HAL
open science

Structure et cristallisation de verres d'oxydes simples riches en bore et en terres rares

Hélène Trégouët

To cite this version:

Hélène Trégouët. Structure et cristallisation de verres d'oxydes simples riches en bore et en terres rares. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016. Français. NNT : 2016PA066032 . tel-01358710

HAL Id: tel-01358710

https://theses.hal.science/tel-01358710v1

Submitted on 7 Jul 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité

PHYSICO-CHIMIE DES MATÉRIAUX

Présentée par

Hélène TREGOUËT

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Structure et cristallisation de verres d'oxydes simples riches en bore et en terres rares

---

Devant le jury composé de :

M. Frédéric ANGELI	Examinateur
M. George CALAS	Examinateur
M. Dominique DE LIGNY	Rapporteur
M. Didier GOURIER	Directeur de Thèse
Mme Nadia PELLERIN	Rapporteur

Thèse encadrée par :
Daniel Caurant, Odile Majérus, Thibault Charpentier et Laurent Cormier

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE……1

CHAPITRE 1 - SYNTHÈSES ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES……5

1. SYNTHÈSE DES ÉCHANTILLONS……7
1.1. Principe d'élaboration des séries de verres……7
1.2. Répartition des échantillons en différentes catégories relatives à leur caractère vitrifiable……9
1.3. Méthode d'enrichissement isotopique des échantillons en ^{17}O……10
1.4. Traitements thermiques……12
1.5. Synthèse des phases cristallines……12

2. MÉTHODES EXPÉRIMENTALES……20
2.1. Analyse Thermique Différentielle (ATD)……20
2.2. Diffraction des Rayons X (DRX)……21
2.3. Microscopie Électronique à Balayage à Effet de Champ (MEB-FEG) ……21
2.4. Microsonde électronique……22
2.5. Spectrométrie Raman……22
2.6. Absorption optique……23
2.7. Résonance Magnétique Nucléaire à l'état solide (RMN)……23
2.7.1. Éléments de théorie……23
2.7.2. Caractéristiques expérimentales……26
2.8. Diffusion des neutrons et des rayons X……27
2.8.1. Éléments de théorie concernant la diffusion……27
2.8.2. Diffusion des neutrons……31
2.8.3. Diffusion des rayons X……32
2.8.4. Interprétation des données de diffusion des neutrons et des rayons X…34

3. CONCLUSION DU CHAPITRE 1……35

4. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 1……36

CHAPITRE 2 - ÉTUDE STRUCTURALE DES VERRES DU BINAIRE B_2O_3-TR_2O_3……37

1. ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE DU SYSTÈME BINAIRE B_2O_3-TR_2O_3……40
1.1. Diagrammes de phases……40
1.2. Phases cristallines observées à pression ambiante……43
1.3. Extension du domaine vitrifiable, tendance à la cristallisation et propriétés des verres……48
1.3.1. Extension du domaine vitrifiable……48
1.3.2. Tendance à la cristallisation……50
1.3.3. Propriétés des verres……51
1.4. Informations structurales……53

2. ÉTUDE DE L'ÉTENDUE DU DOMAINE VITRIFIABLE……59
2.1. Compositions étudiées……59
2.2. Aspect des verres de la série Lax et microstructure aux limites du domaine……60
2.3. Cas des compositions du binaire B_2O_3-Nd_2O_3……67
2.4. Conclusion sur l'extension du domaine vitrifiable ……69

3. CARACTÉRISATIONS STRUCTURALES DES VERRES DU BINAIRE B_2O_3-TR_2O_3……70
3.1. Apport de la spectrométrie Raman……70
3.2. Apport de la RMN du solide (^{11}B)……74
3.3. Apports de la spectroscopie d'absorption optique de Nd^{3+}……80
3.4. Évolution de la température de transition vitreuse dans les séries de verres Lax et Ndx……82

4. CONCLUSION DU CHAPITRE 2……84

5. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 2……86

CHAPITRE 3 - ÉTUDE STRUCTURALE APPROFONDIE DU VERRE DE COMPOSITION MÉTABORATE DE TERRE RARE ET COMPARAISON AVEC LE COMPOSÉ CRISTALLIN TRB_3O_6 ……89

1. RÉSULTATS OBTENUS PAR RMN……91
1.1. RMN MQMAS et MAS du noyau ^{11}B……91
1.2 RMN MQMAS et MAS sur le noyau ^{17}O……95

2. APPORT DE LA SPECTROSCOPIE OPTIQUE……105

3. DIFFUSION DES NEUTRONS, DES RAYONS X ET MODÉLISATION RMC……110
3.1. Données expérimentales de diffusion……111
3.2. Analyse des données par RMC……115
3.2.1. Deux modèles de départ……115
3.2.2. Convergence des deux modèles après procédure RMC……117
3.3. Différentiation des modèles à moyenne distance……122

4. CONCLUSION DU CHAPITRE 3……125

5. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 3……127

CHAPITRE 4 - ÉTUDE DE LA CRISTALLISATION AU SEIN DU SYSTÈME BINAIRE B_2O_3-TR_2O_3 ……129

1. DONNÉES BIBLIOGRAPHIQUES SUR LA CRISTALLISATION DES VERRES DE BORATES DE TERRES RARES……131

2. ÉTUDE DE CRISTALLISATION DES VERRES DES BINAIRES B_2O_3-La_2O_3 et B_2O_3-Nd_2O_3……137
2.1. Cas du binaire B_2O_3-La_2O_3……137
2.2. Cas du binaire B_2O_3-Nd_2O_3……151

3. ÉTUDE DE LA CRISTALLISATION DU VERRE DE MÉTABORATE DE TERRE RARE TRB_3O_6.....155
3.1. Mécanisme de la croissance cristalline.....156
3.2. Énergies d'activation de la croissance cristalline.....158

4. CONCLUSION DU CHAPITRE 4.....164

5. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 4.....166

CHAPITRE 5 - DOMAINE VITRIFIABLE ET STRUCTURE DES VERRES DANS LE SYSTÈME TERNAIRE SiO_2-B_2O_3-TR_2O_3.....169

1. ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE DU SYSTÈME TERNAIRE SiO_2-B_2O_3-TR_2O_3.....171
1.1. Phases cristallines présentes dans le système ternaire.....171
1.2. Étendue du domaine vitrifiable et propriétés physico-chimiques des verres obtenus.....178

2. EXPLORATION DU DOMAINE VITRIFIABLE.....182
2.1. Stratégie.....182
2.2. Résultats : Étendue du domaine vitrifiable et phases aux limites.....184
2.3. Conclusion.....193

3. CARACTÉRISATIONS STRUCTURALES DES VERRES DES SÉRIES Ax ET Bx DU SYSTÈME TERNAIRE SiO_2-B_2O_3-La_2O_3.....195
3.1. Apport de la spectrométrie Raman.....195
3.2. Apport de la RMN du solide.....199
3.2.1. Résultats pour le noyau ^{11}B.....199
3.2.2. Résultats pour le noyau ^{29}Si.....205
3.2.3. Résultats pour le noyau ^{17}O.....208
3.3. Apport de l'absorption optique.....212
3.4. Évolution de la température de transition vitreuse dans les verres de la série Ax.....213
3.5. Résumé de la partie 3.....215

4. ÉTUDE DE LA CRISTALLISATION AU SEIN DES VERRES DE LA SÉRIE Ax.....217
4.1. Étude par analyse thermique différentielle.....217
4.2. Traitements thermiques sur les verres de la série Ax.....219

5. CONCLUSION DU CHAPITRE 5.....226

6. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 5.....228

CONCLUSION GÉNÉRALE.....231

ANNEXES.....237

INTRODUCTION GÉNÉRALE

De nos jours, l'**oxyde de bore, tout comme les oxydes de terres rares, est largement utilisé dans la formulation de verres**, dans des domaines très différents qui vont du plat résistant thermiquement que nous utilisons au quotidien pour cuisiner [Fig. 1. a] aux verres pour l'optique (lentilles, fibres et matrices LASER), en passant par les verres de confinement pour déchets nucléaires de haute activité [Fig 1. b].

Figure 1. (a) Vaisselle en verre contenant du bore, résistante thermiquement, et (b) verre de confinement pour déchets nucléaires, riche en oxydes de bore et de terres rares.

Considérons d'abord chaque oxyde séparément, en commençant par **l'oxyde de bore B_2O_3**. Celui-ci présente un intérêt pour l'industrie verrière en raison de son caractère à la fois **fondant et fluidifiant**, qui permet de diminuer la température de fusion et d'abaisser la viscosité de la fonte, facilitant ainsi l'élaboration des verres. Parmi les matériaux vitreux contenant B_2O_3, la famille la plus répandue est constituée des verres de borosilicates, dans lesquels la silice SiO_2, oxyde formateur de réseau le plus répandu, est associée à l'oxyde de bore (c'est le cas des deux types de verres présentés dans la Fig. 1). Ces matériaux, dont le **coefficient d'expansion thermique est très faible**, ont de bonnes propriétés de **résistance thermique et de durabilité chimique**, que nous retrouvons dans les verres Pyrex par exemple (verres du système SiO_2-B_2O_3-Na_2O, Fig. 1a).

Les terres rares (TR) regroupent tous les éléments de la série des lanthanides (du lanthane ($4f^0$) au lutétium ($4f^{14}$)), ainsi que le scandium et l'yttrium. Elles sont largement utilisées en raison de leurs **propriétés optiques** et trouvent des applications dans les lasers, les

scintillateurs pour l'imagerie médicale, les luminophores des écrans LCD ou encore les fibres amplificatrices qui, dopées avec des ions erbium, sont utilisées dans le domaine des télécommunications. Leurs **propriétés magnétiques** sont également mises à profit pour développer des aimants. Enfin, elles servent, à l'échelle du laboratoire, à **simuler en inactif les éléments de la série des actinides** (radioactifs) pour étudier la structure et la stabilité des verres de confinement des déchets nucléaires. C'est d'ailleurs dans les verres borosilicatés de stockage des déchets nucléaires ultimes, issus du retraitement du combustible nucléaire usagé, que l'on peut notamment trouver l'oxyde de bore associé à des teneurs élevées de terres rares, comme annoncé plus haut [Fig. 1. b].

En effet, les **verres de confinement**, de type R7T7 en France, sont **élaborés en mélangeant une fritte de verre riche en B_2O_3 aux déchets nucléaires calcinés, qui contiennent environ 20% massiques de TR_2O_3,** avec TR = La, Ce, Pr et Nd majoritairement. Le verre R7T7 contient ainsi environ 14 % massiques de B_2O_3 et 4 % massiques de TR_2O_3. Des travaux récents tendent à montrer que l'oxyde de bore contribue à solubiliser les ions terre rare TR^{3+} dans la structure de ces verres et joue vraisemblablement un rôle particulier dans son environnement. Ainsi, les travaux de thèse de A. Quintas menés à l'ENSCP en collaboration avec le CEA [1] sur un verre simple, riche en B_2O_3 et en TR_2O_3, servant de modèle au verre de confinement pour les déchets nucléaires, ont mis en évidence une **forte diminution de la tendance à la cristallisation d'une phase riche en TR_2O_3 (apatite silicatée) lors de l'ajout de teneurs croissantes en B_2O_3 au système.** Par ailleurs, les travaux de Li et al. [2] portant sur des verres de confinement chimiquement proches de ceux d'A. Quintas, conduisent les auteurs à proposer la formation privilégiée d'**unités structurales de type métaborate de terre rare TRB_3O_6 au sein du réseau vitreux.**

Afin d'apporter des éléments de compréhension sur l'impact de la présence de l'oxyde de bore sur l'environnement des ions terres rares dans des systèmes très complexes tels que ceux évoqués plus haut dans le domaine du nucléaire mais également dans des systèmes vitreux pour applications optiques par exemple, nous nous sommes focalisés dans le cadre de ce travail de thèse dans un premier temps sur le **système le plus simple associant oxydes de bore et de terres rares,** à savoir le **système binaire B_2O_3-TR_2O_3**. Les **données structurales** dont nous disposons **dans la littérature** sur les verres appartenant à ce système sont relativement **peu nombreuses** et découlent majoritairement de techniques

spectroscopiques vibrationnelles (Raman, IR) [3]. Nous avons donc cherché à **étudier la structure de ce système de manière exhaustive**, en recourant à des techniques complémentaires comme la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) à l'état solide, la diffusion des neutrons et des rayons X ou encore la spectroscopie d'absorption optique des ions Nd^{3+}. Nous avons eu ainsi accès à des informations sur la **structure du réseau vitreux** (dépolymérisation du réseau, nature des groupements structuraux…) et sur **l'environnement des ions TR^{3+}.** Par ailleurs, nous avons également étudié la tendance à la cristallisation des verres du système binaire en fonction de la teneur en terres rares et de leur nature (La, Nd) en nous penchant plus particulièrement sur la composition stœchiométrique TRB_3O_6 (métaborate de terre rare) à cristallisation congruente.

Dans un second temps, **dans le but de s'approcher progressivement des compositions complexes borosilicatées telles que celles des verres de confinement pour déchets nucléaires**, nous avons procédé à **l'ajout de silice SiO_2** au binaire précédent et nous avons étudié **le système ternaire SiO_2-B_2O_3-TR_2O_3**, pour lequel il n'existe que très peu de données dans la littérature, en raison notamment de la difficulté à obtenir des verres homogènes et transparents. Nous nous sommes particulièrement penchés sur l'étendue du domaine vitreux pour ce système ainsi que sur la structure et la tendance à la cristallisation des verres obtenus.

Ce manuscrit de thèse s'organise en 5 chapitres. Tout d'abord, le **chapitre 1** présente les **méthodes d'élaboration de nos différentes séries de verres borates et borosilicatés très riches en terres rares** et des phases cristallines **boratées et borosilicatées** de référence ainsi que les **techniques d'analyse** - et plus particulièrement les méthodes spectroscopiques - que nous avons utilisées pour mener à bien nos travaux de caractérisations structurales et microstructurales. Puis, le **chapitre 2 est consacré au système binaire B_2O_3-TR_2O_3** (pour TR = La et Nd), avec tout d'abord une synthèse des **données de la littérature** s'y rapportant, suivie des résultats que nous avons obtenus concernant, d'une part, la **synthèse des échantillons et leur tendance à la cristallisation ou à la séparation de phase lors de l'élaboration**, et d'autre part, **l'étude de la structure des verres obtenus en fonction du rapport B_2O_3/TR_2O_3** en adoptant une approche multi-spectroscopique**.** Le **chapitre 3** se focalise sur **l'approfondissement de l'étude structurale** abordée dans le chapitre 2 sur une composition remarquable du système binaire, à savoir la **composition métaborate de terre**

rare TRB_3O_6. Nous présentons ensuite dans le **chapitre 4** l'étude de la **tendance à la cristallisation des verres du système binaire B_2O_3-TR_2O_3 en fonction du rapport B_2O_3/TR_2O_3,** et notamment **le mécanisme et la cinétique de cristallisation du verre de composition métaborate TRB_3O_6.** Enfin, le **chapitre 5** s'articule uniquement autour du système ternaire **SiO_2-B_2O_3-TR_2O_3** (pour TR = La). En premier lieu, nous présentons les **données de la littérature** sur ce système, avant d'exposer nos résultats concernant **l'élaboration des verres (étendue du domaine vitreux)**, **leur structure (impact de l'introduction de SiO_2 au système binaire B_2O_3-TR_2O_3 et du rapport SiO_2/B_2O_3) et enfin leur tendance à la cristallisation.**

[1] O. Majérus, D. Caurant, A. Quintas, J.-L. Dussossoy, I. Bardez, et P. Loiseau, « Effect of boron oxide addition on the Nd3+ environment in a Nd-rich soda-lime aluminoborosilicate glass », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 357, n° 14, p. 2744‑2751, juill. 2011.

[2] H. Li, Y. Su, L. Li, et D. M. Strachan, « Raman spectroscopic study of gadolinium(III) in sodium-aluminoborosilicate glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 292, n° 1‑3, p. 167‑176, nov. 2001.

[3] I. Chakraborty, J. Shelby, et R. Condrate, « Properties and Structure of Lanthanum Borate Glasses », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 67, n° 12, p. 782‑785, 1984.

CHAPITRE 1

SYNTHÈSES ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

1. SYNTHÈSE DES ÉCHANTILLONS……7
1.1. Principe d'élaboration des séries de verres……7
1.2. Répartition des échantillons en différentes catégories relatives à leur caractère vitrifiable……9
1.3. Méthode d'enrichissement isotopique des échantillons en ^{17}O……10
1.4. Traitements thermiques……12
1.5. Synthèse des phases cristallines……12

2. MÉTHODES EXPÉRIMENTALES……20
2.1. Analyse Thermique Différentielle (ATD)……20
2.2. Diffraction des Rayons X (DRX)……21
2.3. Microscopie Électronique à Balayage à Effet de Champ (MEB-FEG) ……21
2.4. Microsonde électronique……22
2.5. Spectrométrie Raman……22
2.6. Absorption optique……23
2.7. Résonance Magnétique Nucléaire à l'état solide (RMN)……23
2.7.1. Éléments de théorie……23
2.7.2. Caractéristiques expérimentales……26
2.8. Diffusion des neutrons et des rayons X……27
2.8.1. Éléments de théorie concernant la diffusion……27
2.8.2. Diffusion des neutrons……31
2.8.3. Diffusion des rayons X……32
2.8.4. Interprétation des données de diffusion des neutrons et des rayons X…34

3. CONCLUSION DU CHAPITRE 1……35

4. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 1……36

CHAPITRE 1

SYNTHÈSES ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Les travaux de thèse présentés ici ont pour objet l'étude de verres d'oxydes simples, riches en bore et en terres rares (TR), appartenant au système binaire B_2O_3-TR_2O_3 et au système ternaire SiO_2-B_2O_3-TR_2O_3. Nous nous limiterons à deux terres rares parmi les plus grosses (TR = La, Nd). Nous nous intéressons aux relations structurales entre les oxydes de bore et de terre rare au sein de ces verres. Nous allons dans un premier temps détailler le mode opératoire choisi pour la synthèse de nos compositions ainsi que des phases cristallines pures appartenant à ces deux systèmes, qui nous ont servi de références. Puis nous présenterons succinctement les différentes techniques d'analyse que nous avons retenues dans le cadre de cette étude.

1. SYNTHÈSE DES SÉRIES DE VERRES

1.1. Principe d'élaboration des séries de verres

Tous les échantillons de cette étude ont été synthétisés, sauf spécification contraire, selon le protocole suivant :

- Séchage des matières premières, à l'exception de B_2O_3 et H_3BO_3, pendant 12h afin d'éliminer toute trace d'eau (à 1000°C pour les oxydes de terres rares (TR_2O_3) et à 400°C pour SiO_2),
- Préparation du mélange vitrifiable par mélange et broyage des poudres dans un mortier en porcelaine puis agitation mécanique pendant 15 min,
- Mise au four dans un creuset en platine et montée en température (rampe comprise entre 5 et 8°C/min), jusqu'à une température comprise entre 1250°C et 1550°C suivant la composition,
- Affinage de la fonte sous air pendant 30 min,
- Coulée et pressage entre deux plaques métalliques [Fig. 2], avec une vitesse de trempe estimée à environ 1000°C/s.

Nous avons préparé entre 10 et 30 g de mélange vitrifiable, hormis dans le cas des échantillons enrichis en ^{17}O, pour lesquels la quantité préparée est de l'ordre de 400 mg.

Figure 2. (a) Sortie d'un échantillon à chaud puis (b) coulée et pressage sur plaque métallique pour le refroidir rapidement ; obtention d'un verre homogène (c) ; cristallisation partielle de l'échantillon (d)

En fonction de la technique spectroscopique utilisée pour étudier la structure des verres obtenus, différents éléments chimiques et isotopes ont été utilisés :

- TR_2O_3, avec TR= La, Nd ou Eu (pureté 4 ou 5N). On utilisera TR = La, qui est diamagnétique, pour les expériences de RMN (pas d'effet d'élargissement des spectres RMN dû au paramagnétisme du noyau, comme c'est le cas pour Nd), TR = Eu pour les expériences de fluorescence et l'étude des transitions vibroniques et enfin TR = Nd pour réaliser des mesures d'absorption optique.
- B_2O_3 enrichi à 99% en ^{11}B, de chez Cortecnet, pour la diffusion de neutrons, le ^{10}B étant un piège à neutrons. Les sections efficaces d'absorption dans les isotopes ^{11}B et ^{10}B valent en effet 0,005 barns et 3835 barns [1], respectivement.
- SiO_2 enrichi en ^{29}Si, pour certaines expériences de RMN sur le noyau ^{29}Si, l'abondance naturelle étant faible (4,7%)
- H_3BO_3 enrichi en ^{17}O, pour les expériences de RMN sur le noyau ^{17}O (cf. § 1.3 pour les détails de la synthèse). L'isotope ^{16}O possède une abondance naturelle de 99,75% mais son spin nucléaire est nul (I=0), ce qui ne permet pas de le sonder en RMN.

Afin de vérifier la composition des verres synthétisés, certains échantillons ont été analysés chimiquement par ICP-AES, au Service Central d'Analyse du CNRS à Vernaison, et par microsonde électronique à l'Université Pierre et Marie Curie (cf. § 2.4). Les résultats de ces analyses [Annexe 1] nous ont amenés assez rapidement à modifier notre démarche de synthèse. En effet, au départ, le protocole choisi prévoyait deux étapes de fusion, séparées par une étape de trempe et un broyage du verre obtenu, afin d'obtenir un échantillon homogène, le liquide en fusion n'étant pas mélangé dans le creuset. Cependant, le bore étant un élément très volatil, les analyses chimiques ont révélé une déficience en oxyde de bore de l'ordre de 4 mol%, à l'issue de ce procédé de synthèse en deux étapes. Par la suite, l'ensemble des échantillons ont été préparés au moyen d'une seule étape de fusion suivie d'une trempe. Si les échantillons présentés proviennent de cette première série, il sera spécifié dans le texte qu'ils ont subi deux fusions (2F). Les verres ayant subi une seule fusion ont une composition nominale assez proche de la composition visée [Annexe 1]. **Dans le cas du verre La25, qui correspond à la composition métaborate de terre rare LaB_3O_6, une fusion unique** permet d'obtenir un verre avec **une composition réelle de 74,1 mol% de B_2O_3 et 25,9 mol% de La_2O_3**, très proche de la composition théorique de 75 mol% de B_2O_3 et 25 mol% de La_2O_3. Si le verre subit deux fusions, sa composition devient en revanche 70,7 mol% de B_2O_3 et 29,3 mol% de La_2O_3 [Annexe 1].

1.2. Répartition des échantillons en différentes catégories relatives à leur caractère vitrifiable

Les verres préparés dans le cadre de ces travaux appartiennent au système binaire B_2O_3-TR_2O_3 et au système ternaire SiO_2-B_2O_3-TR_2O_3. Certaines compositions présentant des difficultés de vitrification, il est important de définir des critères pour considérer un échantillon comme vitreux. Cinq catégories ont été retenues [fig. 3]:

- Verre : échantillon présentant des zones transparentes et amorphes d'après la DRX d'au moins 1 cm^2 [Fig. 3. a]
- Séparation de phase totale : échantillon opaque et amorphe d'après la DRX
- Séparation de phase partielle : échantillon présentant des zones vitreuses de moins d'1 cm^2 et de la séparation de phase [Fig. 3. b]
- Cristallisation : échantillon présentant de la cristallisation dans son ensemble d'après la DRX [Fig. 3. d]

- Cristallisation partielle : échantillon présentant des zones vitreuses transparentes de moins d'1 cm^2 et de la cristallisation [Fig. 3. c]

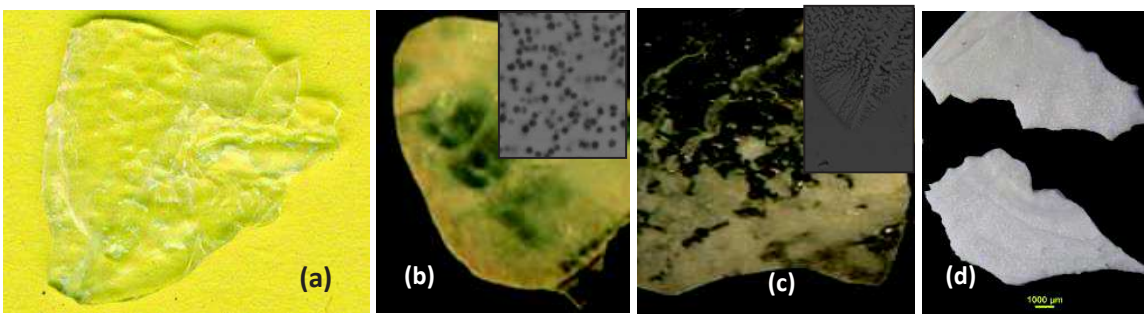


Figure 3. Différents faciès d'échantillons : (a) verre homogène transparent, (b) échantillon partiellement séparé (zones vitreuse de moins d'1 cm^2 et zones démixées), (c) verre homogène (zones transparentes amorphes de plus d'1 cm^2) et cristallisation et (d) échantillon entièrement cristallisé

1.3. Méthode d'enrichissement isotopique des échantillons en ^{17}O

Afin d'obtenir des informations structurales plus poussées sur les verres au moyen de la RMN, des enrichissements isotopiques en ^{17}O ont été réalisés sur 3 compositions de verre [2], en élaborant ces dernières avec de l'acide borique et de la silice enrichis en ^{17}O synthétisés au laboratoire. Ces synthèses ont été réalisées à l'Institut de Recherche de Chimie Paris. Les hydrolyses de BCl_3 et $SiCl_4$, dilués dans de l'hexane, avec une quantité stœchiométrique d'eau enrichie à 41% en ^{17}O ont été effectuées, à froid, avec un balayage d'argon [Fig. 4]. Nous donnons ci-après le bilan de chaque hydrolyse, considérée comme totale :

$$BCl_3 + 3\ H_2O \rightarrow H_3BO_3 + 3\ HCl_{(g)}$$

$$SiCl_4 + 2\ H_2O \rightarrow SiO_2 + 4\ HCl_{(g)}$$

Ces deux réactions entraînent un dégagement de HCl, qui est neutralisé en le faisant buller dans de la soude concentrée [Fig. 4].

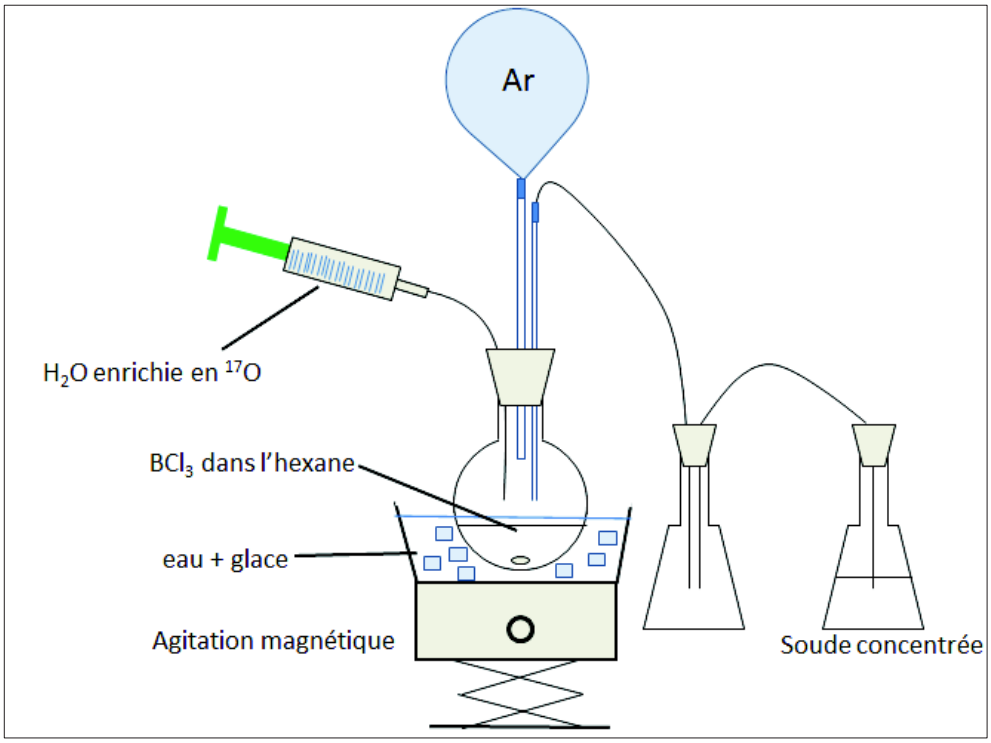


Figure 4. Hydrolyse de BCl_3 puis neutralisation de HCl dans un Erlenmeyer de soude concentrée

Après un passage au rotavapor afin d'éliminer le solvant, les produits ont été séchés sous vide et ont servi de réactifs de départ pour la synthèse de certains verres. Le principe de synthèse est identique à celui indiqué plus haut, à une modification près. Les synthèses ont été réalisées sous atmosphère inerte (ici il s'agit d'argon), afin de limiter les échanges avec l'oxygène ^{16}O présent dans l'air [Fig. 5].

Figure 5. Elaboration d'un échantillon enrichi en ^{17}O sous atmosphère contrôlée, afin de limiter les échanges avec l'oxygène de l'air, puis sortie à chaud et refroidissement dans le creuset, à l'air.

Il est important de noter qu'en raison du coût élevé de l'eau enrichie isotopiquement, les quantités préparées de verre sont très faibles, de l'ordre de quelques centaines de milligrammes.

1.4. Traitements thermiques

Afin d'obtenir des informations sur la tendance à la cristallisation des échantillons obtenus, des traitements thermiques ont été réalisés sur certaines compositions. Suivant les échantillons et les informations que nous cherchions à obtenir, les traitements ont été effectués sur des morceaux massifs ou bien sur des échantillons à granulométrie contrôlée et ont consisté en une rampe en température suivie d'un palier. Le choix des températures de traitement a été fait suivant les résultats obtenus par Analyse Thermique Différentielle, avec une rampe de 10°C/min :

- Au début du pic de cristallisation, quelques minutes, pour observer les prémices de la cristallisation,
- aux différents pics exothermiques, pour déterminer quelles sont les différentes phases qui cristallisent lors de la montée en température, pour une durée de 10 min,
- après le pic de cristallisation lorsqu'il s'agissait de faire recristalliser entièrement un échantillon. Par exemple, le traitement thermique a duré 12h à 850°C pour faire recristalliser le métaborate de lanthane LaB_3O_6, la température de cristallisation T_c de cette phase valant T_c= 766°C.

Dans le cas des échantillons enrichis en ^{17}O, les traitements thermiques ont été effectués sous atmosphère contrôlée, afin là encore d'éviter les échanges avec l'oxygène de l'air (^{16}O), comme lors de l'élaboration du matériau [Fig. 5].

1.5. Synthèse des phases cristallines

Au cours de nos travaux sur le système binaire TR_2O_3-B_2O_3 et sur le système ternaire TR_2O_3-B_2O_3-SiO_2, nous avons été amenés à observer des phénomènes de cristallisation, soit lors du processus d'élaboration de nos échantillons, soit lorsque nous avons étudié la tendance à la cristallisation dans ces systèmes. Afin d'avoir des références avec lesquelles comparer les différentes phases obtenues dans nos systèmes, nous avons procédé à la synthèse des différentes phases cristallines pour TR = La: LaB_3O_6, $LaBO_3$, La_3BO_6, $LaBSiO_5$, $La_3Si_2BO_{10}$ et $La_5Si_2BO_{13}$ [Fig. 6]. Pour TR = Nd, nous avons synthétisé les phases du système binaire Nd_2O_3-B_2O_3 : NdB_3O_6, $NdBO_3$, $Nd_4B_2O_9$. Les structures de ces phases sont présentées de facon détaillée dans le chapitre 2 pour les phases du système binaire et dans le chapitre 5 pour celles du système ternaire.

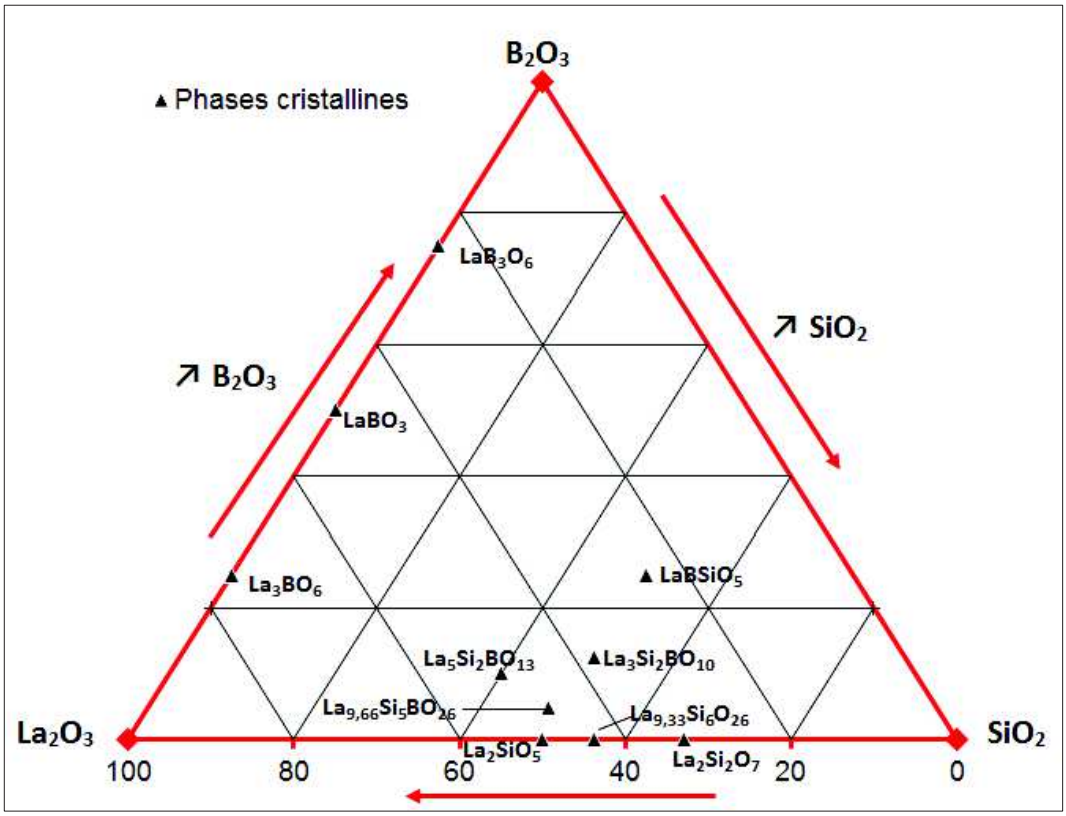


Figure 6. Diagramme ternaire SiO_2-B_2O_3-TR_2O_3, pour TR = La, présentant toutes les phases cristallines du ternaire ainsi que des binaires associés.

Mis à part LaB_3O_6 qui a été obtenue par recristallisation à partir de l'échantillon amorphe, les autres phases ont été élaborées par voie solide, en mélangeant les poudres des matières premières en quantité stoechiométriques et en les pressant sous forme de pastilles. Les synthèses se sont déroulées suivant les cas en plusieurs étapes, séparées par des étapes de broyage, de pressage et de traitements thermiques intermédiaires. Nous regroupons dans le tableau 1 ci-après les différentes étapes de synthèse pour chaque phase cristalline.

Phase cristalline	Etape 1	Etape 2	Etape 3	Etape 4
La_3BO_6	10h-1150°C			
$LaBO_3$ LT	9h-900°C			
$LaBO_3$ HT	4h-1550°C	2h-1580°C		
LaB_3O_6	12h-850°C			
$LaBSiO_5$	12h-950°C	12h-1200°C	12h-1200°C	60h-1200°C
$La_3Si_2BO_{10}$	12h-950°C	12h-1200°C	12h-1500°C	60h-1500°C
$La_5Si_2BO_{13}$	12h-950°C	12h-1200°C	12h-1500°C	

Tableau 1. Traitements thermiques effectués lors de l'élaboration des différentes phases cristallines des systèmes binaire La_2O_3-B_2O_3 et ternaire La_2O_3-SiO_2-B_2O_3. La phase $LaBO_3$ possède une forme basse température (notée LT) et une forme haute température (notée HT). La phase $LaBO_3$-HT a été trempée dans l'eau à partir de la température d'élaboration afin que le système conserve la structure HT et ne se transforme pas en forme LT au cours du refroidissement, si celui-ci est trop lent.

Les résultats de diffraction des rayons X sont regroupés ci-après [Fig. 7], pour les phases cristallines du système binaire La_2O_3-B_2O_3. Les composés cristallins obtenus correspondent bien aux phases attendues, même si parfois, ceux-ci ne sont pas purs. Dans le cas de LaB_3O_6, on observe un début de cristallisation de la phase orthoborate $LaBO_3$ LT (basse température), qui peut s'expliquer par la volatilité importante du bore. La phase orthoborate $LaBO_3$ HT (haute température) présente également quelques impuretés (non identifiées).

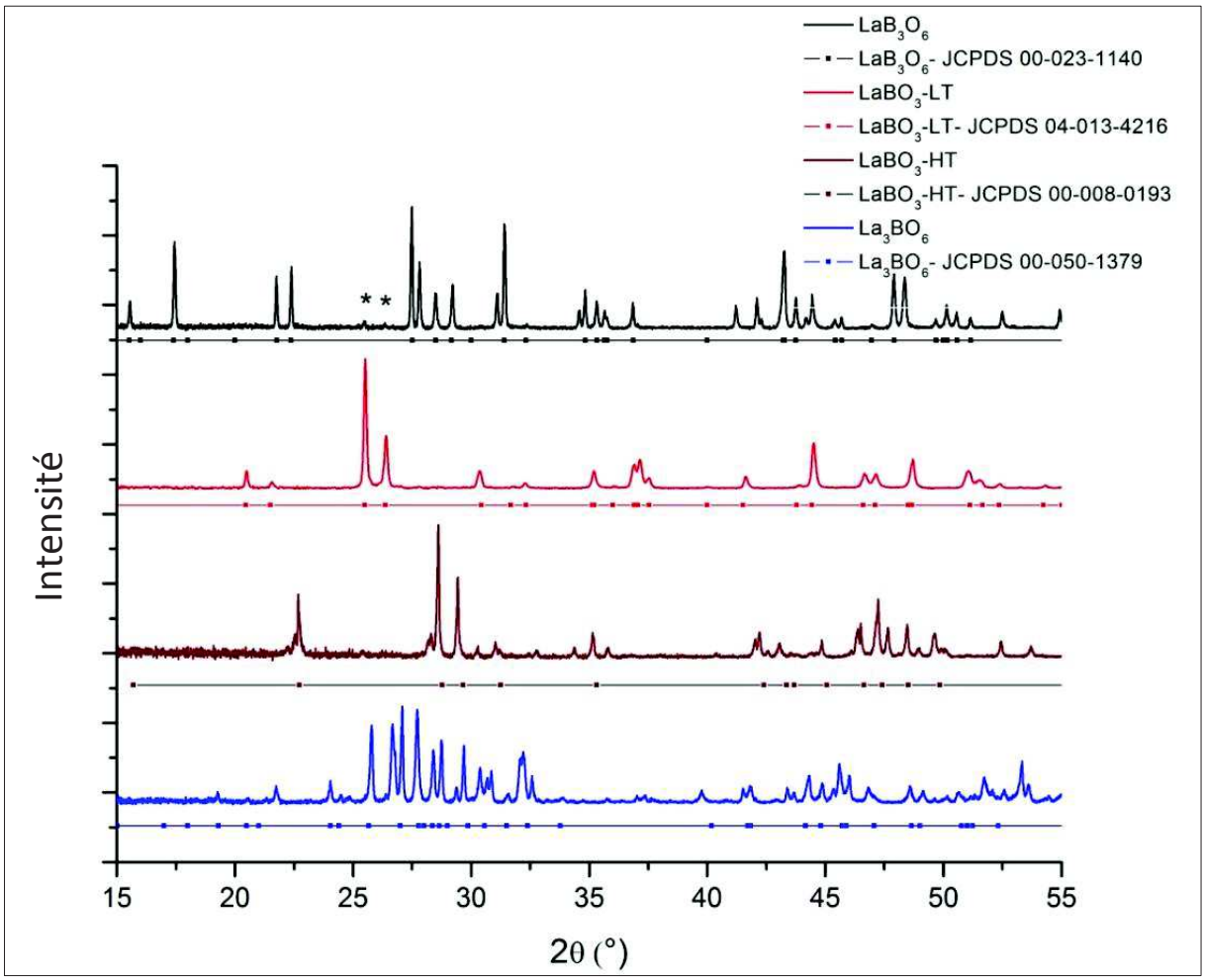


Figure 7. Diffractogrammes des phases cristallines du système binaire La_2O_3-B_2O_3 : métaborate LaB_3O_6, présentant un début de cristallisation (signalé par *) de la phase orthoborate $LaBO_3$-LT (basse température), orthoborate $LaBO_3$-LT (basse température), orthoborate $LaBO_3$-HT (haute température) et La_3BO_6.

Nous avons également étudié ces phases par micro-spectrométrie Raman. Les spectres sont regroupés ci-après [Fig. 8].

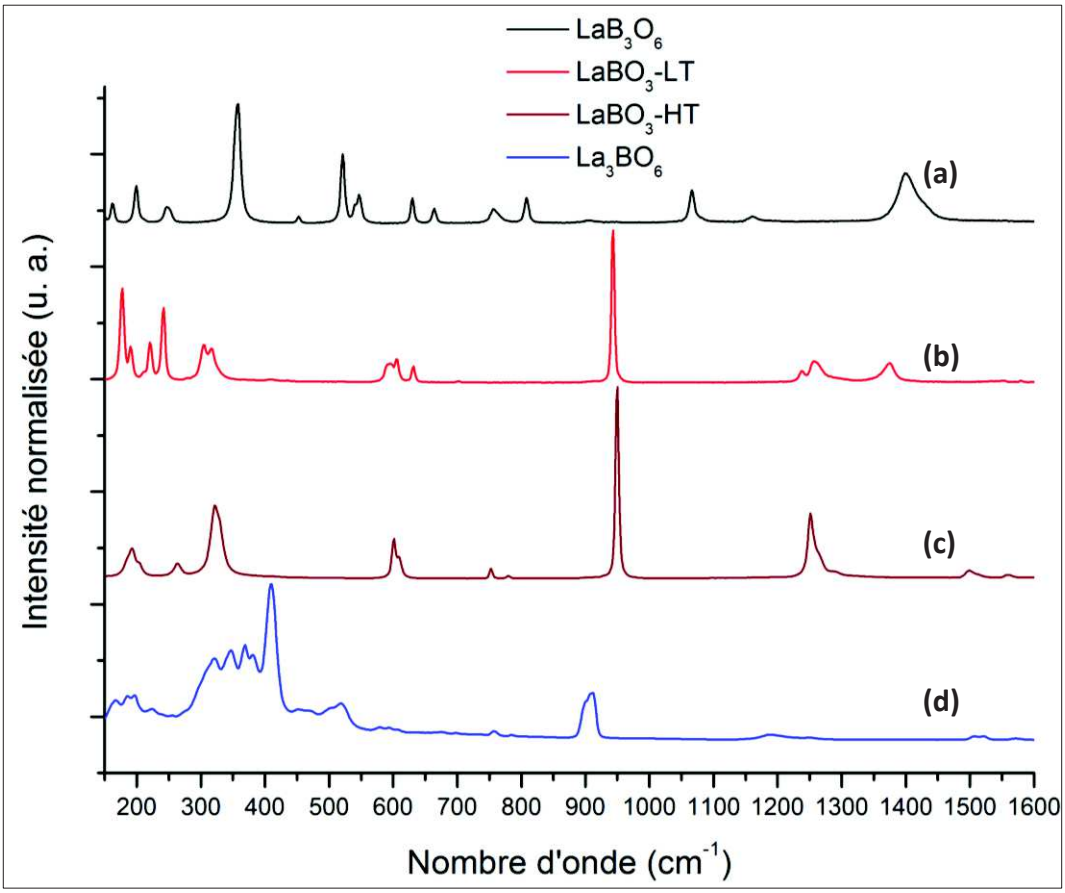


Figure 8. Spectres Raman des différentes phases cristallines du système binaire La_2O_3-B_2O_3 : (a) métaborate de lanthane LaB_3O_6, (b) orthoborate de lanthane basse température $LaBO_3$-LT, (c) orthoborate de lanthane haute température $LaBO_3$-HT et (d) oxoborate de lanthane La_3BO_6.

Les spectres obtenus en Raman sont en accord avec la littérature, pour le métaborate de lanthane LaB_3O_6 [3]–[6] et pour la phase orthoborate $LaBO_3$-LT (basse température). Pour la phase orthoborate $LaBO_3$-HT (haute température), il n'existe pas de référence en Raman. Les spectres respectifs des phases $LaBO_3$-HT et LT présentent des signaux dans les mêmes gammes de nombre d'onde, avec des variations et notamment un déplacement du signal situé vers 950 cm^{-1}, caractéristique de la vibration d'élongation des liaisons $B\text{-}O^-$ dans l es groupements orthoborates BO_3^{3-} [Fig. 9]. Enfin, il n'existe pas non plus de référence pour le cristal La_3BO_6 en spectrométrie Raman.

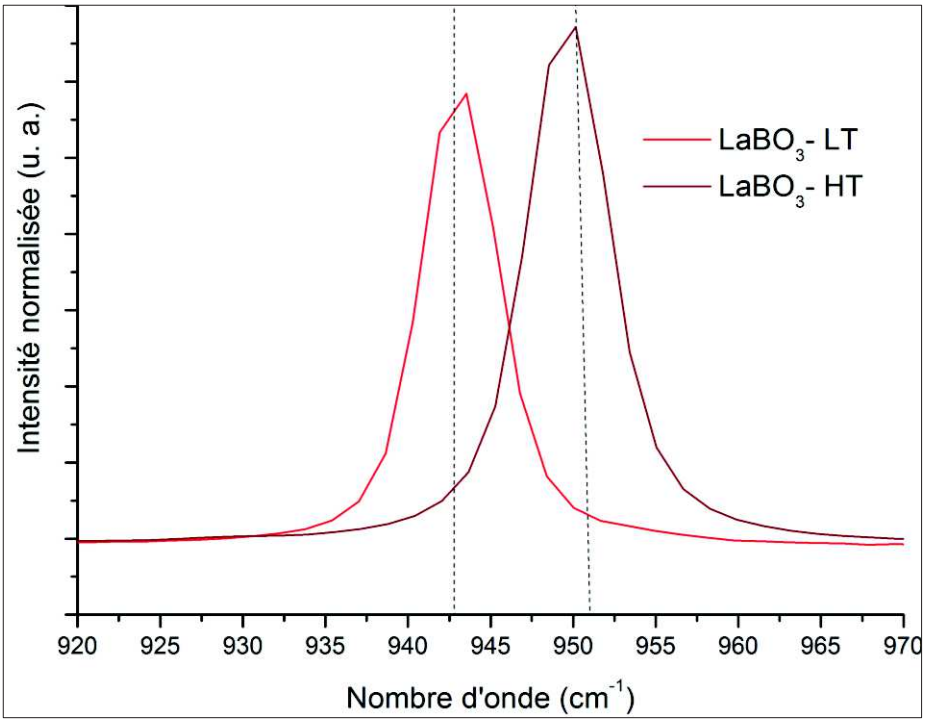


Figure 9. Agrandissement du signal caractéristique des vibrations d'élongation de la liaison B-O$^-$ dans les groupements orthoborates BO_3^{3-} avec le changement de structure de $LaBO_3$, sur les spectres des deux formes $LaBO_3$-HT et $LaBO_3$-LT

Comme pour LaB_3O_6, la phase NdB_3O_6 a été obtenue par recristallisation pendant 14h à 850°C, qui correspond à une température supérieure à la température de cristallisation T_c = 768°C de la phase NdB_3O_6 [Cf. Chapitre 4, § 2.2], du verre de composition équivalente (Nd25), tandis que les autres phases ont été élaborées par voie solide, en mélangeant les poudres des matières premières en quantité stoechiométriques et en les pressant sous forme de pastilles [Tableau 2]. La phase $NdBO_3$-HT a été trempée dans l'eau à partir de la température d'élaboration afin que le système conserve la structure HT et ne se transforme pas en forme LT au cours du refroidissement, si celui-ci est trop lent.

