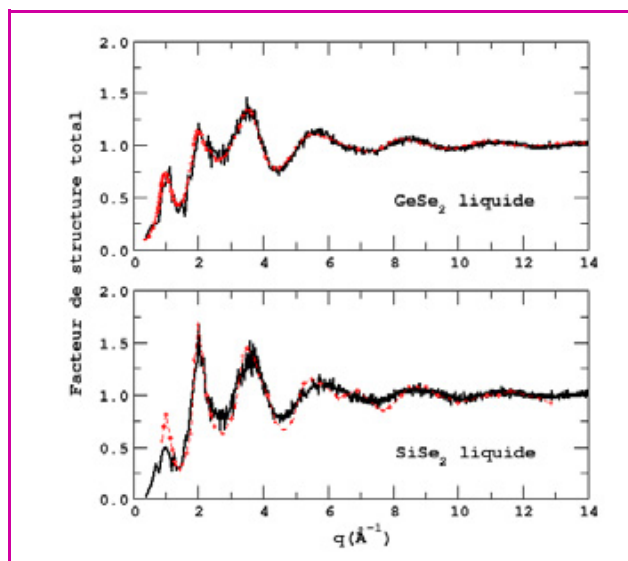


Figure 2 - Facteurs de structure totaux pour les deux liquides GeSe_2 et SiSe_2 à $T = 1\,100\text{ K}$ et $T = 1\,300\text{ K}$ respectivement.

Les courbes rouges correspondent aux données expérimentales, obtenues à $T = 1\,050\text{ K}$ pour GeSe_2 [15] et à température ambiante dans la phase amorphe pour SiSe_2 [20].

GeSe₂ (SiSe₂), les mesures sont disponibles dans l'état liquide (amorphe). Cependant, pour SiSe₂ les calculs ont été effectués pour une phase liquide à la même densité que l'amorphe. L'accord est très bon sur tout l'intervalle des vecteurs d'onde q . Pour des petites valeurs de q (1 Å⁻¹), l'apparition du premier pic aigu est une indication de l'établissement d'un ordre à moyenne portée dans les deux systèmes. La faible sous-estimation de la hauteur du FSDP dans le cas du SiSe₂ est cohérente avec l'augmentation attendue d'intensité en passant de la phase liquide à la phase amorphe à la même densité. Nous remarquons qu'un accord aussi favorable pour une grandeur qui est spécifiquement associée à des distances bien au-delà des interactions entre plus proches voisins est la meilleure preuve de la validité des modèles périodiques utilisés dans les simulations. Des différences notables entre les deux systèmes subsistent dans la région comprise entre 2 et 4 Å⁻¹, ce qui est lié à l'ordre à courte portée. Les pics et les minima sont beaucoup plus prononcés dans le liquide SiSe₂. Ce comportement suggère que les corrélations spatiales entre premiers voisins sont mieux définies que dans le cas du liquide GeSe₂. Pour mieux apprécier la portée de ces différences dans l'espace réel, nous faisons appel aux fonctions de distribution de paire $g_{\alpha\beta}(r)$. Dans le cas expérimental, ces quantités sont obtenues par intégration de Fourier des facteurs de structure, procédure d'autant plus précise que le nombre de vecteurs d'onde est élevé. La portée finie de l'intégration engendre des contributions artificielles qui apparaissent pour des petites distances, ce qui rend ardue l'interprétation des résultats. La dynamique moléculaire donne, par contre, un accès direct aux $g_{\alpha\beta}(r)$, qui sont calculées, pour toute distance compatible avec la grandeur de la boîte, en enregistrant le nombre de fois que deux particules sont séparées par une longueur r au cours de la trajectoire temporelle.