Phase cristalline	Traitement thermique
$Nd_2B_4O_9$	10h-1200°C
$NdBO_3$ LT	10h-1000°C
$NdBO_3$ HT	4h-1450°C
NdB_3O_6	12h-850°C

Tableau 2. Traitements thermiques effectués lors de l'élaboration des différentes phases cristallines des systèmes binaire Nd_2O_3-B_2O_3 et ternaire La_2O_3-SiO_2-B_2O_3. La phase $NdBO_3$-HT a été trempée dans l'eau à partir de la température d'élaboration afin que le système conserve la structure HT.

Nous avons enregistré les spectres Raman [Fig. 10] et les diffractogrammes de RX [Fig. 11] des quatre phases cristallines du système binaire B_2O_3-Nd_2O_3. La phase NdB_3O_6 obtenue contient une petite quantité de phase orthoborate $NdBO_3$-LT, repérée par (o) sur le spectre

Raman [Fig. 10. a], due à la volatilisation du bore pendant le chauffage. Il n'existe aucune information structurale sur la phase $Nd_4B_2O_9$, à notre connaissance, dont nous donnons le spectre Raman [Fig. 10. d].

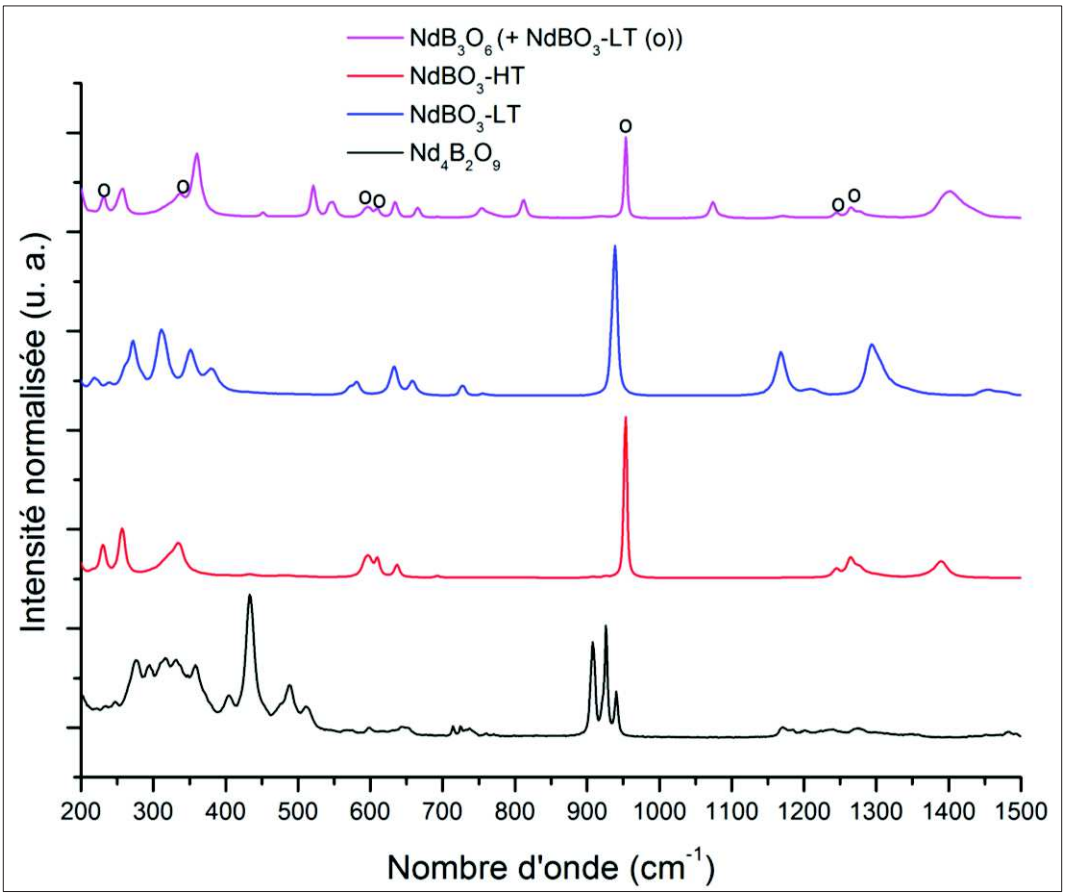


Figure 10. Spectres Raman des différentes phases cristallines du système binaire Nd_2O_3-B_2O_3 : (a)NdB_3O_6, contenant un peu de $NdBO_3$-LT (noté o), (b) $NdBO_3$-LT, (c) $NdBO_3$-HT et (d) $Nd_4B_2O_9$.

Enfin, les diffractogrammes RX des phases cristallines [Fig. 11] sont en accord avec les résultats de micro-spectrométrie Raman. La phase NdB_3O_6 contient une petite quantité de $NdBO_3$-LT, dont les pics caractéristiques sont repérés par (*). Le diffractogramme RX de la phase $Nd_2B_4O_9$ est donné également, mais il n'existe pas de données de référence auxquelles comparer nos résultats.

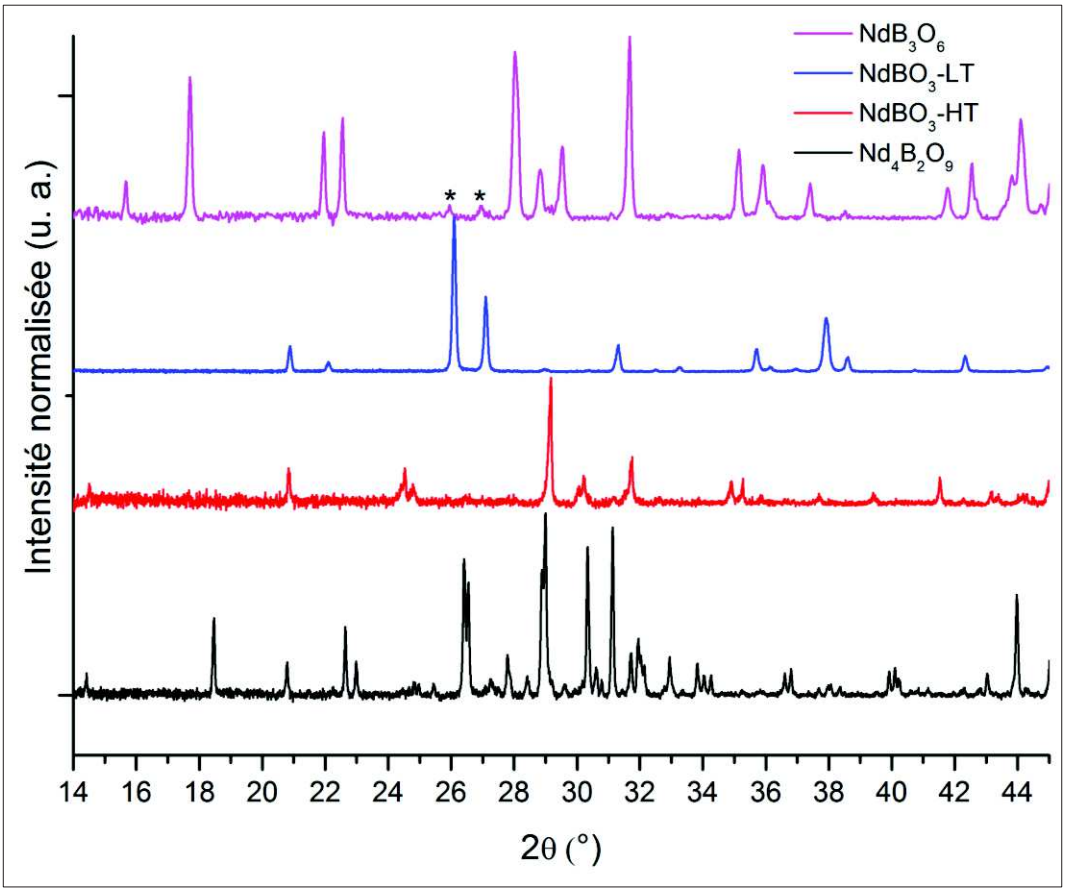


Figure 11. Diffractogrammes des phases cristallines du système binaire Nd_2O_3-B_2O_3 : (a) métaborate NdB_3O_6, présentant un début de cristallisation (signalé par *) de la phase orthoborate $NdBO_3$-LT (basse température), (b) orthoborate $NdBO_3$-LT (basse température) et (c) orthoborate $NdBO_3$-HT (haute température).

De même, nous avons acquis des données en DRX et en Raman pour les phases cristallines du système ternaire SiO_2-B_2O_3-La_2O_3. Ces résultats sont présentés ci-après [Fig. 12-13]. En dépit des différents traitements thermiques [Tableau 1], il n'a pas été possible d'obtenir la phase stillwellite $LaBSiO_5$ pure, celle-ci est mélangée avec une petite quantité de $La_3Si_2BO_{10}$ (pics repérés par *). De même, l'échantillon de $La_3Si_2BO_{10}$ n'est pas pur et présente cette fois une petite quantité de la phase oxyapatite $La_5Si_2BO_{13}$. Les spectres Raman des phases sont d'ailleurs très semblables [Fig. 13]. Le mélange sera bien visible en RMN du noyau ^{11}B, pour la phase $LaBSiO_5$ comme pour $La_3Si_2BO_{10}$, étant données les spécificités de ces phases cristallines vis-à-vis du bore [Cf. Chapitre 5, 3.3.1]. La phase $La_5Si_2BO_{13}$ semble pure, dans la limite de détection de la DRX.

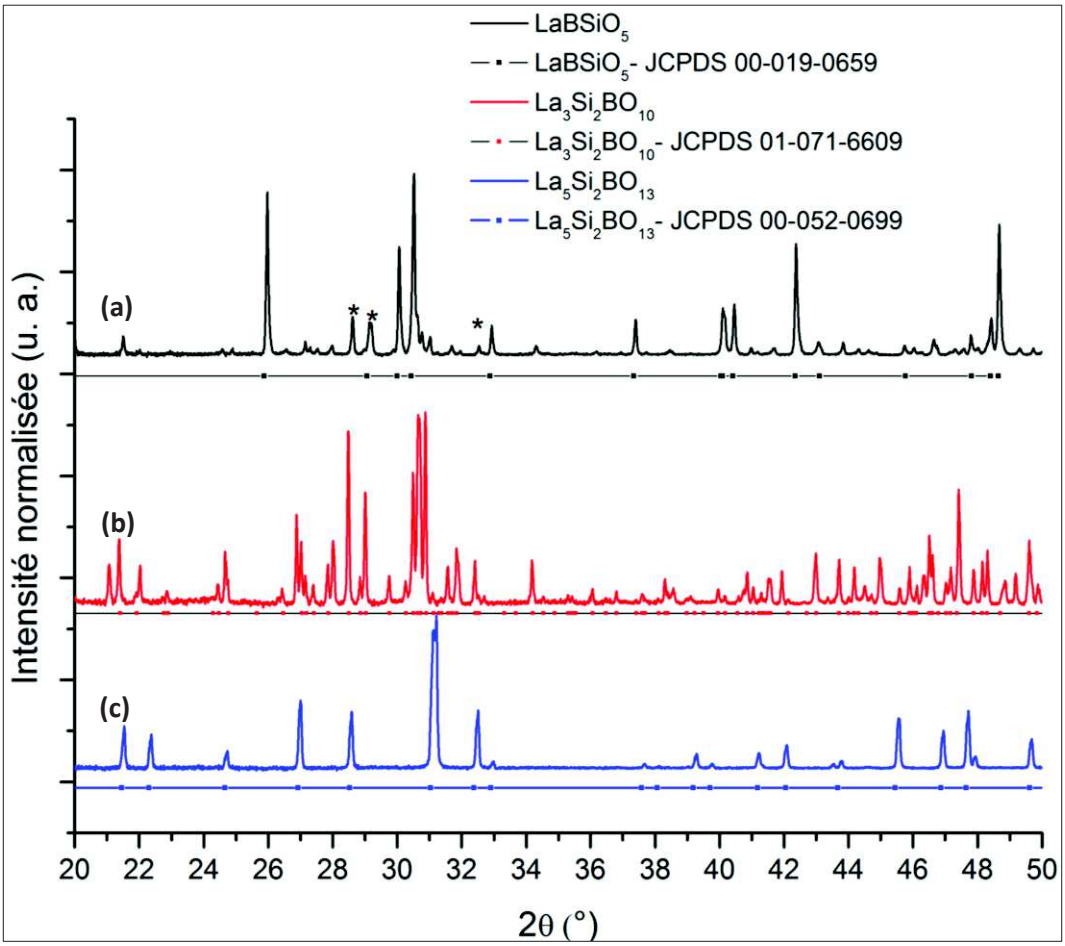


Figure 12. Diffractogrammes des phases cristallines appartenant au système ternaire La_2O_3-SiO_2-B_2O_3, avec présence de $La_3Si_2BO_{10}$ (noté *) dans l'échantillon de stillwellite $LaBSiO_5$ (a). La phase $La_3Si_2BO_{10}$ (b) contient également de l'oxyapatite $La_5Si_2BO_{13}$. La phase oxyapatite $La_5Si_2BO_{13}$ (c) est pure.

En ce qui concerne les résultats de micro-spectrométrie Raman, les données structurales existant dans la littérature sur ces phases sont très peu nombreuses [cf. Chapitre 5]. Le spectre Raman pour la phase $LaBSiO_5$ présente de nombreuses similarités avec les données existantes mais il n'existe pas de référence pour les phases cristallines $La_3Si_2BO_{10}$ et $La_5Si_2BO_{13}$. Plusieurs pointés ont été réalisés afin de s'assurer de l'homogénéité des échantillons. On peut remarquer la présence de bandes assez larges, dans la gamme de 500 à 800 cm^{-1}, provenant peut-être de la présence de phase amorphe boratée dans les échantillons, en petite quantité toutefois car celle-ci n'apparaît pas sur les diagrammes RX. Une autre explication pourrait être la présence d'impuretés apportées par La_2O_3, qui provoquerait de la fluorescence. Cependant, celle-ci devrait également être visible sur les spectres Raman des verres de borates et ce n'est pas le cas. Les échantillons ont été difficiles à obtenir et il est probable qu'il s'agisse donc de résidu amorphe.

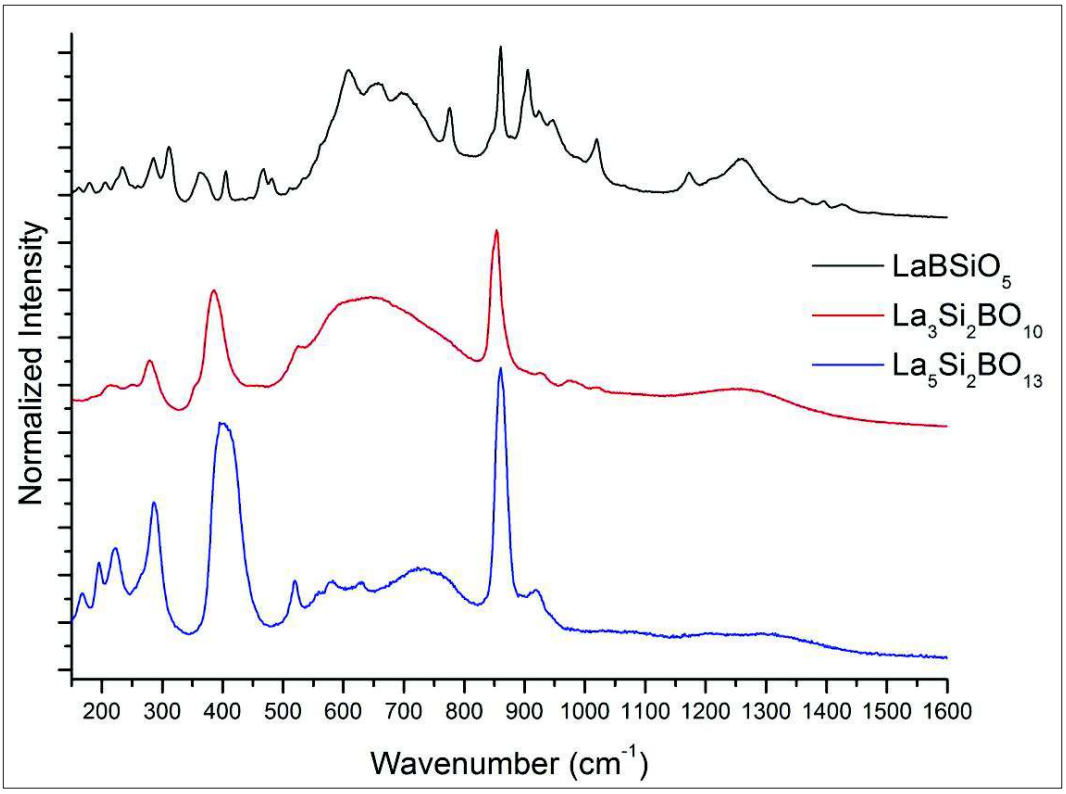


Figure 13. Spectres Raman des différentes phases cristallines du système ternaire La_2O_3-SiO_2-B_2O_3

Nous allons maintenant présenter succinctement les méthodes expérimentales utilisées au cours de ces travaux pour caractériser nos échantillons, ainsi que le principe théorique de certaines techniques, notamment la diffusion des rayons X et des neutrons.

2. MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

2.1. Analyse Thermique Différentielle (ATD)

Les mesures d'Analyse Thermique Différentielle (ATD) ont été réalisées à l'aide de deux appareils Netzsch : un instrument Netzsch Gerätebau STA 409 et un appareil Netzsch ATD/TG STA 449. Sauf spécification contraire, toutes les mesures ont été réalisées sur des échantillons de verre broyé de granulométrie contrôlée par tamisage, comprise entre 80 et 125 µm, dans des creusets de platine et avec une rampe de chauffage comprise entre 8 et 10°C/min. Le thermocouple utilisé est de type S. La température de transition vitreuse T_g a été mesurée au début de l'effet endothermique, par la méthode des tangentes [Fig. 14].

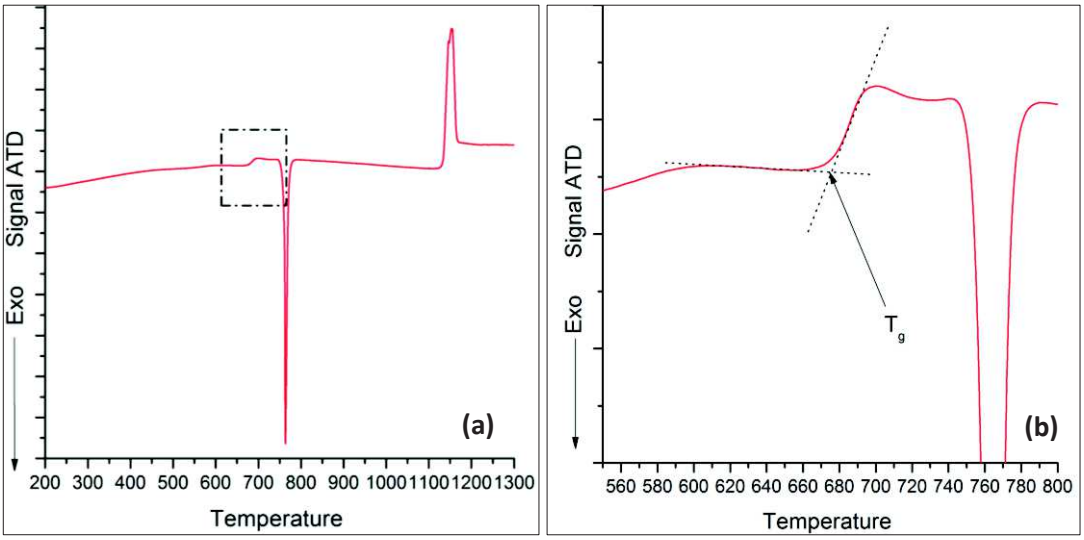


Figure 14. Exemple d'un thermogramme ATD pour un verre du système B_2O_3-TR_2O_3 (a), où l'effet endothermique associé au phénomène de transition vitreuse est encadré. La température de transition vitreuse T_g est déterminée au moyen de deux tangentes, au début de l'effet endothermique (b).

2.2. Diffraction des Rayons X (DRX)

Les diffractogrammes ont été enregistrés avec un appareil X'Pert PRO PANalytical, équipé d'un détecteur rapide PIXCel et d'une anticathode de cuivre ($\lambda(K_\alpha)$= 0,15406 nm) en géométrie Bragg–Brentano (θ-2θ). Les mesures ont été réalisées avec une tension d'accélération U= 45 kV et un courant I= 40 mA, à température ambiante. Le domaine balayé s'étend de 14 à 80° en 2θ, avec un pas de 0,026° et une durée d'acquisition d'environ 90s/pas. Les données ont ensuite été traitées à l'aide du logiciel X'Pert High Score, afin de retirer la contribution du bruit de fond puis de déterminer la nature des phases analysées.

2.3. Microscopie Électronique à Balayage à effet de champ (MEB-FEG)

Des observations microscopiques et des analyses de composition ont été réalisées au Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France. Ces mesures ont été faites sur un MEB-FEG JEOL JSM-7800F, sous vide. D'autres observations ont été faites à l'Institut de Recherche de Chimie Paris sur un appareil MEB-FEG Zeiss Leo 1530.

Les échantillons observés ont été enrobés dans de la résine et polis, tout d'abord à l'eau avec des disques abrasifs (carbure de silicium) puis à l'aide de suspension diamantée jusqu'à une finesse de 1 µm. Les échantillons n'étant pas conducteurs, ils ont été métallisés au moyen d'une fine couche de carbone ou d'or afin d'éviter les effets de charge lors des observations au MEB.

2.4. Microsonde électronique

Certaines compositions ont été analysées quantitativement par microsonde électronique, à l'Université Pierre et Marie Curie, au service CAMPARIS. En effet, la microsonde électronique donne une analyse quantitative grâce à la mesure précise du bruit de fond et à l'utilisation de standards. De plus, la microsonde électronique de l'UPMC dispose de détecteurs adaptés aux éléments légers qui émettent des rayons X de faible énergie, comme le bore. D'autre part, cela nous permet de comparer avec les résultats obtenus par analyse chimique. L'appareil utilisé est un CAMECA SX100, fonctionnant à 15 kV et 50 nA. La préparation des échantillons est identique à celle adoptée pour le MEB et le MEB-FEG. La calibration de l'appareil a été réalisée à l'aide d'une série de standards : le nitrure de bore BN pour l'analyse du bore, l'oxyde synthétique La_3ReO_8 pour La, le diopside $CaMgSi_2O_6$ pour Si et l'oxyde synthétique Nd_2CuO_4 pour Nd. Les résultats, présentés en annexe 1, sont obtenus en faisant une moyenne sur plusieurs pointés pour chaque zone d'intérêt de nos échantillons.

2.5. Spectrométrie Raman

Cette technique repose sur l'envoi d'un rayonnement monochromatique très intense sur l'échantillon. Cette lumière est majoritairement diffusée élastiquement (diffusion Rayleigh), mais une infime proportion des photons interagit avec les vibrations de l'échantillon et est diffusée inélastiquement (diffusion Raman). En termes classiques, l'onde incidente induit un moment dipolaire oscillant à l'origine de la diffusion. La partie du moment dipolaire induit qui varie avec la vibration est à l'origine de la diffusion inélastique. La spectroscopie Raman consiste à analyser la lumière diffusée inélastiquement et fournit donc des spectres vibrationnels, où apparaissent les modes vibrationnels « actifs en Raman » (ceux qui font varier la polarisabilité, c'est-à-dire le moment dipolaire induit). Les spectres Raman ont été enregistrés sur deux instruments. Le premier est un appareil Jobin-Yvon (T64000), à l'Institut de Physique du Globe de Paris, avec comme longueur d'onde excitatrice λ= 488 nm. Le second appareil est un spectromètre Renishaw Invia, à l'Institut de Recherche de Chimie Paris, équipé de lasers solides de longueurs d'ondes λ= 532 nm et λ= 473 nm. Tous les spectres présentés dans ces travaux ont été mesurés à température ambiante et ont été normalisés à l'aire totale du spectre, après soustraction d'une ligne de base.

2.6. Absorption optique

Certains échantillons du système binaire B_2O_3-La_2O_3 et du système ternaire SiO_2-B_2O_3-La_2O_3 ont été dopés au néodyme Nd^{3+} afin de réaliser des mesures d'absorption optique. Nous disposons aussi des compositions du système B_2O_3-Nd_2O_3. Les mesures ont été réalisées à l'Institut de Recherche de Chimie Paris, sur un spectromètre UV-visible-IR double faisceau CARY-6000i en transmission. Pour ce faire, des pastilles ont été préparées, en mélangeant 20 mg d'échantillon à 200 mg de KBr. Les mesures ont été effectuées à très basse température (10 K), à l'aide d'un cryostat CTI-Cryogenics, afin de peupler uniquement le doublet de Kramers du niveau fondamental $^4I_{9/2}$ des ions Nd^{3+} ayant la plus faible énergie. Ceci permet de simplifier les transitions observées. Deux transitions optiques à partir du niveau fondamental $^4I_{9/2}$ nous intéressent plus particulièrement:

- La transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$, dans la gamme 420-440 nm, qui est non dégénérée et donne des informations sur la diversité des sites occupés par les ions Nd^{3+} via la largeur à mi-hauteur de la raie et sur le degré de covalence de la liaison Nd-O via la position de la raie (effet néphélauxétique) [7],
- La transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$, $^2G_{7/2}$, dans la gamme 550-610 nm, dite « transition hypersensible », qui apporte des informations sur l'environnement des ions Nd^{3+} en raison de sa forte sensibilité aux variations de l'environnement du néodyme, comme le nombre et l'organisation des atomes d'oxygène à proximité de la terre rare.

Les spectres obtenus ont été normalisés et en ce qui concerne la transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$, le pic a été simulé à l'aide d'une gaussienne.

2.7. Résonance Magnétique Nucléaire à l'état solide (RMN)

2.7.1 Éléments de théorie

La Résonance Magnétique Nucléaire permet de sonder l'environnement local des atomes d'un échantillon grâce aux interactions existant entre les moments magnétiques des noyaux (liés aux spins nucléaires, qui donc doivent être non nuls) et les champs magnétiques locaux. Le moment magnétique nucléaire μ, à l'origine du phénomène de résonance, est lié au spin nucléaire par la relation suivante (1) :

$$\vec{\mu} = \frac{\gamma h \vec{I}}{2\pi} \quad (1)$$

Avec γ, le rapport gyromagnétique du noyau et h la constante de Planck. L'application d'un champ magnétique $\overrightarrow{B_0}$ va lever la dégénérescence des niveaux d'énergie de spins, par effet Zeeman. La fréquence de résonance, appelée fréquence de Larmor, est donnée par la relation (2) :

$$\upsilon_0 = -\frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (2)$$

Pour l'ensemble des éléments du tableau périodique et les champs magnétiques usuels (1-20 T), ces fréquences sont dans le domaine des radiofréquences (10-1000 MHz). Afin d'observer le signal de résonance à cette fréquence, une excitation est produite par une onde électromagnétique radiofréquence (RF) sous forme d'une impulsion courte (typiquement quelques µs) d'un champ magnétique B_1 perpendiculaire à B_0, ce qui va faire basculer l'aimantation dans le plan transverse au champ B_0. A la fin de cette impulsion, le système de spins (ou aimantation nucléaire) va pouvoir évoluer librement sous l'effet de deux phénomènes: la précession de Larmor et la relaxation. Dans un solide, les deux phénomènes sont découplés et interviennent sur des échelles de temps très différentes : µ s-ms pour la précession qui donne le signal RMN et dont la transformée de Fourier donne le spectre RMN et ms-h pour le second qui décrit le retour à l'équilibre de l'aimantation et qui donne des informations sur le mouvement des atomes.

Les interactions entre le spin nucléaire et son environnement peuvent modifier le champ magnétique ressenti localement et donc donner des informations sur l'environnement local, chimique et géométrique de l'atome. Pour la description formelles de ces interactions, on pourra se référer à des travaux plus détaillés [8], [9]. L'ensemble de ces interactions, en majorité anisotropes, ainsi que l'élargissement inhomogène (lié au fait que l'on travaille sur des poudres ou/et des matériaux amorphes), engendre une mauvaise résolution des spectres (la capacité de chaque environnement à engendrer une résonance différenciée) dans le cas d'échantillons solides. La rotation à l'angle magique (Magic Angle Spinning, MAS) permet de s'affranchir des contributions anisotropes de premier ordre en faisant tourner l'échantillon, compacté dans un rotor, autour d'un angle (dit magique) de 54,74° [Fig. 15].

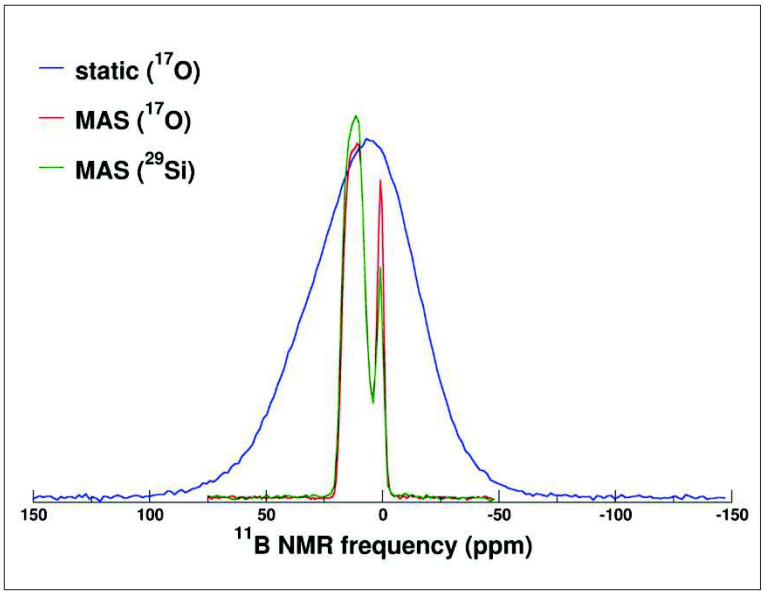


Figure 15. Effet de la rotation à l'angle magique (MAS) sur le signal RMN du noyau ^{11}B d'un échantillon vitreux (en rouge), par rapport à un échantillon statique (en bleu)

Dans le cas des noyaux quadrupolaires (de spin nucléaire I>1/2), l'interaction quadrupolaire pouvant être très forte (typiquement de 100 kHz à 3 MHz dans le cas du ^{11}B), sa contribution au second ordre n'est pas moyennée par le MAS. Le recours à une seconde dimension, impliquant une transition multiquanta 3/2 <-> -3/2 (on observe généralement la transition centrale ½ <-> -1/2 qui est globalement la plus fine) au travers de spectres dit MQMAS (MultiQuanta MAS), permet d'améliorer significativement la résolution des spectres : une dimension, équivalente au signal obtenu en RMN MAS, traduit l'élargissement dû aux interactions quadripolaires tandis que la seconde dimension ne présentera que la partie isotrope du signal de RMN [10]–[12].

Les spectres sont présentés en fonction des fréquences de résonances (exprimées en ppm), par rapport à une référence connue. Nous extrairons également les paramètres C_q et η_q, qui correspondent respectivement à la constante de couplage quadripolaire et au paramètre d'asymétrie (mesurant l'écart à la symétrie cylindrique et variant de 0 à 1). Nous regroupons dans le tableau 3 ci-dessous les noyaux que nous avons sondés par RMN ainsi que les références externes utilisées.

Noyau	Spin nucléaire	Abondance naturelle (%)	Rapport gyromagnétique (10^7rad.s^{-1}.T^{-1})	Référence
^{11}B	3/2	80,2	8,6	Solution de H_3BO_3 à 1M (19,6 ppm)
^{17}O	5/2	0,04	-3,6	H_2O enrichie en ^{17}O (0 ppm)
^{29}Si	1/2	4,7	-5,4	TMS (tétraméthylsilicate)

Tableau 3. Noyaux sondés par RMN du solide au cours de ces travaux

Comme expliqué dans la première partie de ce chapitre, au vu de l'abondance naturelle de certains isotopes [Tableau 3], nous avons réalisé des enrichissements isotopiques en ^{17}O pour trois compositions de verres et en ^{29}Si pour un échantillon de verre.

Il est important de souligner que comme nous travaillons sur des matériaux amorphes, nous reportons à la suite les valeurs moyennes des paramètres RMN (et leur variance). En effet, l'effet du désordre se manifeste par une distribution de paramètre RMN qu'il est donc nécessaire de prendre en compte pour modéliser les spectres.

2.7.2. Caractéristiques expérimentales

Les expériences de RMN MAS du solide ont été réalisées au Laboratoire de Structure et Dynamique par Résonance Magnétique, au CEA de Saclay, sur des échantillons broyés, contenus dans des rotors en zircone de 4mm de diamètre [Fig. 16]. Deux spectromètres ont été utilisés, en fonction du noyau que l'on souhaitait sonder et de leur disponibilité.

Figure 16. Spectromètre et accessoires pour la préparation des échantillons.

Pour les noyaux ^{11}B et ^{17}O, les acquisitions ont été faites sur un spectromètre Bruker Avance II 500WB, avec un champ magnétique de 11,72 T. La fréquence de Larmor est de 160,14 MHz pour le ^{11}B et de 67,6 MHz pour ^{17}O. Les spectres ont été collectés à une fréquence de rotation de 12,5 ou 14 kHz pour les deux premiers noyaux. Par ailleurs, pour ces deux noyaux quadripolaires, nous avons également procédé à l'acquisition de spectres MQMAS afin d'améliorer la résolution de nos spectres, comme expliqué plus haut. Pour les expériences sur le noyau ^{29}Si, un spectromètre Bruker Avance I 300WB, fonctionnant à 7,02 T avec une fréquence de rotation de 10 kHz, a été utilisé. La fréquence de Larmor pour ce noyau est de 59,4 MHz. Les temps de recyclage typique vont de 0,5 s à 2 s pour ^{11}B, 1 à 2 s pour ^{17}O et de 20 s à 200 s pour ^{29}Si. Tous les spectres ont été traités et simulés en utilisant un programme développé par Thibault Charpentier, adapté aux matériaux vitreux. Pour le

bore, ce programme permet également de supprimer les contributions des transitions satellites à la bande centrale au cours du traitement [13]. Celui-ci inclut un modèle de distribution des paramètres RMN qui prend en compte les effets de corrélation entre C_q, η_q and δ_{iso}. Nous ne rapporterons dans la suite que les valeurs moyennes de ces paramètres.

2.8. Diffusion des neutrons et des rayons X

Nous présentons ici conjointement les techniques de diffusion des neutrons et des rayons X car ce sont des méthodes d'analyse structurale complémentaires l'une de l'autre. Elles reposent sur les mêmes principes physiques [14], [15] et permettent toutes deux de sonder la structure atomique des matériaux. L'obtention du facteur de structure S(q) puis, par transformée de Fourier, des fonctions de corrélation de paires totales, va donner des informations sur la structure tridimensionnelle du réseau vitreux. Nous aurons ainsi accès à des informations telles que les distances interatomiques au sein du matériau et les coordinences. La différence majeure entre ces deux techniques provient de ce que les neutrons sont sensibles aux noyaux alors que les rayons X interagissent avec les électrons des éléments. L'amplitude de l'interaction nucléaire varie d'un élément ou d'un isotope à l'autre, indépendamment du numéro atomique, selon la longueur de diffusion (b) qui comprend une contribution cohérente (b_{coh}) et incohérente (b_{incoh}). Cette technique est particulièrement adaptée pour nos compositions riches en bore, élément léger (Z=13) pouvant être sondé par la diffusion des neutrons mais peu visible en diffusion des rayons X. Par ailleurs, malgré la simplicité apparente de nos systèmes (deux ou trois oxydes), il apparaît tout de suite que les contributions des différentes fonctions de corrélation de paires partielles (de 6 à 10 fonctions partielles, comprenant notamment les paires B-O et La-O) se superposant, il sera très difficile d'interpréter la fonction de corrélation de paires totale. Afin d'approcher le plus justement la structure de nos verres, nous avons donc eu recours également à la diffusion des rayons X, qui donnera des informations structurales sur les éléments les plus lourds, notamment le lanthane (Z = 57). Nous présentons ci-après quelques éléments de théorie concernant la diffusion des neutrons et des rayons X.

2.8.1. Éléments de théorie concernant la diffusion

La diffusion, qu'il s'agisse des neutrons ou des rayons X, repose sur l'envoi d'un rayonnement monochromatique sur un matériau. L'intensité du rayonnement diffusé est

mesurée en fonction de l'angle de diffusion dans le plan de la direction incidente [Fig. 17]. Cette intensité est reliée à la section efficace différentielle de diffusion σ (probabilité de diffusion par unité d'angle solide Ω), qui dépend du vecteur de diffusion q, des amplitudes de diffusion atomiques (b_i dans le cas des neutrons et f_i dans le cas des RX), et des positions r_i des N atomes du système. Dans le cas des neutrons, l'intensité diffusée est donnée par la relation (3) suivante :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left\langle \left| \sum_{i}^{N} b_i e^{i\vec{q}.\vec{r}_i} \right|^2 \right\rangle \quad (3)$$

Commençons par le cas le plus simple, à savoir un système monoatomique. Nous présentons les formules importantes permettant de définir le facteur de structure S(q) et la fonction de corrélation de paires pour les neutrons.

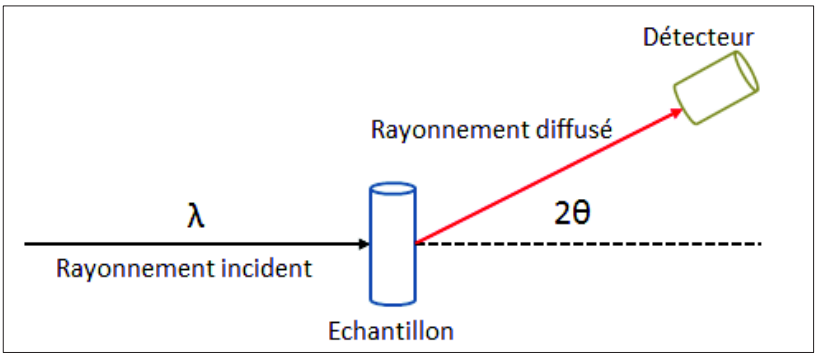


Figure 17. Principe de montage d'un diffractomètre de neutrons ou de rayons X.

<u>Cas des systèmes monoatomiques :</u>

Le facteur de structure correspond à la contribution uniquement structurale de la diffusion. C'est le terme interférentiel lié à la phase dans la somme des ondes diffusées par tous les atomes (4) :

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j}^{N} e^{i\vec{q}.\vec{r}_{ij}} \right\rangle \quad (4)$$

Pour un système isotrope tel qu'un verre, il équivaut à (5) (relation de Debye):

$$S(q) = \frac{1}{N} \sum_{i,j}^{N,N} \left(\frac{\sin qr_{ij}}{qr_{ij}} \right) \qquad (5)$$

Avec

- N le nombre total d'atomes dans le système,
- q= $|\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda}\sin\theta$, où $\vec{q}$ est la différence entre les vecteurs d'onde de l'onde diffusée et de l'onde incidente et est appelé vecteur de diffusion,
- r_{ij} la distance interatomique entre les atomes i et j dans le matériau.

La section efficace différentielle normalisée est reliée au facteur de structure S(q) par la relation (6) :

$$\frac{1}{N}\frac{d\sigma}{d\Omega} = b_{coh}^2 S(q) + b_{incoh}^2 \quad (6)$$

Avec

- Ω l'angle solide
- b_{coh} et b_{incoh}, longueurs de diffusion cohérente et incohérente de l'échantillon. Si $\overline{b}$ est la moyenne des b sur les différents isotopes de l'élément, alors $b_{coh} = \overline{b}$ et la longueur de diffusion incohérente est la variance de b : $b_{incoh}^2 = \overline{\Delta b^2} = \overline{b^2} - \overline{b}^2$. Cette situation est particulière aux neutrons.

La longueur de diffusion cohérente est constante dans le cas des neutrons et tabulée [1]. Dans le cas des rayons X, les nuages électroniques étant de taille similaire à la longueur d'onde, elle varie suivant q et est appelée « facteur de forme atomique » (f).

La section efficace différentielle peut également être décrite comme la somme de la contribution distincte, dans le cas où i≠j, et de l'auto-contribution (cas où i=j). Lorsque l'on distingue ces deux contributions, on définit alors une nouvelle fonction, appelée fonction d'interférences F(q), telle que (7) :

$$\frac{1}{N}\frac{d\sigma}{d\Omega} = b_{coh}^2 F(q) + \overline{b^2} \quad (7)$$

Il en ressort que : $$F(q) = S(q) - 1 \quad (8)$$

Le facteur de structure peut être réécrit en faisant apparaître la fonction de distribution de paires (9):

$$S(\vec{q}) = \int G(\vec{r},0)\, e^{i\,\vec{q}.\vec{r}}\, d\vec{r} = 1 + \rho_0 \int g(\vec{r})\, e^{i\,\vec{q}.\vec{r}}\, d\vec{r} \quad (9)$$

Où $g(\vec{r})$ est la fonction de distribution de paires et ρ_0 est la densité de l'échantillon (exprimée en nombre d'atomes/Å^3).

En considérant encore l'isotropie de nos échantillons amorphes, nous obtenons alors la relation (10):

$$S(q) - 1 = 4\pi\rho_0 \int_0^\infty r^2[g(r) - 1]\frac{\sin(qr)}{qr}dr \qquad (10)$$

Par transformée de Fourier, nous obtenons l'équation (11) :

$$g(r) - 1 = \frac{1}{2\pi^2\rho_0}\int_0^\infty q^2[S(q) - 1]\frac{\sin(qr)}{qr}dq \qquad (11)$$

Nous pouvons ensuite définir la fonction de corrélation de paires D(r) par la relation (12):

$$D(r) = 4\pi\rho_0\,[g(r) - 1] \qquad (12)$$

C'est cette fonction que nous utiliserons par la suite pour présenter les résultats. Cette fonction est en effet une transformée de Fourier très simple de la fonction d'interférence. Remarquons que lorsque r → 0, la pente vaut $-4\pi\rho_0$, avec ρ_0 la densité de l'échantillon.

<u>Extension au cas des systèmes polyatomiques :</u>

Dans le cas des systèmes polyatomiques, la position de chaque atome est corrélée à sa longueur de diffusion, chaque élément ayant une longueur de diffusion propre. La section efficace différentielle normalisée des neutrons diffusés va être alors définie comme la somme de la fonction d'interférence totale $F_T(q)$ avec un terme lié à l'auto-contribution ($\overline{b^2}$). Cette fonction d'interférence totale $F_T(q)$ (relation 13) est la somme des fonctions d'interférences partielles $F_{\alpha\beta}(q)$ pondérées par les concentrations et les longueurs de diffusion des éléments α et β [16].

$$F_T(q) = \sum_{\alpha,\beta} c_\alpha c_\beta\, \overline{b_\alpha b_\beta}\, F_{\alpha\beta}(q) \quad (13)$$

Nous pouvons alors relier les facteurs de structure partiels $S_{\alpha\beta}(q)$ aux fonctions d'interférences partielles $F_{\alpha\beta}(q)$ par la relation (14) :

$$S_{\alpha\beta}(q) = F_{\alpha\beta}(q) + 1 \quad (14)$$

Finalement, la section efficace de diffusion normalisée s'écrira selon la relation (15):

$$\frac{1}{N}\frac{d\sigma}{d\Omega} = F_T(q) + \overline{b^2} = S_T(q) + \left(\overline{b^2} - \bar{b}^2\right) \ (15)$$

Où on pose $\bar{b}^2 = \left|\sum_{\alpha}^{N} c_\alpha \bar{b}_\alpha\right|^2 = \sum_{\alpha,\beta} c_\alpha c_\beta \overline{b_\alpha}\,\overline{b_\beta}$ et $\overline{b^2} = \sum_{\alpha}^{N} c_\alpha \overline{b^2}_\alpha$ pour simplifier l'écriture. Expérimentalement, nous obtenons cette section efficace et à l'issue du traitement de données, nous serons en mesure d'extraire le facteur de structure puis la fonction d'interférence, qui porte les informations structurales que nous recherchons.

2.8.2. Diffusion des neutrons

Les expériences de diffusion de neutrons ont été réalisées au Laboratoire Léon Brillouin à Saclay, sur la ligne 7C2, implantée sur la source chaude du réacteur Orphée [Fig. 18]. Les neutrons chauds possèdent une énergie de 0,12 eV. Les mesures ont été faites à température ambiante avec une longueur d'onde de travail λ = 0,58 Å. La gamme en q s'étend de 0,3 $Å^{-1}$ jusqu'à 20 $Å^{-1}$. Rappelons ici que les échantillons utilisés pour ces expériences ont été enrichis en ^{11}B à 99%, l'isotope ^{10}B (représentant 19,8% de l'abondance naturelle) étant un piège à neutrons [Cf. § 1.1]. Les verres, réduits en poudre, ont été introduits dans des cellules de vanadium de diamètre 8 mm puis placés dans une enceinte sous vide.

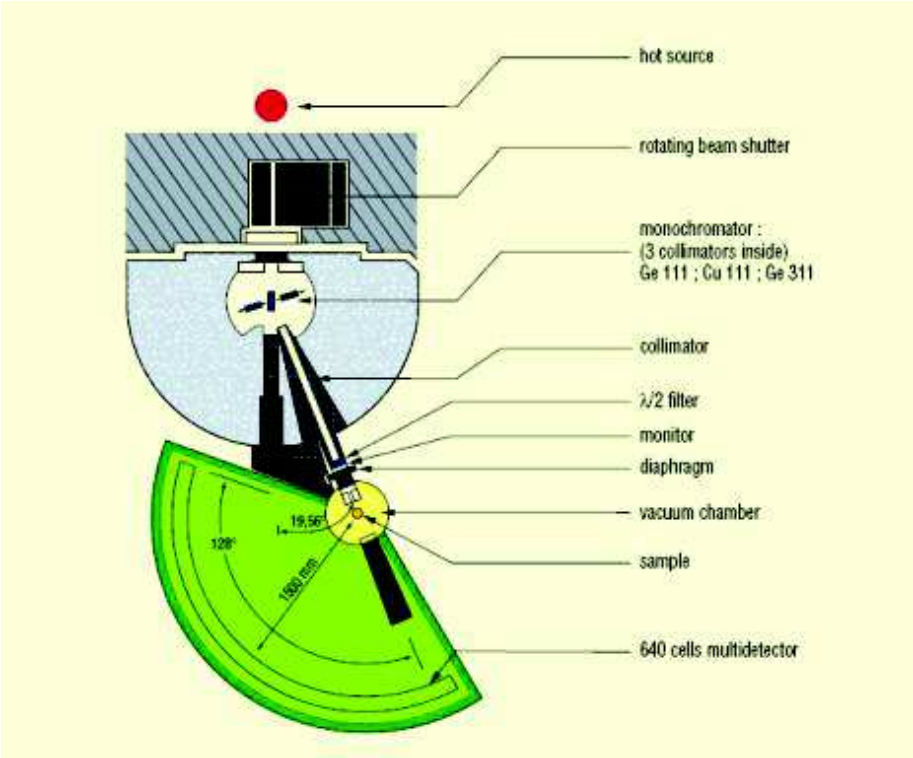


Figure 18. Schéma de la ligne 7C2, au laboratoire Léon Brillouin, fonctionnant avec des neutrons chauds, d'après [17].

<u>Corrections réalisées sur les données expérimentales</u> :

L'intensité mesurée a été corrigée de la contribution du bruit de fond, de l'enceinte vide et de la cellule vide, chacune ayant été mesurée séparément. Lors de cette correction, l'effet de l'absorption des signaux de chacun des éléments (cellule,…) par les autres (échantillon,…) est pris en compte. Puis la contribution liée à la diffusion multiple a été retirée, de même que celle liée aux effets inélastiques et au terme incohérent. Le facteur de structure total $S_T(q)$ a finalement été normalisé en divisant la donnée corrigée par la valeur moyenne mesurée à grands q. Afin d'obtenir les fonctions de corrélation de paires, nous effectuons une transformée de Fourier. Comme il n'est pas possible d'intégrer jusqu'à l'infini, nous avons recours à une fonction de modification de Lorch réputée pour minimiser les oscillations de coupure.

2.8.3. Diffusion des rayons X

Les mesures ont été réalisées à l'IMPMC à l'Université Pierre et Marie Curie. L'appareil utilisé est un diffractomètre PANALYTICAL Empyrean en configuration Bragg-Brentano, doté d'une anticathode en argent dont la longueur d'onde de la raie Kα vaut $\lambda_{K\alpha}$= 0,5608 Å et d'un détecteur à scintillation. Avec un domaine angulaire mesuré de 2 à 148° et

un pas de 0,2°, la gamme en Q s'étend jusqu'à 22 $Å^{-1}$. Les mesures ont été réalisées à température ambiante, en transmission, à l'aide d'un capillaire [Fig. 19]. La durée totale d'acquisition est de 63h.

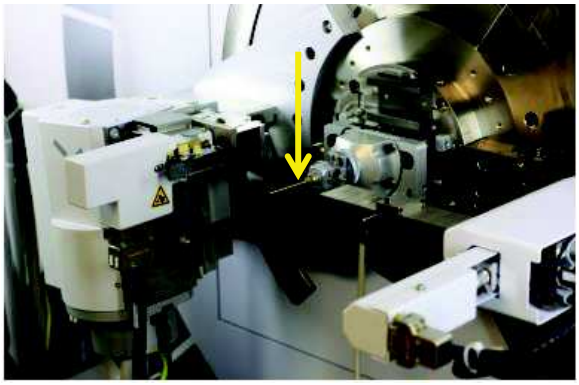


Figure 19. Montage expérimental avec le capillaire (indiqué par la flèche jaune) dans le diffractomètre.

Corrections apportées aux données brutes :

De même que dans le cas des neutrons, nous apportons des corrections aux données brutes, à l'aide du programme GudrunX [18]. Les principales différences avec les neutrons sont :

- le facteur de forme atomique, qui décroît avec le vecteur de diffusion (valeurs tabulées). Cet effet s'ajoute à celui du désordre de sorte que les données au-delà de 20 $Å^{-1}$ environ ne portent plus d'information structurale,
- l'existence du phénomène de diffusion inélastique (ou diffusion Compton), correspondant à un transfert d'énergie des rayons X aux électrons. La diffusion Compton produit un signal incohérent bien modélisé mais qu'il est difficile à corriger car la réponse du détecteur en fonction de l'énergie des photons X est mal connue. De même, la contribution du bremsstrahlung, qui détériore la monochromaticité du rayonnement, est difficile à connaître.

De plus, dans nos échantillons comportant du lanthane, le lanthane absorbe une partie du rayonnement et fluoresce (raie L1 à 6,26 keV), fournissant une contribution qu'il est nécessaire, mais difficile de corriger. Tous ces effets introduisent une incertitude importante dans les données, conduisant à une démarche d'essai/erreur dans l'analyse des données qui procède comme suit. La contribution du bruit de fond et celle du capillaire sont soustraites ainsi que la contribution de la diffusion multiple. Puis une correction est appliquée pour tenir compte de l'atténuation et de la polarisation des rayons X. Enfin, nous corrigeons les données de la diffusion inélastique et du rayonnement continu de freinage

(Bremsstrahlung). A l'issue de ce processus, un facteur de calibration est estimé. Ce processus s'effectue sous forme d'allers-retours, afin de faire varier chaque facteur séparément et d'évaluer l'impact de chaque modification sur l'allure du signal. Lorsque la solution obtenue apparaît correcte, nous retirons alors le terme d'autodiffusion et procédons à la transformée de Fourier afin d'obtenir la fonction de corrélation de paires D(r).

2.8.4. Interprétation des données de diffusion de neutrons et de rayons X

Une fois que les données de diffusion ont été obtenues, et dans le but d'obtenir des informations structurales sur nos systèmes, nous procédons à la simulation des données à partir de modèles atomiques, ayant la même stœchiométrie que le verre, contenant environ 2000 atomes. Les dimensions des boîtes sont telles que la densité mesurée pour chaque échantillon simulé correspond à la valeur expérimentale. Ces boîtes ont été préparées par dynamique moléculaire, au Laboratoire de Structure et Dynamique par Résonance Magnétique (CEA de Saclay), en utilisant des potentiels de type BKS [19], dont les paramètres ont été ajustés à partir de phases cristallines de la littérature. Dans le cas d'un des échantillons, possédant une structure cristalline de même composition chimique que le verre (métaborate de lanthane), nous avons également généré une boîte d'atomes à partir des données cristallographiques. Nous opérons ensuite, à partir de ces boîtes obtenues par dynamique moléculaire, par modélisation Monte-Carlo Inverse [20], [21] (Reverse Monte-Carlo). Cette méthode consiste à autoriser des déplacements atomiques au sein de la boîte DM, qui minimisent une fonction résidu. Cette fonction contient la différence entre la donnée expérimentale et la donnée simulée (facteur de structure neutronique en particulier) et un certain nombre de contraintes sur les distances et coordinences interatomiques. Plusieurs données expérimentales et plusieurs contraintes peuvent être utilisées à la fois, de sorte que le modèle atomique résultant combine l'ensemble de l'information structurale dont on dispose. Par exemple, nous tiendrons compte des informations obtenues par RMN : quantités relatives d'unités boratées tri- et tétra-coordonnées et pourcentages d'atomes d'oxygène pontants et non pontants. Plus de détails seront donnés dans le chapitre 3.

Dès lors que la simulation est satisfaisante, nous pouvons interpréter la structure obtenue grâce au programme I.S.A.A.C.S. (Interactive Structure Analysis of Amorphous and Crystalline

Systems) [22]. Ceci nous permet d'extraire et d'interpréter les informations structurales pertinentes.

3. CONCLUSION DU CHAPITRE 1

Les travaux présentés ici concernent les systèmes binaire B_2O_3-TR_2O_3 et ternaire SiO_2-B_2O_3-TR_2O_3, avec TR = La et Nd, dont les verres ont jusqu'ici été relativement peu étudiés. De plus, dans le cas des phases cristallines du système ternaire, dont nous avons présenté la synthèse et les analyses en DRX et spectrométrie Raman dans la première partie de ce chapitre, les informations sont également peu nombreuses.

En ayant recours au **panel de techniques** que nous venons de présenter succinctement, qui sont **sensibles à la structure du réseau vitreux et à l'environnement de la terre rare,** nous souhaitons **donner la description la plus précise de la structure de nos échantillons vitreux des systèmes binaire B_2O_3-TR_2O_3 et ternaire SiO_2-B_2O_3-TR_2O_3,** qui par définition ne présentent pas d'ordre à grande distance, contrairement aux matériaux cristallins.

Nous souhaitons également **obtenir des informations sur la tendance à la cristallisation au sein de nos systèmes**, grâce à des traitements thermiques judicieusement choisis, et **établir des corrélations avec l'évolution structurale des compositions étudiées.**

L'accent sera mis sur la composition métaborate de terre rare TRB_3O_6, dont la cristallisation est congruente et que l'on peut vitrifier facilement. Cette composition remarquable sera analysée au moyen de chacune des techniques spectroscopiques que nous avons présentées, en particulier la RMN sur les noyaux ^{11}B et ^{17}O et la diffusion des neutrons et des RX [Cf. Chapitre 3]. De plus, le mécanisme et la cinétique de cristallisation de cet échantillon vseront étudiés [cf. Chapitre 4].

L**'ensemble de nos résultats sera comparé à la structure et à la tendance à la cristallisation de verres d'oxydes simples bien connus,** notamment les verres de borates alcalins.

Nous allons commencer, dans le chapitre suivant, par le système le plus simple, c'est-à-dire le binaire B_2O_3-TR_2O_3. Après avoir présenté une synthèse exhaustive des travaux de la littérature, nous exposerons nos résultats structuraux portant sur deux séries de verres, l'une contenant TR = La et l'autre TR = Nd.

4. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 1

[1] « Neutron scattering lengths and cross sections ».

[2] M. Zeyer-Düsterer, L. Montagne, G. Palavit, et C. Jäger, « Combined 17O NMR and 11B–31P double resonance NMR studies of sodium borophosphate glasses », *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, vol. 27, n° 1‑2, p. 50‑64, janv. 2005.

[3] I. Chakraborty, J. Shelby, et R. Condrate, « Properties and Structure of Lanthanum Borate Glasses », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 67, n° 12, p. 782‑785, 1984.

[4] K. Terashima, S. Tamura, S.-H. Kim, et T. Yoko, « Structure and Nonlinear Optical Properties of Lanthanide Borate Glasses », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 80, n° 11, p. 2903–2909, 1997.

[5] Y. K. Voron'ko, L. N. Galaktionov, L. N. Dmitruk, O. B. Petrova, A. V. Popov, S. N. Ushakov, et V. E. Shukshin, « Spectroscopic studies of glasses based on rare-earth borates », *Glass Phys. Chem.*, vol. 32, n° 1, p. 47‑51, janv. 2006.

[6] D. S. Pytalev, D. Caurant, O. Majérus, H. Trégouët, T. Charpentier, et B. N. Mavrin, « Structure and crystallization behavior of La2O3·3B2O3 metaborate glasses doped with Nd3+ or Eu3+ ions », *J. Alloys Compd.*, vol. 641, p. 43‑55, août 2015.

[7] A. Quintas, O. Majérus, M. Lenoir, D. Caurant, K. Klementiev, et A. Webb, « Effect of alkali and alkaline-earth cations on the neodymium environment in a rare-earth rich aluminoborosilicate glass », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 354, n° 2‑9, p. 98‑104, janv. 2008.

[8] E. Gasnier, « Etude structurale et proprietes de verres peralumineux de conditionnement des produits de fission et actinides mineurs », Universite d'Orleans, 2013.

[9] E. Molières, « Effet des terres rares sur la structure et l'alteration des verres borosilicates », Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2013.

[10] L. Frydman et J. S. Harwood, « Isotropic Spectra of Half-Integer Quadrupolar Spins from Bidimensional Magic-Angle Spinning NMR », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 117, n° 19, p. 5367, 1995.

[11] T. Charpentier, C. Fermon, et J. Virlet, « Numerical and theoretical analysis of multiquantum magic-angle spinning experiments », *J. Chem. Phys.*, vol. 109, p. 3116‑3130, 1998.

[12] F. Angeli, T. Charpentier, M. Gaillard, et P. Jollivet, « Influence of zirconium on the structure of pristine and leached soda-lime borosilicate glasses: Towards a quantitative approach by 17O MQMAS NMR », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 354, n° 31, p. 3713‑3722, août 2008.

[13] F. Angeli, T. Charpentier, D. De Ligny, et C. Cailleteau, « Boron Speciation in Soda-Lime Borosilicate Glasses Containing Zirconium: Boron Speciation in Soda-Lime Borosilicate Glasses », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 93, n° 9, p. 2693‑2704, avr. 2010.

[14] O. Majérus, « Etudes structurales de verres d'oxyde en conditions de haute temperature ou de haute pression », Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2003.

[15] C. Weigel, « Structure des verres dans le systeme NaFeSi2O6-NaAlSiO6: comportement structural du fer », Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2007.

[16] T. E. Faber et J. M. Ziman, « A theory of electrical properties of liquid metals 3. resistivity of binary alloys », *Phil Mag*, vol. 11, n° 109, p. 153‑, 1965.

[17] « Site du LLB ». [En ligne]. Disponible sur: http://www-llb.cea.fr/spectros/pdf/7c2-llb.pdf.

[18] A. K. Soper, « GudrunN and GudrunX:Programs for correcting raw neutron and x-ray total scattering data to differential cross section ». 2012.

[19] B. W. H. Van Beest, G. J. Kramer et R. A. Van Santen, «Force fields for silicas and aluminophosphates based on ab initio calculations», *Phys. Rev. Lett.*, vol. 64, n° 16, p. 1955, 1990.

[20] R. L. McGreevy et P. Zetterström, « Reverse Monte Carlo modelling of network glasses: useful or useless? », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 293, p. 297–303, 2001.

[21] R. L. McGreevy, « Reverse monte carlo modelling », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 13, n° 46, p. R877‑R913, 2001.

[22] S. Le Roux et V. Petkov, « ISAACS - interactive structure analysis of amorphous and crystalline system », *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 43, p. 181‑185.

CHAPITRE 2

ÉTUDE STRUCTURALE DU SYSTÈME BINAIRE B_2O_3-TR_2O_3

1. ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE DU SYSTÈME BINAIRE B_2O_3-TR_2O_3.....40

1.1. Diagrammes de phases.....40

1.2. Phases cristallines observées à pression ambiante.....43

1.3. Extension du domaine vitrifiable, tendance à la cristallisation et propriétés des verres.....48

1.3.1. Extension du domaine vitrifiable.....48

1.3.2. Tendance à la cristallisation.....50

1.3.3. Propriétés des verres.....51

1.4. Informations structurales.....53

2. ÉTUDE DE L'ÉTENDUE DU DOMAINE VITRIFIABLE.....59

2.1. Compositions étudiées.....59

2.2. Aspect des verres de la série Lax et microstructure aux limites du domaine.....60

2.3. Cas des compositions du binaire B_2O_3-Nd_2O_3.....67

2.4. Conclusion sur l'extension du domaine vitrifiable 69

3. CARACTÉRISATIONS STRUCTURALES DES VERRES DU BINAIRE B_2O_3-TR_2O_3.....70

3.1. Apport de la spectrométrie Raman.....70

3.2. Apport de la RMN du solide (^{11}B).....74

3.3. Apports de la spectroscopie d'absorption optique de Nd^{3+}.....80

3.4. Évolution de la température de transition vitreuse dans les séries de verres Lax et Ndx.....82

4. CONCLUSION DU CHAPITRE 2.....84

5. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 2.....86

CHAPITRE 2

ÉTUDE STRUCTURALE DU SYSTÈME BINAIRE B_2O_3-TR_2O_3

Du fait de leur composition riche en terres rares et de leur élaboration relativement aisée par cristallogenèse, certaines phases du système binaire B_2O_3-TR_2O_3 trouvent des applications en optique. Par exemple, les **cristaux** $ScBO_3$ et YBO_3 sont élaborés pour des **applications type LASER** [Fig. 20.a.], de même que $LaBO_3$:Nd. LaB_3O_6 est quant à lui utilisé comme flux en cristallogenèse, en raison de sa viscosité importante, pour freiner la cristallisation de certaines compositions. Les **verres** de ce système présentent des **indices de réfraction élevés, une bonne résistance mécanique** et possèdent **une bonne durabilité chimique** [1], [2], [3]. Ces systèmes simples peuvent également servir de **références pour l'étude de systèmes beaucoup plus complexes**, contenant à la fois du bore et des terres rares, **tels que les verres de confinement pour les déchets nucléaires** [Fig. 20.b.] [4]. Enfin, ces verres présentent des **propriétés intéressantes en optique**, pour élaborer des **lasers solides** par exemple [3], [5], en les dopant avec des terres rares optiquement actives.

Figure 20. Dispositif LASER (a) et verre de confinement (b), représenté avec le calcinat riche en TR_2O_3 (en bas à gauche) et la fritte de verre riche en B_2O_3 (en bas à droite)

Ces propriétés, intéressantes en tant que telles pour élaborer de nouveaux matériaux, ainsi que la perspective d'obtenir un modèle simple pour faciliter l'étude de la structure de verres complexes, ont suscité notre intérêt. Afin d'obtenir un ensemble d'informations structurales complémentaires, nous avons recours à différentes techniques spectroscopiques. Celles-ci permettent d'étudier la **structure du réseau vitreux** (groupements structuraux, distances moyennes…) et **l'environnement de la terre rare**. Nous allons d'abord présenter les données existant sur ce système binaire préalablement à notre étude, puis nous présenterons nos résultats.

1. ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE DU SYSTÈME BINAIRE B_2O_3-TR_2O_3

1.1. Diagrammes de phases

Les diagrammes de phases sont connus pour toutes les terres rares [5]–[7], à l'exception de TR= Ce, Pr et Pm, et ils présentent certaines caractéristiques identiques quelle que soit la terre rare. Passée une zone contenant de très faibles teneurs en terres rares (<0,5 mol%), où le liquide obtenu est homogène, il existe un domaine de séparation de phase à l'état liquide. La gamme de composition pour laquelle on observe ce phénomène d'immiscibilité augmente avec le numéro atomique du lanthanide considéré [8]. Pour TR= La, ce phénomène est observé jusqu'à 21,5 mol% de La_2O_3 [Fig. 21].

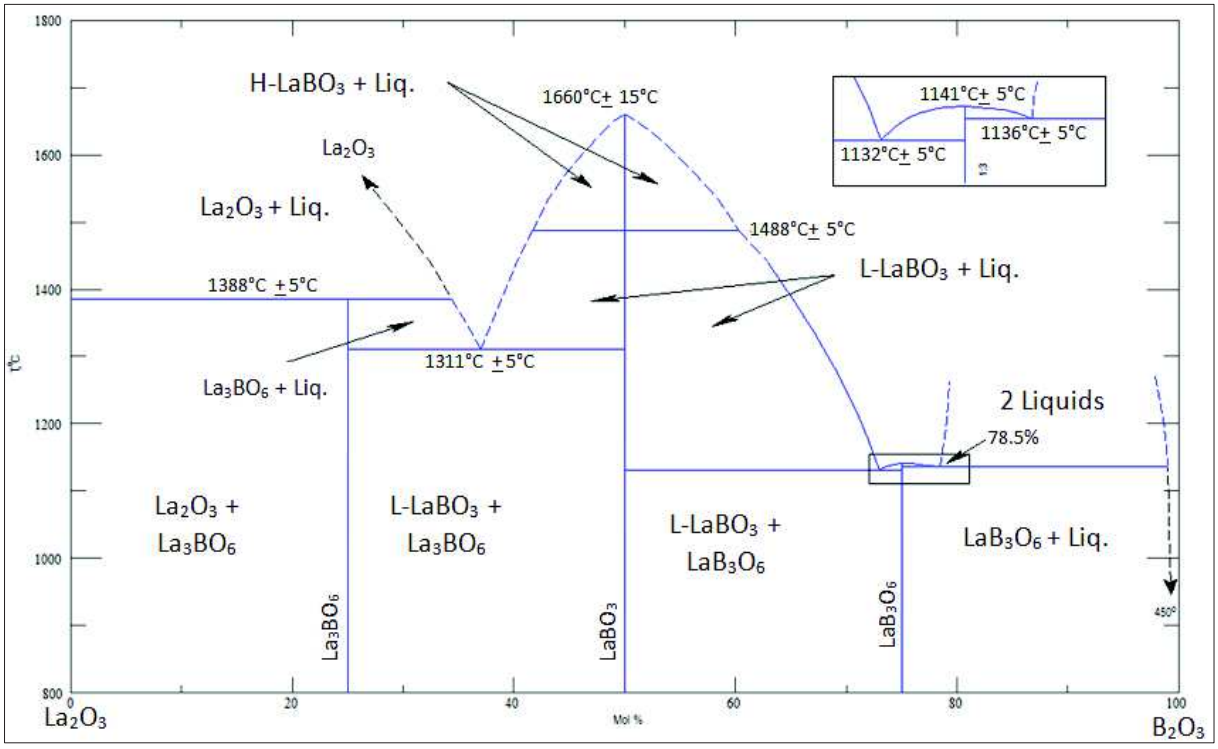


Fig. 21. Diagramme de phases du système binaire B_2O_3-La_2O_3

A titre de comparaison, la zone d'immiscibilité augmente jusqu'à 24 mol% pour Nd_2O_3 [Fig. 22], 27 mol% pour Eu_2O_3 [Annexe 2] et 30 mol% pour Ho_2O_3 [Annexe 2].

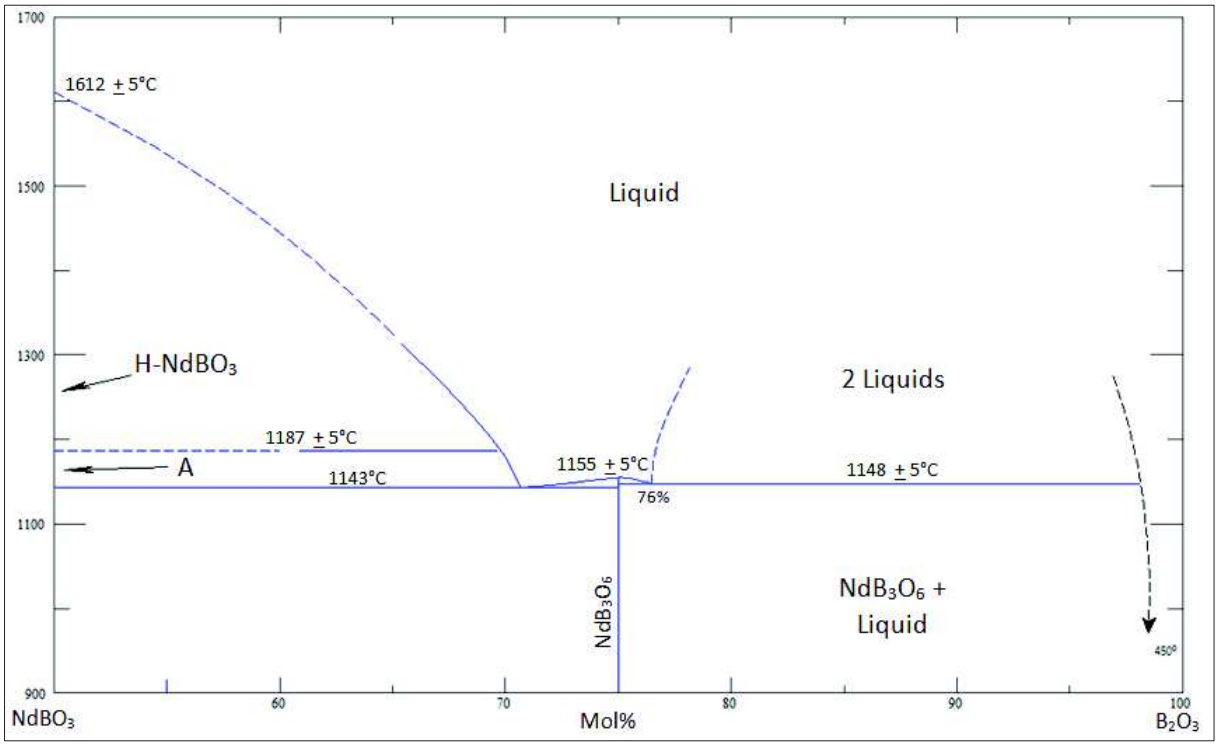


Fig. 22. Diagramme de phases du système binaire B_2O_3-Nd_2O_3

Si on considère Y et Sc, la zone d'immiscibilité s'étend respectivement jusqu'à 30 et 34 mol% d'oxyde de terre rare. On remarquera que les températures critiques de cette zone du système, au-dessus desquelles le liquide est homogène, ne sont pas données [Fig. 23]. Ceci s'explique certainement par la volatilité de l'oxyde de bore : une augmentation importante de la température conduirait à un appauvrissement de la teneur en B_2O_3 et la composition de départ ne correspondrait plus à la composition du liquide. Un tel phénomène d'immiscibilité est également observé dans les systèmes SiO_2-TR_2O_3, pour les fortes teneurs en silice. Mais dans ce cas, les dômes de démixtion sont bien définis.

Au-delà de la zone d'immiscibilité, il est possible d'obtenir un liquide homogène, pour les terres rares les plus grosses, à relativement basse température. Pour le lanthane, cette température avoisine les 1140°C.

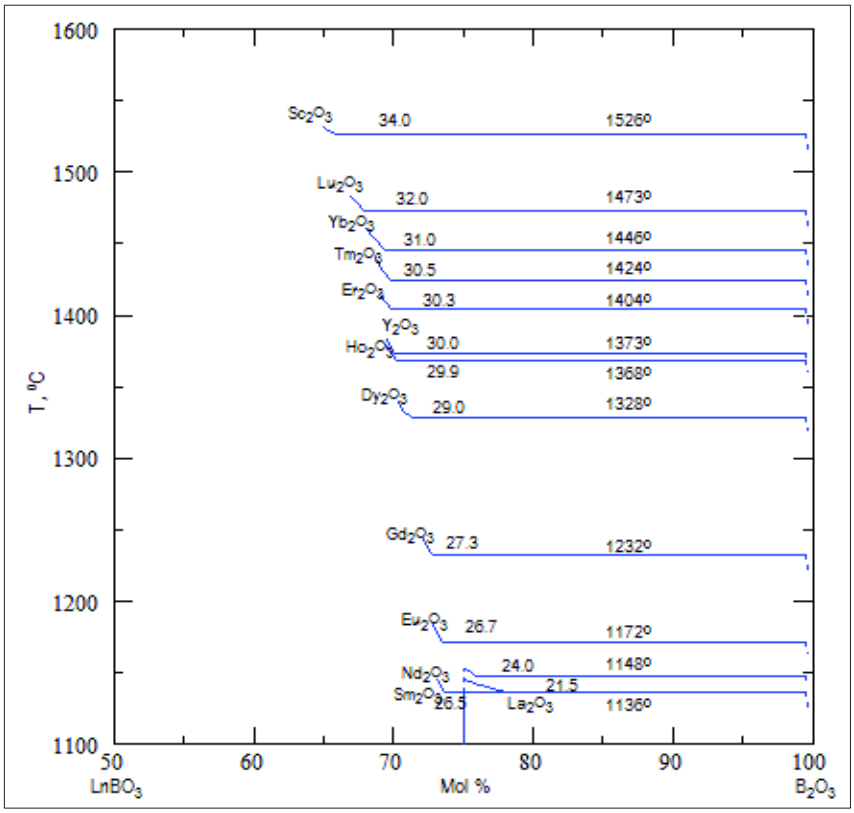


Figure 23. Evolution de la zone d'immiscibilité dans le liquide en fonction de la terre rare [6]

En continuant l'observation des diagrammes binaires de cette famille, on relève l'existence de plusieurs composés définis, dont le nombre varie ici encore en fonction de la terre rare considérée :

- La **phase $TR_4B_2O_9$**, pour TR=Nd [9], pour laquelle aucune information structurale n'existe dans la littérature.
- La **phase $TR_{26}(BO_3)_8O_{27}$** [10], pour TR= La et Y, correspond sur le diagramme à la phase nommée La_3BO_6, que l'on peut écrire $(LaO)_3BO_3$. Cette différence proviendrait d'un léger écart à la stœchiométrie dû à la présence de réactif qui n'aurait pas réagi. Si l'on considère la stœchiométrie $(TRO)_3BO_3$, la phase existerait pour tous les lanthanides [11], avec une structure différente en fonction de la taille de TR.
- La **phase polymorphique $TRBO_3$** est observée pour toutes les terres rares [11]. Sa structure dépend de la terre rare et de la température considérée.
- La **phase TRB_3O_6** existe pour TR= La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd et Tb [12]–[20]. On se réfère ici à la phase de type α, obtenue à pression ambiante. Elle fond de façon congruente pour La et Nd. Pour Gd et Eu, cette phase se décompose sous forme de $TRBO_3$ et de liquide à partir d'une certaine température [Annexe 2]. Pour les terres

rares les plus petites, la phase TRB_3O_6 n'est pas du tout observée dans les conditions standards de pression [Annexe 2].

D'autres phases sont répertoriées dans le système TR_2O_3-B_2O_3, à hautes pressions [21], notamment TRB_3O_6 β, γ et δ, mais ne seront présentées ici de façon détaillée que les phases cristallines existant dans les conditions standards de pression : $TR_{26}B_8O_{51}$, $TRBO_3$ et TRB_3O_6. Comme précisé plus haut, il n'existe aucune information structurale sur la phase $Nd_4B_2O_9$.

1.2. Phases cristallines observées à pression ambiante

Phase $TR_{26}(BO_3)_8O_{27}$ (= La_3BO_6)

Cette structure est de type monoclinique et appartient au groupe d'espace $P2_1/c$. Il existe 2 types d'atomes de bore, 7 types d'atomes de lanthane et 13 types d'atomes d'oxygène. La distance moyenne B-O vaut 1,37 Å. Les distances La-O sont comprises entre 2,272 et 3,047 Å et elles peuvent être réparties en 3 catégories. Les 2 premières, avec des moyennes respectives de 2,45 et 2,63 Å, correspondent aux atomes d'oxygène liés à des atomes de bore et la troisième, avec des distances comprises entre 2,75 et 2,95 Å, correspond aux liaisons avec des oxygènes libres. Cette structure peut être considérée comme une structure de type CaF_2, distordue [Fig. 24]. Les sommets des petits cubes de la structure sont occupés par les atomes d'oxygène tandis que les atomes de lanthane occupent un cube sur deux dans la structure. Le cube contenant l'atome La(5) présente une rotation de 45°, ce qui entraîne une distorsion autour des atomes La(6) et La(7). Les triangles BO_3^{3-} correspondant à la structure CaF_2 idéale occupent une face des cubes vides et sont représentés en blanc, autour de l'atome La(5), tandis que le triangle BO_3^{3-} présentant un écart à la symétrie est représenté en noir.

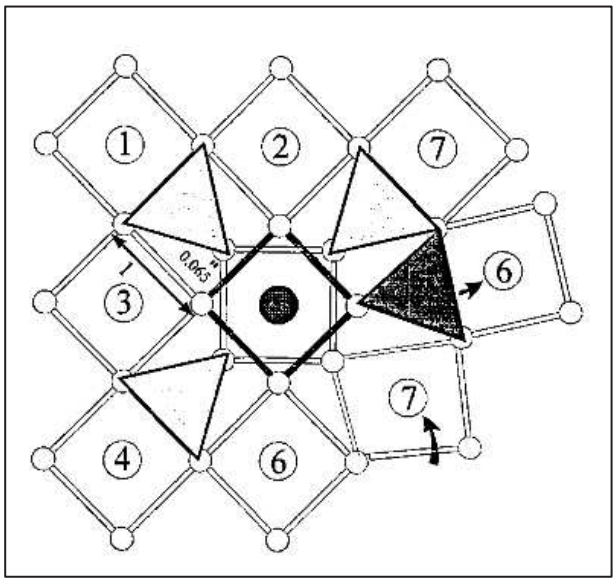


Figure 24. Schéma représentant l'écart à la symétrie CaF_2 dans le cristal de La_3BO_6 d'après [10], dû à la rotation de 45° du cube central dans lequel se situe l'atome de La(5) (en noir, les autres atomes de La étant numérotés de 1 à 7), entraînant une distorsion autour des atomes La(6) et La(7). Les triangles BO_3^{3-} correspondant à la structure de CaF_2 idéale sont représentés en blanc, autour de l'atome La(5), tandis que le triangle BO_3^{3-} présentant un écart à la symétrie est représenté en noir.

Elle est obtenue par réaction à l'état solide, à l'issue d'une série de chauffages, séparés par des étapes de rebroyage. D'autres synthèses, s'appuyant sur la formule La_3BO_6, font également mention d'une étape de lavage à la fin du procédé afin d'éliminer toute trace de réactif, suivie d'un séchage à basse température [22]. Cette phase fond de manière incongruente à 1388°C $\pm$ 5°C. Elle a des applications comme luminophore [22].

Phase $TRBO_3$

La phase orthoborate $TRBO_3$ présente quatre structures différentes. Trois de ces structures correspondent à celles adoptées par le carbonate de calcium $CaCO_3$: aragonite (orthorombique, groupe d'espace *Pnma*), vatérite (orthorombique, groupe d'espace *Pbnm*) et calcite [11]-[23]. Nous présentons ici de façon plus détaillée les structures adoptées par le lanthane et le néodyme, ces deux terres rares étant celles que nous avons étudiées au cours de ces travaux. Quelle que soit la structure de $TRBO_3$, le bore est sous forme d'entités BO_3^{3-}, ie de trièdres BO_3^{3-} porteurs de trois atomes d'oxygène non pontants.

Dans le cas du lanthane et du néodyme, à basse température, la structure est de type aragonite, ie orthorombique de groupe d'espace *Pnma* [24]-[16]. Il existe 2 types d'atomes d'oxygène, 1 type d'atome de bore et 1 de terre rare. La distance moyenne B-O vaut 1,373 Å pour La et 1,38 Å pour Nd. Il n'y a pas d'oxygènes libres dans la structure. Les ions TR^{3+} sont

situés dans un polyèdre constitué de 9 atomes d'oxygène [Fig. 25]. Les distances La-O sont comprises entre 2,451 et 2,723 Å, avec comme valeur moyenne 2,593 Å et celles pour Nd-O sont comprises entre 2,39 et 2,69 Å. Cette structure est obtenue par chauffage de poudres en quantité stoechiométrique.

A haute température, pour TR= La, Nd, Sm et Eu, il existe une quatrième structure. La forme haute température de $LaBO_3$ est monoclinique, de groupe d'espace $P2_1/m$ [25]-[26]. Il existe ici aussi 2 types d'atomes d'oxygène et le lanthane est en coordinence 9 [Fig. 25]. La distance B-O vaut 1,352 Å et les distances La-O sont comprises entre 2,439 et 2,768 Å, avec une valeur moyenne de 2,603 Å. Cette forme doit apparaître à partir de 1480°C.

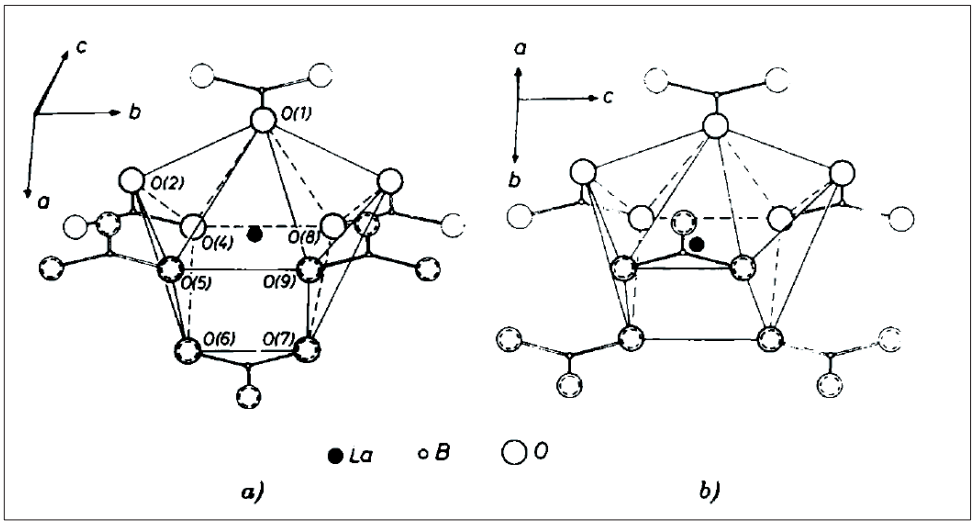


Figure 25. Sphère de coordination du lanthane dans $LaBO_3$-LT (a) et $LaBO_3$-HT (b) [26]

La structure est différente de celle obtenue pour Nd, Sm et Eu. Pour ces 3 terres rares, à haute température, la structure est triclinique, de groupe d'espace $P\bar{1}$ [27]-[28]. Il existe 6 types d'atomes d'oxygène, 2 types d'atomes de bore et 2 types d'atomes de terre rare et la terre rare est en coordinence 8. Pour TR= Nd, les distances s'échelonnent entre 1,346 et 1,407 Å, avec une moyenne de 1,377 Å pour B-O. La liaison Nd-O vaut entre 2,315 et 2,697 Å, avec une valeur moyenne de 2,478 Å.

Il nous semble intéressant de détailler l'élaboration de cette phase car elle apparaît lors de la cristallisation de nos systèmes binaire et ternaire. La phase HT peut être obtenue par traitement thermique à haute température de la phase de type aragonite, suivi d'une trempe du matériau. On reporte aussi une synthèse de $NdBO_3$-HT par voie solide à 1400°C pendant 4h, suivi d'une diminution de la température et d'un palier à 400°C pendant 2h. D'autres essais ont été effectués, par voie solide et par voie humide, afin d'étudier la

stabilité des différentes phases [29]. Si l'on se concentre d'abord sur $LaBO_3$, par réaction à l'état solide, la forme haute température apparaît dès les basses températures, mélangée à l'oxyde La_2O_3 et à la forme $LaBO_3$-LT, entre 600 et 750°C, puis cette forme disparaît. Une autre synthèse par voie solide, à partir d'un précurseur amorphe, montre également l'apparition de la forme HT, dès 450°C, puis sa disparition au profit de la forme LT à partir de 600°C. Par voie humide, la forme HT apparaît pure à basse température entre 500 et 650°C, disparaît au profit de la forme de type aragonite jusqu'à 1300°C. Au-dessus de cette température, la forme $LaBO_3$-HT est de nouveau observée pure. Par DRX en température, la phase HT est aussi observée à relativement basse température, entre 500 et 700°C, puis elle se transforme en forme aragonite. Dans le cas du néodyme, la tendance est identique, même si par voie solide, on observe bien à haute température la phase $NdBO_3$-HT. En fonction des matières premières choisies ($La(OH)_3$ ou La_2O_3 associé à H_3BO_3), la proportion de forme HT observée est plus ou moins importante. Ceci s'expliquerait par le degré de décomposition atteint par les matières premières lors de l'élaboration. Dans un cas, seul H_3BO_3 se décompose et la diffusion du bore favorise la formation de $LaBO_3$ de forme LT (aragonite), les paramètres de maille de La_2O_3 étant proche de ceux observés pour $LaBO_3$-LT. Dans le cas où il s'agit de $La(OH)_3$, celui-ci se décompose également lors de l'élaboration et la forme aragonite n'est alors pas favorisée. On retrouve cette tendance lorsqu'on part de précurseurs amorphes. Ce cycle de transformation « HT → LT → HT » indique le caractère cinétiquement favorisé de la forme HT, relativement à la forme LT qui reste la plus stable et finit par apparaître dans son domaine de température. Enfin, les phases $LaBO_3$ et $NdBO_3$ fondent respectivement à 1660°C $\pm$ 15°C et 1612°C $\pm$ 5°C. Ces phases orthoborates ont des applications multiples, comme matériaux à effet LASER [30], [31] ou encore comme luminophores pour tubes fluorescents en raison de leur grande transparence dans l'UV [32].

Phase TRB_3O_6

Pour les terres rares les plus grosses (TR= La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb), il est possible d'obtenir la phase métaborate de terre rare TRB_3O_6, de structure monoclinique *I2/a* [12], [13], [18], [19]. Cette structure cristalline [Fig. 26] est formée de chaînes boratées infinies, constituées d'une alternance d'unités tétraédriques BO_4, liées à des trièdres BO_3, avec une proportion de 1 : 2. Chaque trièdre est porteur d'un atome d'oxygène non pontant (ONP), ce qui représente 1 ONP pour 2 atomes d'oxygène pontants (OP). Les chaînes sont connectées

entre elles par les ions TR^{3+}, qui possèdent un site cristallographique unique. L'ion TR^{3+} possède 10 atomes d'oxygène dans sa sphère de coordination, 4 ONP et 6 OP.

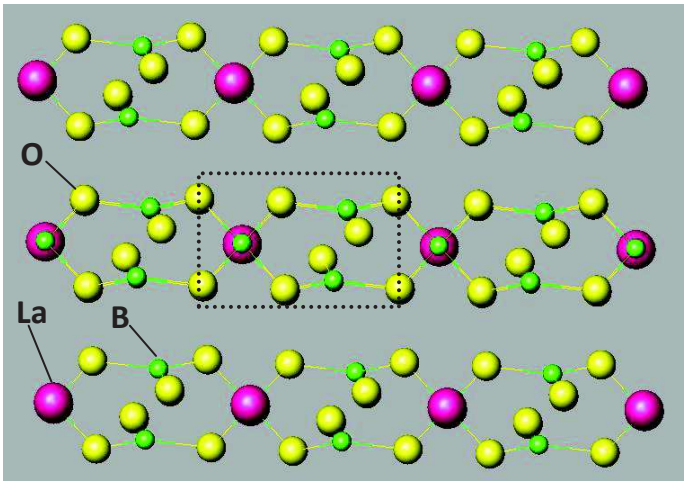


Figure 26. Structure cristalline de TRB_3O_6 tracé avec le logiciel ATOMS, d'après [12], avec TR = La (en rose), B (en vert) et O (en jaune), mettant en valeur (cadre en pointillés) les caractéristiques du cristal : une unité BO_4 pour deux BO_3, un atome d'ONP pour deux OP.

Pour TR= La, les distances La-O sont comprises entre 2,42 et 2,81 Å, avec une valeur moyenne de 2,61 Å. Les distances des liaisons B-O dans les tétraèdres BO_4 valent 1,43 et 1,49 Å, donnant une valeur moyenne de 1,46 Å, tandis que dans les trièdres BO_3, cette distance moyenne vaut 1,37 Å . Pour TR= Nd, ces distances sont comprises entre 2,38 et 2,80 Å, la distance moyenne valant 2,56 Å. Cette phase est élaborée par voie solide, en mélangeant de façon stœchiométrique TR_2O_3 et B_2O_3 ou H_3BO_3. La phase LaB_3O_6 fond de manière congruente à 1141°C $\pm$ 5°C. Cette phase est intéressante pour former des matériaux optiquement actifs, par dopage ou non, qui serviront à faire des lasers, des scintillateurs ou encore des luminophores [33], [34]. Elle présente également d'intéressantes propriétés pour l'optique non linéaire [35]. La phase LaB_3O_6 peut également servir de flux du fait de sa relativement basse température de fusion et, en raison de sa viscosité importante, freinera la croissance de cristaux se formant trop rapidement.

Nous disposons d'un certain nombre d'informations sur la structure et la stabilité des différentes phases borates de terre rare rencontrées à pression ambiante pour le lanthane et le néodyme. Nous allons maintenant présenter les données relatives au système vitreux B_2O_3-TR_2O_3.

1.3. Extension du domaine vitrifiable, tendance à la cristallisation et propriétés des verres

1.3.1. Extension du domaine vitrifiable

Comme observé sur les diagrammes de phase des différentes terres rares, il existe un important domaine de séparation de phase à l'état liquide pour les compositions riches en B_2O_3, ce qui rendra impossible l'obtention de verres homogènes dans cette gamme de composition. Si l'on se déplace vers des compositions plus riches en TR_2O_3, **centrées autour de la composition métaborate de terre rare TRB_3O_6,** il est possible d'obtenir un **liquide homogène à relativement basse température** et donc d'élaborer des verres homogènes dans le système binaire, comme différentes études l'ont montré [Tableau 4].

Essai	Température d'élaboration (°C)	Creuset	TR	Trempe
Chakraborty et al. [1],[2]	1000-1300	Pt	La-Sm	A l'air, dans le creuset puis recuit
Tang et al. [36]	1000-1300	Pt	La	Coulée dans un moule en fer
Marotta et al. [37]	1200-1270	Al_2O_3	La	Coulée et pressage sur plaque métallique
Brow et al. [38], [39]	1300-1400	Pt	La	Coulée et pressage sur plaque métallique et recuit entre 600 et 700°C
Vaz de Araujo et al. [40]	1200	Pt-Au	La	Coulée sur plaque et recuit à 650°C puis refroidissement lent
Terashima et al. [41]	1400-1500	Pt-Rh	La, Pr, Nd, Sm	Coulée et pressage sur plaque métallique
Vinogradova et al. [3]	1250-1500	Al_2O_3	La, Nd, Gd, Dy, Er, Yb, Lu	Coulée dans un moule en carbone chauffé à 200-250°C
Kajinami et al. [42]	1250-1380	Pt	La	Rouleaux
Burns et al. [43]	1300	Pt	Nd	Rouleaux

Tableau 4. Essais de synthèse de verres de composition binaire TR_2O_3-B_2O_3

D'après les différents travaux précédemment réalisés [tableau 4], la gamme de composition dans laquelle il est possible d'obtenir des verres homogènes et transparents s'étendrait de

10 à 36 mol% de TR_2O_3 dans le cas du lanthane et jusqu'à 35 mol% pour le néodyme. Regardons d'abord chaque essai, et notamment les conditions d'élaboration.

Dans un des cas, les auteurs affirment obtenir des échantillons transparents pour des teneurs en TR_2O_3 valant 10 mol% [36]. Tout d'abord, la durée d'élaboration est relativement longue (1h30) et en raison de la volatilité du bore, il est possible que la composition obtenue soit différente de celle que les auteurs visaient. Malgré ce décalage, que l'on peut estimer à plusieurs pourcents, la composition coïnciderait tout de même avec la zone d'immiscibilité du diagramme de phase et il est possible que l'échantillon obtenu ait été séparé en une couche transparente, riche en La_2O_3, et une couche de composition proche de B_2O_3 pur. Ceci serait en accord avec les observations faites sur le même système par d'autres auteurs [8]. Il faut noter que la référence [36] ne mentionne pas d'analyse chimique des verres pour vérifier leur composition.