Dans la figure 3, nous montrons les fonctions de distribution de paire $g_{\alpha\beta}(r)$ pour les deux liquides. Par intégration de ces fonctions dans l'espace direct, nous obtenons les nombres de coordination $n_{\alpha\beta}$, qui fournissent le nombre de voisins

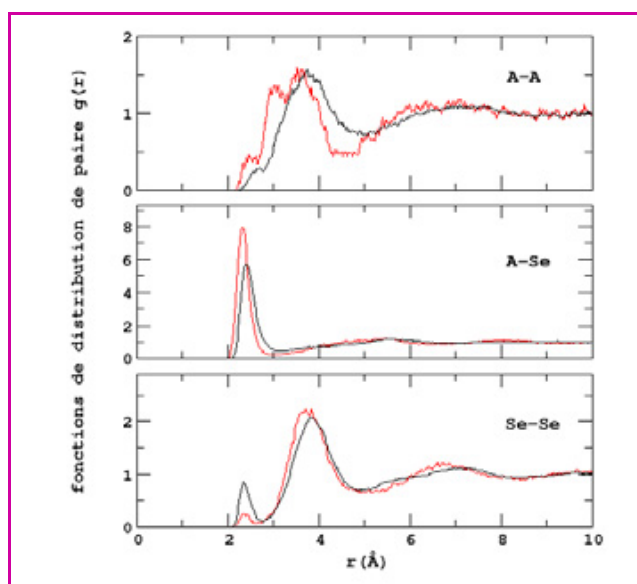


Figure 3 - Fonctions de distribution de paire A-A, A-Se et Se-Se pour les deux liquides ASE₂ (A : Ge, Si) à T = 1 100 K et T = 1 300 K respectivement.

La courbe noire donne les résultats pour GeSe₂ et la rouge pour SiSe₂.

d'une espèce donnée autour de l'atome. Le liquide SiSe₂ est caractérisé par une succession plus marquée de couches des voisins. La distribution $g_{\text{SiSi}}(r)$ comporte deux pics principaux. Le premier est situé à 3 Å et correspond, dans la structure cristalline du SiSe₂, à la distance entre deux atomes de Si faisant partie de deux tétraèdres dans une connexion à arête commune. Les connexions partageant les sommets contribuent au deuxième pic dans la fonction de distribution de paires $g_{\text{SiSi}}(r)$ et constituent un tiers de toutes les connexions entre les tétraèdres. La distribution $g_{\text{GeGe}}(r)$ est très différente. Le pic principal a une largeur à demi hauteur d'environ 1,5 Å et le deuxième maximum est très aplati, ce qui témoigne d'une perte rapide des corrélations entre les différents atomes de Ge pour des distances supérieures à 5 Å. A la fois dans $g_{\text{SiSi}}(r)$ et dans $g_{\text{GeGe}}(r)$, on peut observer un maximum peu prononcé pour des distances comprises entre 2,4 Å et 2,7 Å. Ce détail des distributions est dû à la présence de défauts homopolaires Si-Si et Ge-Ge. La distribution $g_{\text{SiSe}}(r)$ est très pointue à 2,30 Å, la distance entre premiers voisins Si-Se. Par comparaison, la hauteur du pic correspondant dans $g_{\text{GeSe}}(r)$ est fortement réduite, et sa forme plus large. Les nombres de coordination relatifs à ces deux cas sont $n_{\text{GeSe}} = 3,76$ et $n_{\text{SiSe}} = 3,86$ pour GeSe₂ et SiSe₂ respectivement. Du côté des distributions $g_{\text{SeSe}}(r)$, les deux distributions montrent un premier pic pour des distances comparables (2,35 Å), suivi par un pic plus important près de 4 Å. Le premier pic est associé aux défauts homopolaires Se-Se, plus nombreux dans le liquide GeSe₂, comme l'indiquent les nombres de coordination ($n_{\text{SeSe}} = 0,37$: liquide GeSe₂, $n_{\text{SeSe}} = 0,09$: liquide SiSe₂). Le deuxième pic est le reflet des corrélations structurales entre différents atomes de Se appartenant à un même tétraèdre.