Selon d'autres auteurs [43], il est possible d'obtenir des verres pour des teneurs en Nd_2O_3 variant de 5 à 35 mol%. Ces auteurs **ne précisent pas si le verre obtenu est homogène** et il est donc probable, comme dans le cas précédent, au vu de l'extension de la zone d'immiscibilité [Fig. 22], que les verres aient présenté de la séparation de phase au moins pour 5 et 10 mol% de Nd_2O_3.

Pour certaines séries de verres [3], [37], les synthèses ont été réalisées dans des creusets de corindon et il est probable que la contamination de la fonte par Al_2O_3 pendant l'élaboration ait facilité l'obtention de verres homogènes. Cette suppression de la tendance à la séparation de phase dans le système binaire par ajout d'Al_2O_3 (ou de Ga_2O_3) a d'ailleurs déjà été mise en évidence pour le lanthane [44] et pour d'autres terres rares, comme Nd [45] ou Y [46]. Cependant, les auteurs affirment que la contamination par Al_2O_3 n'a pas d'effet sur la démixtion dans le liquide entre 1,3 et 5 mol% d'Al_2O_3 [3]. Ils remarquent une tendance à la cristallisation accrue pour des teneurs comprises entre 9,5 et 11,6 mol% d'Al_2O_3, ce qui ne va pas dans le sens des précédentes études citées plus haut. Par ailleurs, cette pollution lors de la fusion en creuset de corindon permettrait d'expliquer les pics de diffraction appartenant à une phase non déterminée dans la référence [37] : les pics peuvent être attribués à la phase $LaAl_{2,03}(B_4O_{10})O_{0,54}$. La formation de cette phase a également été reportée lors d'un traitement volontaire de verre de borate de lanthane par Al_2O_3 [47].

Pour les compositions les plus riches en terres rares, dans le cas du néodyme, le recours à des rouleaux pour réaliser une trempe ultra-rapide peut expliquer l'extension du domaine

vitrifiable jusqu'à 35 mol%. Dans le cas du lanthane, l'adjonction d'Al_2O_3 ne diminue pas la tendance à la cristallisation de la phase orthoborate mais la contamination de la fonte, avérée à la fois par analyses chimiques et par la diffraction des rayons X [3], [37], ne permet pas d'affirmer que l'on obtient bien des verres purement boratés pour les compositions les plus riches.

D'après les études les plus anciennes, il est possible de former des verres pour les terres rares allant du lanthane au samarium, avec une facilité accrue dans le cas des terres rares les plus grosses [1]. Il serait également possible d'obtenir des verres transparents pour TR= Gd, Dy, Er, Yb et Lu, même si pour les terres rares les plus petites, certains échantillons présenteraient de la cristallisation [3]. Là encore, l'adjonction d'Al_2O_3 au système aura certainement eu pour effet de stabiliser une fonte homogène et de permettre l'obtention de verres transparents. Cette même étude présente des compositions sur une gamme plus étendue pour des terres rares plus petites comme Lu et Yb en les mélangeant avec du lanthane. On atteindrait ainsi des teneurs en terres rares allant jusqu'à 39 mol%. Cependant, d'après les auteurs, la substitution de B_2O_3 par TR_2O_3 (avec TR= Gd, Er ou Y) ne changerait pas la facilité à vitrifier le mélange et s'accompagnerait d'une forte tendance à la cristallisation lors du refroidissement au-delà de 28 mol% de TR_2O_3 [44].

Si l'on exclut les synthèses ayant eu lieu dans des creusets en corindon, il serait possible d'obtenir des **verres homogènes pour TR= La-Sm**, sur une gamme de **compositions allant de 19 à 30 mol% dans le cas du lanthane** [1], [42] **et jusqu'à 35 mol% pour le néodyme** [43]. Les échantillons sont élaborés **par fusion à haute température**, dans des **creusets à base de platine**. Ils subissent ensuite une **trempe**, qui peut avoir lieu directement dans le creuset sous air [1], [2], entre deux plaques métalliques [40], [41] ou encore entre des rouleaux pour réaliser une trempe ultra-rapide [42], [43]. Dans certains cas, les verres obtenus subissent un recuit [1], [2], [40].

1.3.2. Tendance à la cristallisation et à la séparation de phase

Lorsque les teneurs en terres rares sont très faibles et comprises entre 0,1 et 2 mol%, les échantillons présentent de la séparation de phase, avec une matrice blanche opaque amorphe, dans laquelle sont incluses des billes de verre transparent riche en terre rare [1]. Entre 2 et 22 mol%, les échantillons sont entièrement séparés en deux couches de verre : une couche de verre blanc opaque située au-dessus d'une couche de verre homogène

transparent. Les auteurs ont dans ce cas considéré qu'il était possible d'obtenir des verres à partir de 20 mol% de La_2O_3 mais la composition du verre transparent ne correspond pas à la composition du mélange de départ. En effet, le verre final doit avoir une composition plus riche en La_2O_3, la couche se séparant en surface correspondant à du B_2O_3 presque pur [8].

Des essais d'élaboration de verres pour des terres rares plus petites se sont révélés infructueux, pour TR= Eu, Gd, Ho et Er. Pour les gammes de compositions testées dans le dôme d'immiscibilité des diagrammes de phase, les échantillons présentent une séparation en deux couches, la couche la plus riche en terre rare dévitrifiant sous forme d'orthoborate $TRBO_3$. Ce phénomène est observé même en augmentant la vitesse de trempe jusqu'à 1300°C.s^{-1}, alors que pour les systèmes contenant des terres rares plus grosses, la vitesse de refroidissement des échantillons (dans le creuset, sous air) peut-être beaucoup plus faible. Hors de la zone d'immiscibilité, vers les teneurs plus importantes en TR_2O_3, les échantillons cristallisent également sous forme d'orthoborate [2].

Il est intéressant de noter que la substitution, pour la composition de type métaborate $La_2O_3.3B_2O_3$, de plus de 5 mol% de La_2O_3 par Gd_2O_3, Y_2O_3 ou Er_2O_3 engendrerait de la séparation de phase [44].

1.3.3. Propriétés des verres

Comme pour les composés cristallins du système binaire, les compositions vitreuses obtenues présentent des propriétés intéressantes. Elles possèdent un **indice de réfraction élevé, compris entre 1,64 et 1,77** [1], [2], [38], [39], [41]. En fonction des études, de faibles variations d'indice sont observées pour les mêmes compositions. L'indice de réfraction tend à augmenter à mesure que la teneur en terre rare devient plus importante. Par exemple, pour la composition contenant 19 mol% de La_2O_3, l'indice de réfraction n vaut 1,729 tandis que pour 28 mol% de La_2O_3, n vaut 1,755 [40]. De plus, l'indice de réfraction augmente avec le numéro atomique de la terre rare, comme attendu: de 1,72 pour le métaborate de lanthane, n passe à 1,75 lorsque TR= Sm [2]. La **densité** des verres de borates de terres rares est comprise **entre 3,9 et 4,8 g.cm^{-3}**, en fonction de la nature de la terre rare et de sa teneur [2], [41]. Pour TR= La, la densité vaut entre 3,94 g.cm^{-3} [41] et 4,12 g.cm^{-3} [38] pour le verre de métaborate. Par ailleurs, le coefficient de dilatation thermique est très faible, de l'ordre de $6{,}7.10^{-6}.K^{-1}$ pour TR= La et de $8{,}5.10^{-6}.K^{-1}$ pour TR= Sm, par rapport aux autres verres boratés binaires. Ces valeurs augmentent avec la diminution de la taille de la terre rare [2].

Les valeurs de température de transition vitreuse **T_g** sont **comprises entre 650 et 690°C** et se classent donc **parmi les valeurs de T_g les plus élevées pour des verres boratés**. T_g varie peu en fonction de la teneur en TR_2O_3 [Fig. 27], à l'instar des coefficients de dilatation [2]. Cependant, on peut noter que, pour une des études, T_g a tendance à augmenter avec la teneur en oxyde de terre rare [2] alors que dans une autre, T_g diminue [40].

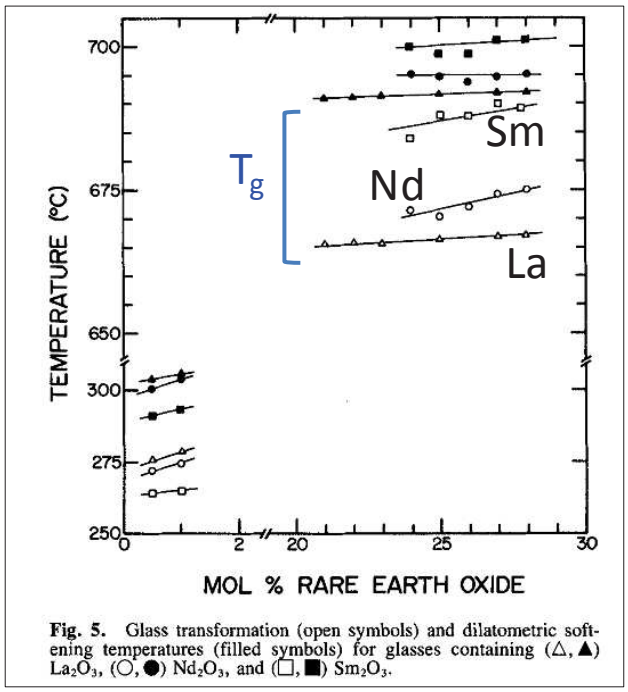


Figure 27. Variation de la température de transition vitreuse T_g en fonction de la teneur en TR_2O_3 [2].

A titre de comparaison, dans les borates alcalins, T_g est comprise entre 454 et 495°C pour les borates de sodium et vaut 420°C pour le métaborate de lithium [48]. Pour les métaborates alcalino-terreux de type B_2O_3.RO, T_g vaut 539°C dans le cas où R= Ba et 629°C lorsque R= Ca [50]. T_g tend à augmenter avec la force de champ du cation considéré. Par ailleurs, les valeurs de T_g dans les borates de terre rare augmentent lorsque les verres subissent un recuit [3].

Les verres de ce système présentent une bonne stabilité thermique, avec une différence entre T_g et T_x de l'ordre de 100°C. **La température de cristallisation varie** en fonction de la teneur en terre rare et, pour la composition congruente LaB_3O_6, **en fonction de la granulométrie** [40]. Cette dernière information est caractéristique d'un **système cristallisant de façon hétérogène**.

La composition métaborate LaB_3O_6 correspond à un liquide fragile [50] car la variation de la viscosité en fonction de la température ne suit pas la loi d'Arrhenius et chute brutalement

avec l'augmentation de la température [fig. 28]. Ce verre fait partie des systèmes les plus fragiles, au même titre que d'autres borates, comme $Na_2O.4B_2O_3$, présenté sur la figure, ou que les liquides ioniques et moléculaires [51].

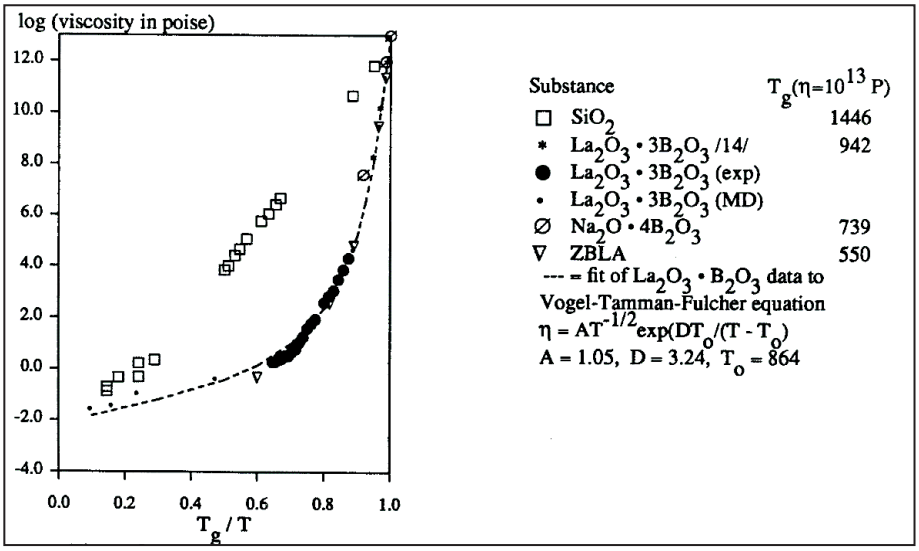


Figure 28. Courbe d'Angell présentant la variation de la viscosité en fonction de T_g/T [50]

Cette famille de verres est **stable dans les conditions standards de pression et de température**, ne montrant aucun signe de détérioration lorsque exposée à l'atmosphère du laboratoire. Pour la composition métaborate de lanthane LaB_3O_6, des expériences de lixiviation ont montré que le verre était stable jusqu'à un pH de l'ordre de 2 [1], en-dessous de cette valeur, le verre devient beaucoup plus soluble. Il est intéressant de noter ici que cette stabilité n'est pas du tout observée dans le cas de **verres de borates alcalins**, ceux-ci étant **hygroscopiques**, ce qui limite les applications possibles pour de tels systèmes. Ces propriétés de durabilité chimique sont observées pour d'autres terres rares que le lanthane [2].

1.4. Informations structurales

Il existe des informations structurales sur ce système, **souvent issues de techniques spectroscopiques vibrationnelles.** La spectrométrie Raman [Fig. 29] a été particulièrement utilisée pour étudier la structure de cette famille de verre [1], [38], [39], [41], [42], [52].

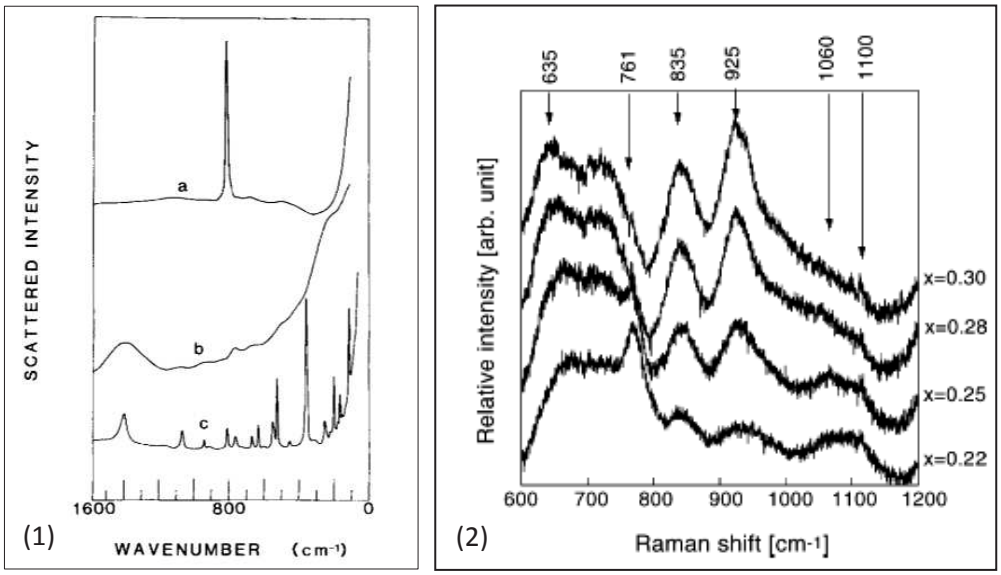


Figure 29. (1) Spectres Raman des verres de composition $(La_2O_3)_x(B_2O_3)_{1-x}$ avec x= 0,01 (a) et x= 0,25 (b), de la phase cristalline LaB_3O_6 (c), d'après [1] et (2) spectres Raman des verres de composition $(La_2O_3)_x(B_2O_3)_{1-x}$ (avec x= 0,22 ; 0,25 ; 0,28 et 0,30), d'après [42].

Nous reprenons ci-dessus deux figures issues de la littérature [1], [42] afin d'expliciter les résultats structuraux obtenus par spectrométrie Raman. Nous redonnons également la nomenclature des groupements structuraux boratés apparaissant dans les phases cristallines des borates alcalins et alcalino-terreux et proposées également dans les verres correspondants [Fig. 30].

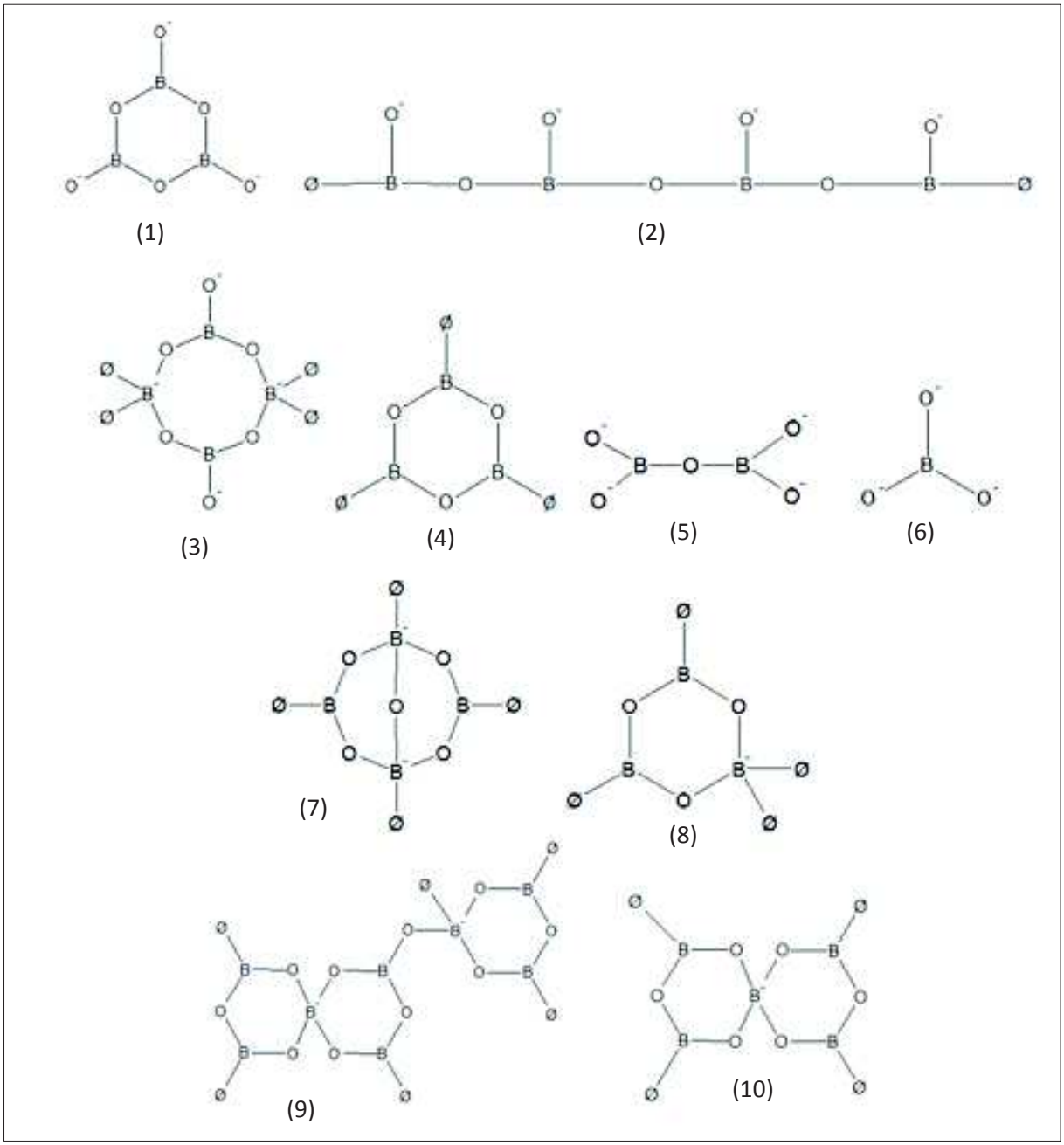


Figure 30. Groupements structuraux boratés apparaissant dans les phases cristallines des borates alcalins et alcalino-terreux [53]: (1) anneau métaborate, (2) chaîne métaborate, (3) anneau type métaborate de terre rare [2 BO_3+2BO_4], (4) anneau boroxol, (5) pyroborate, (6) orthoborate, (7) diborate, (8) triborate, (9) tétraborate, (10) pentaborate

Pour les premiers essais, sur des compositions très pauvres en terre rare (1 mol% de La_2O_3 par exemple [Fig. 29.1.]), le spectre Raman ressemble à celui d'un verre de B_2O_3 pur, avec notamment la présence du signal relatif aux anneaux boroxol vers 808 cm^{-1}. Cette composante est absente de tous les autres spectres, lorsque la teneur en terre rare est plus importante (TR_2O_3 > 20 mol%). En fonction des études, les attributions des bandes Raman peuvent varier légèrement ou être plus ou moins précises. Nous avons donc regroupé le

maximum de données possibles et les signaux sont attribués comme suit (avec Ø qui représente un atome d'oxygène pontant (OP)) [1], [38], [41], [42] :

- 300 cm^{-1} : vibrations d'élongation de TR-O
- 635 cm^{-1} : anneaux métaborate, vibrations des B-Ø-B
- 700-730 cm^{-1} : chaînes métaborate, vibrations d'élongation des B-Ø-B
- **761 cm^{-1} : anneaux avec BO_4**, type chaîne métaborate de terre rare (2 BO_3 + 2 BO_4), vibrations d'élongation des B-Ø-B
- 835 cm^{-1} : pyroborate, vibrations d'élongation des B-Ø-B
- 925 cm^{-1} : orthoborate, vibrations d'élongation des $B-O^-$
- 900-1000 cm^{-1} : unités $BØ_4$, vibrations d'élongation des B-O
- 1060 et 1100 cm^{-1} : diborate, vibrations d'élongation des $B-O^-$ et des B-Ø-B
- 1200-1300 cm^{-1} : pyroborate, vibrations d'élongation des $B-O^-$
- 1300-1600 cm^{-1} : anneaux et chaînes métaborate, vibrations d'élongation des $B-O^-$

Le réseau tend à se dépolymériser quand la teneur en TR_2O_3 augmente, en raison de l'augmentation dans le système de groupements porteurs d'atomes d'ONP. Les études proposent également**, pour le verre de métaborate**, en dépit de la variété de groupements structuraux visible en Raman, que **la structure locale est semblable à son équivalent cristallin** [1], [40], [41]**, mais plus désordonnée**.

D'autres techniques ont été utilisées, comme la **spectroscopie infrarouge** [1], [2], [41], [43], et **la luminescence de l'ion Eu^{3+}** [34], [40], [54]. De la première technique, il est montré, dans les verres pour TR= Nd, que la terre rare joue un **rôle de modificateur** au sein du réseau vitreux [40], [43]. TR^{3+} est compensé par les charges négatives portées par les $[BO_4]^-$ et les atomes d'oxygène non pontants des unités trigonales BO_3. A mesure que la teneur en TR_2O_3 augmente, des unités pentaborate et diborate seraient formées [43]. La **diminution de la symétrie du site de la terre rare dans le verre par rapport au cristal** est clairement visible dans les mesures de luminescence [34], [40], [54].

Il existe également **quelques résultats de RMN** du solide pour le **noyau ^{11}B**, que nous reportons dans le tableau ci-dessous [tableau 5]. Cependant, pour l'une des études [36], la composition réelle des échantillons n'est pas certaine [cf. § 1.3.]. Cette incertitude vient du fait qu'un des échantillons, présenté comme transparent et contenant 10 mol% de La_2O_3, ne peut exister de façon homogène, d'après le diagramme de phase correspondant. De plus, aucune indication concernant les conditions d'acquisition des spectres n'est donnée et il est

probable qu'il existe une incertitude sur la détermination des pourcentages relatifs en unités BO_3 et BO_4. En effet, si les mesures ont été faites à bas champ, les contributions des BO_3 et des BO_4 se recouvrent [Fig. 31]. Ceci engendrerait une erreur de l'ordre de 10%, pour les acquisitions faites à 8,45 T [38], [39]. De ce fait, même si nous reportons tous les résultats existants, nous ne considérerons dans la suite que les résultats pour lesquels les compositions ont été vérifiées par analyse chimique et dont le champ magnétique est spécifié [38], [39]. **Le pourcentage relatif d'unités BO_4 serait compris entre 31 et 42% dans le cas du métaborate de lanthane LaB_3O_6.**

Essai	Teneur en La_2O_3 (Mol%)	Champ (T)	% relatif de BO_4
Tang et al. [36]	10	Non spécifié	35
	20		40
	25		51
Brow et al. [38]	25	8,45	38 (± 4)
Brow et al. [39]	25	8,45	35 (± 4)

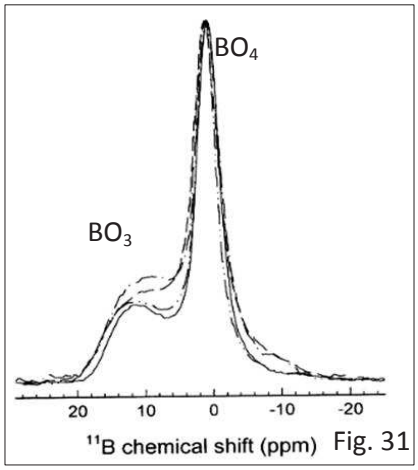
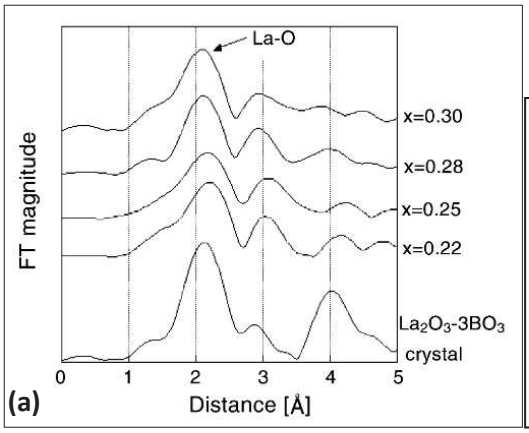


Tableau 5. Résultats de RMN sur le noyau ^{11}B, donnant les pourcentages relatifs d'unités BO_4

Figure 31. Spectre RMN du verre LaB_3O_6 (en trait plein), acquis à 8,45 T, montrant le recouvrement partiel des signaux BO_3 et BO_4 [38]

Aucune tentative de détermination de la constante de couplage quadripolaire C_q ou du paramètre d'asymétrie quadrupolaire η n'a été entreprise [36], [38], [39].

Il existe également des résultats en **EXAFS** [Fig. 32] et en XPS [42], qui renseignent notamment sur **l'évolution des distances La-O et de la coordinence de La en fonction de la teneur en La_2O_3.**



Structural parameters of $(La_2O_3)_x(B_2O_3)_{1-x}$ glasses and $La_2O_3 \cdot 3B_2O_3$ crystal by curve fitting method

	$x=0.22$	$x=0.25$	$x=0.28$	$x=0.30$	$La_2O_3 \cdot 3B_2O_3$ crystal
r_{La-O}	2.60(1)	2.59(1)	2.57(0)	2.54(0)	2.52(0)
N_{La-O}	9.3 (5)	9.2(8)	9.1(1)	9.1(1)	10.1(1)
σ_{La-O}	0.089(6)	0.085(7)	0.086(5)	0.087(2)	0.054(2)

N_{La-O}: coordination number of La–O correlation, r_{La-O}: La–O distance (Å), and σ: Debye–Waller factor (Å). **(b)**

Figure 32. Transformées de Fourier du signal EXAFS (a) pour les verres de composition $(La_2O_3)_x(B_2O_3)_{1-x}$ (avec x= 0,22 ; 0,25 ; 0,28 et 0,30) et le cristal LaB_3O_6 et paramètres structuraux (b) extraits des données EXAFS [42]

A mesure que la teneur en La_2O_3 augmente, **la distance La-O diminue, de 2,60 Å pour 22 mol% de La_2O_3 à 2,54 Å pour 30 mol% de La_2O_3.** La distance moyenne **dans le cristal** a également été mesurée et **vaut 2,52 Å.** Il est intéressant de noter que **d'après la structure cristalline, la distance moyenne vaut 2,61 Å.** Cet écart peut être dû au fait que l'EXAFS est dominé par la sphère des oxygènes proches, les oxygènes lointains, plus distribués, donnant une contribution faible et amortie. Il est donc difficile d'obtenir des informations précises sur une sphère de coordinence distordue par EXAFS. Des méthodes pour cela existent (description de la distribution d'oxygènes avec 4 cumulants, simulation totale du spectre à partir de modèles structuraux avec une approximation sur le désordre à longue distance...) mais il est probable que les auteurs de la référence [42] n'ont pas appliqué ces méthodes. La coordinence diminue aussi, de 9,3 à 9,1, le long de la série de verres. Pour le cristal, elle vaut 10,1, ce qui s'approche de la valeur 10, prévue par la structure cristalline. Par mesures XPS, on met en lumière le **changement structural des chaînes de type métaborate vers des unités orthoborate BO_3^{3-} lorsque la teneur en La_2O_3 augmente.** De plus, le site de La^{3+}, au départ distordu et inséré dans de grands groupes boratés, s'organise peu à peu.

Nous avons regroupé ici les données structurales existantes sur les verres du binaire B_2O_3-TR_2O_3. Nous proposons maintenant d'**étoffer ces données structurales,** notamment au moyen de **RMN à plus haut champ sur le noyau ^{11}B**, afin de séparer les signaux relatifs aux deux types d'unités boratées (BO_3 et BO_4). Nous sonderons également le **noyau ^{17}O**, pour obtenir des **informations sur les atomes d'oxygène pontants (OP) et non pontants (ONP)**. Par ailleurs, des résultats de **diffusion des neutrons et des rayons X** seront présentés, afin d'avoir accès aux **distances moyennes des différentes paires atomiques**.

2. ÉTUDE DE L'ÉTENDUE DU DOMAINE VITRIFIABLE

2.1. Compositions étudiées

Nous avons étudié l'extension du domaine vitrifiable, pour TR = La. Nous présentons dans le tableau ci-dessous la série de compositions Lax élaborées, où x représente la teneur en La_2O_3 [Tableau 6].

Composition	B_2O_3	La_2O_3	T (°C)
La16	84	16	1550
La18	82	18	1550
La20	80	20	1550
La22	78	22	1250
La25	75	25	1250
La28	72	28	1250
La30	70	30	1550
La33	67	33	1550
La35	65	35	1550

Tableau 6. Compositions théoriques (en mol%) des verres binaires de la série Lax, avec x=16-35 représentant la teneur en mol% de La_2O_3, avec indication de la température d'élaboration en fonction de la composition

Tous les verres de la série ont subi une **fusion unique** en creuset de platine. Ils ont ensuite **été coulés et pressés sur une plaque métallique,** à l'exception de La25, afin d'être refroidis le plus rapidement possible**.** Pour le verre **La25, qui correspond à la composition congruente LaB_3O_6**, les échantillons ont été **refroidis à l'air dans le creuset**. En effet, ce verre ne cristallise pas au refroidissement dans le creuset. Il existe un échantillon de composition La25 ayant été écrasé entre deux plaques métalliques lors du refroidissement mais celui-ci a subi deux fusions. Comme expliqué dans le chapitre 1, de prime abord, nous avions opté pour une élaboration avec deux fusions, séparées par une étape de broyage de l'échantillon. Ceci a engendré des pertes de bore, en raison de sa volatilité.

Pour les compositions centrées autour du verre de métaborate La25 (**La22, La25, La28**), les fusions ont été **faites à 1250°C**, température suffisante pour se trouver à l'état liquide d'après le diagramme de phase [Fig. 21]. Pour **toutes les autres compositions**, les synthèses ont été **effectuées à 1550°C.** En effet, dans le cas des verres les plus pauvres en La_2O_3, il s'agissait d'éviter de se trouver dans la zone de démixtion à l'état liquide. A l'opposé,

l'augmentation de la teneur en La_2O_3, oxyde réfractaire, nécessite d'augmenter la température d'élaboration.

Nous allons maintenant procéder à la **description de chaque échantillon de la série Lax, ainsi que des phases se formant lors de l'élaboration**. Nous présenterons les résultats concernant l'étude de la cristallisation de ce système dans le chapitre suivant.

2.2. Aspect des verres de la série Lax et microstructure aux limites du domaine

Comme présenté dans le tableau 6, nous avons préparé une série de 10 compositions, nommée Lax, où x varie de 16 à 33 mol% de La_2O_3. Ces différentes compositions peuvent être réparties en trois catégories, en fonction de l'aspect final de l'échantillon et des phases formées.

Pour les compositions les plus riches en B_2O_3, où x= 16, 18 et 20 mol% de La_2O_3, **les échantillons présentent deux couches séparées,** une blanche en surface et une transparente en-dessous [Fig. 33]. Ces deux couches sont **amorphes** d'après la DRX.

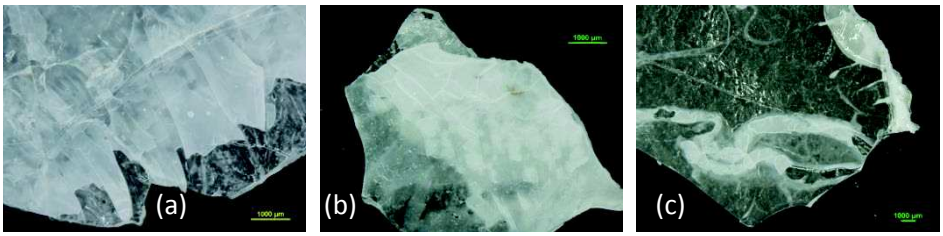


Figure 33. Aspect des échantillons (a) La16, (b) La18 et (c) La20, avec séparation d'une phase blanche correspondant à H_3BO_3

Par spectrométrie Raman, nous avons déterminé que **la phase blanche correspondait à H_3BO_3 pour chacun des verres**. Nous donnons en exemple le spectre Raman de la composition La16 [Fig. 34]. Nous observons une **couche de verre transparent, riche en terre rare**, au-dessus de laquelle se trouve une phase d'acide borique. Ceci est en accord avec le diagramme de phase, car ces compositions se situent dans la zone d'immiscibilité à l'état liquide. Cependant, en toute rigueur, nous aurions dû observer une couche de verre de B_2O_3, mais celui-ci étant extrêmement hygroscopique, il s'hydrate et nous observons de l'acide borique. La phase H_3BO_3 se trouve à la surface en raison de la différence de densité avec le verre riche en lanthane. De plus, ceci est en accord avec le caractère fragile du liquide riche en terre rare, comme montré par les courbes d'Angell [Fig. 28].

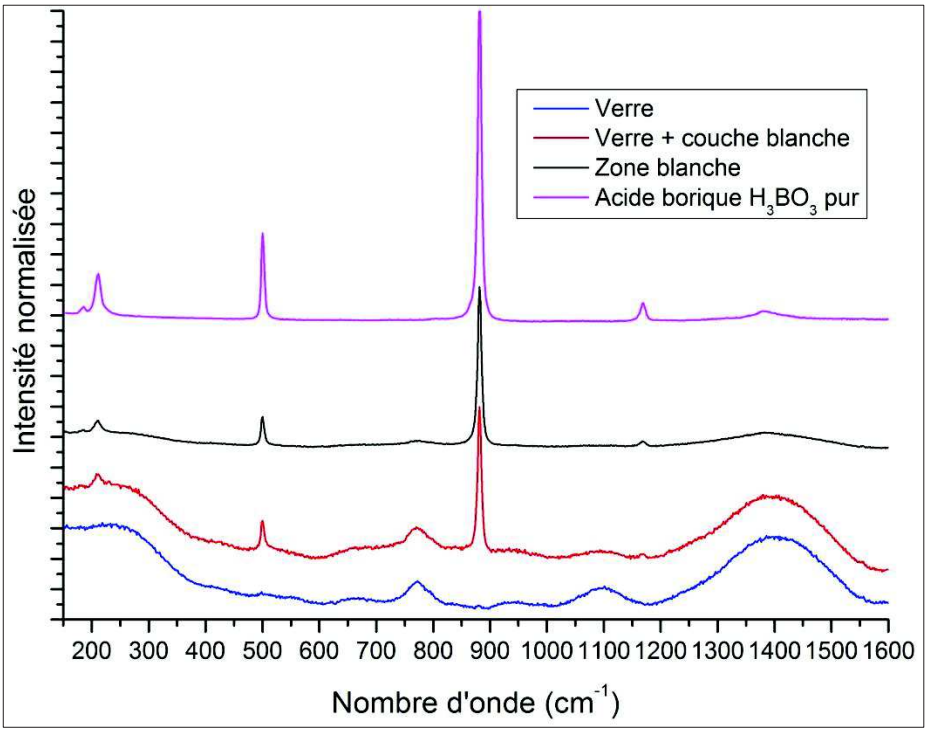


Figure 34. Spectres Raman de la composition La16, correspondant à la couche transparente, la couche blanche, la superposition des deux couches et la référence d'acide borique pur

La deuxième catégorie d'échantillons comprend les compositions La22 à La30, qui vitrifient facilement. Dans le cas de La22, nous observons tout de même la formation d'une couche altérée en surface qui correspond à H_3BO_3 [Fig. 35].

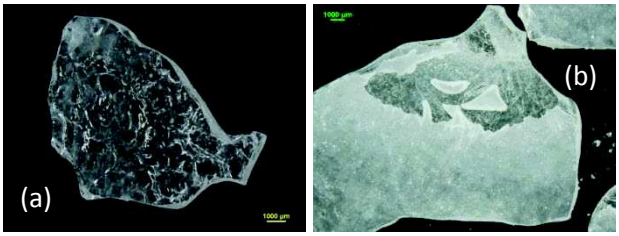


Figure 35. Verre La22 transparent (a) et présentant une couche d'acide borique (b)

Pour le verre de composition métaborate La25, l'intégralité de l'échantillon refroidi dans le creuset est transparente [Fig. 36. a]. Nous avons également élaboré des échantillons dopés à l'europium (1 mol%) ou au néodyme (0,15 et 1 mol%), pour réaliser des expériences d'optique. Ces verres ont été refroidis dans le creuset et sont intégralement homogènes et transparents [Fig. 36. b et c]. Si l'on considère le verre La25 ayant été écrasé entre deux plaques métalliques (et qui est aussi celui ayant subi deux fusions), le verre est majoritairement transparent [Fig. 36. d]. Cependant, nous observons également la formation

en petite quantité de la phase cristalline métaborate de lanthane LaB_3O_6, confirmée par spectrométrie Raman [Fig. 37], lors de la trempe entre deux plaques métalliques.

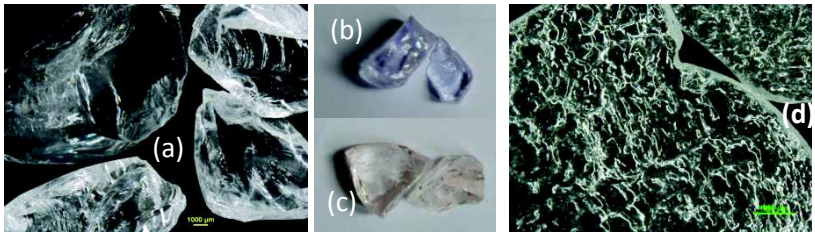


Figure 36. Différents échantillons de verre de métaborate La25 refroidi dans le creuset (a) pur lanthane, (b) dopé à 0,15 mol% en Nd^{3+}, (c) dopé à 1 mol% en Eu^{3+} et (d) écrasé entre deux plaques métalliques

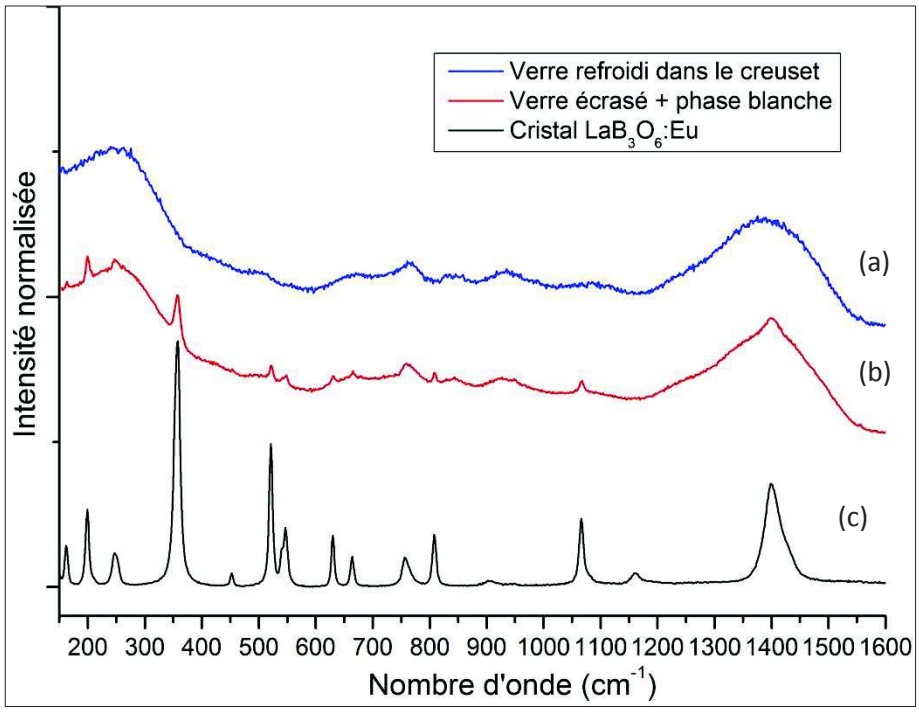


Figure 37. Spectres Raman du verre La25 (a) refroidi dans le creuset, (b) refroidi entre deux plaques métalliques et (c) phase cristalline LaB_3O_6

Cette troisième catégorie d'échantillons comprend également les verres de composition **La28 et La30, qui présentent de larges zones homogènes et transparentes** [Fig. 38. a et c]. Dans les zones ayant été pressées**, il existe aussi** pour ces deux compositions **des zones blanches** [Fig. 38. b et c].

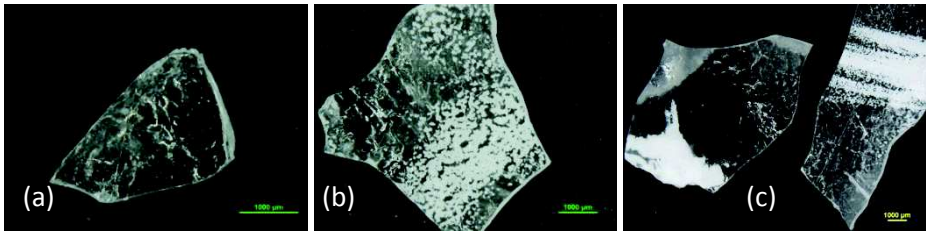


Figure 38. (a) Verre La28 homogène et transparent, (b) Verre La28 avec cristallisation de $LaBO_3$-LT et (c) Verre La30 avec des zones homogènes et transparentes ainsi que de la cristallisation de $LaBO_3$-LT

Par spectrométrie Raman, ces phases s'avèrent être la phase orthoborate basse température $LaBO_3$-LT [Fig. 39]. Ces résultats ont été confirmés par DRX.

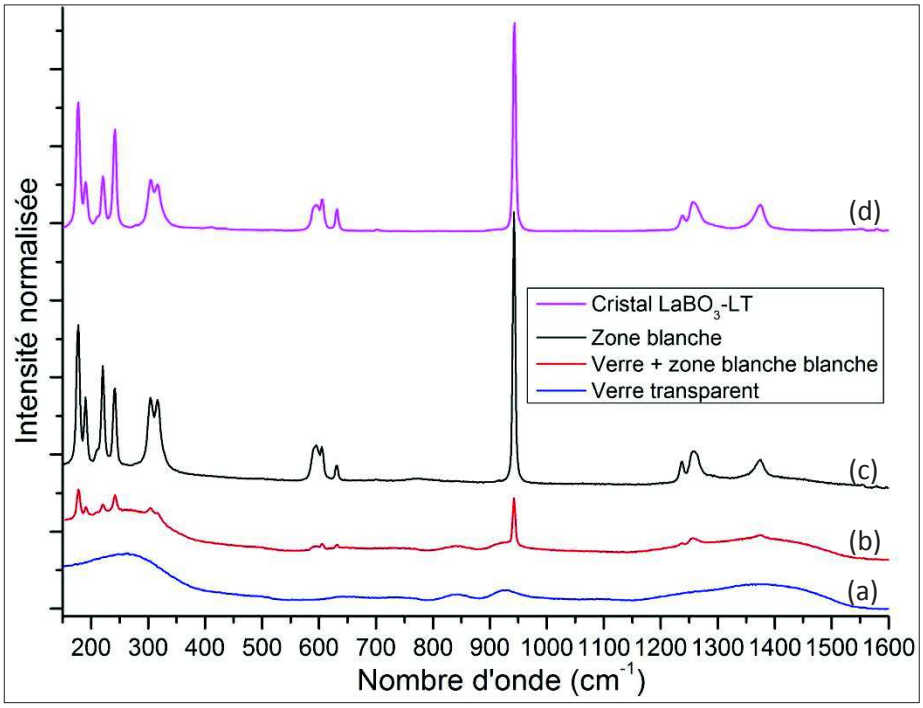


Figure 39. Spectres Raman des différentes zones de l'échantillon La28 : (a) verre homogène et transparent, (b) verre et zone blanche, (c) zone blanche seule et (d) référence cristalline $LaBO_3$-LT

Pour les deux derniers échantillons de la série, La33 et La35, la tendance à la cristallisation lors de l'élaboration augmente très fortement. Dans le cas de la composition La33, nous observons quelques zones vitreuses et transparentes [Fig. 40. a]. En dépit du pressage entre les plaques métalliques, certaines parties de l'échantillon sont entièrement blanches [Fig. 40. b].

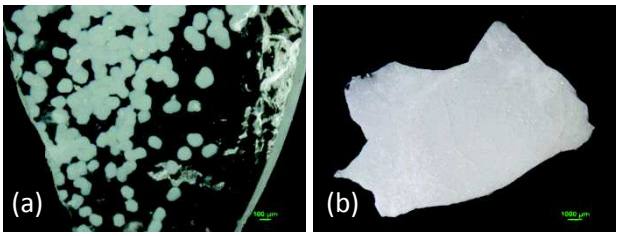


Figure 40. Aspect de l'échantillon La33 : (a) zone partiellement vitreuse, avec inclusions de phase blanche et (b) plaque écrasée entièrement blanche

La phase blanche se révèle en fait être un mélange des phases orthoborate $LaBO_3$-LT et $LaBO_3$-HT, en différentes proportions, comme le montre la spectrométrie Raman [Fig. 41]. L'intensité des différents pics varie en fonction de la zone analysée.

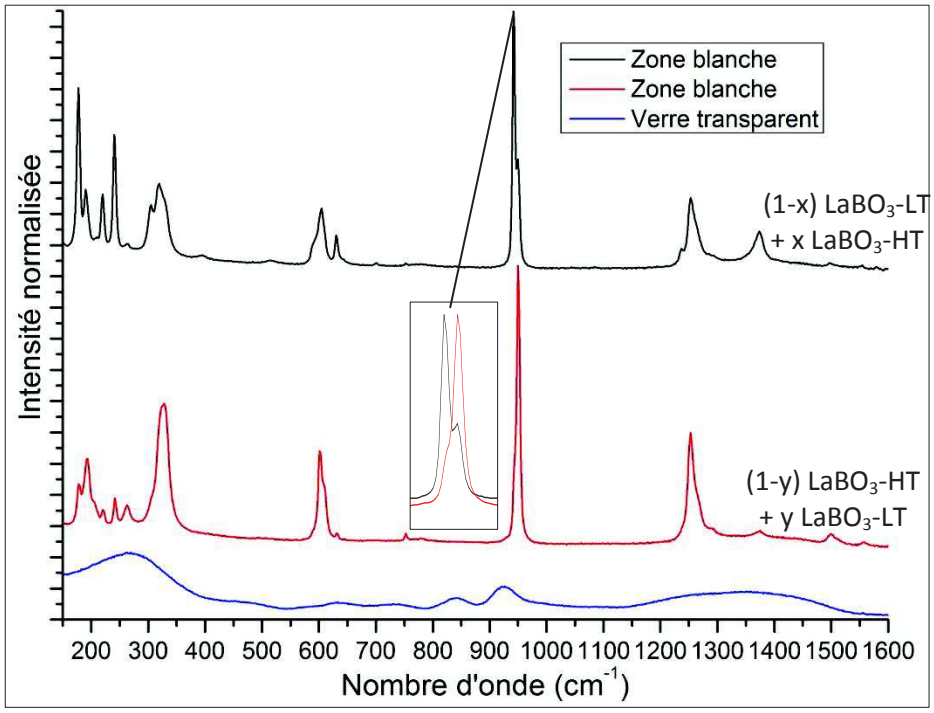


Figure 41. Composition La33, comportant de la cristallisation sous forme $LaBO_3$-LT et $LaBO_3$-HT, avec le décalage caractéristique du pic situé à 943 cm^{-1} vers les plus grands nombres d'onde

La présence de la phase haute température est en accord avec le diagramme de phases La_2O_3-B_2O_3. La composition La33 a été **élaborée à 1550°C.** Or, **au-dessus de 1488°C, la phase orthoborate haute température se forme** [Fig. 21].

Enfin, la dernière composition, **La35, est entièrement blanche** [Fig. 42] et marque donc **la fin du domaine vitrifiable du diagramme binaire**, dans les conditions d'élaboration que nous avons choisies.

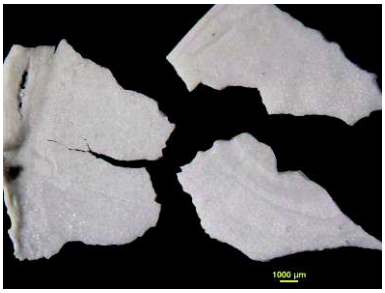


Figure 42. Cristallisation totale de l'échantillon B8.

Cette composition est entièrement cristallisée, sous forme d'un mélange des phases orthoborate **$LaBO_3$-LT et $LaBO_3$-HT,** comme le montre le diagramme de diffraction des rayons X [Fig. 43]. Ceci est également visible en spectrométrie Raman.

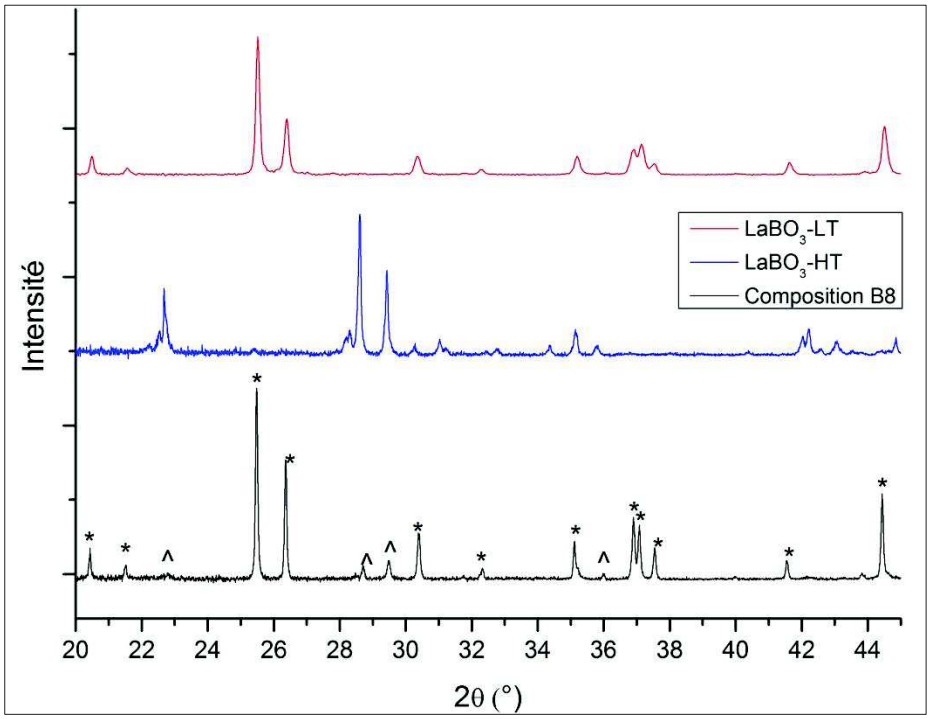
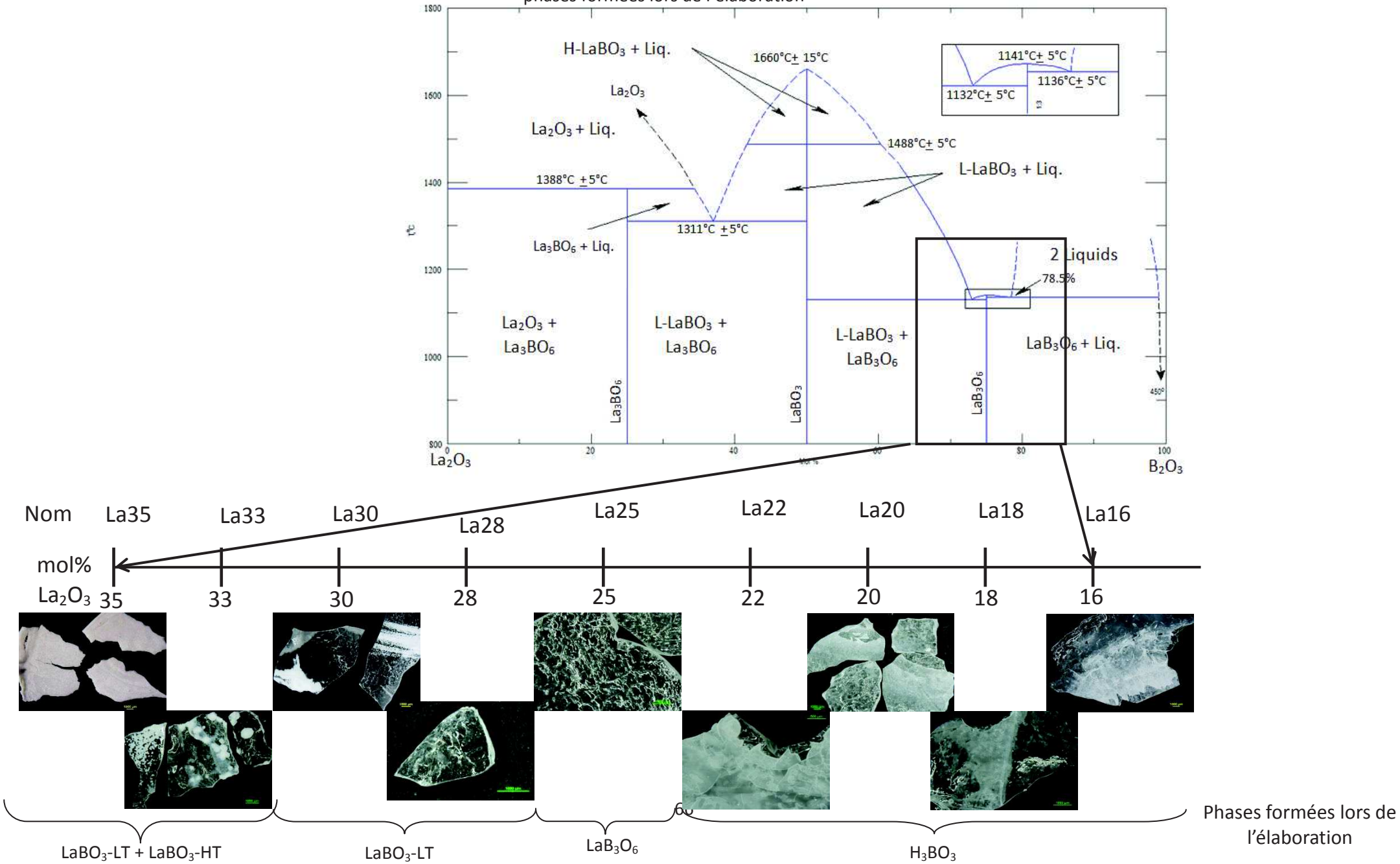


Figure 43. Diagrammes de diffraction des rayons X de la composition La35, présentant de la cristallisation sous forme de $LaBO_3$-LT (*) et de $LaBO_3$-HT (^).

En résumé, les compositions riches en B_2O_3 ont une forte tendance à la séparation en deux phases, dont l'une est riche en La_2O_3, située en-dessous d'une phase constituée de B_2O_3 quasiment pur. Celle-ci s'hydrate sous forme d'acide borique H_3BO_3. Proches de la composition métaborate, viennent ensuite des compositions facilement vitrifiables. Celles-ci peuvent cristalliser partiellement lors de l'élaboration sous forme de LaB_3O_6 (La25), de phase orthoborate $LaBO_3$-LT seule (La28, La30) et enfin d'un mélange de $LaBO_3$-LT et $LaBO_3$-HT (La33). Enfin la dernière composition ne vitrifie pas et cristallise sous forme de $LaBO_3$-LT et $LaBO_3$-HT. Ces informations sont regroupées ci-après [Fig. 44].

Figure 44. Zone d'exploration du diagramme de phase La_2O_3-B_2O_3, avec l'aspect des différents échantillons obtenus et les phases formées lors de l'élaboration



2.3. Cas des compositions du binaire B_2O_3-Nd_2O_3

Nous avons également élaboré une autre série d'échantillons, avec TR= Nd [Tableau 7]. Cette série est nommée Ndx, où x varie de 22 à 30 mol% de Nd_2O_3. Les compositions sont identiques à celles de leurs équivalents de la série Lax. Ces verres ont tous subi deux fusions.

Composition	B_2O_3	Nd_2O_3
Nd22 (2F)	78	22
Nd25 (2F)	75	25
Nd28 (2F)	72	28
Nd30 (2F)	70	30

Tableau 7. Compositions de la série Ndx, où x représente la teneur en mol% de Nd_2O_3, portées à la température de 1250°C pendant 30 minutes.

Les quatre compositions sont facilement vitrifiables et présentent de larges zones homogènes et transparentes [Fig. 45].

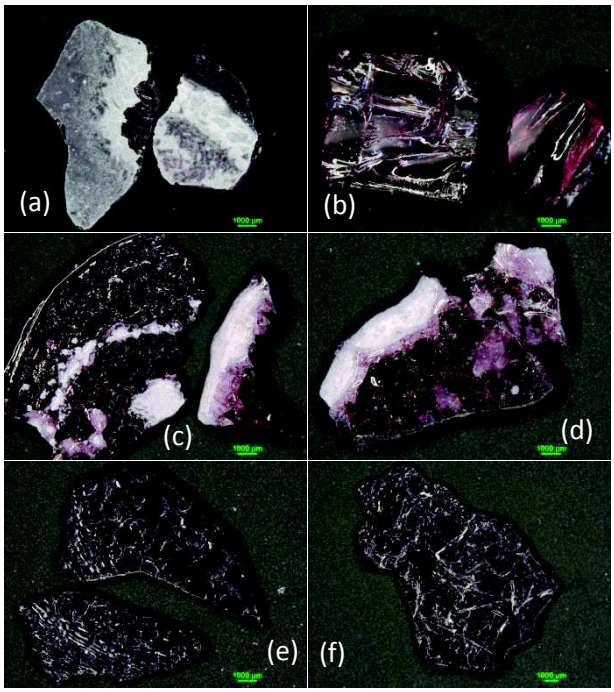


Figure 45. Aspect des échantillons de la série Ndx : (a) couche opaque de B_2O_3 et H_3BO_3 en surface de Nd22, (b) échantillon Nd25 massif entièrement transparent, cristallisation partielle en NdB_3O_6 (majoritaire) et $NdBO_3$-LT (minoritaire) de Nd28 (c) et de Nd30 (d), zones transparentes de Nd28 (e) et de Nd30 (f).

Pour Nd22, nous observons la formation d'une **couche opaque en surface**, qui correspond **à B_2O_3 et à de l'acide borique H_3BO_3**, d'après les résultats de spectrométrie Raman [Fig. 46. a]. Dans le cas du verre Nd25 **de composition métaborate NdB_3O_6, l'échantillon est entièrement homogène et transparent**.

Pour Nd28 et Nd30, il se forme une **couche opaque**, de couleur violette, constitué d'un **mélange de deux phases.** Ce mélange est le même pour Nd28 et Nd30 : la phase **cristalline de métaborate de néodyme NdB_3O_6** est formée **majoritairement** [Fig. 46. b], accompagnée **de l'orthoborate basse température $NdBO_3$-LT (minoritaire).**

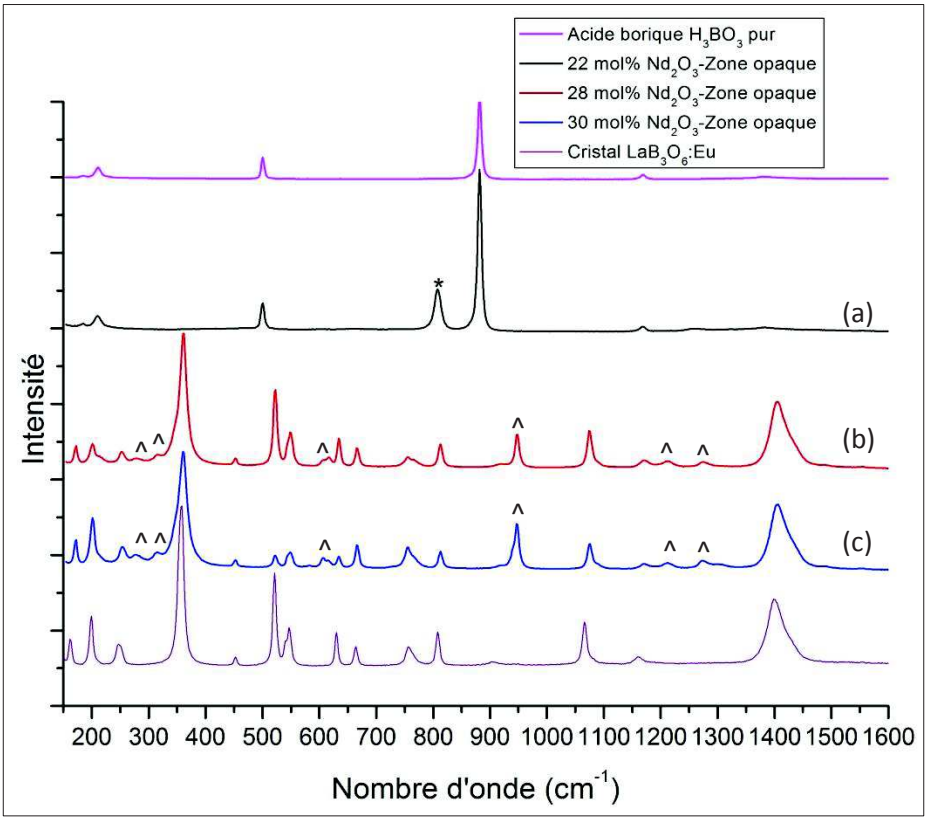


Figure 46. Spectres Raman des phases opaques formées lors de l'élaboration de la série Ndx : (a) Mélange de B_2O_3 (*) et H_3BO_3 pour Nd22 et formation majoritaire de phase cristalline NdB_3O_6 et également cristallisation minoritaire de $NdBO_3$-LT (^) pour Nd28 (b) et pour Nd30 (c).

Si nous comparons les phases qui se forment au cours de l'élaboration pour les séries Lax et Ndx, nous remarquons que la **phase majoritairement formée pour Nd28 et Nd30** correspond au **métaborate de néodyme NdB_3O_6**. Dans le cas de TR= La, il s'agit uniquement de la phase orthoborate $LaBO_3$. Ceci est en **accord avec les diagrammes de phase**. En effet, **la zone de liquide homogène est plus étendue** dans le cas du néodyme que dans le cas du lanthane [Fig. 47] et de ce fait, la formation de phase orthoborate est moins favorisée.

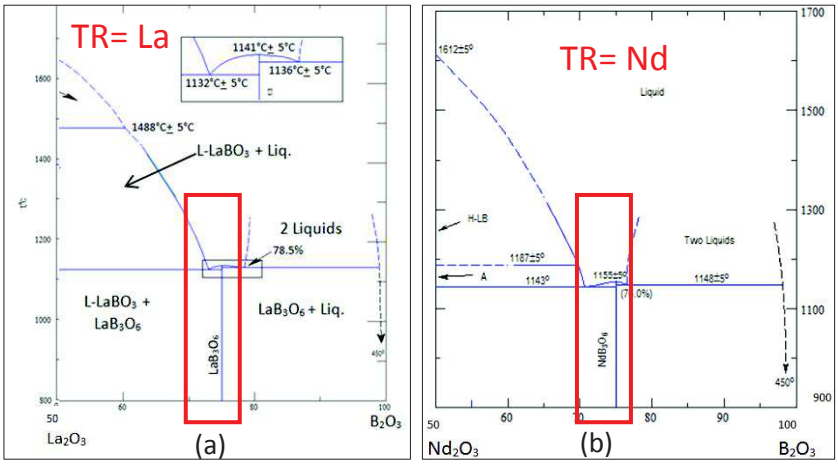


Figure 47. Extension de la zone de stabilité du liquide dans le binaire B_2O_3-TR_2O_3 pour TR = La (a) et Nd (b)

2.4. Conclusion sur l'extension du domaine vitrifiable

Nous avons donc étudié l'extension du domaine vitrifiable dans le binaire B_2O_3-La_2O_3. Dans nos conditions d'élaboration, **il est possible d'obtenir des verres homogènes et transparents pour des compositions nominales théoriques contenant entre 22 mol% et 33 mol% de La_2O_3.** Pour les **teneurs plus faibles en La_2O_3**, nous observons de la **séparation de phase,** avec une phase riche en La_2O_3 et une phase de B_2O_3 quasiment pur qui s'hydrate sous forme de H_3BO_3. Pour la **composition la plus riche en lanthane**, l'échantillon présente une **tendance à la cristallisation plus importante**. Les phases cristallines se formant **lors de l'élaboration** sont **LaB_3O_6, $LaBO_3$-LT et $LaBO_3$-HT**, en fonction de la composition du mélange de départ et de la température d'élaboration.

Nous avons également synthétisé des **verres du système B_2O_3-Nd_2O_3**, dans une **gamme comprise entre 22 mol% et 30 mol% de Nd_2O_3**. Les échantillons obtenus sont homogènes et transparents. Nous observons également une **tendance à la cristallisation, majoritairement de NdB_3O_6 et de façon minoritaire $NdBO_3$-LT.**

Nous allons maintenant présenter des résultats structuraux obtenus à l'aide de différentes techniques spectroscopiques.

3. CARACTÉRISATIONS STRUCTURALES DES VERRES DU BINAIRE B_2O_3-TR_2O_3

3.1. Apport de la spectrométrie Raman

Nous avons acquis les spectres Raman des verres de la série Lax considérés comme homogènes et transparents [Fig. 48], ce qui correspond aux compositions pour lesquelles x est compris entre 22 et 33 mol% de La_2O_3. Nous présentons également le spectre Raman du cristal de métaborate LaB_3O_6 afin de le comparer au verre de composition équivalente La25. Afin de faciliter la lecture des spectres, nous introduisons sur la figure des lettres, de (a) à (k), qui permettront de repérer les différents signaux et de les associer au groupement structural correspondant. Les groupements caractéristiques des phases cristallines boratées ont été donnés plus haut [Fig. 30].

Aux bas nombres d'onde, **entre 240 et 270 cm^{-1} (a)**, nous pouvons attribuer le signal aux **vibrations d'élongation de la liaison La-O** [38], [41]. Le signal a tendance à se décaler vers les nombres d'onde plus élevés au fur et à mesure que la teneur en La_2O_3 augmente, tout en augmentant d'intensité. Ceci va dans le sens d'une augmentation de la force de liaison et donc d'une **diminution de la distance La-O**.

Vers 420 cm^{-1} (b), dans le cas des verres les plus riches en B_2O_3 (La22 et La25), la bande peut être attribuée aux **vibrations de déformation B-O-B entre des unités BØ$_4$** [39], [55]. De même, si nous poursuivons vers les nombres d'onde plus élevés, nous observons une bande **à 505 cm^{-1} (c)** dans le verre La22, **qui se décale** et s'élargit vers les faibles nombres d'onde, **jusqu'à 473 cm^{-1}** pour le verre La33, à mesure que la teneur en La_2O_3 augmente dans le système. Elle paraît plus intense pour les verres La22 et La25. Elle pourrait correspondre aux vibrations de déformation B-O-B impliquant des unités BØ$_4$, soit dans des unités diborate isolées, comme suggéré dans d'autres travaux [38], [41], [55], soit dans des groupements type pentaborate [55].

De même, le signal compris entre 635 et 670 cm^{-1} (d) se décale à mesure que la quantité d'ions La^{3+} augmente. **Celui-ci pourrait correspondre aux déformations B-O-B au sein des anneaux métaborate** [38], [41], [42]. **Vers 730 cm^{-1} (e)**, le signal est attribué aux **vibrations de déformation des B-Ø-B à l'intérieur des chaînes métaborate** [38], [41], [42]**.**

Ce signal n'apparaît pas dans les verres les plus riches en B_2O_3 et est remplacé par une bande à plus grand nombre d'onde, centrée autour de **769 cm^{-1} (f).** Cette bande de vibration a déjà

été observée dans d'autres borates [53], [55], [56]. Un pic relativement fin et intense à 770 cm^{-1} apparaît progressivement lors de l'ajout de Na_2O et est attribué au mode « breathing » d'un anneau à trois bores, de type boroxol, ou d'un anneau 3 trois bores contenant un tétraèdre BO_4 , de type triborate [53]. Le mode « breathing » désigne le mouvement d'éloignement en phase des 3 oxygènes dans l'anneau. Dans d'autres systèmes, ce pic est également attribué à des unités diborate, pentaborate ou tétraborate [39], mettant en jeu une ou deux unités BO_4. Cependant, ce pic seul ne permet pas de prouver l'existence de tel ou tel groupement structural et il est nécessaire d'observer d'autres signaux simultanément afin d'affirmer que ces groupes sont présents dans le système. Par exemple, la présence de groupes pentaborate est attestée si l'on observe des bandes à 930, 770, 650 et 500 cm^{-1} [55]. En revanche, les groupes triborate et tétraborate ne donnent pas lieu à la présence de pics à 660 cm^{-1}.

Dans notre cas nous observons ce pic simultanément aux signaux peu structurés vers 500 et 660 cm^{-1} attribués aux déformations B-O-B impliquant des BO4 et aux anneaux métaborates. **Cette information n'est pas suffisante pour attribuer cette bande à 769 cm^{-1}** à un groupe structural particulier. Nous proposons de retenir que cette bande est associée au mode « breathing » d'anneaux à 3 bores. **De précédentes études l'associent** à la structure d' **anneau à quatre bores, contenant deux tétraèdres BO_4 et deux trièdres BO_3** [Fig. 30. 3] [2 $BØ_2O^-$ + 2 $BØ_4$] caractéristique de la phase cristalline métaborate de terres rares [41], [42]. Cette attribution pourrait se justifier car ce pic apparait pour les compositions très près de la composition métaborate, de plus une bande est présente au même endroit sur le spectre Raman de la phase cristalline LaB_3O_6. Nous sommes cependant très circonspects vis-à-vis de cette attribution.

Vers 840 cm^{-1} (g), **le signal est caractéristique des vibrations de déformation des B-Ø-B d'unités type pyroborate** [Fig. 30. 5] [38], [41], [42]**.** Dans ces unités structurales contenant deux bores, l'atome de bore, en coordinence 3, porte **deux atomes d'oxygène non pontant** : [$B_2ØO_4^{4-}$]. Ces unités sont donc isolées du réseau. Nous trouvons également, **à 925 cm^{-1} (h)**, la vibration caractéristique de **l'élongation des liaisons B-O^-** des unités **orthoborate** [BO_3^{3-}] [Fig. 30. 6] [38], [41], [42]**.**

A plus hauts nombres d'onde, nous observons une bande centrée **autour de 1100 cm^{-1} (i)**, qui peut être la signature d'unités **diborate** [Fig. 30.7] et de leurs vibrations d'élongation des liaisons B- Ø [38], [55]. Cependant, contrairement aux observations faites dans d'autres

travaux [42], nous n'observons pas de signal à 1060 cm^{-1} [Fig. 29.2], précisément attribué aussi aux unités diborate. Centrée **autour de 1250 cm^{-1} (j)**, se trouve la bande caractéristique de **l'élongation des liaisons B-O$^-$ dans les unités pyroborate** [38]. Enfin, la dernière bande, située **vers 1390 cm^{-1} (k)**, peut être attribuée aux vibrations **d'élongation des liaisons B-O$^-$ présentes au sein d'unités peu dépolymérisées, type BØ$_2$O$^-$** [38]**.** Nous trouvons ces unités au sein des **anneaux et chaînes métaborate.**

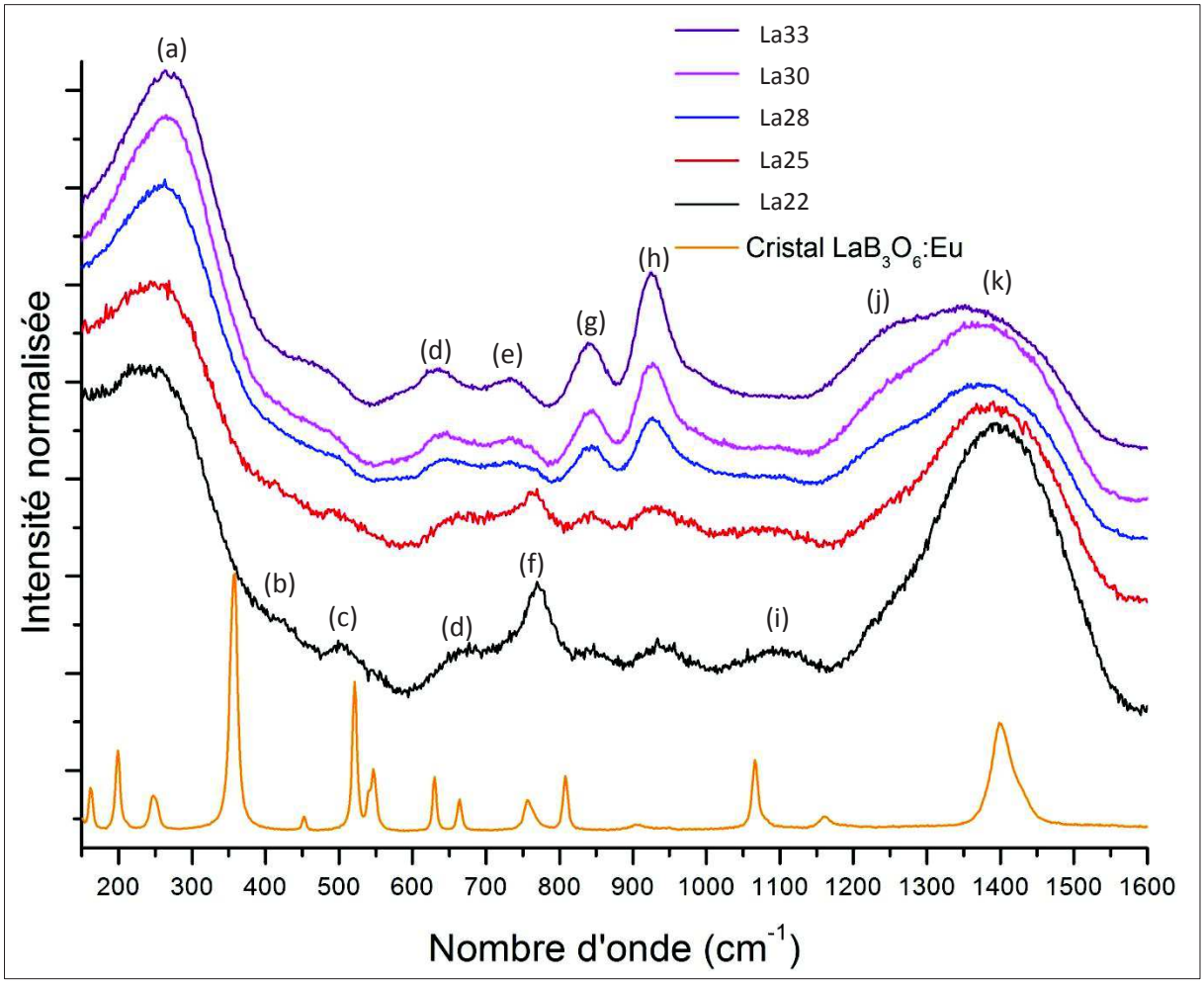


Figure 48. Spectres Raman des verres de la série Lax, avec x compris entre 22 et 33, et du cristal LaB_3O_6.

Il est intéressant de noter que ces verres ne présentent **pas de signal vers 810 cm^{-1}, caractéristique du mode « breathing » des anneaux boroxol** [Fig. 30. 4]**.** Il n'y en a donc pas au sein de la structure, quelle que soit la teneur en La_2O_3. Un comportement similaire est observé dans les verres de borates de sodium, lorsque la teneur en Na_2O atteint 25 mol%, le signal vers 810 cm^{-1} disparaît complètement [53].

Si nous regardons avec attention les différents spectres en fonction de la teneur en La_2O_3, nous pouvons extraire des informations sur l'évolution de la structure du réseau vitreux au sein de la série. Au fur et à mesure que la teneur en La_2O_3 augmente dans le système, **les signaux relatifs aux unités les plus polymérisées diminuent**, à 1390 cm^{-1}, 1100 cm^{-1}, 769 cm^{-1} et 505 cm^{-1}. Parallèlement, les bandes que nous avons attribuées aux **groupements les plus dépolymérisés augmentent sensiblement**, vers 1240 cm^{-1}, 925 cm^{-1}, 840 cm^{-1}. De même, les groupements métaborate (chaînes et anneaux) augmentent. Ceci est en accord avec le **caractère modificateur des ions La^{3+} au sein du réseau vitreux** : leur ajout dans le milieu va progressivement entraîner la rupture de liaisons, **créant ainsi des atomes d'oxygène non pontants, qui vont compenser la charge +3**. Les cations La^{3+}, comme les cations alcalins, participent également à la conversion des BO_3 en BO_4, jouant ainsi un rôle de compensateur de charge dans les verres. Cependant, dans notre système vitreux riche La_2O_3, les groupements comprenant des unités BO_4 ont tendance à diminuer tandis que le réseau vitreux s'enrichit en entités de plus en plus dépolymérisées, type pyroborate et orthoborate. Cette diminution de la quantité de groupements structuraux porteurs des unités BO_4 est confirmée par les résultats de RMN sur le noyau ^{11}B, que nous présentons dans la partie suivante.

Enfin, **il convient de noter la richesse des unités structurales présentes dans le verre de composition métaborate La25**. Nous observons des groupes structuraux en anneaux avec la bande à 769 cm^{-1}, associés à des **unités plus dépolymérisées comme les unités pyroborate et orthoborate ou encore les chaînes et anneaux métaborate**. **L'association des BO_3 et des BO_4 dans le verre de métaborate n'est donc pas localement proche de celle du cristal,** contrairement à ce que proposaient d'autres modèles [1], [41]. Nous présenterons de manière plus approfondie les différences entre verre et cristal de métaborate dans la suite ce chapitre et également dans le chapitre 3.

Nous allons maintenant présenter des résultats structuraux concernant le réseau vitreux, obtenus par RMN du solide sur le noyau ^{11}B, dans un premier temps, puis sur le noyau ^{17}O.

3.2. Apport de la RMN du solide (^{11}B)

Nous avons acquis les spectres RMN pour le noyau ^{11}B des verres de la série Lax considérés comme homogènes et transparents [Fig. 49]. Il s'agit donc des échantillons La22 à La33. Rappelons ici que les acquisitions ont été réalisées à 11,72 T, ce qui permet de séparer les contributions relatives aux triangles BO_3 et aux tétraèdres BO_4, ce qui n'est pas possible à plus bas champ magnétique. Nous avons également fait des acquisitions à 300 MHz mais les signaux de BO_3 et BO_4 se recouvrent. Les singularités mises en évidence à plus bas champ auraient pu permettre une meilleure détermination du paramètre d'asymétrie mais finalement, la résolution n'a pas été significativement améliorée.

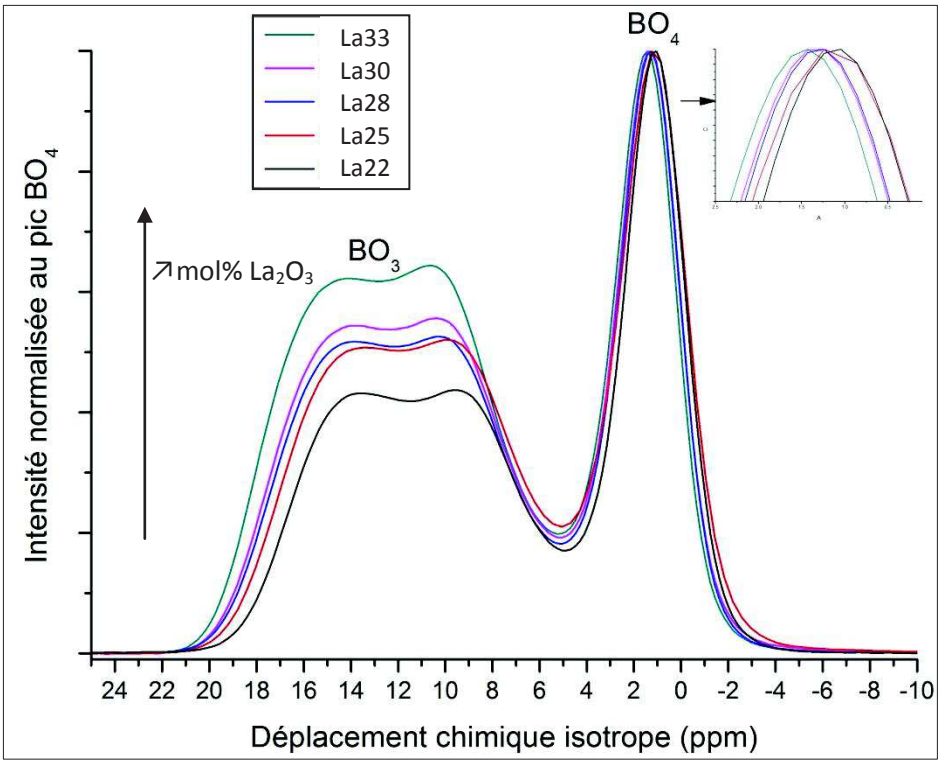


Figure 49. Spectres RMN pour le noyau ^{11}B des verres homogènes et transparents de la série Lax (x= 22-33), enregistrés à 11,72T, avec une fréquence de rotation de 14 kHz

Nous observons des variations significatives du signal de RMN lorsque la teneur en La_2O_3 varie le long de la série Lax. Afin d'étudier ces variations et les modifications structurales qu'elles traduisent, nous avons extraits de ces données les paramètres RMN. Nous avons procédé au **fit des données expérimentales au moyen de deux contributions, l'une relative aux triangles BO_3 et l'autre aux tétraèdres BO_4**. Nous donnons en exemple de déconvolution le spectre du verre La25 [Fig. 50].

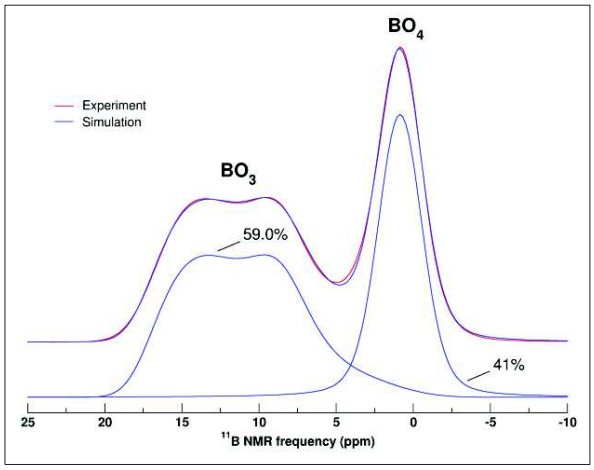


Figure 50. Simulation des spectres RMN du verre La25 par deux composantes, l'une relative aux triangles BO_3, l'autre aux unités tétraèdriques BO_4

Nous extrayons de ces simulations les **pourcentages relatifs des deux unités structurales boratées** [Fig. 51], avec une précision de plus ou moins 2%. Au fur et à mesure que **la teneur en La_2O_3 augmente dans le système, la quantité d'unités BO_4 diminue**. Elle passe d'environ 41 %, pour les deux échantillons les plus riches en B_2O_3, à quasiment 31 % pour l'extrême de la série, La33.

Echantillon	% relatif de BO_4 (± 2 %)
La22	40,7
La25	41,1
La28	35,9
La30	35,4
La33	31,3

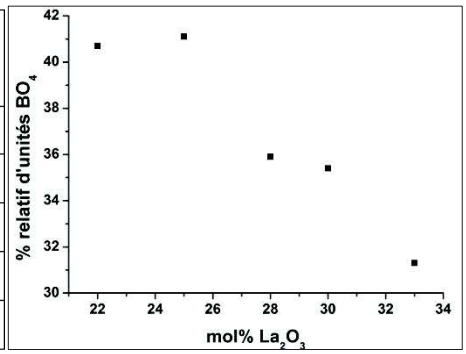


Figure 51. Diminution du pourcentage relatif des unités BO_4 à mesure que la teneur en La_2O_3 croît dans les verres de la série Lax

Cette diminution des entités BO_4 est **en accord avec l'évolution des spectres Raman** décrite plus haut. Nous observons en effet **une diminution des bandes associées aux BO_4, vers 505 cm^{-1}, 770 cm^{-1} et 1100 cm^{-1}**.

Toutefois, il convient de remarquer que, le long de notre série Lax, le verre La25 n'a pas suivi le même processus de refroidissement que les autres verres, ceux-ci ayant été trempés par pressage entre deux plaques métalliques. Le verre a été refroidi plus lentement, directement dans le creuset, sous air. De ce fait, sa température fictive est certainement plus faible que dans les autres échantillons. Or, des travaux ont montré que la modification de la

température fictive dans les verres avait un impact sur la coordination du bore, dans des verres contenant une quantité significative d'ONP [57], [58]. Une diminution de cette température fictive tendrait à augmenter la teneur en entités BO_4. Nous pouvons cependant estimer que cette variation est faible, de l'ordre de 2%, d'après les travaux menés sur des verres aluminoborosilicatés contenant du lanthane comme cation modificateur [58]. De ce fait, cela n'impacte pas les tendances que nous observons au sein de notre série Lax.

Si nous étudions maintenant les autres paramètres RMN, à savoir δ_{iso}, C_q et η_q, reportés dans le tableau 8, nous observons également une évolution le long de la série Lax.

Verre	Type	δ_{iso} (ppm) ($\pm$ 0,1 ppm)	C_q (MHz) ($\pm$ 0,1 MHz)	η_q ($\pm$ 0,05)
La22	BO_3	18,1	2,7	0,41
	BO_4	1,1	0,5	0,6
La25	BO_3	18,5	2,7	0,41
	BO_4	1,3	0,5	0,6
La28	BO_3	18,8	2,7	0,43
	BO_4	1,3	0,5	0,6
La30	BO_3	18,9	2,7	0,44
	BO_4	1,3	0,5	0,6
La33	BO_3	19,3	2,7	0,45
	BO_4	1,4	0,5	0,6

Tableau 8. Paramètres extraits des expériences de RMN pour les verres de la série Lax : déplacement chimique δ, constante quadripolaire C_q, paramètre d'asymétrie η_q et pourcentage relatif d'unités BO_3 et BO_4

Le déplacement chimique isotrope augmente avec la teneur en La_2O_3, pour les deux types de polyèdres. **L'augmentation de la valeur de δ_{iso} pour les entités BO_4** [Fig. 52] est **cohérente avec l'augmentation de la quantité de BO_3 dans le voisinage des BO_4,** d'après de précédents travaux [59], au détriment des liaisons B^{IV}-O-B^{IV}. Cela mettrait donc en avant la disparition des groupements diborate de notre système, porteurs de telles liaisons [Fig. 30.7]. Ceci est corroboré par la diminution de la bande visible en Raman à 1100 cm^{-1}.

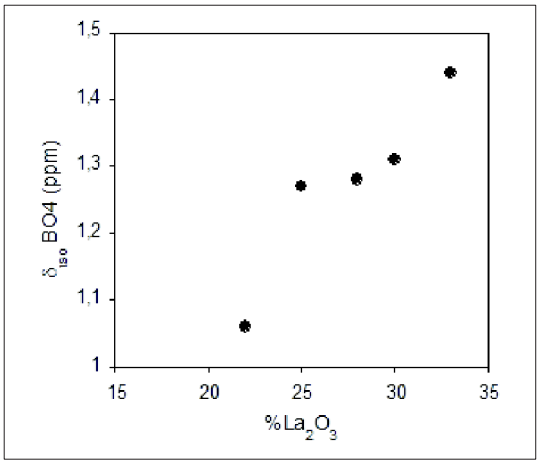


Figure 52. Augmentation du déplacement chimique isotrope des entités BO_4 avec la teneur en La_2O_3 le long de la série Lax

Par ailleurs, **le déplacement chimique isotrope attribué aux unités BO_3 évolue également vers des valeurs plus élevées** quand la teneur en La_2O_3 croît [Fig. 53. a]. De 18,1 ppm pour le verre La22, δ_{iso} augmente jusqu'à 19,3 ppm pour le verre extrême La33. Ceci est cohérent avec une **augmentation de la quantité d'atomes d'oxygène non pontants (ONP) portés par les entités BO_3** [Fig. 53. b], comme observé dans des verres de borates alcalins [60]. Les triangles BO_3 portent la dénomination T^n, où n correspond au nombre d'atomes d'oxygènes pontants portés par les entités BO_3 [Fig. 53. c].

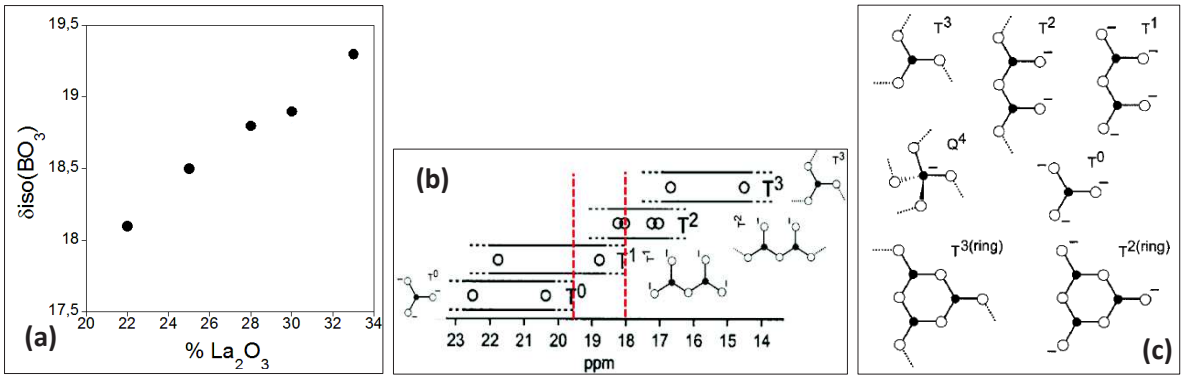


Figure 53. (a) Variation du déplacement chimique isotrope δ_{iso} des entités BO_3 le long de la série Lax, (b) évolution du nombre d'ONP portés par les unités BO_3 en fonction de la valeur de δ_{iso}, d'après [60] et (c) différents trièdres T^n, en fonction du nombre n d'OP, toujours d'après [60] .

D'après ce schéma, nous passerions donc **progressivement d'entités BO_3 majoritairement T^2,** c'est-à-dire de BO_3 porteurs d'un seul atome d'ONP, **à des entités T^1 et T^0 à mesure que la teneur en La_2O_3 augmente.** La valeur de δ_{iso} pour La22 et La25 est proche de celles observées dans les cristaux de $Na_2O.B_2O_3$ et de $K_2O.B_2O_3$, dont la structure est constituée de triangles T^2 sous forme d'anneau [60]. Avec l'ajout de La2O3 et la diminution de la

proportion des unités BO_4, la quantité d'ONP augmente. Ceci est cohérent avec les signaux observés en Raman, les compositions les plus riches en B_2O_3 étant plutôt constituées d'entités polymérisées. La bande de vibration intense à 1390 cm^{-1} est attribué aux BO_3 sous forme T^2. Pour les verres les plus riches en La_2O_3, les bandes de vibration les plus intenses en Raman correspondent aux unités structurales les plus dépolymérisées, comme les pyroborates et les orthoborates. La valeur de déplacement chimique pour les unités BO_3 dans le verre le plus riche en La_2O_3, à 19,3 ppm, s'approche d'ailleurs de la valeur observée dans les cristaux d'orthoborate de lanthane $LaBO_3$ (20,4 $\pm$ 0,1 ppm) [60].

Nous pouvons également extraire des informations du paramètre d'asymétrie η_q [Fig. 54]. Celui-ci est relié à l'écart des entités BO_3 par rapport à la symétrie cylindrique. Il prend des valeurs faibles dans le cas d'entités T^0 et T^3 et augmente avec la proportion d'espèces dissymétrique T^1 et T^2 [60]. Dans notre cas, **la valeur assez élevée en début de série (0,41) est cohérente** avec nos précédentes observations. **L'environnement est riche en espèces dissymétriques**, **typiquement T^2**. Ce paramètre augmente légèrement, à partir de la composition métaborate La25, jusqu'à atteindre **0,45 pour La33.** L'**apparition des entités T^1** entraîne cette augmentation, au fur et à mesure de la dépolymérisation du réseau. Celle-ci pourrait être en partie compensée par **l'augmentation des entités entièrement dépolymérisées T^0, visible en spectrométrie Raman avec la bande centrée à 940 cm^{-1}**.