A partir des nombres de coordination, nous pouvons extraire d'autres renseignements sur la structure des deux liquides. Selon la loi baptisée « 8-N » par S. Elliott, le nombre de voisins d'un atome dans un réseau à deux composantes est prévisible en tenant compte de sa position dans le tableau périodique [12]. En d'autres termes, des atomes dans la colonne 6 comme O et Se sont censés avoir 2 voisins, tandis que ce nombre devient 4 pour Si ou Ge. Pour tout système qui suit cette loi, on peut déterminer le degré d'ordre chimique qui est maximal lorsque le nombre de liaisons entre les atomes d'espèces différentes (liaisons hétéropolaires) est le plus élevé possible, par rapport à la composition. Par exemple, dans le cas du GeSe₄, la formation de liaisons homopolaires est inévitable, et cela sans que l'ordre chimique en soit nécessairement affecté. La mesure de cet ordre s'obtient par les nombres de coordinations moyens, $n_{\alpha} = n_{\alpha\alpha} + n_{\alpha\beta}$, α et β étant Si, Se ou Ge. La loi « 8-N » est mieux respectée par le liquide SiSe₂ car $n_{\text{Si}} = 3,96$ et $n_{\text{Se}} = 2,02$. Ces valeurs sont très proches de celles d'un réseau de type « 8-N » parfait (4 et 2 respectivement), mais contiennent aussi une contribution due aux défauts homopolaires ($n_{\text{SiSi}} = 0,10$, $n_{\text{SeSe}} = 0,09$). La loi « 8-N » s'applique moins bien au liquide GeSe₂ qui est décrit par des nombres de coordination moyens $n_{\text{Ge}} = 3,80$ et $n_{\text{Se}} = 2,25$. Bien que la déviation de la loi « 8-N » soit limitée à 12 %, ce système ne peut pas être considéré comme chimiquement ordonné, le nombre de liaisons homopolaires entre les atomes de Se ($n_{\text{SeSe}} = 0,37$) étant assez élevé.

Les différents degrés d'ordre chimique donnent lieu à des variations notables dans les coordinences des atomes. Ces quantités sont définies en choisissant un rayon de coupure approprié entre plus proches voisins et en excluant dans le

dénombrement tous les atomes qui se trouvent au-delà de la région sphérique correspondante. Un bon choix consiste à adopter une valeur légèrement supérieure au premier pic de la fonction de distribution de paires entre les atomes d'espèces différentes. Considérons d'abord le cas du liquide SiSe_2 . Le pourcentage d'atomes Si quatre fois coordonnés est de 79 % et dans 70 % des cas, les quatre voisins du Si sont des atomes de Se. Les liaisons du type Si-SiSe₃ concernent 9 % des Si. Des unités SiSe₃ (8,3 %) et SiSe₂ (4,6 %) sont aussi présentes. Parmi les atomes de Se, 88 % sont deux fois coordonnés, et 12 % d'entre eux forment des liaisons homopolaires. Les mêmes analyses, appliquées au liquide GeSe_2 , donnent un pourcentage moindre d'atomes de Ge quatre fois coordonnés (61 %), tandis que 22 % d'entre eux sont trois fois coordonnés et 11 % cinq fois coordonnés. Les liaisons homopolaires concernent 32 % d'atomes de Se, dont seulement 70 % sont deux fois coordonnés.

Une vision très détaillée de la structure et de ses changements dans le temps...

La dynamique moléculaire permet de s'appuyer sur la visualisation des coordonnées du système pour mieux comprendre sa structure et les mécanismes de formation et de rupture des liaisons au cours du temps. La *figure 4*

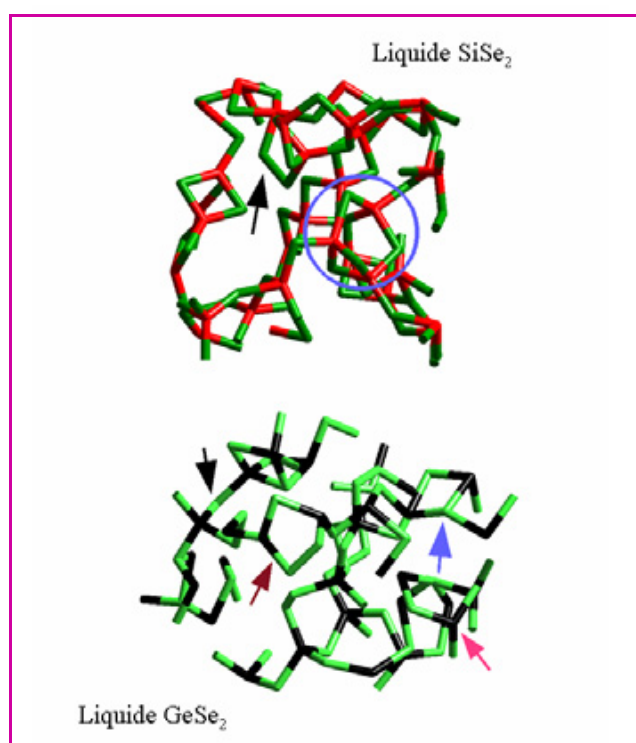


Figure 4 - Partie supérieure : configuration du liquide SiSe_2 à $T = 1\,300\text{ K}$.

Les traits rouges correspondent aux atomes de Si et les verts aux atomes de Se. Le cercle bleu met en évidence un anneau chimiquement ordonné (3 atomes de Si, 3 atomes de Se). Une liaison homopolaire Se-Se est indiquée par la flèche noire.

Partie inférieure : configuration du liquide GeSe_2 à $T = 1\,100\text{ K}$.

Les traits noirs correspondent aux atomes de Ge et les verts aux atomes de Se. Les flèches mettent en évidence une connexion « corner-sharing » (flèche noire), un anneau formé par 5 atomes et contenant une liaison homopolaire Se-Se (flèche marron), un atome de Se trois fois coordonné (flèche bleu) et un atome de Ge trois fois coordonné (flèche rouge).

reproduit les configurations atomiques à un instant donné pour les liquides GeSe_2 et SiSe_2 . Chaque liaison est représentée par un segment liant deux atomes partagé selon les couleurs attribuées aux différentes espèces (rouge pour Si, noir pour Ge et vert pour Se). Les images mettent en évidence la structure de type réseau qui est commune aux deux systèmes et qui comporte un grand nombre d'atomes de Ge et Si quatre fois coordonnés. Cependant, une analyse plus fine aide à déceler des différences notables, dont certaines sont reliées aux différents degrés d'ordre chimique quantifiés précédemment. Dans le liquide SiSe_2 , il existe des séquences étendues d'atomes de Si connectés par des ponts à arête commune qui prévalent sur les connexions partageant les sommets. Chaque connexion ponts à arête commune correspond à un anneau de 4 atomes. Leur existence est en accord avec les indications des expériences Raman effectuées sur l'amorphe [13]. Il est également à remarquer que les défauts homopolaires sont assez peu nombreux (un seul pour chaque espèce dans la *figure 4*), de même que les atomes de Si et de Se qui s'écartent de la coordinence tétraédrique. Un comportement différent caractérise le liquide GeSe_2 . Plusieurs chaînes d'atomes de Se sont observables (pour la plupart des dimères), ainsi que des atomes de Se trois fois coordonnés. Le nombre de connexions partageant les sommets est maintenant prédominant. La présence de liaisons Se-Se rend aussi possible la formation d'anneaux de 5 atomes.