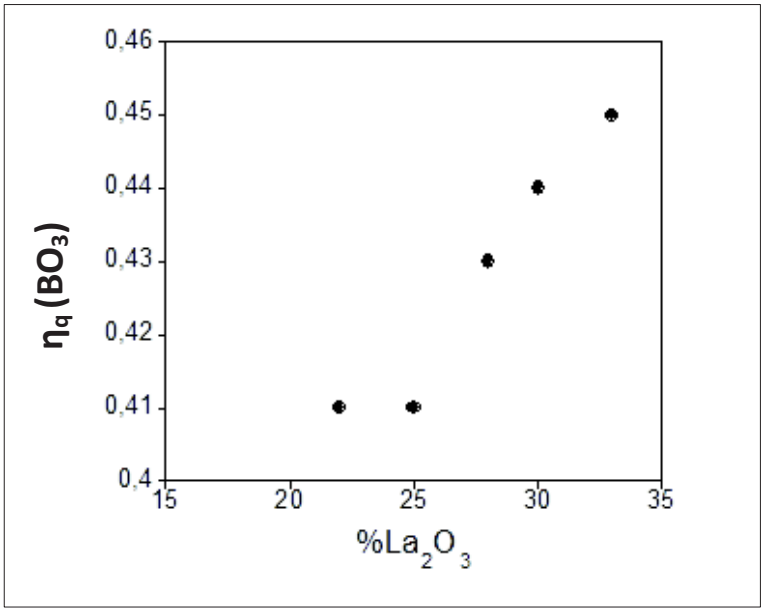


Figure 54. Variation du paramètre d'asymétrie η_q le long de la série Lax

Par rapport aux verres de borates alcalins et alcalino-terreux, qui nous servent de point de comparaison car ils ont été beaucoup étudiés, l'ion modificateur La^{3+} possède une force de champ beaucoup plus importante. Nous reportons dans le tableau 9 les forces de champ de différents cations, dont l'impact dans des verres simples a été étudié [50], [58]. La force de champ est définie ici comme le rapport de la charge formelle du cation sur le carré de la distance cation-oxygène de la première sphère de coordinence.

Cation	Na^{+}	Ba^{2+}	Ca^{2+}	La^{3+}
Force de champ	0,16	0,26	0,36	0,50

Tableau 9. Force de champ de différents cations modificateurs, d'après [58]

Pour les binaires, avec M= Na, Ca et Ba, des auteurs se sont penchés sur l'étude de la variation de la proportion d'entités BO_4 (notée N_4) en fonction du rapport R= Na_2O/B_2O_3 [Fig. 55]. Pour R< 0,4 environ, les cations compensent principalement la charge partielle portée par les entités BO_4. Au-delà de cette valeur, ils vont jouer le rôle de modificateur au sein du réseau et former des atomes d'ONP. Il apparaît que la proportion des unités BO_4 augmente avec la force de champ du cation et donc se poursuit pour les valeurs de R élevées [50].

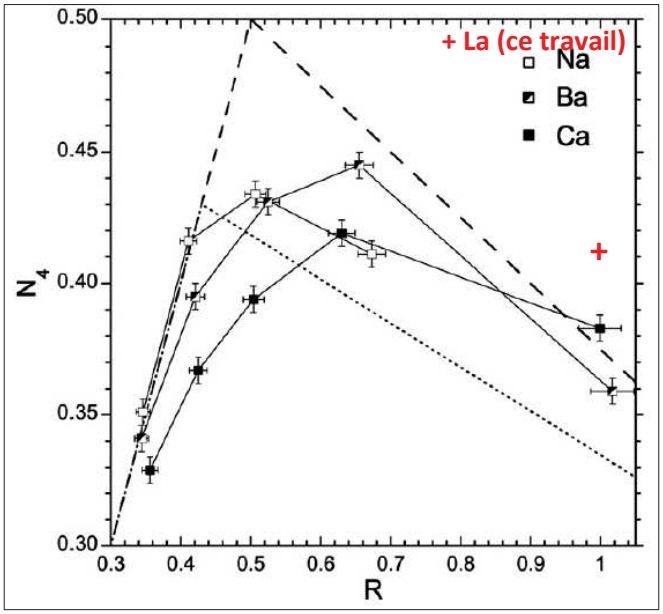


Figure 55. Variation de la quantité relative de BO_4 en fonction du rapport R, d'après [50] et ajout, en rouge, de la valeur relative à notre échantillon La25.

Nous pouvons calculer ce rapport R dans le cas du lanthane, en prenant R = $La_{2/3}O/B_2O_3$, afin d'exprimer la quantité d'atomes d'oxygène apportés au système de façon comparable à Na_2O. Dans le cas du verre La25, nous aurons alors 25 mol% de La_2O_3 = 75 mol% de $La_{2/3}O$,

d'où R = 1. Nous rajoutons le point relatif à La25 sur la figure 55, en considérant que la différence entre les vitesses de refroidissement n'engendre pas de variations significatives de la valeur de N_4 dans notre échantillon, comme expliqué plus haut (refroidissement sous air de La25 et trempe du fond du creuset dans l'eau pour l'étude de référence). Nous voyons que la teneur en BO_4 dans le système augmente bien dans le même sens que la force de champ du cation, comme proposé dans ces travaux [50].

Cette tendance peut s'expliquer par la stabilisation accrue des liaisons très chargées de type B^{IV}-O-B^{IV}, lorsque le système contient des cations à force de champ élevée. Cette situation pourrait se retrouver dans notre système, qui contient notamment de telles entités sous forme de diborate.

En résumé, le long de la série de compositions de verres allant de La22 à La33, le système évolue progressivement d'un environnement polymérisé, contenant notamment des triangles de type T^2 et environ 41% d'entités BO_4, vers une structure plus dépolymérisée, riche en triangles T^1 et T^0 et ne contenant plus que 31% de BO_4. Nous n'avons pas encore évoqué la **possibilité que les tétraèdres BO_4 portent des atomes d'ONP**, de façon analogue aux tétraèdres SiO_4 dans les verres silicatés, notés Q^n, où n correspond au nombre d'atomes d'OP portés par SiO_4. **D'après nous, il n'existe pas d'espèces de ce type dans les verres de notre système binaire, en raison notamment des déplacements chimiques caractéristiques des unités BO_4^{5-},** très supérieurs à ceux que nous obtenons dans notre système. En effet, une des phases cristallines du système ternaire SiO_2-B_2O_3-TR_2O_3 possède dans sa structure un tel tétraèdre BO_4, porteurs de quatre atomes d'ONP. Ces observations seront détaillées dans le chapitre 5.

Afin de compléter l'étude structurale de notre système binaire, nous allons maintenant avoir recours à la spectroscopie d'absorption optique, avec l'ion Nd^{3+}. Cela nous renseignera sur l'évolution des distances Nd-O en fonction de la teneur en terre rare.

3.3. Apports de la spectroscopie d'absorption optique de Nd^{3+}

Nous nous intéressons ici aux verres de la série Ndx, afin d'étudier l'environnement local autour de la terre rare dans notre système vitreux. Le néodyme, proche du lanthane dans la classification périodique, en est un bon analogue. Les verres de la série Ndx ont aussi

fait l'objet d'une étude par spectrométrie Raman et nous donnerons quelques informations tirées de cette étude après avoir présenté les résultats d'absorption optique. L'évolution est similaire à ce que nous venons d'observer dans le cas du lanthane. En revanche, nous ne les avons pas étudiés par RMN car le paramagnétisme de cet élément engendre un élargissement du signal RMN.

Par absorption optique de l'ion Nd^{3+}, nous étudions la transition entre les niveaux $^4I_{9/2}$ et $^2P_{1/2}$. La variation de la position du pic d'absorption renseigne sur l'environnement de l'ion Nd^{3+}. Dans notre système, l'augmentation de la teneur en Nd_2O_3 entraîne un déplacement du pic vers les énergies plus faibles [Fig. 56].

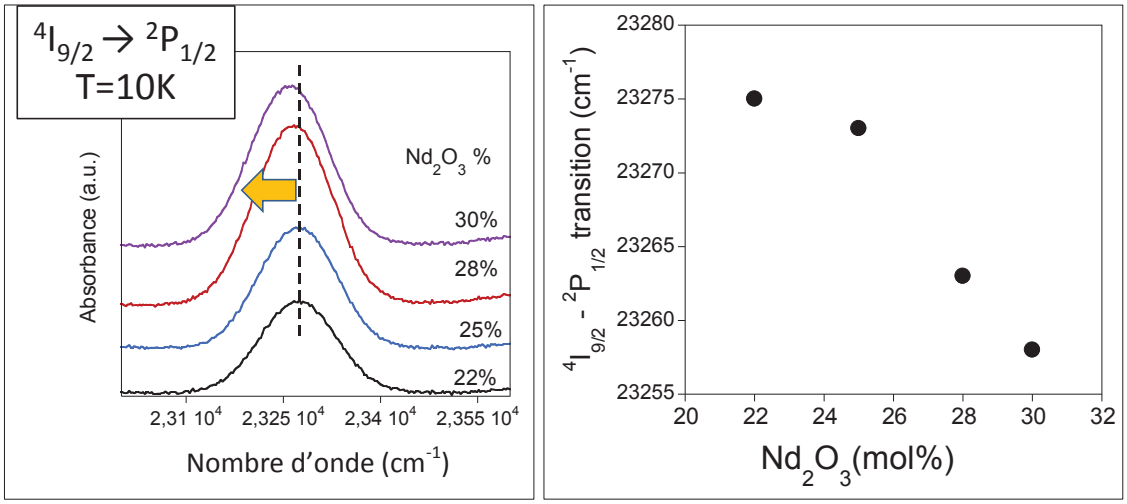


Figure 56. Evolution de la position du pic d'absorption en fonction de la teneur en Nd_2O_3

La liaison Nd-O devient de plus en plus covalente à mesure que la différence entre les deux niveaux d'énergie devient faible, par **effet néphélauxétique** [61]. Ceci correspond à une **diminution de la distance Nd-O dans le verre.** Nous pouvons rapprocher cela du fait que la **que le réseau se dépolymérise** à mesure que la teneur en Nd_2O_3 croît dans le système, comme vu précédemment, et donc la **quantité d'atomes d'ONP dans l'environnement du néodyme augmente**. En effet, les liaisons Nd-ONP sont plus courtes que les liaisons Nd-OP, car leur valence de liaison est plus grande. Par ailleurs, ceci est en accord avec **la diminution de la distance La-O observée en EXAFS** [Fig. 57. b] dans une autre étude [42].

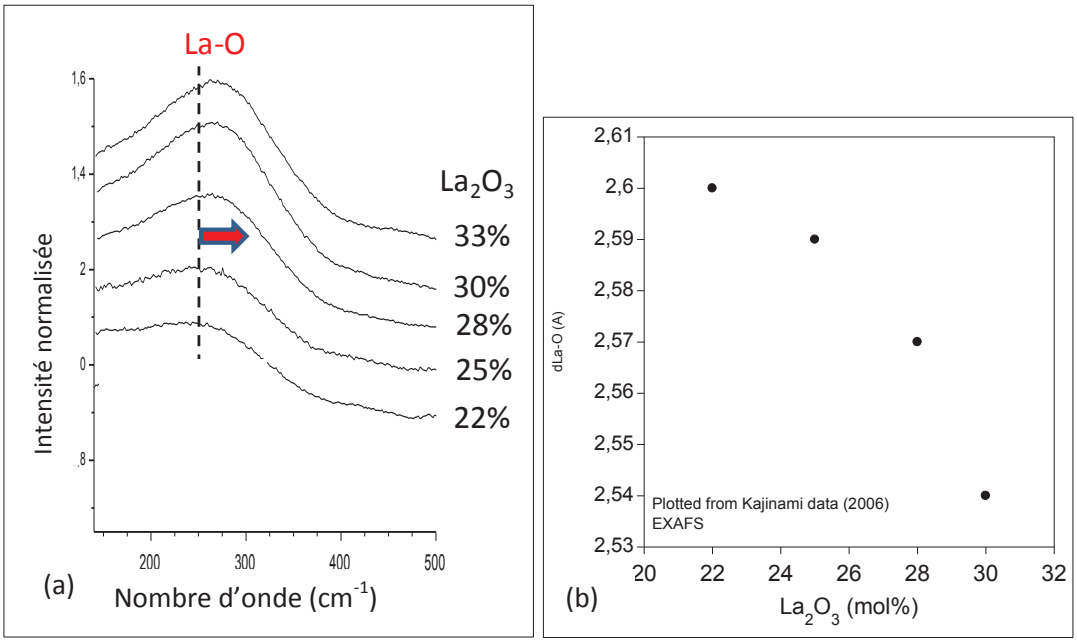


Figure 57. (a) Décalage de la bande Raman caractéristique de la liaison TR-O vers les hautes énergies avec l'augmentation de la teneur en TR_2O_3 et (b) diminution de la distance La-O observée par EXAFS, d'après [42]

Progressivement, la liaison TR-O devient de plus en plus covalente, le nombre d'atomes d'ONP dans la sphère de coordination de la terre rare augmente. En parallèle, la quantité d'unités BO_4 dans le système, qui participait à la compensation de la charge des ions TR^{3+}, diminue. Nous pouvons schématiser l'évolution du système comme ceci [Fig. 58] :

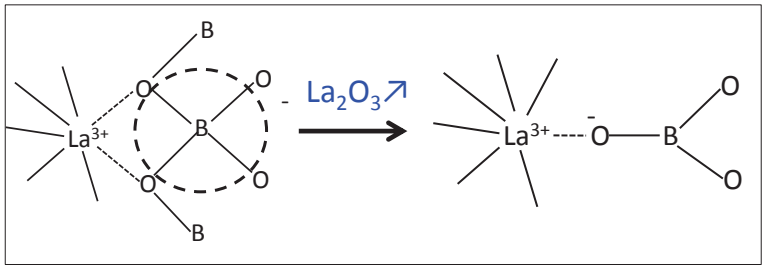


Figure 58. Evolution de la sphère de coordination de la terre rare avec dépolymérisation progressive du réseau

3.4. Évolution de la température de transition vitreuse dans les séries de verres Lax et Ndx

Afin de conclure l'étude structurale des verres du système binaire, nous avons tracé l'évolution de la température de transition vitreuse T_g en fonction de la nature de la terre rare pour les séries de verres Lax et Ndx [Fig. 59]. Les valeurs de T_g ont été obtenues à partir des thermogrammes ATD enregistrés pour chacun des verres des séries Lax et Ndx. Ceux-ci seront présentés et étudiés plus en détail dans le chapitre 4, portant sur la cristallisation des verres du système binaire B_2O_3-TR_2O_3 (TR = La, Nd). Nous voyons que **T_g est plus élevée pour**

TR = Nd. Ceci est dû à **l'augmentation de la force de champ dans le cas de Nd^{3+}** par rapport à La^{3+}. **La liaison entre Nd^{3+} et les atomes d'oxygène environnants (OP et ONP) est plus forte, il faut donc fournir une énergie plus grande pour rompre ces liaisons** que dans le cas des verres au lanthane [62]**.** Ceci est en accord avec des travaux antérieurs réalisés sur des verres appartenant à ces deux systèmes binaires [2].

D'autre part, quelle que soit la nature de la terre rare, nous observons une **diminution légère mais continue de la valeur de T_g à mesure que la teneur en TR_2O_3 augmente dans le système [Fig. 59]**. Dans la littérature, une étude relativement récente signale une tendance similaire dans le cas du lanthane [40] tandis que des travaux plus anciens indiquaient une augmentation de la valeur de T_g avec la teneur en TR_2O_3 [2] [§ 1.3.3]. L'évolution de la valeur de T_g est reliée, généralement de façon assez complexe, aux évolutions structurales ayant lieu au sein du réseau vitreux. D'après nos résultats de RMN sur le noyau ^{11}B et de Raman pour la série de verres Lax [§ 3.1-2], **la quantité de tétraèdres BO_4 diminue significativement** au sein du réseau avec l'augmentation de la teneur en La_2O_3 alors que **la proportion d'entités BO_3 avec un nombre croissant d'atomes d'ONP augmente.** Cette **forte dépolymérisation du réseau boraté** doit donc conduire à une **diminution de la température T_g, en accord avec nos observations [Fig. 59]**. Cependant, la faiblesse de la diminution de T_g s'explique par la force de champ élevée des ions TR^{3+}, qui fait que, bien que la teneur en atomes d'OP diminue, **la liaison entre les atomes d'ONP formés et les ions TR^{3+} introduits demeure forte.** L'**existence de ces deux effets antagonistes** limite la diminution de T_g.

En dépit de cette faible évolution, il est intéressant de souligner que **les températures de transition vitreuse des séries étudiées ici restent parmi les plus élevées pour la famille des verres de borates.** En effet, dans les borates alcalins, T_g est comprise entre 454 et 495°C pour les borates de sodium et vaut 420°C pour le métaborate de lithium [49]. Pour les métaborates alcalino-terreux de type B_2O_3.RO, T_g vaut 539°C dans le cas où R= Ba et 629°C lorsque R= Ca [50]. Cette évolution entre les différentes familles de verres est en accord avec l'évolution de la force de champ des cations modificateurs.

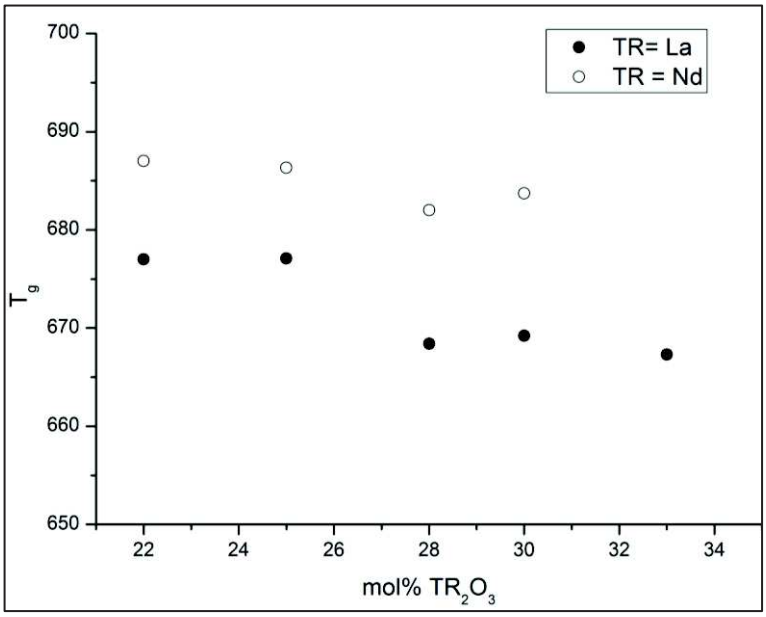


Figure 59. Evolution de la température de transition vitreuse T_g en fonction de la nature et de la teneur en oxyde de terre rare

4. CONCLUSION DU CHAPITRE 2

Nous avons dans un premier temps étudié **l'extension du domaine vitrifiable** dans notre système binaire TR_2O_3-B_2O_3. Il est possible d'obtenir des **verres homogènes et transparents** pour des compositions contenant **de 22 mol% à 33 mol% de TR_2O_3.** Pour les compositions plus pauvres en TR_2O_3, conformément au diagramme de phase, les échantillons présentent de la séparation de phase. Lorsque les compositions contiennent une teneur plus importante de TR_2O_3, nous obtenons des échantillons intégralement cristallisés.

Nous avons ensuite étudié la structure de ces verres. Le réseau vitreux s'organise sous forme de **différentes unités structurales, plus ou moins polymérisées : groupements sous forme d'anneaux polymérisés à trois bores, d'anneaux métaborate et chaînes métaborate mais aussi pyroborate et orthoborate, contenant plusieurs atomes d'oxygène non pontant. A mesure que la teneur en TR_2O_3 augmente dans le système, le réseau se dépolymérise et les unités polymérisées, typiquement, disparaissent au profit des unités porteuses d'ONP. En conséquence, la liaison TR-O devient de plus en plus covalente et sa distance diminue.**

De plus, la faible variation de T_g dans les séries de verres Lax et Ndx, dont les valeurs sont parmi les plus élevées pour les verres de borate, rend compte de l'existence de deux effets

antagonistes : d'une part, part dépolymérisation du réseau, de l'autre, liaisons fortes entre TR^{3+} et les atomes d'ONP. Nous pouvons schématiser l'évolution de la structure du réseau vitreux ci-dessous [Fig. 60] :

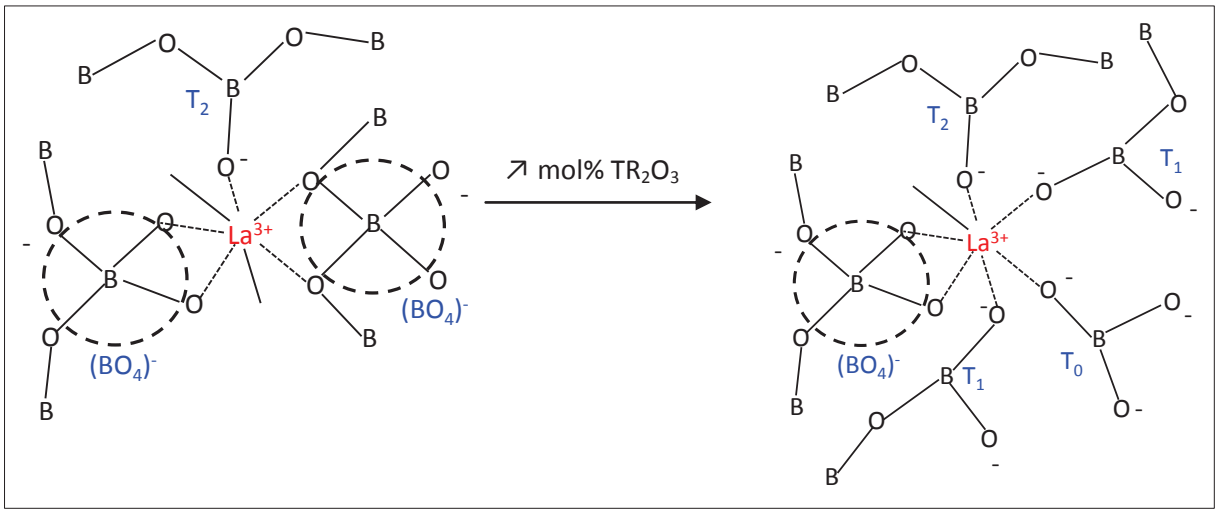


Figure 60. Evolution de la structure du réseau vitreux avec l'augmentation de la teneur en TR_2O_3

Nous allons maintenant présenter des résultats spécifiques à la composition métaborate de terre rare vitreuse et la comparer avec son équivalent cristallin TRB_3O_6.

5. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 2

[1] I. Chakraborty, J. Shelby, et R. Condrate, « Properties and Structure of Lanthanum Borate Glasses », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 67, n° 12, p. 782‑785, 1984.

[2] I. N. Chakraborty, D. E. Day, J. C. Lapp, et J. E. Shelby, « Structure-Property Relations in Lanthanide Borate Glasses », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 68, n° 7, p. 368–371, 1985.

[3] N. N. Vinogradova, L. N. Dmitruk, et O. B. Petrova, « Glass transition and crystallization of glasses based on rare-earth borates », *Glass Phys. Chem.*, vol. 30, n° 1, p. 1–5, 2004.

[4] O. Majérus, D. Caurant, A. Quintas, J.-L. Dussossoy, I. Bardez, et P. Loiseau, « Effect of boron oxide addition on the Nd3+ environment in a Nd-rich soda-lime aluminoborosilicate glass », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 357, n° 14, p. 2744‑2751, juill. 2011.

[5] Y. K. Voron'ko, L. N. Galaktionov, L. N. Dmitruk, O. B. Petrova, A. V. Popov, S. N. Ushakov, et V. E. Shukshin, « Spectroscopic studies of glasses based on rare-earth borates », *Glass Phys. Chem.*, vol. 32, n° 1, p. 47‑51, janv. 2006.

[6] E. Levin, C. Robbins, et J. Waring, « Immiscibility and the System Lanthanum Oxide-Boric Oxide », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 44, n° 2, p. 87‑91, 1961.

[7] LEVIN et E. M. Levin, « LIQUID IMMISCIBILITY IN RARE EARTH OXIDE-BORIC OXIDE SYSTEMS », *Phys. Chem. Glas.*, vol. 7, n° 3, p. 90‑&, 1966.

[8] Levin, E. M. et H. F. McMurdie, « Phase Diagrams For Ceramists (Fig. 4150-4999) », in *Phase Diagrams For Ceramists*, vol. III, The American Ceramic Society, 1975, p. 137‑141.

[9] J. E. Shelby, « Rare Earths as Major Components in Oxide Glasses », in *Key Engineering Materials*, vol. 94‑95, 1994, p. 1‑42.

[10] Y. Ji, J. Liang, Z. Chen, et S. Xie, « Phase Relations in The System Al2O3-B2O3-Nd2O3 », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 74, n° 2, p. 444‑446, 1991.

[11] J. H. Lin, M. Z. Su, K. Wurst, et E. Schweda, « The Structure of La 26 (BO 3) 8 O 27: A Structure with a Distorted Fluorite Type Arrangement of Atoms », *J. Solid State Chem.*, vol. 126, n° 2, p. 287–291, 1996.

[12] E. M. Levin, R. S. Roth, et J. B. Martin, « Polymorphism of ABO3 type rare earth borates », *Am. Mineral.*, vol. 46, oct. 1961.

[13] J. S. Ysker et W. Hoffmann, « Die Kristallstruktur des La[B3O6] », *Naturwissenschaften*, vol. 57, n° 3, p. 129‑129, mars 1970.

[14] A. Goriounova, P. Held, P. Becker, et L. Bohatý, « Cerium triborate, CeB3O6 », *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online*, vol. 60, n° 11, p. i134‑i135, oct. 2004.

[15] C. Sieke, T. Nikelski, et T. Schleid, « Pr(BO2)3 und PrCl(BO2)2: Zwei meta-Borate des Praseodyms im Vergleich », *Z. Für Anorg. Allg. Chem.*, vol. 628, n° 4.

[16] V. I. Pakhomov, G. B. Silnitskaia, A. V. Medvedev, et B. P. Djourinskii, « A propos de la structure des métaborates de terres rares », *Neorganitcheski Mater.*, 1969.

[17] H. Müller-Bunz, T. Nikelski, et T. Schleid, « Einkristalle des Neodym(III)-meta-Borats Nd(BO2)3und-ortho-Borats Nd[BO3] », *Z. Für Anorg. Allg. Chem.*, vol. 58b, p. 375‑380, 2003.

[18] G. K. Abdullaev, K. S. Mamedov, et G. G. Dzhafarov, « Crystal Structure of the Metaborates Sm(BO2)3 and Gd(BO2)3 », p. 265‑269, 1975.

[19] A. Goriounova, P. Held, P. Becker, et L. Bohatý, « Europium triborate, EuB3O6 », *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online*, vol. 60, n° 11, p. i131‑i133, nov. 2004.

[20] A. Goriounova, P. Held, P. Becker, et L. Bohatý, « Monoclinic modification of polymorphic TbB3O6 », *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online*, vol. 59, n° 6, p. i83‑i85, juin 2003.

[21] H. U. Bambauer, J. Weidelt, et J. S. Ysker, « Rontgenographische und optische Untersuchungen an Boraten Seltener Erden SE(BO2)3 », *Z. Für Krist.*, vol. 130, p. 207‑213, 1969.

[22] Emme, T. Nikelski, T. Schleid, Pöttgen, Möller, et Huppertz, « High-pressure synthesis, crystal structure, and properties of the new orthorombic rare-earth meta-oxoborate RE(BO2)3 (RE=Dy-Lu) », 2004.

[23] L. Guan, Y. Wang, W. Chen, L. Jin, X. Li, Q. Guo, Z. Yang, et G. Fu, « Fabrication and luminescent properties of red phosphor M3BO6:Eu3+(M=La, Y) », *J. Rare Earths*, vol. 28, p. 295‑298, déc. 2010.
[24] G. K. Abdullaev, G. G. Dzhafarov, et K. S. Mamedov, « LaBO3 », *Azerb Khim Zh*, p. 117, 1976.
[25] A. Nakatsuka, O. Ohtaka, H. Arima, N. Nakayama, et T. Mizota, « Aragonite-type lanthanum orthoborate, LaBO3 », *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online*, vol. 62, p. i103‑i105, 2006.
[26] I. M. Shmyt'ko, I. N. Kiryakin, et G. K. Strukova, « Features of LaBO3 phase formation during solid-phase synthesis from the amorphous precursor state », *Phys. Solid State*, vol. 55, n° 7, p. 1468‑1475, juill. 2013.
[27] R. Bohlhoff, Bambauer, H.U., et W. Hoffmann, « Die Kristallstruktur von Hoch-LaBO3 », *Z. Für Krist.*, vol. 133, p. 386‑395, 1971.
[28] G. Corbel, M. Leblanc, E. Antic-Fidancev, M. Lemaıtre-Blaise, et J. C. Krupa, « Luminescence analysis and subsequent revision of the crystal structure of triclinic L-EuBO 3 », *J. Alloys Compd.*, vol. 287, n° 1, p. 71–78, 1999.
[29] S. Noirault, O. Joubert, M. T. Caldes, et Y. Piffard, « High-temperature form of neodymium orthoborate, NdBO3 », *Acta Crystallogr. Sect. E*, vol. 62, n° 11, p. i228‑i230, nov. 2006.
[30] S. Lemanceau, G. Bertrand-Chadeyron, R. Mahiou, M. El-Ghozzi, J. C. Cousseins, P. Conflant, et R. N. Vannier, « Synthesis and Characterization of H-LnBO3 Orthoborates (Ln = La, Nd, Sm, and Eu) », *J. Solid State Chem.*, vol. 148, p. 229‑235, 1999.
[31] Y. Wang, T. Endo, L. He, et C. Wu, « Synthesis and photoluminescence of Eu3+-doped (Y,Gd)BO3 phosphors by a mild hydrothermal process », *J. Cryst. Growth*, vol. 268, n° 3‑4, p. 568‑574, août 2004.
[32] M. Tukia, J. Hölsä, M. Lastusaari, et J. Niittykoski, « Eu3+ doped rare earth orthoborates, RBO3 (R=Y, La and Gd), obtained by combustion synthesis », *Opt. Mater.*, vol. 27, n° 9, p. 1516‑1522, juill. 2005.
[33] L. Guerbous, M. Seraiche, et O. Krachni, « Photoluminescence and electron-vibrational interaction in 4fn−15d states of Ce3+ or Pr3+ ions doped LnBO3 (Ln=Lu, Y, La) orthoborates materials », *J. Lumin.*, vol. 134, p. 165‑173, févr. 2013.
[34] H. Zhiran et G. Blasse, « ENERGY TRANSFER PHENOMENA IN LUMINESCENT MATERIALS BASED ON GdB3O6 », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 12, p. 257‑274, 1985.
[35] A. Ellens, B. Salemink, A. Meijerink, et G. Blasse, « Study of the Vibronic Transitions of Gd3+and Eu3+in Crystalline Materials and Glasses of the Same Composition », *J. Solid State Chem.*, vol. 136, n° 2, p. 206‑209, mars 1998.
[36] J. Yang et M. Dolg, « Phase stabilities of monoclinic oxoborates LaB3O6 and GdB3O6 in C121 and I12/a1 phase—Energetics and chemical bonds derived from first-principles calculations », *J. Solid State Chem.*, vol. 180, n° 10, p. 2763‑2774, oct. 2007.
[37] T. Yongxing, J. Zhonghong, et S. Xiuyu, « NMR, IR and Raman spectra study of the structure of borate and borosilicate glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 112, n° 1, p. 131–135, 1989.
[38] A. Marotta, V. N. Sigaev, E. V. Lopatina, et A. Aronne, « Non-isothermal crystallization of lanthanum-borate glasses », *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 15, n° 2, p. 145‑148, janv. 1996.
[39] R. K. Brow, D. R. Tallant, et G. L. Turner, « Raman and 11B Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopic Studies of Alkaline-Earth Lanthanoborate Glasses », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 79, n° 9, p. 2410–2416, 1996.
[40] R. K. Brow, D. R. Tallant, et G. L. Turner, « Polyhedral arrangements in lanthanum aluminoborate glasses », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 80, n° 5, p. 1239–1244, 1997.
[41] A. C. Vaz de Araujo, I. T. Weber, B. S. Santos, et B. J. P. da Silva, « Spectroscopy and crystallization behavior of Eu3+-doped La2O3: B2O3 binary glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 219, p. 160–164, 1997.
[42] K. Terashima, S. Tamura, S.-H. Kim, et T. Yoko, « Structure and Nonlinear Optical Properties of Lanthanide Borate Glasses », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 80, n° 11, p. 2903–2909, 1997.

[43] A. Kajinami, M. Nakamura, et S. Deki, « Composition dependence of local structure in lanthanoborate glasses », *J. Alloys Compd.*, vol. 408‑412, p. 1238‑1241, févr. 2006.
[44] A. E. Burns, D. W. Winslow, W. J. Clarida, M. Affatigato, S. A. Feller, et R. K. Brow, « Structure of binary neodymium borate glasses by infrared spectroscopy », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 352, n° 23‑25, p. 2364‑2366, juill. 2006.
[45] I. Chakraborty et D. Day, « Effect of R3+ Ions on the Structure and Properties of Lanthanum Borate Glasses », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 68, n° 12, p. 641‑645, 1985.
[46] M. Spess et J. Shelby, « Formation and Properties of Neodymium Aluminoborate Glasses », *Phys. Chem. Glas.*, vol. 33, n° 3, p. 87‑92, juin 1992.
[47] I. N. Chakraborty, H. L. Rutz, et D. E. Day, « Glass formation, properties and structure of Y2O3-Al2O3-B2O3 glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 84, n° 1‑3, p. 86‑92, juill. 1986.
[48] Y. J. Seo, D. J. Shin, et Y. S. Cho, « Phase Evolution and Microwave Dielectric Properties of Lanthanum Borate-Based Low-Temperature Co-Fired Ceramics Materials », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, n° 7, p. 2352‑2355, 2006.
[49] B. Chen, U. Werner-Zwanziger, J. W. Zwanziger, M. L. F. Nascimento, L. Ghussn, et E. D. Zanotto, « Correlation of network structure with devitrification mechanism in lithium and sodium diborate glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 356, n° 44‑49, p. 2641‑2644, oct. 2010.
[50] J. Wu et Stebbins, J. F., « Cation field strength effects on boron coordination in binary borate glasses », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 97, n° 9, p. 2794‑2801, 2014.
[51] C. A. Angell, C. A. Scamehorn, D. J. List, et J. Kieffer, « Glassforming liquid oxides at the fragile limit of the viscosity-temperature relationship », *Proccedings XV Int. Congr. Glass*, p. 204‑209, 1989.
[52] C. A. Angell, « SPECTROSCOPY SIMULATION AND SCATTERING, AND THE MEDIUM RANGE ORDER PROBLEM IN GLASS », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 73, p. 1‑17, 1985.
[53] W. L. Konijnendijk et J. M. Stevels, « The structure of borate glasses studied by Raman scattering », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 18, p. 307‑331, 1975.
[54] H. Lin, W. Qin, J. Zhang, et C. Wu, « A study of the luminescence properties of Eu3+ -doped borate crystal and glass », *Solid State Commun.*, vol. 141, n° 8, p. 436‑439, févr. 2007.
[55] B. N. Meera et J. Ramakrishna, « Raman spectral studies of borate glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 159, n° 1‑2, p. 1‑21, juin 1993.
[56] T. W. Bril, « Raman spectroscopy of crystalline and vitreous borates », *Philips Res. Rep.*, p. 1‑114, 1976.
[57] J. Wu et Stebbins, J. F., « Quench rate and temperature effects on boron coordination in aluminoborosilicate melts », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 356, p. 2097‑2108, 2010.
[58] E. I. Morin, J. Wu, et J. F. Stebbins, « Modifier cation (Ba, Ca, La, Y) field strength effect on aluminum and boron coordination in aluminoborosilicate glasses: the roles of fictive temperature and boron content », *Appl. Phys. A*, vol. 116, p. 479‑490, 2014.
[59] L. van Wüllen, W. Müller-Warmuth, D. Papageorgiou, et H. J. Pentinghaus, « Characterization and structural developments of gel-derived borosilicate glasses: a multinuclear MAS-NMR study », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 171, n° 1, p. 53‑67, juill. 1994.
[60] S. Kroeker et J. F. Stebbins, « Three-Coordinated Boron-11 Chemical Shifts in Borates », *Inorg. Chem.*, vol. 40, n° 24, p. 6239‑6246, nov. 2001.
[61] A. Quintas, O. Majérus, M. Lenoir, D. Caurant, K. Klementiev, et A. Webb, « Effect of alkali and alkaline-earth cations on the neodymium environment in a rare-earth rich aluminoborosilicate glass », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 354, n° 2‑9, p. 98‑104, janv. 2008.
[62] J. E. Shelby, « Rare Earths as Modifiers in Oxide Glasses », in *Key Engineering Materials*, vol. 94‑95, 1994, p. 43‑80.

CHAPITRE 3

ÉTUDE STRUCTURALE APPROFONDIE DU VERRE DE COMPOSITION MÉTABORATE DE TERRE RARE

ET

COMPARAISON AVEC LE COMPOSÉ CRISTALLIN TRB_3O_6

1. RÉSULTATS OBTENUS PAR RMN……91

1.1. RMN MQMAS et MAS du noyau ^{11}B……91

1.2 RMN MQMAS et MAS sur le noyau ^{17}O……95

2. APPORT DE LA SPECTROSCOPIE OPTIQUE……105

3. DIFFUSION DES NEUTRONS, DES RAYONS X ET MODÉLISATION RMC……110

3.1. Données expérimentales de diffusion……111

3.2. Analyse des données par RMC……115

3.2.1. Deux modèles de départ……115

3.2.2. Convergence des deux modèles après procédure RMC……117

3.3. Différentiation des modèles à moyenne distance……122

4. CONCLUSION DU CHAPITRE 3……125

5. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 3……127

CHAPITRE 3

ÉTUDE STRUCTURALE APPROFONDIE DU VERRE DE COMPOSITION MÉTABORATE DE TERRE RARE ET COMPARAISON AVEC LE COMPOSÉ CRISTALLIN TRB_3O_6

Dans ce chapitre, nous présentons des résultats structuraux concernant le verre de composition métaborate La25, ou Nd25 le cas échéant, et son équivalent cristallin. Ce verre étant obtenu très facilement, nous avons réalisé un certain nombre d'expériences nécessitant des enrichissements isotopiques. Jusqu'à présent, les différentes études réalisées proposaient une structure du verre semblable à celle du cristal [Cf. Etude bibliographique, chapitre 2]. Dans un premier temps, nous présenterons des résultats issus de la RMN, sur les noyaux ^{11}B et ^{17}O. Puis nous présenterons des données de spectroscopie optique. Enfin, nous exposerons les données obtenues au moyen de la diffusion des neutrons et des rayons X, qui permettront notamment d'obtenir des informations sur les distances moyennes des différentes paires atomiques et sur la coordinence des ions TR^{3+}.

1. RÉSULTATS OBTENUS PAR RMN

1.1. RMN MQMAS et MAS du noyau ^{11}B

Tout d'abord, nous allons nous pencher sur les résultats des expériences de MQMAS [Fig. 61], qui nous donnent la distribution du signal dans deux dimensions : la dimension MAS et la dimension isotrope. Il est important de noter ici que la forme des raies est déformée par la séquence RMN MQMAS par rapport aux spectres MAS à une dimension. **Dans la dimension MAS, les deux signaux**, pour le verre La25 [Fig. 61. a] et le cristal, obtenu par recristallisation à partir de l'échantillon amorphe de verre La25 [Fig. 61. b], **sont très larges en raison du couplage quadrupolaire**. **Dans la dimension isotrope, seul le signal du verre La25 est très étendu. Ceci met en valeur la variété des environnements du bore dans cet échantillon,** comme nous pouvons l'attendre d'une structure vitreuse, dénuée d'ordre à grande distance.

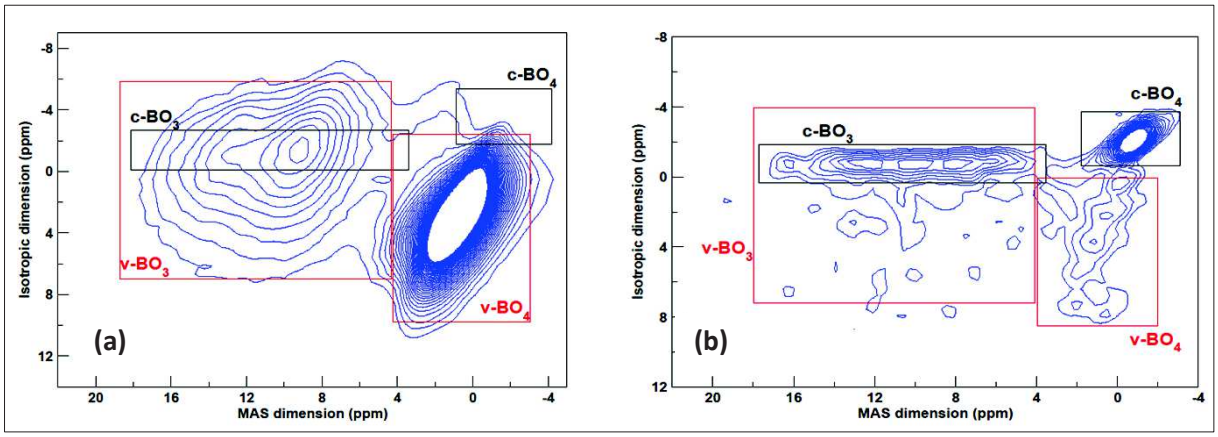


Figure 61. Spectres de RMN MQMAS acquis à 11,7 T, avec une fréquence de rotation de 14 kHz, (a) de l'échantillon La25 vitreux et (b) du composé cristallin métaborate de lanthane LaB_3O_6, obtenu par recristallisation.

Par ailleurs, si pour le signal relatif aux entités BO_3, le signal du cristal (c-BO_3) est situé dans la même zone que celui du verre (v-BO_3), ce n'est pas le cas du signal attribué aux unités tétraédriques BO_4. Nous pouvons voir un **décalage conséquent du signal (noté c-BO_4) sur le spectre MQMAS, par rapport au signal du verre (noté v-BO_4).** Nous reviendrons sur les interprétations possibles de ce décalage. De plus, nous observons sur le spectre MQMAS du cristal qu'il subsiste une petite quantité de verre résiduel, due à la recristallisation incomplète à partir de l'échantillon amorphe.

Afin d'**estimer** au mieux **cette teneur en verre résiduel,** pour en tenir compte lorsque nous modélisons les données expérimentales et ainsi estimer au mieux les proportions d'entités de BO_3 et BO_4, nous avons réalisé une **expérience MAS à plus haut champ (17,6 T) [Fig. 62], ce qui permet de mieux séparer les différentes contributions.** Nous en extrayons les pourcentages relatifs et il en résulte que le composé recristallisé contient 34 % d'entités BO_4 et 66% d'entités BO_3 (et moins de 1% de verre résiduel). D'après la structure cristalline, nous attendons en théorie 33% d'unités BO_4 et 67% d'unités BO_3 [1]-[2]. Nos résultats expérimentaux sont donc en bon accord avec la théorie.

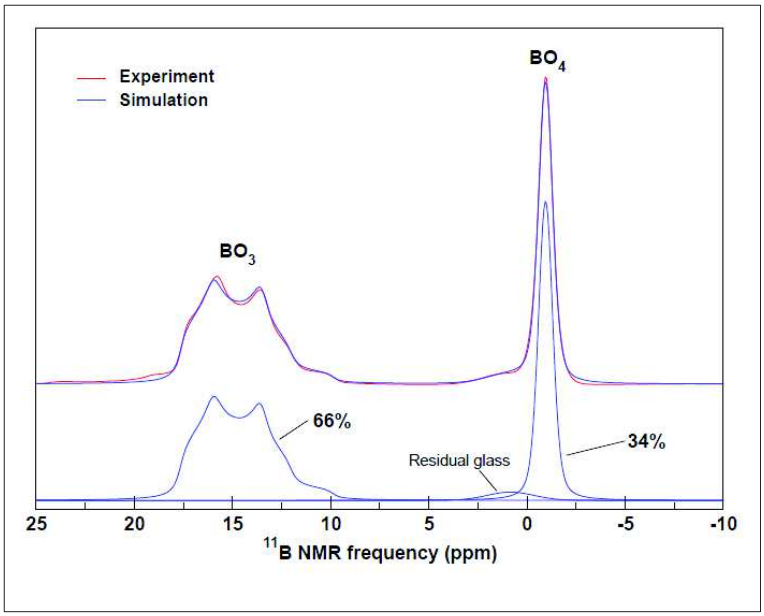


Figure 62. Spectre de RMN MAS acquis à 17,6 T, avec une fréquence de rotation de 14 kHz, du composé cristallin métaborate de lanthane LaB_3O_6, obtenu par recristallisation, et mettant en valeur le verre résiduel

Si nous regardons d'abord les deux signaux MAS [Fig. 63], ceux-ci ont une allure sensiblement différente. **Le signal du verre est élargi, à la fois pour les entités BO_3 et BO_4, et les singularités des BO_3 ne sont pas visibles, contrairement au cristal**. Cela est **cohérent avec la variété d'environnement dans le verre** La25. Nous pouvons maintenant comparer les pourcentages relatifs des unités structurales dans le verre et dans le cristal, issus des simulations faites sur les spectres MAS correspondants. Comme indiqué dans la partie précédente, **dans le verre La25, le pourcentage relatif de BO_4 vaut 41%, soit 7% de plus que la quantité observée dans notre composé recristallisé.** Ceci est une **bonne indication de la différence structurale qui existe entre ces deux composés.**

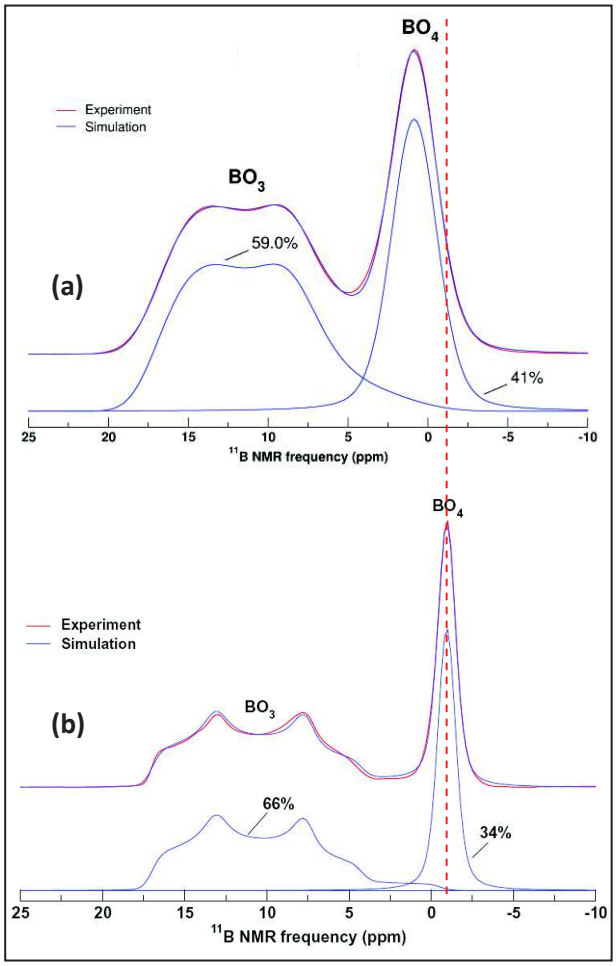


Figure 63. Spectres de RMN MAS acquis à 11,7 T, avec une fréquence de rotation de 14 kHz, (a) de l'échantillon La25 vitreux et (b) du composé cristallin métaborate de lanthane LaB_3O_6, obtenu par recristallisation.