Quelle est la stabilité dans le temps des motifs structuraux qui composent les réseaux ? Tout au long de son évolution, des liaisons peuvent se casser et se reformer sous l'effet de l'agitation thermique. En moyenne, chaque atome du liquide GeSe_2 parcourt une distance de l'ordre de 3 Å pendant une durée de 10 ps à $T = 1\,100\text{ K}$. Cette valeur est un peu moins élevée dans le cas du liquide SiSe_2 . Un calcul du temps de vie des liaisons a montré que leur durée (1 ps) est drastiquement réduite, dans le cas des liaisons homopolaires, par rapport aux liaisons hétéropolaires (3-4 ps) [10]. Ces dernières sont à la base de la stabilité des tétraèdres. Cependant, cette stabilité est aussi fonction de la température, car elle diminue fortement lorsque deux atomes, l'un Ge et l'autre Se, (ou Si et Se), par effet de vibrations, s'éloignent de leur distance optimale qui est celle donnée par le premier maximum des fonctions de distribution de paire $g_{\text{GeSe}}(r)$ et $g_{\text{SiSe}}(r)$. Cette évaluation ne considère, comme liaisons brisées, que celles qui persistent dans le temps pendant une durée suffisamment longue, de l'ordre de 0,5 ps.

Le mécanisme de formation des liaisons entre les différentes unités tétraédriques n'est pas pris en compte et, en même temps, n'est pas accessible aux approches de calcul qui traitent un système étendu comme une superposition d'unités structurales indépendantes [14]. Cette démarche a conduit, dans le cas des systèmes désordonnés SiSe_2 , à proposer l'existence d'un certain nombre de connexions privilégiées entre les tétraèdres, notamment celles à arête commune qui donneraient lieu à des chaînes formées par 3 tétraèdres. Jusqu'à quel point peut-on considérer un système désordonné tout simplement comme un ensemble d'agrégats indépendants liés les uns aux autres ? Le suivi des configurations obtenues par dynamique moléculaire nous fait comprendre que cette hypothèse est beaucoup trop simpliste. Nous savons déjà que des défauts homopolaires existent dans les réseaux désordonnés et que le temps de vie des liaisons traduit un mouvement de diffusion. Or, c'est exactement cette diffusion qui rend

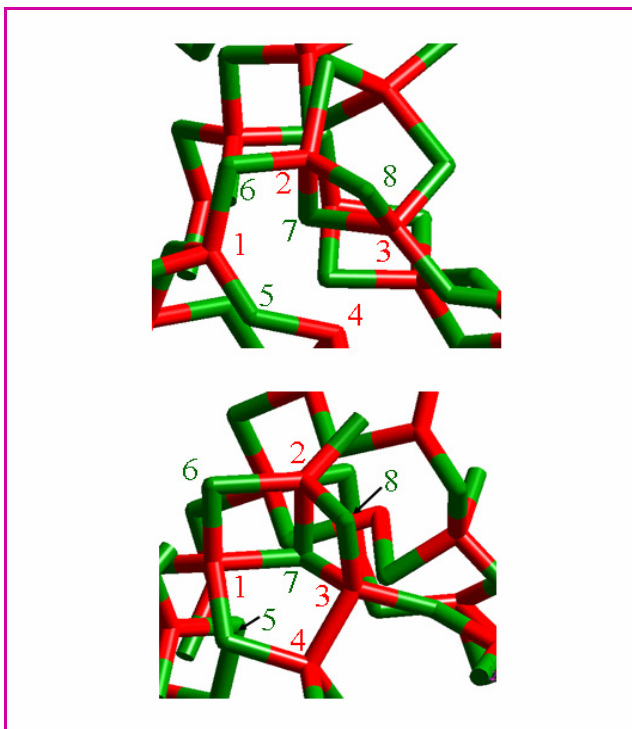


Figure 5 - Mécanisme de destruction et de création d'anneaux dans le liquide SiSe_2 à $T = 1\,300\text{ K}$.

Les deux configurations sont séparées par 0,5 ps. Une liaison homopolaire se forme entre deux atomes de Si (3 et 4 dans la figure).

possible la transformation des unités structurales au cours du temps, par recombinaison et échange d'atomes. Les défauts homopolaires jouent un rôle inattendu mais essentiel dans ces mécanismes.

A titre d'exemple, nous montrons, dans la *figure 5*, deux configurations séparées par 0,5 ps. La première est un agrandissement d'une partie du système observé dans la *figure 4*. Dans ce cas, les 4 atomes de Si (désignés par les chiffres 1 à 4 en rouge) sont impliqués, le 1^{er} dans une connexion partageant les sommets, le 2^e et le 3^e dans un anneau de 4 atomes (dont les atomes Se 7 et 8, en vert, font aussi partie) et un anneau de 6 atomes, tandis que le 4^e est lié, parmi les atomes visibles, seulement à l'atome 5. Dans la deuxième configuration, le rapprochement entre les atomes 3 et 4 (liaison Si-Si) et entre les atomes 1 et 7 (liaison Si-Se) engendre la rupture de l'anneau de 6 atomes. Bien que l'anneau formé par 2, 8, 3 et 7 soit stable, deux nouvelles structures fermées se forment, composées par les atomes 1, 6, 2, 7 et les atomes 1, 7, 3, 4, 5. Par voie de conséquence, l'atome 7 devient trois fois coordonné et un anneau composé par un nombre impair d'atomes peut se créer. L'atome 2 est partagé entre deux anneaux de 4 atomes : cette situation est en accord avec les résultats expérimentaux qui chiffrent à 20 % le nombre d'atomes de Si impliqués dans deux connexions « edge-sharing ». Cependant, la structure décelée par la simulation est tout à fait originale, car elle implique des liaisons totalement exclues dans le cadre d'un modèle purement ionique. Son mécanisme de formation met en évidence la notion d'un désordre chimique transitoire qui est à l'origine de plusieurs configurations pouvant aussi subsister dans la phase amorphe. Cela suggère que, même dans un système largement ordonné du point de vue chimique, les écarts à cet ordre ne peuvent pas être négligés *a priori*.

Conclusions et perspectives : du fondamental au technologique

La comparaison entre les structures atomiques des liquides SiSe_2 et GeSe_2 , basée sur la dynamique moléculaire *ab initio*, nous fait comprendre que l'ordre à moyenne portée peut correspondre à des arrangements structuraux différents ayant en commun une succession d'éléments prédominants connectés dans l'espace. Dans le cas des systèmes AX_2 , ces éléments sont les tétraèdres AX_4 . Du côté de la modélisation à l'échelle atomique, un premier niveau de description consiste à expliquer l'ordre à moyenne portée et le premier pic aigu de diffraction, en considérant un réseau dépourvu de défauts structuraux et parfaitement ordonné chimiquement. Cette description est d'autant plus justifiée que la liaison est ionique, ce qui rend impossible le rapprochement entre les atomes de la même espèce. Cette approximation n'a pas soulevé de controverses majeures jusqu'à l'apparition des premières évidences expérimentales indiquant la présence de défauts homopolaires. Il est nécessaire d'aller au-delà d'une distribution de charges ponctuelles pour tenir compte des différentes configurations adoptées par les liquides GeSe_2 et SiSe_2 , qui sont néanmoins caractérisés par la même différence d'électronégativité. A partir d'une analyse des configurations, il apparaît que l'ordre à moyenne portée peut correspondre à des réseaux qui diffèrent entre eux par deux aspects. Le premier est le mode de connexion entre les unités constitutives prédominantes. Ceci peut correspondre à une totalité de connexions partageant les sommets (amorphe SiO_2) ou à une coexistence entre les connexions partageant les sommets et les connexions à arête commune. C'est le cas des liquides GeSe_2 et SiSe_2 , SiSe_2 étant peuplé par plus de connexions à arête, comme son homologue cristallin. Le deuxième aspect a trait au nombre de défauts homopolaires et d'écarts à la coordinence tétraédrique. L'ordre à moyenne portée persiste, comme le montre l'apparition de signes caractéristiques dans le facteur de structure (le FSDP), à condition qu'au moins la moitié des « cations » (les atomes Si ou Ge) aient une coordinence tétraédrique.