Par ailleurs, nous pouvons comparer les différents paramétres δ_{iso}, C_q et η_q [Tableau 10]. En commençant par le déplacement chimique δ_{iso}, nous retrouvons le décalage du signal des BO_4, visible sur les spectres MQMAS [Fig. 61] et sur les spectres MAS [Fig. 63].

	δ_{iso} (ppm)	C_q (MHz)	η_q
c BO_4	- 0,8	0,1	-
v BO_4	1,3	0,5	0,6
c BO_3	18,2	2,7	0,4
v BO_3	18,5	2,7	0,4

Tableau 10. Paramètres RMN du verre La25 (noté v) et du composé recristallisé équivalent LaB_3O_6 (noté c)

Ce décalage vaut environ 2 ppm et pourrait être attribué à différentes variations structurales, telle qu'une **modification des angles B-O-B** ou bien une **modification des distances B-O au sein du tétraèdre BO_4.** Une autre possibilité serait la présence d'atomes

d'ONP portés par les BO_4, comme nous l'évoquions dans le chapitre précédent. Nous détaillerons dans le chapitre 5, à la lumière des données RMN sur le noyau ^{11}B de la phase cristalline oxyapatite $La_5Si_2BO_{13}$, qui contient des entités BO_4^{5-}, pourquoi nous pensons que ceci est peu probable dans nos verres.

Une autre différence nette concerne le **paramètre d'asymétrie, relatif aux unités BO_4. Dans le verre, celui-ci vaut 0,6 et rend compte d'un environnement très distordu.** La constante de couplage quadrupolaire est également plus grande dans le verre que dans le cristal pour les unités BO_4.

Si nous regardons maintenant les paramètres relatifs aux entités BO_3, dans le cas du déplacement chimique, la valeur de δ_{iso} augmente légèrement dans le verre par rapport au cristal. **Le verre est donc un peu plus riche en unités dépolymérisées, type T^1,** alors que **le cristal ne contient que des triangles de type T^2** [3], suivant la structure cristalline [1], [2].

En ce qui concerne la constante de couplage quadrupolaire C_q, les valeurs sont sensiblement identiques : 2,67 MHz dans le verre et 2,74 MHz dans le cristal.

Enfin, **le paramètre d'asymétrie η_q pour les unités BO_3 vaut 0,4 dans le verre et dans le cristal.** Ces valeurs rendent compte du caractère assymétrique des unités BO_3 dans les deux composés. **Dans le cristal**, cette valeur est en accord avec la structure constituée uniquement de **groupements T^2, porteurs d'un atome d'ONP et donc dissymétriques**. Dans le verre, **la valeur 0,4 résulte des nombreux groupements présents, notamment des triangles T^1 et T^2, dissymétriques.**

Nous allons maintenant ajouter à ces résultats, obtenus sur le noyau ^{11}B, des informations issues d'expériences sur un échantillon enrichi en ^{17}O.

1.2. RMN MQMAS et MAS sur le noyau ^{17}O

Comme indiqué dans le premier chapitre, un échantillon du verre de composition métaborate La25 a été préparé, en utilisant de l'acide borique préalablement enrichi en isotope ^{17}O. Cependant, lors de l'élaboration, l'échantillon obtenu après trempe sous air présentait un aspect blanc. La mesure faite en Raman a montré que l'échantillon avait cristallisé, sous forme de LaB_3O_6 notamment. Nous l'avons refondu et trempé en plongeant le fond du creuset dans l'eau afin d'accélérer le refroidissement. Etant donné que les quantités sur lesquelles nous travaillions étaient très petites (trop petites pour envisager de

réaliser des analyses chimiques sur cet échantillon), il est possible que la perte en oxyde de bore ait été accentuée lors de la fusion, la surface par rapport au volume de mélange étant plus grande pour cet échantillon que pour les autres verres synthétisés en plus grandes quantités. D'autre part, nous avons fait subir deux fusions à cet échantillon et donc, comme le montrent les analyses chimiques réalisées sur des verres ayant subi un tel processus d'élaboration [Annexe 1], la composition doit être plus pauvre en B_2O_3 que ce que nous visions au départ.

Cependant, **la composition obtenue est toujours vitreuse et sera représentative de notre série de verres binaires de borate de lanthane.** Il est possible que cet appauvrissement en bore soit **synonyme d'une augmentation du nombre d'atomes d'ONP** dans le système. L'augmentation de la teneur en atomes d'ONP est d'autant plus probable que le **pourcentage d'entités BO_4 vaut 39% dans le verre enrichi**, appelé $B_{enrichi}$, soit 2% de moins que dans le verre de métaborate La25 non enrichi en ^{17}O, et d'après l'évolution de la teneur en BO_4 le long de la série Lax, ceci signifie que le verre $B_{enrichi}$ est plus riche en lanthane et donc plus dépolymérisé d'après les résultats structuraux présentés dans le chapitre précédent. **Nous calculerons donc la quantité d'ONP attendue pour le verre de métaborate, sans appauvrissement, puis nous comparerons cette valeur théorique à la valeur expérimentale,** ce qui nous permettra d'évaluer la composition réelle de l'échantillon $B_{enrichi}$.

Tout d'abord, regardons le spectre MQMAS obtenu pour l'échantillon vitreux enrichi en noyaux ^{17}O [Fig. 64], que nous appellerons $B_{enrichi}$, afin de le démarquer des autres échantillons**. Nous distinguons bien les contributions des deux types d'atomes d'oxygène, OP et ONP. Le signal attribué aux atomes d'OP est moins étendu que celui représentatif des atomes d'ONP**, beaucoup plus distribué dans la dimension isotrope. Cette distribution met en valeur la variété d'environnement autour des atomes d'ONP. Celle-ci est corroborée grâce aux spectres Raman, présentés plus haut, sur lesquels la diversité des groupements structuraux est bien visible. Nous avons procédé à la simulation du spectre de MQMAS (en rouge), par deux contributions (une pour chaque type d'atome d'oxygène) et l'accord avec le spectre expérimental est assez bon. Les paramètres RMN utilisés pour ces simulations sont reportés dans le tableau 11.

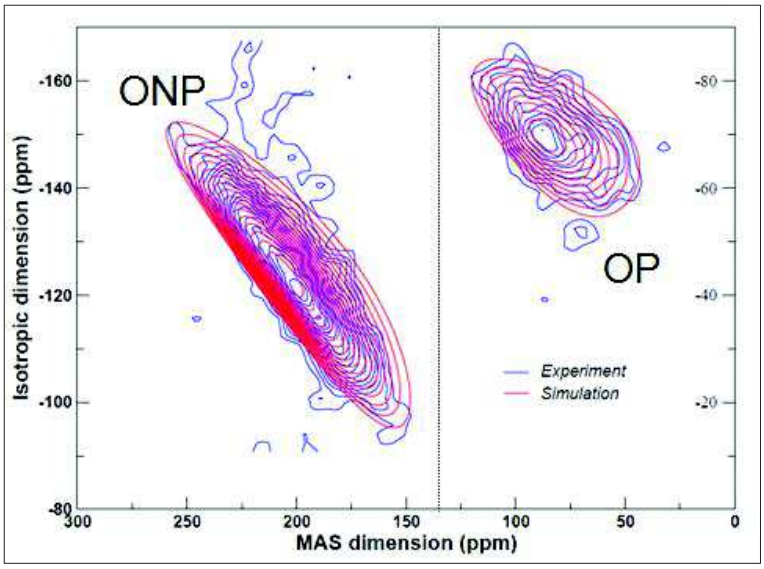


Figure 64. Spectre de RMN MQMAS de l'échantillon vitreux $B_{enrichi}$: données expérimentales (en bleu) acquises à 11,7 T, à la fréquence de rotation de 14 kHz, avec différenciation des atomes d'oxygène pontants (OP) et non pontants (ONP) et spectre simulé (en rouge)

Remarquons **qu'il n'existe pas d'atomes d'oxygène libres** dans notre structure vitreuse. **Ceux-ci possèdent un déplacement chimique caractéristique très élevé, situé vers 467 et 584 ppm** [Fig. 65], d'après les données de la littérature consacrées à l'oxyde de lanthane La_2O_3 enrichi en ^{17}O [4], [5].

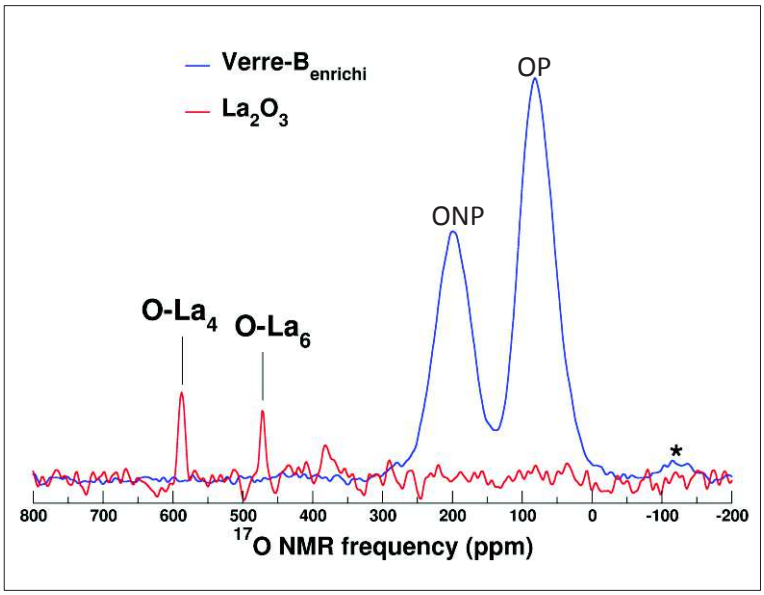


Figure 65. Déplacements chimiques caractéristiques des atomes d'oxygène dans La_2O_3, d'après [5], avec présence d'une bande de rotation (*).

Regardons maintenant le spectre MAS du verre $B_{enrichi}$ [Fig. 66]. Celui-ci est aussi simulé à l'aide de deux contributions, l'une relative aux ONP et l'autre aux OP. Le pourcentage relatif d'atomes d'ONP vaut 38% et celui d'OP vaut 62%.

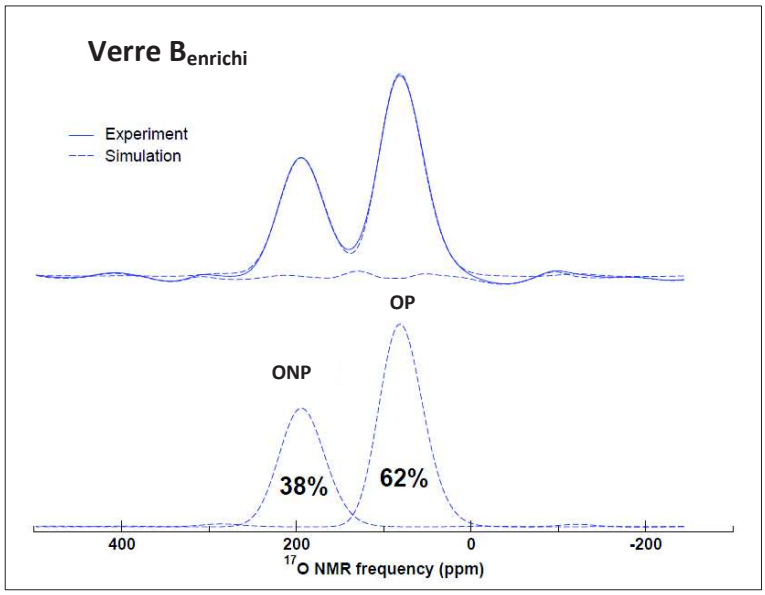


Figure 66. Spectres de RMN MAS du noyau ^{17}O de l'échantillon $B_{enrichi}$

En théorie, dans le cristal de composition métaborate, nous attendons 33% d'ONP et 67% d'ONP. Nous pouvons calculer le pourcentage attendu d'OP et d'ONP dans le verre de composition métaborate La25, qui était la composition visée, sachant que ce verre contient 41% d'entités BO_4 et que sa composition réelle compte 74,1 mol% de B_2O_3 (d'après les analyses faites en microsonde électronique).

$$\% \text{ ONP} = \frac{2 * mol\% \ (La_2O_3) * nb \ de \ charges \ positives \ - 2 * \% \ BO4 * mol\%(B_2O_3)}{mol\% \ (La_2O_3) * 3 + \ mol\% \ (B_2O_3) * 3}$$

$$\% \ ONP = \frac{2 * 25{,}9 * 3 - 2 * 0{,}41 * 74{,}1}{25{,}9 * 3 + 74{,}1 * 3} = 31{,}5 \ \%$$

Dans notre verre de composition La25, nous attendions 31,5 % d'ONP, par rapport au cristal de métaborate LaB_3O_6, dans lequel la teneur en ONP attendue est de 33%. Cette variation est due à la quantité plus importante de tétraèdres BO_4 dans notre verre.

Expérimentalement, nous obtenons 38% d'ONP dans le verre enrichi. Sachant que le pourcentage relatif de BO_4 dans le verre $B_{enrichi}$ vaut 39%, nous pouvons estimer la composition réelle de notre échantillon enrichi, en introduisant la variable *x*, qui représente la teneur en La_2O_3.

$$\%\,ONP(B_{\text{enrichi}}) = \frac{2 * x * 3 - 2 * 0{,}39 * (100 - x)}{300} = 38\,\%$$

Nous obtenons alors *x= 28,3 mol% de La_2O_3*. Le verre $B_{enrichi}$ correspond donc au verre de composition La28 plutôt qu'au verre La25. Ceci signifie que lorsque nous ferons recristalliser cet échantillon, nous aurons un mélange de LaB_3O_6 (majoritaire) et de $LaBO_3$ (minoritaire), d'après les observations faites sur notre série Lax dans la partie 2 du chapitre 2.

Penchons-nous maintenant sur la cristallisation de cet échantillon $B_{enrichi,}$, réalisée afin d'obtenir le cristal de métaborate LaB_3O_6 enrichi en ^{17}O, et regardons plus particulièrement sur les résultats de MQMAS [Fig. 67]. Nous avons superposé le spectre MQMAS présenté plus haut, correspondant au verre $B_{enrichi}$, avec celui du composé cristallisé. De prime abord, **nous constatons que le signal est beaucoup moins distribué dans la dimension isotrope, par rapport au verre $B_{enrichi.}$ Ceci était attendu, étant donné que le matériau est ordonné. Dans la dimension MAS, nous remarquons toutefois que le signal est très éclaté dans le cas des atomes d'OP, en raison de l'intensité du couplage quadrupolaire.**

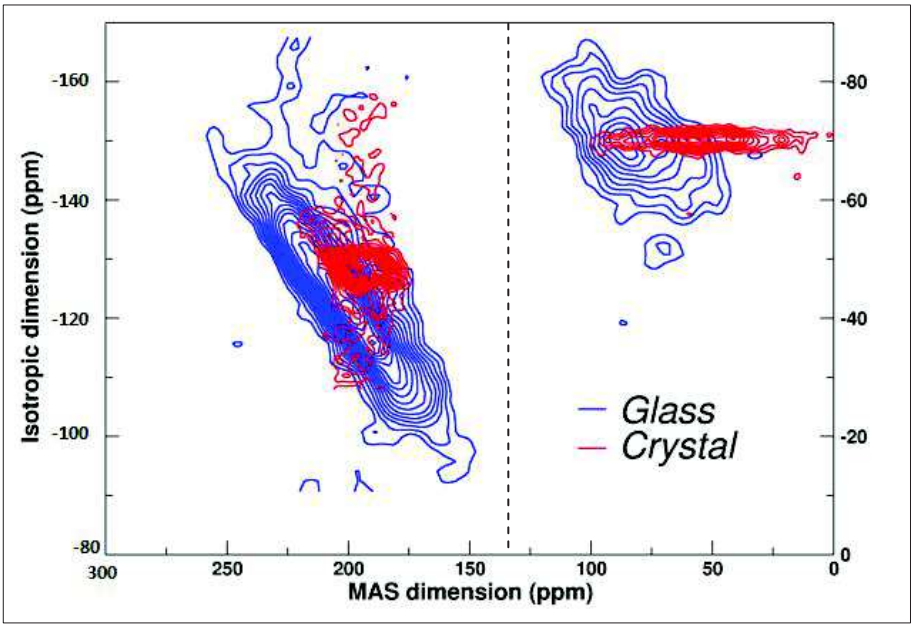


Figure 67. Spectres de RMN MQMAS avec comparaison du signal relatif au verre $B_{enrichi}$ (en bleu) et à l'échantillon $B_{enrichi}$ recristallisé (en rouge)

Nous pouvons maintenant étudier les résultats des expériences de RMN réalisées sur l'échantillon recristallisé enrichi en ^{17}O [Fig. 68], à deux champs différents : 7,02 T [Fig. 68. a] et 11,72 T [Fig. 68. b]. Nous avons procédé à la simulation des données dans chaque cas, en tenant compte du fait que le couplage quadrupolaire est beaucoup plus facile à estimer à

7,02 T. Nous pouvons en effet observer l'impact du quadrupolaire sur le signal des atomes d'ONP, beaucoup plus élargi et avec les singularités bien visibles, ce qui n'est pas le cas à plus haut champ.

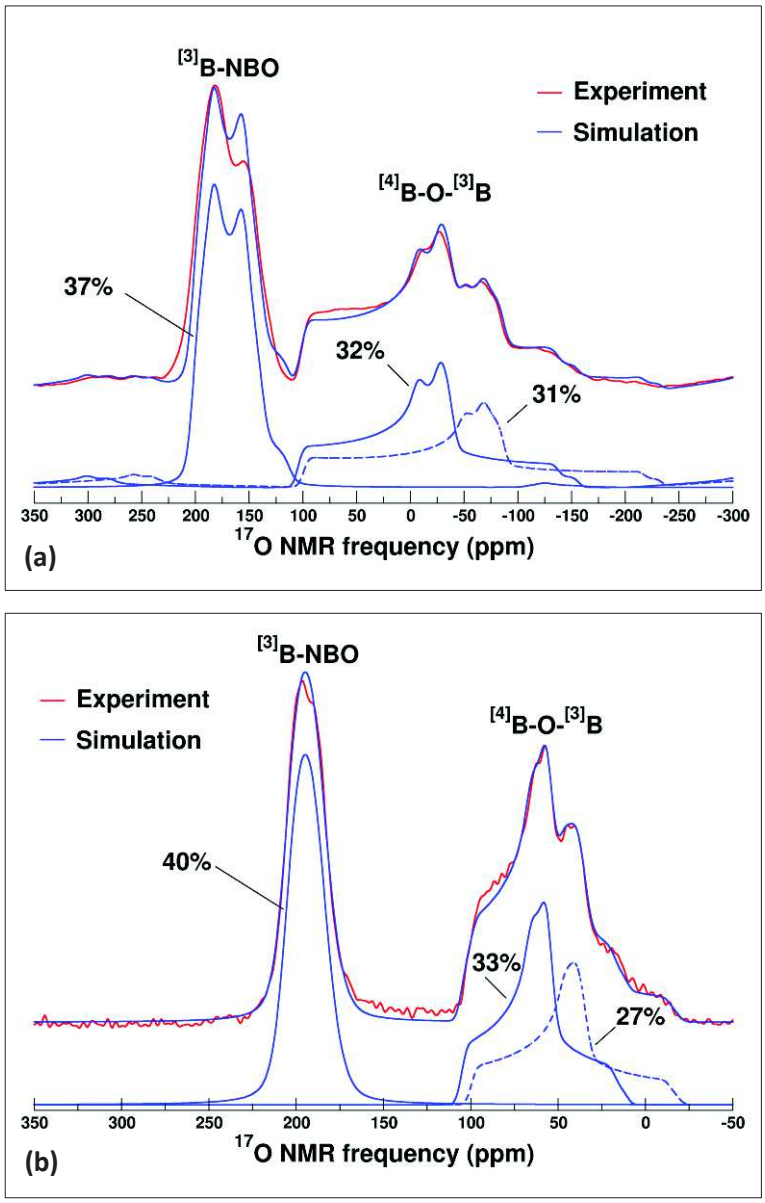


Figure 68. Spectres de RMN du noyau ^{17}O du composé cristallin obtenu par recristallisation (a) à 7,02 T et (b) à 11,72 T.

Dans chaque cas, il est possible de distinguer **deux contributions pour les atomes d'oxygène pontant, au vu des singularités du signal, et ce, comme le prévoit la structure cristalline. Pour les atomes d'ONP, le signal est caractéristique d'un site unique.** Nous pouvons extraire les pourcentages relatifs des deux types d'atomes d'oxygène et ainsi estimer le pourcentage d'orthoborate $LaBO_3$ ayant recristallisé, suite au décalage de notre composition

vitreuse $B_{enrichi.}$ Dans le cristal de métaborate, nous savons que le ratio d'OP et d'ONP vaut 2 :1. Ici, nous obtenons à bas champ une proportion de 37% d'ONP pour 63% d'OP. Il y aurait donc environ 5% du total des atomes d'oxygène faisant partie de la structure cristalline orthoborate $LaBO_3$. Si nous regardons les résultats de la simulation à plus haut champ, le ratio devient 60% d'OP pour 40% d'ONP. Ceci signifie donc que 10% des atomes d'oxygène correspondent à l'orthoborate. Nous avons une incertitude sur l'estimation du pourcentage d'ONP de 3%. Le pourcentage relatif des deux sites d'OP est relativement proche : 31 et 32% à bas champ et 27 et 33% à haut champ. Sachant que les signaux se recouvrent et que l'erreur est estimée à 3%, **nous pouvons conclure que les valeurs sont en accord avec la structure cristalline** (autant d'OP de chaque type).

Comme précédemment, nous discutons des paramètres RMN associés aux OP et aux ONP [Tableau 11], afin tout d'abord de comparer le verre $B_{enrichi}$ et le composé recritallisé. Puis, nous regarderons les paramètres de verres bien connus, typiquement des verres de borates alcalins.

	Type d'oxygène		δ_{iso} (ppm)	C_q (MHz)	η_q	%
$B_{enrichi}$	OP		109	4,6	0,60	62
	ONP		211	3,5	0,60	38
$B_{enrichi}$ recristallisé 7,02 T	OP	1	106	5,1	0,84	32
		2	100	5,7	0,89	31
	ONP		207	3,2	0,36	37
$B_{enrichi}$ recristallisé 11,72 T	OP	1	106	5,1	0,84	33
		2	100	5,7	0,89	27
	ONP		208	3,2	0,39	40

Tableau 11. Paramètres RMN et pourcentages relatifs des OP et ONP dans le verre $B_{enrichi}$ et dans le composé obtenu après recristallisation

Dans le cas du verre $B_{enrichi}$, les déplacements chimiques sont respectivement pour les atomes d'OP et d'ONP de 109 et 211 ppm.

Entre les deux acquisitions à haut champ et bas champ pour l'échantillon recristallisé, les valeurs des différents paramètres RMN sont quasiment identiques. Seuls le déplacement chimique et le paramètre d'asymétrie des **atomes d'ONP** varient. **Le déplacement chimique présente une variation d'1 ppm, passant de 208 ppm à 207 ppm** lorsque le champ diminue. Le paramètre d'asymétrie diminue lui aussi de 0,39 à 0,36 quand nous passons de 11,72 à 7,02 T. **Pour les deux types de site d'OP, les valeurs de déplacement chimique sont de 106 et 100 ppm**. Les valeurs de déplacement chimique sont légèrement plus faibles que dans l'échantillon vitreux, que ce soit pour les atomes d'OP ou d'ONP.

En ce qui concerne **les valeurs de C_q dans le verre, nous obtenons 3,5 MHz pour les ONP et 4,6 MHz pour les OP. Le paramètre d'asymétrie η_q est identique pour les deux types de site (**modèle avec paramètre η_q très distribué mais identique pour les deux sites) **et vaut 0,6.** Dans le **composé recristallisé, les constantes de couplage quadrupolaire valent 3,2 MHz pour les ONP et 5,1 et 5,7 MHz pour les deux types d'OP.** Dans le cas des ONP, C_q est plus faible dans l'échantillon cristallisé alors que pour les OP, il est plus élevé. **Le paramètre d'asymétrie varie légèrement entre les deux types de site d'OP. Il vaut 0,84 pour le premier site et 0,89 pour le second site.** En valeur moyenne, ce paramètre est plus grand que celui trouvé dans le cas du système vitreux. Comme présenté plus haut, le paramètre d'asymétrie des ONP varie légèrement en fonction du champ mais sa valeur moyenne (≈ 0,4) est plus petite que celle de l'échantillon vitreux.

Nous reportons ci-dessous les valeurs de déplacement chimique, ainsi que le rapport R, de différents verres et composés cristallins de borates et de borosilicates, contenant des cations avec différentes forces de champ [Tableau 12]. Dans notre cas, R = $La_{2/3}O/B_2O_3$, avec une quantité de 3*mol% La_2O_3 ≈ 85 mol% de $La_{2/3}O$. **Pour notre verre $B_{enrichi}$, nous avons donc R = 1,2.**

	R	δ (OP)	δ (ONP)
Verre de borate pauvre en sodium [6]	0,61	82	56
Verre de borate riche en sodium [6]	2	97	77
Cristal de métaborate de sodium [6]	1	93	78
Borate de barium [6]	0,67	106	196
Borosilicate de lanthane, sodium, calcium [5]	0,51	60,7 (Si-O-B)	131,4 (Si-O-(Na,Ca,La))
		87 (B-O-B)	
Silicate de lanthane et sodium	0,83	61,5 (Si-O-Si)	120,6 (Si-O-(Na,Ca,La))
Verre Borate de lanthane (ce travail)	1,2	109	211
Cristal de métaborate de lanthane (ce travail)	1	106	208
		100	
Cristal d'orthoborate de lanthane (ce travail)	3	-	208

Tableau 12. Déplacements chimiques pour différents composés boratés et silicatés.

D'après le Tableau 12, les déplacements chimiques mesurés dans les borates de sodium, borosilicate de lanthane et silicate de lanthane, sont faibles en comparaison des données que nous obtenons pour notre échantillon, très riche en La_2O_3. Nous pouvons comparer ces données avec un **borate de barium (R = 0,67), pour lequel les valeurs obtenues sont de 196 et 106 ppm pour les atomes d'ONP et d'OP** respectivement [6]. Ceci est proche des valeurs que nous obtenons et est cohérent avec la force de champ élevée du cation La^{3+}. **En effet, la valeur du déplacement chimique du noyau ^{17}O augmente quand la taille et la charge du cation modificateur augmente, à mesure que la distance entre le cation et l'atome d'oxygène diminue** [6], [7]. Dans le cas de verres de borosilicates contenant cette fois-ci du lanthane [5], **le déplacement chimique attribué aux OP, dans des liaisons B-O-B, vaut 87 ppm, l**a constante de couplage **C_q vaut 5,0 MHz** tandis que le paramètre d'asymétrie **η vaut 0,5**. Ces valeurs de C_q et η sont **proches de celle que nous observons dans notre échantillon $B_{enrichi}$.** Nous ne disposons pas de valeur de déplacement chimique pour des ONP portés par des atomes de bore et compensés par La^{3+}. En revanche, dans le verre de borosilicate, **le déplacement attribué aux liaisons Si-O-(Na, Ca, La) vaut 131,4 ppm**, plus élevé que pour la même liaison dans un **verre de silicate, dans lequel δ_{iso} = 120,6 ppm** [5]. **Les valeurs encore plus élevées dans notre échantillon sont certainement dues à la présence exclusive de La^{3+}**

comme compensateur de charge. Nous illustrons les variations de déplacement chimique dans le cas des atomes d'ONP ci-dessous [Fig. 69].

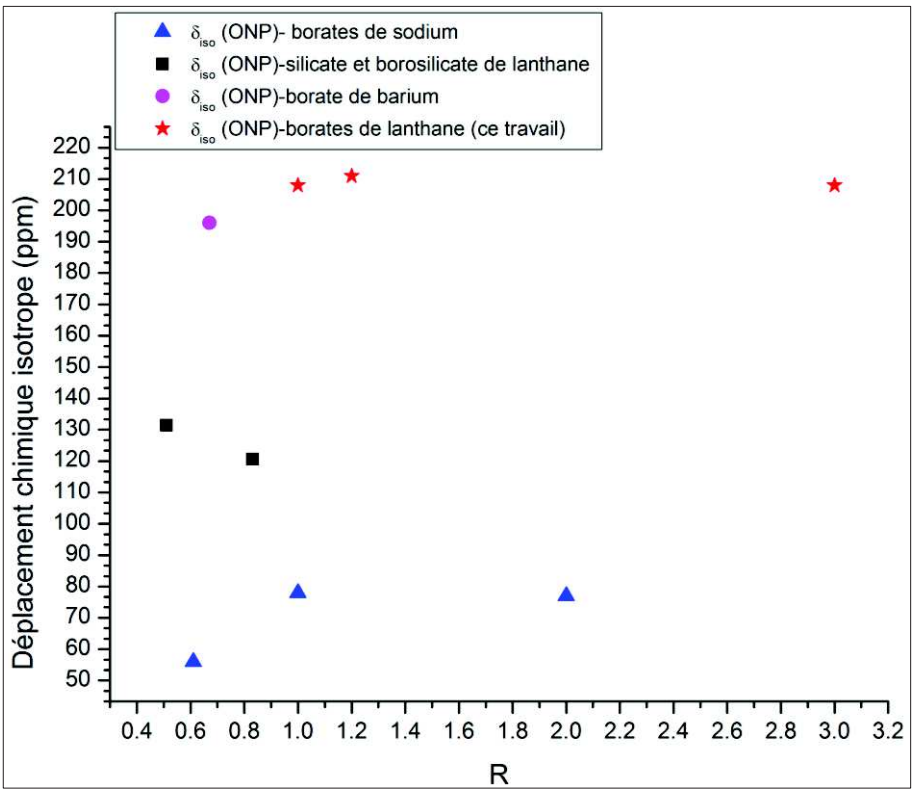


Figure 69. Variation du déplacement chimique des atomes d'oxygène non pontants en fonction du facteur pour différents composés boratés et silicatés.

En résumé, nous avons ainsi accès aux paramètres RMN de borates de lanthane, à la fois pour un échantillon vitreux et pour le même échantillon recristallisé, ce qui permet de mettre en valeur les différences entre verre et cristal de métaborate LaB_3O_6. Les résultats obtenus pour le noyau ^{11}B traduisent la diversité de structure des unités BO_3 dans le verre autour d'un environnement local moyen qui reste centré sur celui dans le cristal. Ce résultat corrobore les spectres Raman qui rendent compte de la diversité des unités structurales contenant les BO_3 mais avec domination des signaux attribués aux unités de type métaborate. En revanche les paramètres moyens des unités BO_4 dans le verre sont significativement décalés par rapport à ceux du cristal, indiquant une structure locale bien différente pour ces unités dans le verre par rapport au cristal. Pour le noyau ^{17}O, les valeurs de déplacement chimique sont très élevées, en comparaison des borates de sodium par exemple. Ceci est cohérent avec la force de champ des cations La^{3+}. Par ailleurs, elles se démarquent également de données obtenues pour des borosilicates contenant une petite quantité de La_2O_3, associée à d'autres cations comme Na^+ et Ca^{2+},

pour lesquels les valeurs sont plus faibles. En ce qui concerne les valeurs de C_q et de η_q, nous observons une augmentation pour les OP et une diminution pour les ONP dans le cristal par rapport au verre. Ces variations pourraient être dues aux contraintes plus importantes dans le cristal pour les OP.

2. APPORT DE LA SPECTROSCOPIE OPTIQUE

Regardons maintenant les résultats obtenus par spectroscopie optique sur le verre de composition métaborate et son équivalent cristallin, qui vont nous donner des éléments de description centrés sur la terre rare. Comme expliqué dans le chapitre 2, le néodyme est un bon analogue du lanthane et les résultats présentés ici sont représentatifs de la structure du verre de composition métaborate TRB_3O_6 pour TR = La et Nd.

Nous présentons les spectres d'absorption optique de Nd^{3+} dans le verre de composition Nd25, ie la composition métaborate de néodyme, et dans l'échantillon recristallisé NdB_3O_6, pour la transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ [Fig. 70]. **Le pic relatif au cristal est décalé de 62 cm^{-1} vers les grandes énergies,** ce qui signifie, comme expliqué dans le paragraphe 3.3 du chapitre 2, que la **distance moyenne dans le cristal est plus grande que dans l'échantillon vitreux.** Par ailleurs, la bande relative au **verre Nd25** peut être modélisée au moyen d'une gaussienne et la **largeur à mi-hauteur vaut 116 cm^{-1}. Cette valeur est grande, comparativement à d'autres verres de borates ou de silicates de sodium contenant du néodyme,** pour lesquelles les largeurs à mi-hauteur sont comprises entre 88 et 108 cm^{-1} [8]. Une telle largeur inhomogène traduit une large distribution de sites pour les ions Nd^{3+} dans le verre de composition métaborate NdB_3O_6 (Nd25) ou encore, de façon équivalente, une large distribution de distances Nd-O**.**

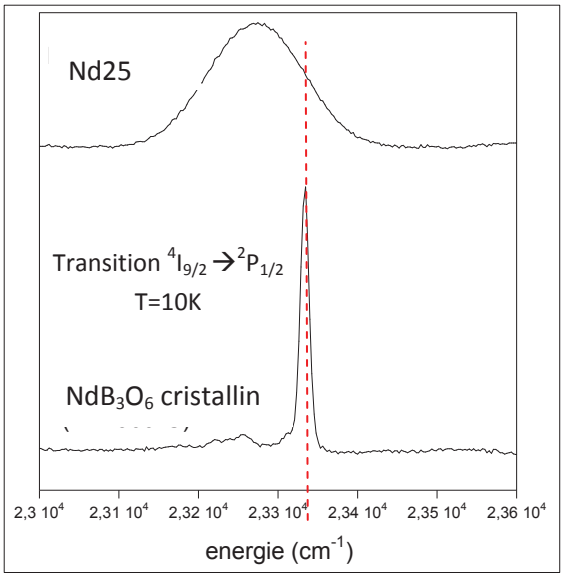
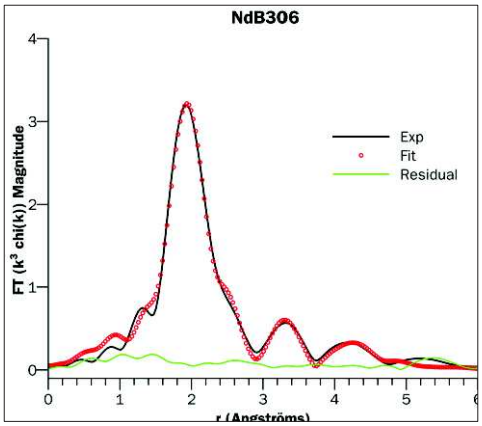


Figure 70. Spectres d'absorption optique du verre Nd25 (composition métaborate de néodyme) et de son équivalent cristallin, pour la transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$

Nous avons étudié la spectroscopie optique de l'europium dans le verre et le cristal de métaborate de lanthane dopé à 1 mol% de Eu^{3+} ainsi que, pour comparaison, dans trois autres verres dopés : deux verres de borate de sodium (à 20%mol et à 35%mol en Na_2O) et un verre silicaté sodo-calcique. Cette étude a fait l'objet d'une publication placée en annexe 3 de ce manuscrit [8]. L'analyse des spectres de fluorescence ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$) tend à montrer que la distribution de sites des ions Eu^{3+} est très large et contient des sites de champ cristallin moyen très élevé, se traduisant probablement à la fois par un grand nombre de voisins oxygènes et des distances Eu-O courtes. Le rapport d'asymétrie (rapport d'intensité $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2/{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) est nettement plus élevé dans le verre que dans le cristal et le temps de déclin du niveau $^5D_0$ est nettement plus court. Le premier résultat peut révéler une liaison Eu-O plus covalente dans le verre et/ou un site plus distordu, causant la levée partielle de la règle de Laporte sur les transitions f-f dipolaires électriques. Le deuxième résultat traduit un couplage électron-phonon de la liaison Eu-O avec la liaison B-O plus élevé dans le verre comparativement au cristal, ce couplage étant responsable d'un terme non-radiatif qui contribue à diminuer le temps de déclin. Ces deux résultats indiquent donc aussi l'existence de liaisons Eu-O courtes, et probablement relativement covalentes, dans le verre, et qui n'existent pas dans le cristal. **Ceci est également en accord avec l'analyse des spectres EXAFS au seuil L3 du néodyme [Fig. 71], dans le cas du verre de composition métaborate Nd25**. **Pour le verre, la distance moyenne Nd-O déterminée par EXAFS est $d_{Nd\text{-}O}$= 2,48 +/- 0,01 Å tandis que la distance moyenne dans le cristal est $d_{Nd\text{-}O}$= 2,52 Å** [9]**.**



	NdB_3O_6
r-χ^2	67
Rfit ($\times 10^{-4}$)	14.6
d Nd–O ($\pm$0.01 Å)	2.48
σ^2 Nd–O ($\pm$0.0015 Å^2)	0.018
3^d cum. Nd–O ($\pm 40 \times 10^{-5}$ Å^3)	94
4th cum. Nd–O ($\pm 120 \times 10^{-6}$ Å^4)	193
$N \times S_0^2$ Nd–O	6f
d Nd–B ($\pm$0.025 Å)	3.36
σ^2 Nd–B ($\pm$0.0030 Å^2)	0.0226
3^d cum. Nd–B ($\pm 140 \times 10^{-5}$ Å^3)	526
4th cum. Nd–B ($\times 10^{-6}$ Å^4)	0f
$N \times S_0^2$ Nd–B	7.7f

Figure 71. Données expérimentales d'EXAFS et simulation sur le verre de métaborate de néodyme (Nd25), avec notamment la distance moyenne Nd-O [8].

Ces données EXAFS mettent également en valeur la large distribution de distances Nd-O à travers la valeur élevée du paramètre pseudo-Debye Waller σ^2 , qui excède la valeur dans les autres verres [8]**. Les contributions vibroniques à la transition $^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$, observées par spectroscopie d'excitation dans les verres dopés Eu^{3+}, confirment la présence des deux types d'unités boratées, BO_3 et BO_4, à proximité des ions Eu^{3+}** [Fig. 72. a]. Les positions des bandes associées aux BO_3 et BO_4 sont par ailleurs **en accord avec les résultats de spectrométrie Raman** [Fig. 72. b]. Il est à noter un léger décalage vers les basses fréquences de la contribution des unités BO_3, de 1390 cm^{-1} dans le spectre Raman à 1350 cm^{-1} environ dans le spectre vibronique. Ceci peut être dû à la domination dans le spectre vibronique des unités BO_3 T^1 et T^0 qui supportent plus de liaisons B-O-Eu^{3+} et qui ont des fréquences de vibration d'élongation plus faibles que les unités T^2.

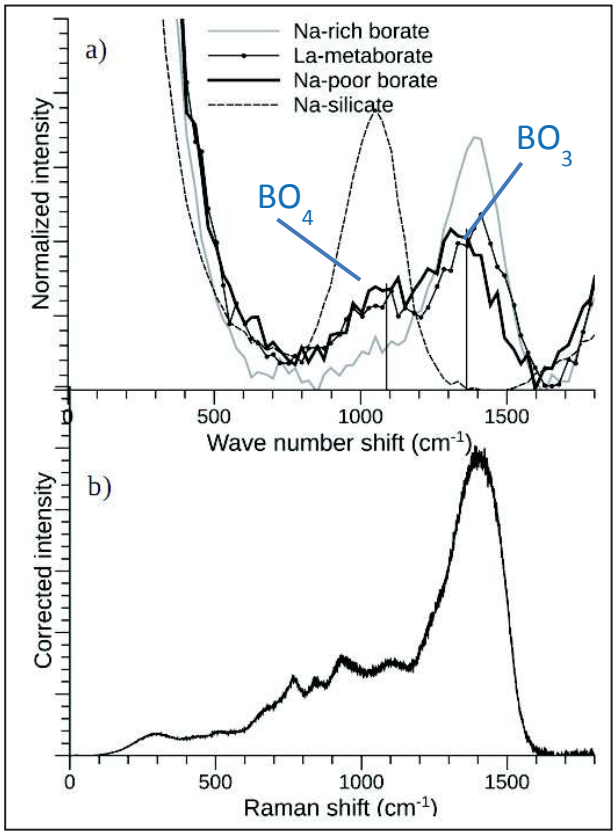


Figure 72. (a) Spectre d'excitation de Eu^{3+}, montrant les transitions vibroniques à partir de la transition $^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ (située à 21 500 cm^{-1}) et (b) comparaison avec les vibrations observées en Raman [8]. Attention ici le spectre Raman a été normalisé en utilisant la relation de Long.

Sur les spectres d'absorption optique de Nd^{3+}, la position de la transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$. est reliée à la covalence de la liaison Nd-O et il a été montré, en corrélant les spectroscopies EXAFS et optique, que la distance moyenne Nd-O évoluait de manière quasiment linéaire avec la position de la transition, dans le cas de verres aluminoborosilicatés [10]. Nous pouvons examiner cette corrélation pour le verre de métaborate de néodyme et pour des verres de borates et de silicates de référence [11], [12]: un silicate de sodium (NaSiNd), un borate riche en sodium (NaRB), un borate pauvre en sodium (NaPB) et un aluminosilicate (AlSiNd). **La distance moyenne évolue ici aussi de manière monotone en fonction de la position du centre de la bande [Fig. 73].**

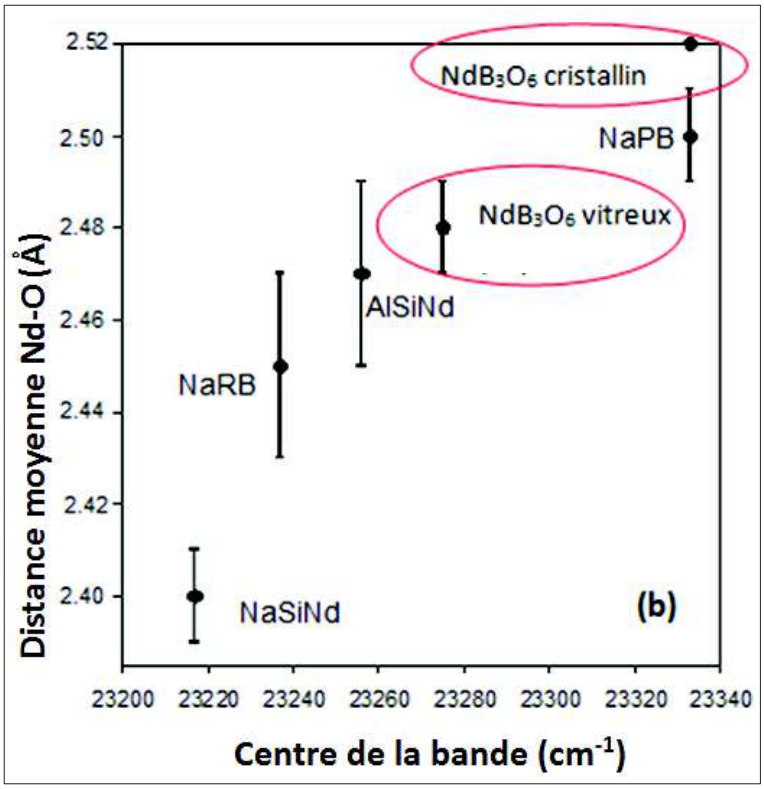


Figure 73. Variation de la distance moyenne Nd-O dans le verre et le cristal de composition métaborate NdB_3O_6 en fonction de la position du centre de la bande pour la transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$, en comparaison de différents verres de borates (NaRB, NaPB) et de silicates (NaSiNd, AlSiNd)

Ici, nous pouvons voir que, dans notre verre de composition métaborate de néodyme Nd25, **l'environnement du néodyme, en termes de distance moyenne et de covalence Nd-O, est comparable au verre de borate pauvre en sodium ou bien à l'aluminosilicate**. Dans ces trois verres, la distance moyenne est plus élevée que dans les verres de borate ou de silicate riches en sodium. En effet, dans les trois verres concernés, le **réseau est plutôt polymérisé** et le néodyme joue un rôle de compensateur des charges portées par BO_4 ou AlO_4. Les distances Nd-O sont alors plus longues et moins covalentes. Dans le borate riche en sodium et dans le silicate de sodium, le milieu contient plus d'atomes d'ONP et le néodyme joue principalement le rôle d'un modificateur, avec des distances Nd-O plus courtes. Cependant, nous savons que **notre verre de métaborate contient une quantité assez importante d'atomes d'ONP,** d'après les résultats de spectrométrie Raman et également par RMN du noyau ^{17}O. **Nd^{3+} est le seul cation modificateur** présent au sein du réseau dans ce verre. Les atomes d'ONP vont donc être partagés entre plusieurs cations Nd^{3+}. Afin de diminuer la valence de liaison Nd-O et de respecter une valence totale de 2 sur l'ONP (règle de Pauling), la distance Nd-O va s'allonger. Elle **sera alors plus grande que dans un verre contenant d'autres modificateurs que Nd^{3+}**, avec des valences plus faibles, comme Na^+ par exemple.

Ces deux facteurs expliquent que la distance moyenne Nd-O reste élevée dans le métaborate de néodyme en comparaison des deux verres dépolymérisés borate et silicate de sodium.

Pour résumer, l'environnement de la terre rare dans le verre métaborate de lanthane ou néodyme se caractérise par une large distribution de distances TR-O, avec une distance moyenne élevée compatible avec des sites contenant de nombreux OP (portés par les unités BO_4), mais aussi avec des distances plus courtes TR-ONP. Ces distances TR-ONP sont plus courtes que dans le cristal.

Ces observations mettent en exergue les différences structurales importantes existant entre verre et cristal, en dépit des modèles présentés jusqu'à présent. Afin de conclure notre étude de la composition vitreuse métaborate de terre rare, la diffusion des rayons X à grand angle et la diffusion des neutrons ont été utilisées pour approfondir la connaissance de la structure du verre métaborate de lanthane, La25.