Plus complexe est la compréhension de l'origine du premier pic aigu de diffraction dans les facteurs de structure partiels, que nous n'abordons pas ici. La mesure de ces grandeurs s'effectue par des expériences de diffraction de neutrons avec substitution isotopique [15]. Cette technique est fondée sur le fait que la structure du système n'est pas affectée par un changement des isotopes des espèces atomiques, tandis que la diffraction des neutrons change à cause des différentes longueurs de diffusion des isotopes. Parmi les facteurs de structure partiels ainsi dégagés, certains peuvent être obtenus comme une combinaison linéaire des facteurs de structure relatifs aux espèces atomiques. En particulier, le facteur de structure concentration-concentration est lié à la portée spatiale de l'ordre chimique. La présence d'un FSDP dans cette grandeur et son interprétation sont au centre d'un vif débat qui a stimulé des travaux théoriques récents [8, 16]. L'intérêt majeur qui est porté par de nombreuses équipes expérimentales et théoriques à la structure des réseaux désordonnés est motivé par les retombées technologiques qu'une bonne maîtrise de ces matériaux peut susciter. Dans un travail récent, les solides électrolytes AgI et Ag_2Se ont été utilisés comme additifs dans les réseaux vitreux GeSe_4 et As_2Se_3 [17]. L'objectif est d'obtenir des verres avec une conductivité électrique accentuée, ouvrant la voie à des

nouvelles applications dans le domaine des batteries et des récepteurs. Les verres ionocovalents AX_2 (A: Si, Ge, X = O, Se, S), mais aussi d'autres composés comme B_2O_3 , Al_2O_3 , sont des excellentes matrices d'accueil pour l'insertion d'autres espèces, à savoir Na_2O , K_2O , Li_2O , Li_2S , Ag_2Se . Les atomes de ces dernières, sous forme de cations, sont susceptibles de se déplacer rapidement dans le réseau et d'en modifier la structure. Ces espèces additives ont pour effet d'ouvrir le réseau du verre et d'abaisser le point de la transition vitreuse. De nombreux modèles phénoménologiques sont disponibles pour décrire la mobilité des atomes introduits dans les matrices vitreuses. Cependant, aucun d'eux ne va au-delà d'une interprétation qualitative et n'apparaît plus convaincant que les autres. Comme l'indiquent des résultats récents obtenus par dynamique moléculaire dans le cadre des potentiels empiriques, la modélisation à l'échelle atomique est en mesure de relever ce défi [18]. Il est intéressant de remarquer que cette approche répond d'une manière naturelle aux questions soulevées par Bunde, Funke and Ingram dans une revue récente [19] : où sont les ions et pourquoi occupent-ils certains sites plutôt que d'autres ? Quel est leur mécanisme de diffusion ? Ces questions ont trait à la structure des verres et des additifs et aux corrélations structurales qui se créent entre eux, ainsi qu'aux phénomènes de transport. A l'aide de la dynamique moléculaire, utilisée en combinaison avec le formalisme de la fonctionnelle de densité, il est concevable que des réponses significatives à ces problèmes soient apportées dans un futur très proche.

Remerciements

Les développements des idées, des concepts et des résultats exposés dans cet article ont tiré largement profit d'une collaboration fructueuse, tout au long de ces dix dernières années, avec Alfredo Pasquarello (École polytechnique fédérale de Lausanne, Suisse) et Roberto Car (Princeton university, États-Unis). Nous remercions Claude Demangeat (IPCMS, Strasbourg) pour ses remarques constructives. Nous remercions aussi le Centre de calcul IDRIS du CNRS pour une généreuse allocation de temps de calcul.

Références

- [1] Elliott S.R., *Nature*, **1991**, 354, p. 445.
 [2] Gaskell P.H., Wallis D.J., *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 76, p. 66.
 [3] Moss S.C., Price D.L., *Physics of Disordered Materials*, D. Adler, H. Fritzsche, S.R. Ovshinsky, Plenum, New York, **1985**, p. 77.

- [4] Iyotomi H., Vashishta P., Kalia R.K., *Phys. Rev. B*, **1991**, 43, p. 1726.
 [5] Bresser W.J., Boolchand P., Suranyi P., de Neufville J.P., *Phys. Rev. Lett.*, **1981**, 46, p. 1689.
 [6] Car R., Parrinello M., *Phys. Rev. Lett.*, **1985**, 55, p. 2471.
 [7] Samthein J., Pasquarello A., Car R., *Phys. Rev. Lett.*, **1995**, 74, p. 4682.
 [8] Massobrio C., Pasquarello A., Car R., *Phys. Rev. Lett.*, **1998**, 80, p. 2342.
 [9] Massobrio C., Pasquarello A., Car R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, p. 2943.
 [10] Massobrio C., Pasquarello A., Car R., *Phys. Rev. B*, **2001**, 64, p. 144205.
 [11] La théorie de la fonctionnelle de densité et ses applications dans le domaine de la dynamique moléculaire *ab initio* sont détaillées dans [6-10], ainsi que dans de nombreux ouvrages, comme *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, R. Parr et W. Yang, Oxford University Press (New York), Clarendon Press (Oxford), **1989**.
 [12] Elliott S.R., *Physics of Amorphous Materials*, Longman Group UK Ltd, **1990**.
 [13] Selvanathan D., Bresser, W.J., Boolchand P., *Phys. Rev. B*, **2000**, 61, p. 15061.
 [14] Jackson K., Grossman S., *Phys. Rev. B*, **2001**, 65, p. 012206.
 [15] Penfold I.T., Salmon P.S., *Phys. Rev. Lett.*, **1991**, 67, p. 97.
 [16] Zhang X., Drabold D.A., *Phys. Rev. B*, **2000**, 62, p. 15695.
 [17] Boolchand P., Bresser W.J., *Nature*, **2001**, 410, p. 1070.
 [18] Jund P., Kob W., Jullien R., *Phys. Rev. B*, **2001**, 64, p. 134303.
 [19] Bunde A., Funke K., Ingram M.D., *Solid State Ionics*, **1998**, 105, p. 1.
 [20] Johnson R.W., Price D.L., Susman S., Arai M., Morrison T.I., Shenoy G.K., *J. Non-Cryst. Solids*, **1986**, 83, p. 251.



C. Massobrio

Carlo Massobrio

est directeur de recherche CNRS au sein de l'Institut de physique et de chimie de matériaux de Strasbourg (IPCMS)*.



M. Celino

Massimo Celino

est chercheur au Centre de recherches ENEA (Agence nationale italienne pour les nouvelles technologies)** et à l'Institut de physique de la matière condensée, Unité de Recherche Rome 1, Italie.

* Institut de physique et de chimie des matériaux de Strasbourg (IPCMS), 23 rue du Loess, 67037 Strasbourg Cedex.
 Tél. : 03 88 10 70 40. Fax : 03 88 10 72 49.
<http://www-ipcms.u-strasbg.fr/gemm/>

[people/massobrio/massobrio-fr.html](http://www-ipcms.u-strasbg.fr/people/massobrio/massobrio-fr.html)

** ENEA, Ente per le Nuove Tecnologie l'Energia e l'Ambiente, C.R. Casaccia, CP 2400, I-00100 Rome, Italie.
 Tél. : +39 630483871. Fax : +39 630484230.
 E-mail : Carlo.Massobrio@ipcms.u-strasbg.fr
 Massimo.Celino@casaccia.enea.it
 ou Massimo.Celino@ipcms.u-strasbg.fr
<http://www.enea.it/hpcn>