3. DIFFUSION DES NEUTRONS, DES RAYONS X ET MODÉLISATION RMC

Les fonctions totales de corrélation de paires, obtenues par transformée de Fourier des fonctions d'interférence, sont d'abord présentées : elles apportent des informations sur l'ordre local, à travers les coordinences et les distances aux premiers voisins. Les fonctions d'interférence, dans leur domaine à bas moment de transfert Q, où $Q = \frac{4\,\pi\,\sin(\theta)}{\lambda}$ avec 2θ l'angle de diffraction, portent également de l'information sur l'ordre à moyenne distance. Cependant, cette information est limitée de deux façons : les fonctions d'interférence contiennent les contributions de toutes les paires atomiques, et ce sont des données mono-dimensionnelles obtenues sur une structure qui, elle, est tridimensionnelle. Par conséquent, toutes les contributions de paires dans l'espace 3D se recouvrent dans une même donnée de l'espace 1D, et il est impossible de remonter de manière univoque à un modèle en 3D. Nous avons donc cherché à sonder ce que les données de diffusion pouvaient contenir comme information structurale à moyenne distance, en adoptant la stratégie suivante : deux modèles atomiques du verre, très différents au départ, sont ajustés aux données expérimentales au moyen de la procédure de Monte Carlo inverse (Reverse Monte Carlo, RMC). A l'issue de la procédure, les caractéristiques communes aux deux modèles sont considérées comme des informations structurales effectivement contenues dans les

données, tandis que les différences persistant entre les deux modèles renseignent sur l'information qui est effectivement absente des données. Ces deux configurations initiales sont d'une part le cristal, *ie* la structure du métaborate de lanthane cristallin, d'autre part un modèle de dynamique moléculaire élaboré par Kirill Okhotnikov, post-doctorant au laboratoire LSDRM du CEA Saclay (resp. T. Charpentier). Cette étude est présentée dans un second temps.

3.1. Données expérimentales de diffusion

Les figures 74 et 75 montrent les fonctions d'interférence et fonctions de corrélation de paires obtenues par diffusion des neutrons et par diffusion des rayons X respectivement, sur le verre métaborate de lanthane La25.

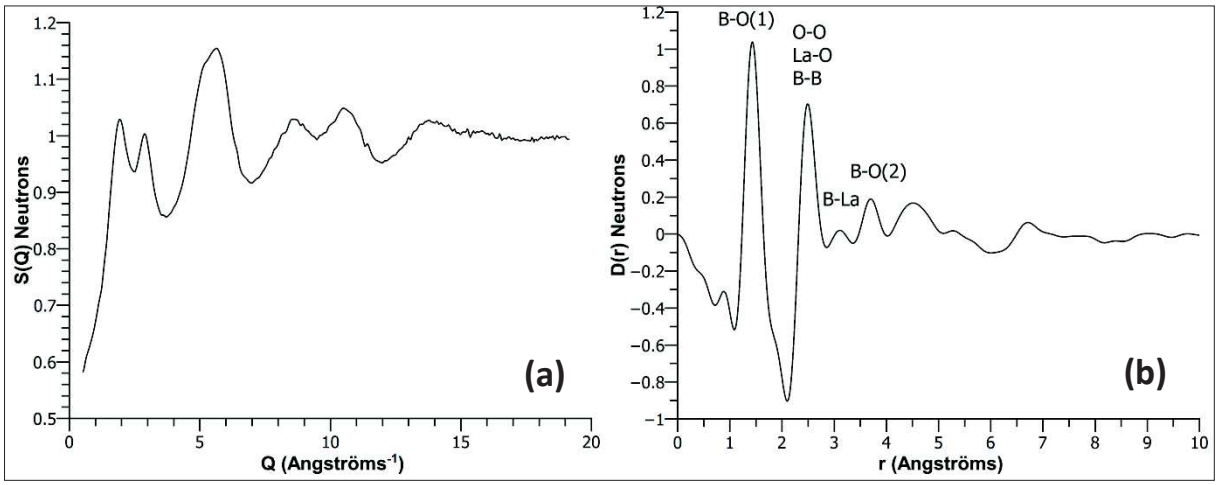


Figure 74. (a) Facteur de structure S(Q) et (b) fonction de corrélation de paires D(r) obtenus par diffusion des neutrons. Les principales contributions de paires atomiques sont indiquées sur la D(r).

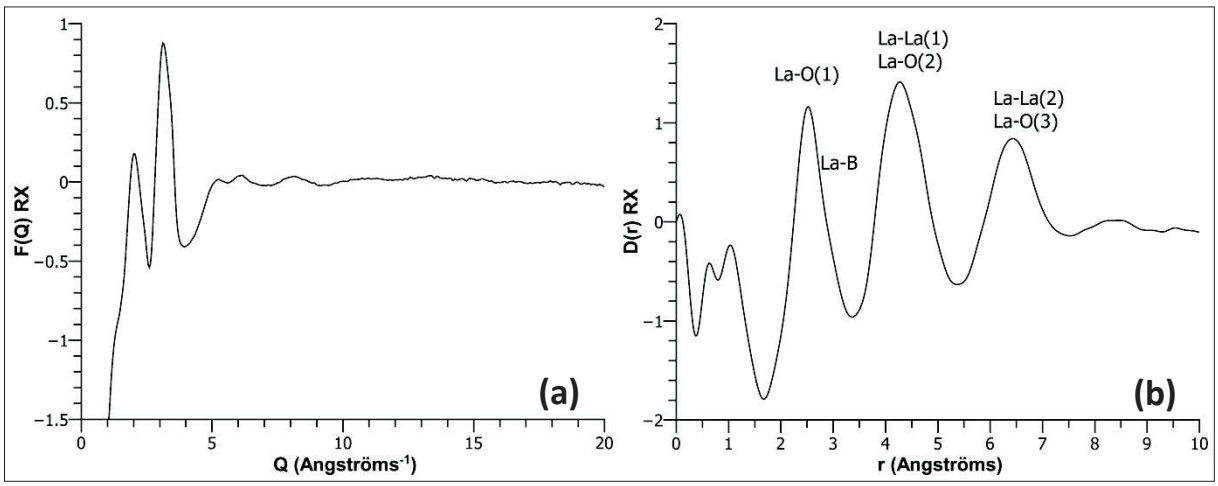


Figure 75. (a) Fonction d'interférence F(Q) et (b) fonction de corrélation de paires D(r) obtenus par diffusion des rayons X. Les principales contributions de paires atomiques sont indiquées sur la D(r).

Le Tableau 13 reporte les facteurs de Faber-Zimann pour les six paires atomiques du verre. Les facteurs de Faber-Zimann, produits de la concentration de la paire et des longueurs de diffusion cohérente des deux atomes, sont directement reliés à la section efficace de diffusion cohérente de la paire. Les paires B-O et O-O représentent 65 % du total des facteurs de Faber-Zimann des 6 paires : cela signifie que les données de diffusion des neutrons sont dominées par ces deux paires.

Paire	B-B	B-O	B-La	O-O	O-La	La-La
Facteur FZ (barns^2)	0,038996	0,137514	0,032544	0,121229	0,057380	0,006790
$C_iC_jZ_iZ_j$	10,517	31,104	45,05	92,16	133,35	192,96

Tableau 13. Première ligne : facteurs de Faber-Zimann des six paires atomiques constituant le verre La25. Pour la paire ij, $Fz_{ij} = C_iC_jb_i^{coh}b_j^{coh}$ où C_i est la concentration atomique et b_i^{coh} est la longueur de diffusion cohérente aux neutrons pour l'élément i. Deuxième ligne : équivalent du facteur FZ pour les rayons X, où les longueurs de diffusion cohérente ont été remplacées par le numéro atomique Z, représentant le facteur de diffusion atomique en θ = 0 (unité : amplitude diffusée par un électron).

Par contraste, les données de diffusion des rayons X sont dominées par les éléments à Z élevé, le lanthane dans notre cas.

La fonction de corrélation de paires en neutrons montre deux premiers pics bien résolus à 1,42 Å et 2,5 Å attribuables aux paires de premiers voisins B-O et O-O + La-O + B-B respectivement. Le pic vers 2,5 Å est en fait dominé par la paire O-O (d'après le Tableau 13) mais inclut aussi les contributions des paires La-O et B-B (avec un poids plus faible), par comparaison avec les distances connues dans le cristal ou dans des verres similaires. Au-delà, des structures apparaissent jusqu'à 8 Å environ : les attributions apparaissant sur la Figure 74 sont faites en s'appuyant sur les fonctions de corrélation de paires partielles issues des modèles RMC. En particulier, la structure à 3,5 Å environ est attribuée principalement aux distances entre bore et oxygènes seconds voisins (B-O(2)) : cette structure est bien définie, ce qui conduit à l'associer aux groupements borates superstructuraux de type anneaux à trois bores, dont l'existence dans le verre est suggérée par spectroscopie Raman. Dans les anneaux en effet, les contraintes géométriques imposent des distances B-O(2) bien définies. Par exemple, la distance B-O(2) dans l'anneau boroxol est de 3,62 Å.

Le premier pic associé aux distances B-O(1) est suffisamment isolé des autres contributions pour pouvoir être simulé par deux gaussiennes représentant la distribution de distances

dans les unités BO_3 et BO_4. Cette simulation et la décomposition en deux gaussiennes sont montrées dans la Figure 76 et se justifient par l'asymétrie du premier pic. Les paramètres structuraux des deux gaussiennes sont reportés dans le Tableau 14.

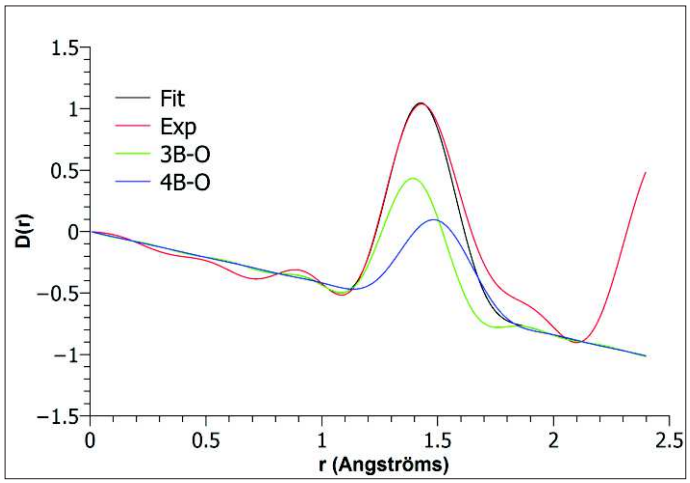


Figure 76. Décomposition du pic B-O de la fonction de corrélation de paires issue des neutrons, avec deux gaussiennes représentatives des unités BO3 (courbe verte) et BO4 (courbe bleue). Les gaussiennes sont convoluées par la fonction de résolution instrumentale, qui est la transformée de Fourier de la fonction d'apodisation utilisée pour le calcul de D(r), ici la fonction de Lorch sur le domaine 0,8-19 $Å^{-1}$. L'apodisation est à l'origine des petites oscillations de part et d'autre du pic.

	BO_3	BO_4
R_{B-O} (Å)	1,40	1,50
CN	3*0,59 = 1,77	4*0,41 = 1,64
σ^2 ($Å^2$)	0,02	0,09

Tableau 14. Paramètres structuraux des gaussiennes utilisées pour simuler le pic B-O dans la D(r) neutronique du verre métaborate de lanthane La25.

Le paramètre de coordinence CN de chaque contribution tient compte de la proportion relative des unités BO_3 et BO_4 déterminée par RMN MAS du ^{11}B sur le verre (41 % d'unités BO_4). La distance et le facteur de Debye-Waller σ^2 sont ajustés de façon à obtenir la meilleure simulation. Notons que la pente à l'origine de D(r) a exactement la valeur attendue $-4\ \pi\ \rho \sum c_i b_i^{coh}$ = -0,452, traduisant une prise en compte correcte des corrections lors de l'analyse des données.

La simulation met en évidence le caractère remarquablement asymétrique du pic B-O : la distribution de distances des unités BO_4 est très étendue vers les distances élevées. La gaussienne utilisée dans la simulation est centrée à 1,50 Å et son facteur de Debye-Waller est très grand : pourtant, une troisième gaussienne serait nécessaire pour représenter plus correctement le pic B-O vers les grandes distances. L'inadéquation du modèle de deux gaussiennes pour simuler le pic se retrouve également dans les paramètres de la gaussienne

BO3, dont le centre est un peu élevé par rapport à la distance moyenne attendue (1,38 Å) et le Debye-Waller est un peu faible. Ces valeurs sont probablement nécessaires pour compenser la largeur de la contribution gaussienne BO_4.

Enfin, la fonction de corrélation de paires obtenue par diffusion des RX est remarquablement structurée jusqu'à 8 Å environ. Les signaux peu intenses apparaissant entre 0,5 et 2 Å sont la manifestation de la corrélation B-O : cette corrélation est mal rendue, ce qui se voit très bien dans la fonction d'interférence [Fig. 75. a] : les oscillations à grand Q sont fortement atténuées. Ceci est dû au faible poids des contributions O-O et B-O (cf Tableau 13), au désordre et à la diminution des facteurs de diffusion atomiques avec l'angle. La première corrélation La-O est nettement visible sous la forme d'un pic bien défini avec un maximum à 2,50 Å. Ce pic est asymétrique vers les grandes distances, ce qui peut être associé au recouvrement avec la corrélation La-B. Ensuite, deux pics larges entre 4 et 5 Å et entre 6 et 7 Å rendent compte principalement des distances La-La et La-O sur ces domaines. Il est très probable que le pic autour de 4-5 Å est dominé par la corrélation entre La premiers voisins, car ces distances correspondent aux premières distances La-La trouvées dans le cristal LaB_3O_6 (4,06 Å et 4,59 Å).

De cet examen des données expérimentales de diffusion nous pouvons retenir deux informations importantes sur l'ordre local :

- Le pic B-O premiers voisins est tout à fait compatible avec la coexistence des deux unités BO_3 et BO_4 dans les proportions données par la RMN (59% et 41%). Les unités BO_3 ont des distances peu distribuées, au contraire des unités BO_4 : les distances sont très distribuées dans la direction des longues distances B-O (1,5 Å et plus). Cela renvoie à des unités BO_4 probablement distordues, certaines avec de longues distances B-O. Cette distorsion des unités BO_4 peut être reliée aux observations faites par RMN MAS et MQ-MAS du ^{11}B (§ 1.1) : les distributions des paramètres RMN ^{11}B pour les unités BO_4 dans le verre sont centrées sur des valeurs significativement différentes de celles du cristal. Le paramètre d'asymétrie η_Q et la constante de couplage quadrupolaire C_Q sont plus élevés en moyenne dans le verre : cela est compatible avec l'idée d'unités BO4 très distordues, les distances B-O longues induisant un gradient de champ électrique élevé sur le noyau ^{11}B. Ce lien supposé

devra être vérifié en calculant les paramètres RMN sur les modèles issus de la procédure RMC.

- Le pic La-O est centré sur 2,50 Å : cette distance est significativement moins grande que la distance moyenne La-O dans le cristal LaB_3O_6, qui vaut 2,61 Å. La distance moyenne La-O est donc plus courte dans le verre comparativement au cristal métaborate, en accord avec les résultats d'absorption optique et d'EXAFS sur Nd^{3+} dans NdB_3O_6 [Cf. § 2.].

Munis de ces données de diffusion et des informations structurales obtenues par RMN ^{11}B et ^{17}O (proportion de BO_4 et d'ONP), nous pouvons construire des modèles atomiques de la structure du verre. Ces modèles nous servent aussi à extraire des informations sur l'ordre à moyenne distance, dans la limite de ce que peuvent fournir ces données. La construction et l'analyse de ces modèles sont présentées dans le paragraphe suivant.

3.2. Analyse des données par RMC

3.2.1. Deux modèles de départ

La phase LaB_3O_6 cristallise à pression ambiante dans une structure monoclinique I2/a décrite au § 1.2. Cette structure a fourni un premier modèle initial, appelé modèle « cristal ». Ce modèle comprend 2560 atomes : 768 B, 1536 O, 256 La. La longueur de la boîte cubique est 30,39 Å, de façon à obtenir une densité de 4,05 $g.cm^{-3}$ qui correspond à la densité mesurée pour le verre. L'approximation périodique est utilisée pour modéliser un solide infini, par translation de cette boîte dans les trois directions de l'espace. Les fonctions de corrélation de paires partielles ($FCPP_{ij}$) calculées à partir de ce modèle sont reportées dans la figure 77, ainsi que les fonctions d'interférence qui sont calculées en faisant la somme pondérée des facteurs de structure partiels $S_{ij}(Q)$, eux même obtenus par transformée de Fourier des $FCPP_{ij}$.

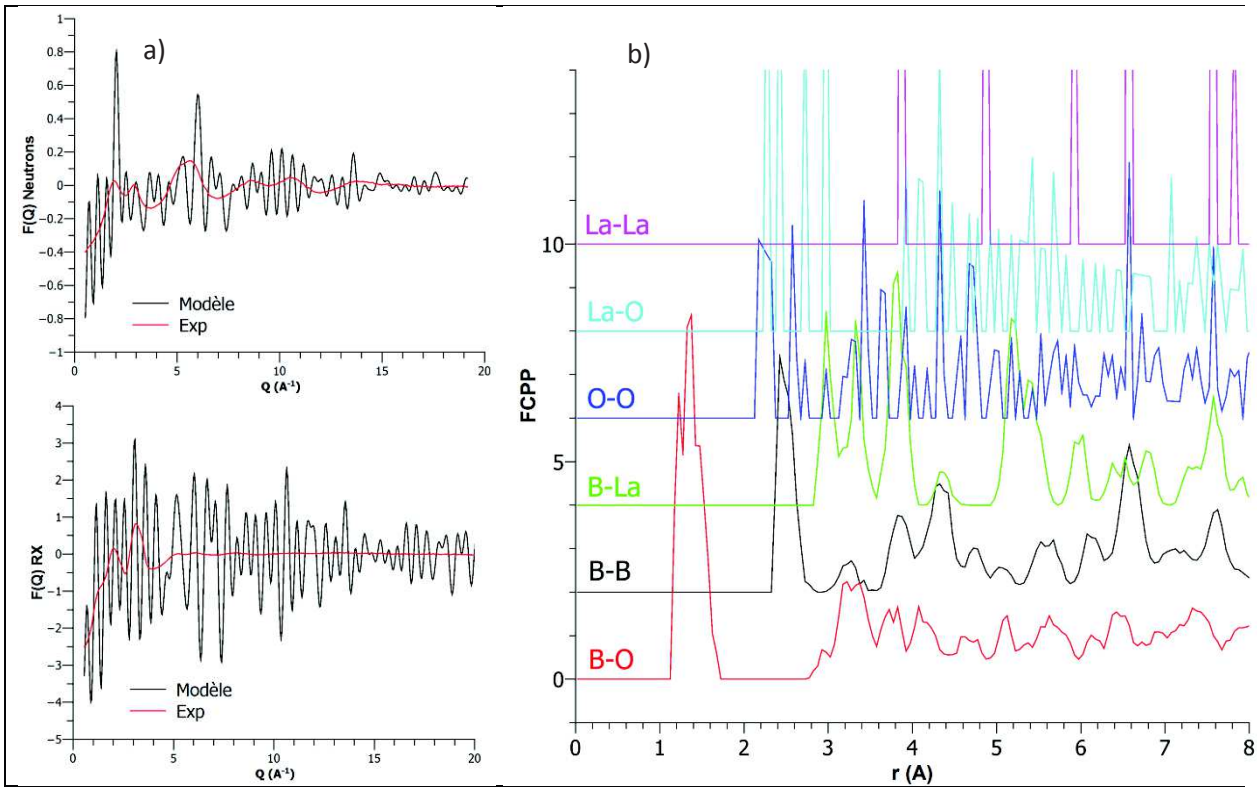


Figure 77. (a) Fonctions d'interférence en neutrons et rayons X et (b) fonctions de corrélation de paires partielles calculées sur le modèle du cristal métaborate de lanthane.

Un deuxième modèle atomique a été construit par dynamique moléculaire classique [Cf. chapitre 1, § 2.8.4], au laboratoire LSDRM. Ce modèle appelé modèle « DM » contient 2000 atomes : 600 B, 1200 O, 200 La. La longueur de la boîte cubique est 27,99 Å de façon à obtenir la densité mesurée expérimentalement pour le verre. Les FCPP et fonctions d'interférence sont reportées dans la Figure 78.

Les deux modèles prennent en compte les interactions atomiques et correspondent à des configurations structurales qui minimisent l'énergie potentielle résultant de ces interactions. Le modèle « cristal » est un modèle réel, mais qui n'est pas un verre, tandis que le modèle « DM » est un modèle fondé sur des approximations, mais qui correspond à un verre. Ces deux modèles sont donc très différents. Pour le modèle « DM », il est intéressant de noter que les fonctions d'interférence ressemblent aux fonctions expérimentales à grand Q (surtout pour les neutrons), traduisant le fait que l'ordre local dans le modèle est proche de la réalité. Cependant des différences apparaissent à faibles valeurs en Q indiquant que la structure à moyenne distance n'est pas correctement simulée, justifiant le recours à une méthode d'ajustement comme la RMC. Pour les rayons X, l'accord est moins bon, ce qui suggère que l'environnement La dans le modèle « DM » peut être amélioré par la procédure RMC.

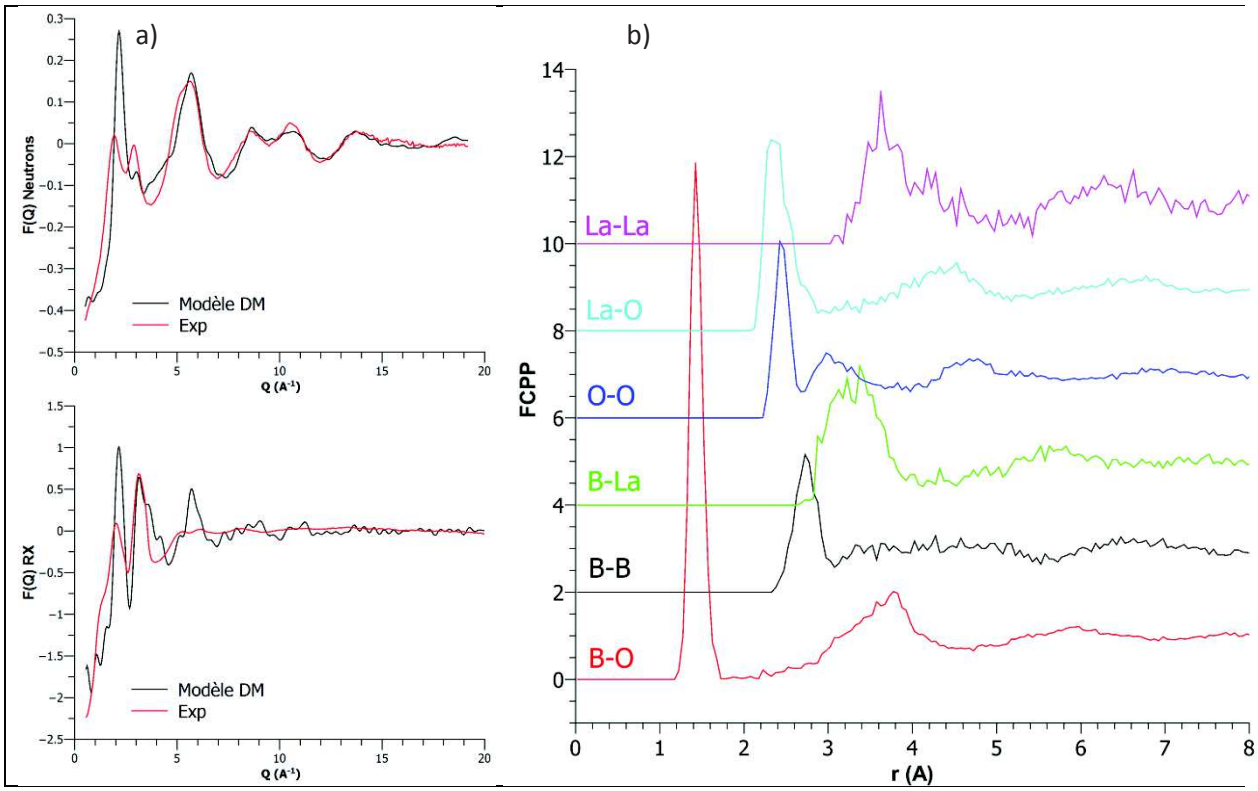


Figure 78. (a) Fonctions d'interférence en neutrons et rayons X et (b) fonctions de corrélation de paires partielles calculées sur le modèle de dynamique moléculaire du verre métaborate de lanthane.

Ces deux modèles sont ensuite engagés dans la procédure RMC, et les modèles résultant sont analysés dans la section suivante.

3.2.2. Convergence des deux modèles après procédure RMC

La procédure RMC consiste à déplacer les atomes de façon à minimiser la différence entre les fonctions d'interférence calculées et les fonctions d'interférence expérimentales. Il est possible aussi d'ajouter des contraintes, telles que les coordinences, afin de rendre compte dans un seul modèle de l'ensemble de l'information expérimentale dont nous disposons. Ici, nous avons utilisé les deux fonctions d'interférence (RX et neutrons), et les contraintes suivantes : 41 % des atomes de bore en coordinence 4 et 59 % en coordinence 3, 29 % des atomes d'oxygène liés à un seul bore et 71 % liés à deux bores. Ces coordinences se calculent sur l'intervalle 1,15 Å-1,70 Å. Par ailleurs, la procédure impose des distances minimales entre atomes, appelées distances de coupure, qui sont autant de contraintes importantes au modèle. Ces distances apparaissent nettement dans les FCPP : en fin de procédure elles valent 2.38 Å (B-B), 1.18 Å (B-O), 2.85 Å (B-La), 2.27 Å (O-O), 2.38 Å (La-O), 3.3 Å (La-La).

Le pas de déplacement atomique joue un rôle important dans la procédure : un pas élevé (associé à des distances de coupure assez faibles) permet d'explorer largement l'espace des

configurations, tandis qu'un pas petit (associé à des distances de coupure normales) permet de trouver le minimum local dans cet espace des configurations. Les itérations sont menées en alternant grands et petits pas jusqu'à obtenir un fit raisonnable des fonctions d'interférence, et qui ne bouge plus après plusieurs essais.

La procédure a abouti à deux qualités de fit identiques pour les deux modèles : les fonctions d'interférence des modèles RMC sont comparées à l'expérience dans la Figure 79. Un ajustement correct est obtenu dans l'ensemble du domaine en Q pour les données de diffusion des neutrons. L'accord avec les données expérimentales des rayons X est moins bon, particulièrement à grandes valeurs de Q. Cela peut être dû à la plus grande difficulté de corriger les rayons X relativement aux neutrons, par exemple dans des corrections de fluorescence (particulièrement importantes pour ces composés très riches en TR). Pour obtenir une meilleure donnée en RX il faudrait faire la mesure sur synchrotron, où le faisceau est beaucoup plus monochromatique, ce qui simplifie grandement les corrections.

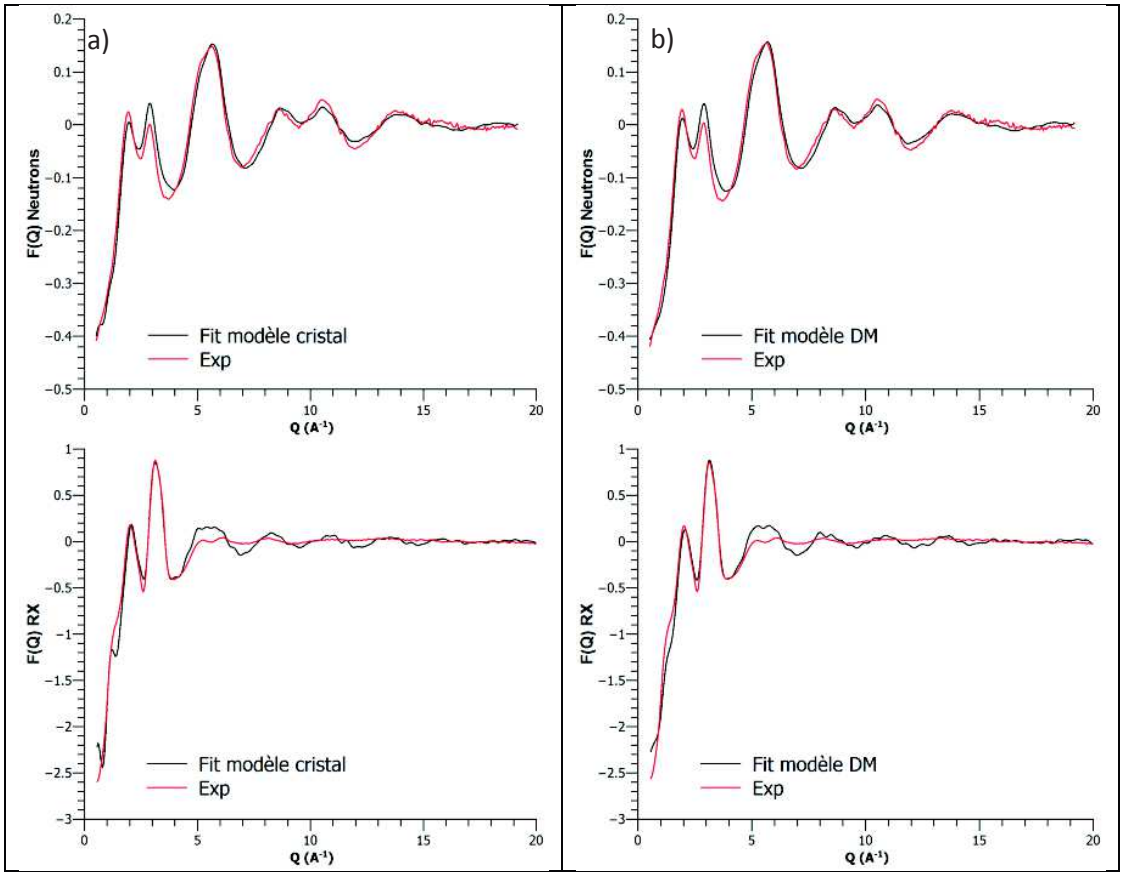


Figure 79. Fonctions d'interférences expérimentales (en rouge) et calculées sur les modèles après procédure RMC (en noir) pour (a) le modèle initial cristallin et (b) le modèle initial de dynamique moléculaire.

Le Tableau 15 reporte les coordinences des atomes B, O et La dans les deux modèles après la procédure RMC. La Figure 80 montre les FCPP et des données sur l'ordre local : les

distributions de distances B-O et La-O, et les distributions angulaires O-B-O et B-O-B. Il apparaît clairement que l'ensemble de ces données est identique pour les deux modèles.

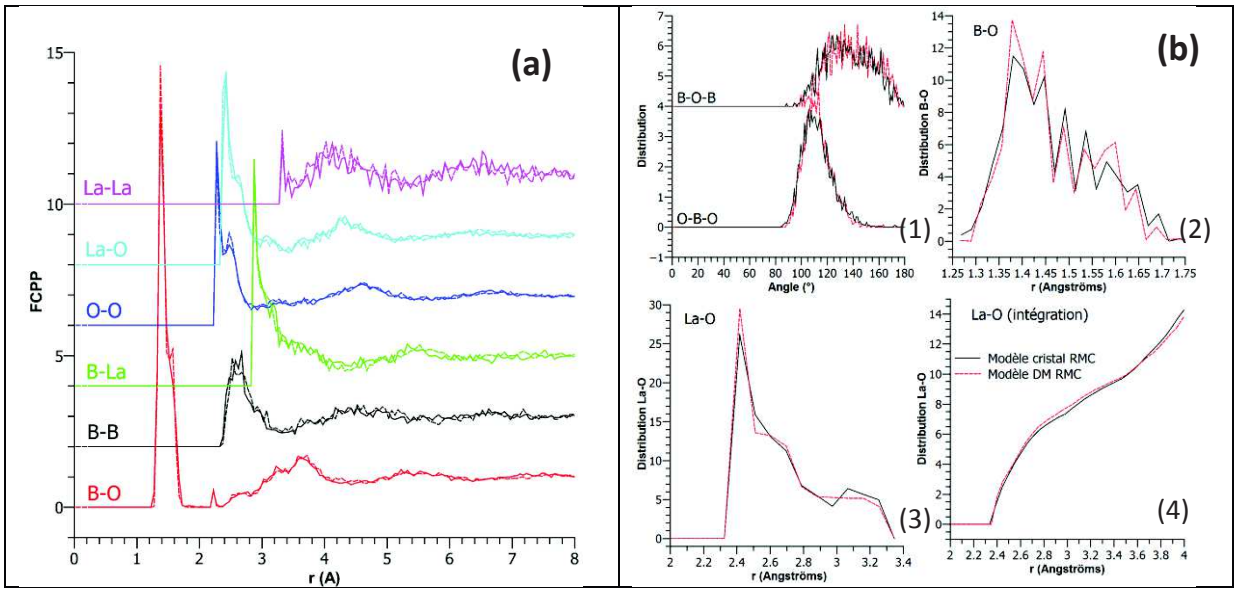


Figure 80. (a) Fonctions de corrélation de paires partielles et (b) distributions angulaires O-B-O et B-O-B, obtenues par RMC à partir du modèle cristallin (courbes pleines) et du modèle de dynamique moléculaire (courbes pointillées).

B(O) (rcut = 1,75 Å)			O(B) (rcut = 1,75 Å)			La(O) (rcut = 3,3 Å)		
CN	**Modèle cristal (%)**	**Modèle DM (%)**	**CN**	**Modèle cristal (%)**	**Modèle DM (%)**	**CN**	**Modèle cristal (%)**	**Modèle DM (%)**
2	2,4	1,7	0	2,2	1,3	6	1,95	0,5
3	57	57,2	1	28,2	28,5	7	14	6,5
4	40,6	41,1	2	68	69,25	8	18	21,5
			3	1,6	0,9	9	30,9	37
						10	26,2	25
						11	7	8,5
						12	1,95	1

Tableau 15. Coordinences des atomes B, O, La vis-à-vis de leurs premiers voisins O, B, O calculées sur les deux modèles en prenant un rayon de coupure r_{cut} spécifié dans les 3 colonnes.

Les coordinences sont conformes aux valeurs imposées [Tableau 15]. Les coordinences du modèle « cristal » sont un peu plus distribuées, avec une proportion légèrement plus grande de défauts (coordinences inattendues BO2, O3...). Pour le lanthane, la coordinence moyenne est de 8,95 pour le modèle « cristal » et 9,1 pour le modèle « DM ». Il est intéressant d'examiner comment la distribution de coordinences du lanthane a évolué pendant la procédure RMC [Fig. 81]. La coordinence moyenne du La était centrée sur 8 dans le modèle « DM » : il apparaît que la distribution s'est déplacée vers des valeurs un peu plus grandes, 9 en moyenne. Pour le modèle « cristal », la coordinence était uniformément de 10 : elle s'est largement distribuée et centrée à 9 comme pour l'autre modèle. De ce comportement il

nous semble qu'une coordinence moyenne de 9 doit bien représenter à la fois les données expérimentales et la densité du système, c'est donc une valeur moyenne que nous pouvons considérer comme fiable, résultant probablement du poids important de la paire La-O dans les données de diffusion des rayons-X. Par ailleurs, la distribution La-O dans les modèles RMC nous montre un site distordu, avec des distances courtes (vers 2,4-2,5 Å) et des distances longues (au-delà de 3 Å). Cette distorsion se manifeste aussi par un palier peu marqué dans la distribution intégrée des distances La-O [Fig. 80. b. 4]. Ces résultats sont en accord avec les résultats de spectroscopie optique sur Eu^{3+} dans le verre LaB3O6, qui pointait vers une large distribution de sites et/ou des sites distordus.

Enfin, la distribution des distances B-O fait figurer des distances élevées (au-delà de 1,55 Å), en plus des distances autour de 1,4 Å majoritaires. Cela s'était révélé dans notre simulation du pic avec deux gaussiennes [Fig. 76]. Les distributions angulaires sont conformes aux distributions attendues dans le cas d'un mélange de tétraèdres (109°) et de triangles (120°), connectés par sommet (angle B-O-B moyen ici autour de 140°).

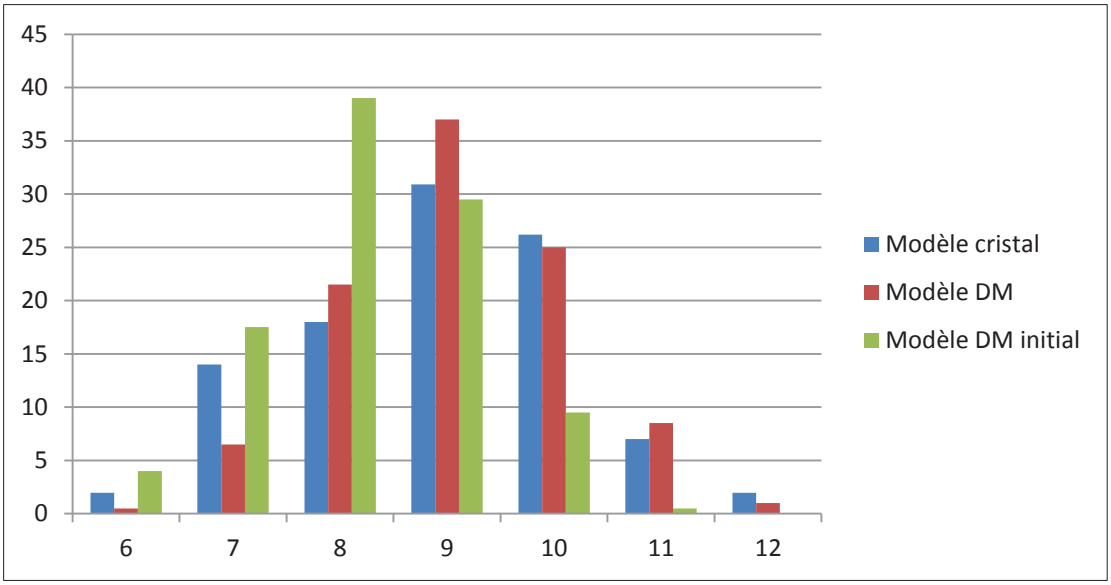


Figure 81. Distribution des coordinences du lanthane dans les deux modèles et dans le modèle « DM » initial. Dans le modèle « cristal » initial, la coordinence est 10.

Le calcul des valences totales de liaison fournit des indicateurs sur la validité des modèles en regard de la règle de Pauling, stipulant que la somme des valences de liaisons sur un élément doit être égale à la valence de cet élément. Le tableau 16 reporte les valences totales de liaison pour B, O et La dans leurs principales coordinences. Pour La, les valences de liaisons sont calculées avec la relation empirique exponentielle bond valence-bond length établie Brown et Shannon [13]. Pour B et O, le calcul avec cette relation exponentielle ne donne pas

de bons résultats (y compris pour les modèles initiaux), tandis qu'un autre calcul, reposant sur une autre relation empirique [14] donne des résultats convenables retenus dans le tableau 16. Il est possible que les paramètres empiriques de la relation exponentielle ne conviennent pas pour cette famille de borates.

B(O) (rcut = 1,75 Å)			O(B) (rcut = 1,75 Å)			La(O) (rcut = 3,3 Å)		
CN	**Modèle cristal**	**Modèle DM**	**CN**	**Modèle cristal**	**Modèle DM**	**CN**	**Modèle cristal**	**Modèle DM**
B total	3,43	3,43	O total	1,72	1,72	La total	2,75	2,88
BO3	3,03	3,03	ONP	1,01	1,01	LaO6	2,29	2,48
BO4	4,1	4,1	OP	2,03	2,03	LaO7	2,53	2,97
						LaO8	2,72	2,83
						LaO9	2,77	2,89
						LaO10	2,83	2,93
						LaO11	2,92	2,82
						LaO12	2,83	2,69

Tableau 16**.** Somme des valences de liaison sur chacun des atomes B, O et La calculées avec la relation fractionnelle pour B et O (ref) et la relation exponentielle valence de liaison – longueur de liaison pour La (ref2).

Si les valences totales de liaison sont tout à fait correctes pour B et O, elles sont un peu faibles pour La (2,75 et 2,88 au lieu de 3). Cela peut être lié au fait que la coordinence du lanthane est mal définie, comme mis en évidence dans la distribution des distances La-O : des oxygènes plus lointains que le rayon de coupure (3,3 Å) participent peut-être à la stabilisation de l'ion La^{3+} mais ne sont pas comptés dans le calcul de valence totale. Notons que le modèle « DM » initial n'était pas satisfaisant sur ce plan : la valence totale sur les ions La^{3+} était de 3,60. Cette valeur élevée provient du fait que les distances La-O sont courtes dans ce modèle initial, autour de 2,40 Å. La procédure RMC a donc contribué à améliorer le modèle sur le critère cristallochimique, ce qui est une bonne indication de robustesse.

Après avoir examiné ces données structurales sur l'ordre local, communes aux deux modèles, nous nous intéressons maintenant à l'ordre à moyenne distance : à cette échelle, des différences nettes apparaissent entre les deux modèles. Cependant des informations peuvent être extraites en examinant l'évolution des modèles pendant la procédure RMC.

3.3. Différentiation des modèles à moyenne distance

L'ordre à moyenne distance est appréhendé au moyen de :

- La statistique d'anneaux $B_nO_{n/2}$ (limitée aux anneaux contenant jusqu'à n = 6 atomes de bore) [Fig. 82],
- La représentation tridimensionnelle des deux modèles [Fig. 83],
- La distribution des coordinences La-La [Fig. 84].

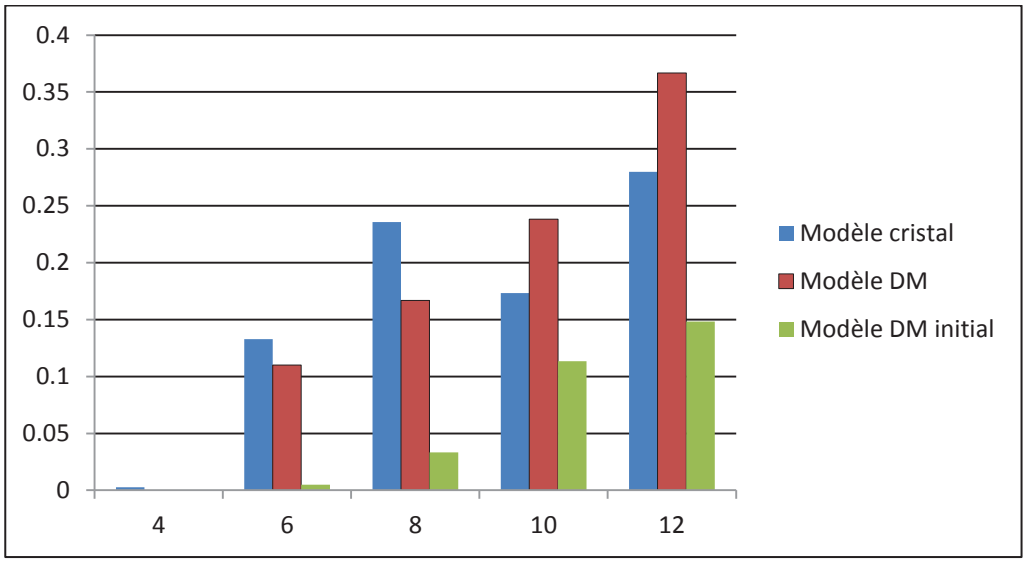


Figure 82. Statistique d'anneaux de type $B_nO_{n/2}$ dans les deux modèles, limitée aux anneaux contenant de 2 à 6 atomes de bore. C'est le nombre total d'atomes dans l'anneau qui est reporté en abscisse.

La statistique d'anneaux est différente dans les deux modèles, mais elle converge sur un point : la représentation équilibrée d'anneaux plutôt petits (3 à 6 atomes de bore). Le modèle « cristal », ne contenant initialement que des anneaux de 4 bores, présente une statistique plus distribuée vers des anneaux plus grands (5 et 6 bores). Le modèle « DM », contenant initialement de grands anneaux de 6 et plus atomes de bore, a évolué vers une distribution de plus petits anneaux. Cette évolution vers la fermeture d'anneaux peut être attribuée à l'augmentation de la coordinence du bore, car la proportion de BO_4 est montée de 26 % dans le modèle « DM » initial à 41 % dans le modèle après la procédure.

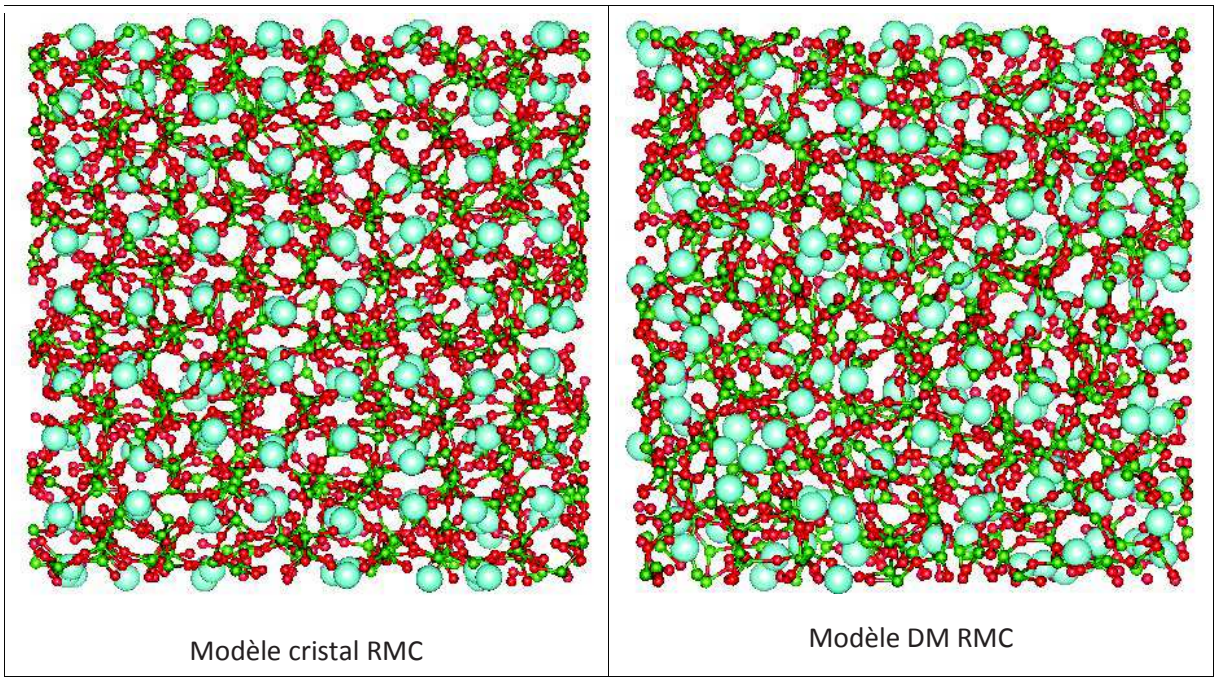


Figure 83. Représentation 3D des deux modèles. Les atomes de bore, d'oxygène et de lanthane sont représentés respectivement, en vert, rouge et bleu clair.

Bien qu'un grand nombre de données monodimensionnelles (FCPP, distributions angulaires...) converge fortement entre les deux modèles, la représentation tridimensionnelle des modèles rend compte de manière frappante de leur disparité sur la Figure 83. On retrouve dans le modèle issu du cristal des caractéristiques de la topologie cristalline, bien qu'on perde la périodicité. Le modèle issu de la dynamique moléculaire est beaucoup plus désordonné. En particulier, des différences dans la distribution des lanthanes se manifestent clairement. Il est intéressant de regarder comment cela se traduit quantitativement, par exemple dans la distribution des coordinences La-La, dans un rayon de coupure de 5,5 Å correspondant au premier minimum dans la $FCPP_{La\text{-}La}$ [Fig. 84].

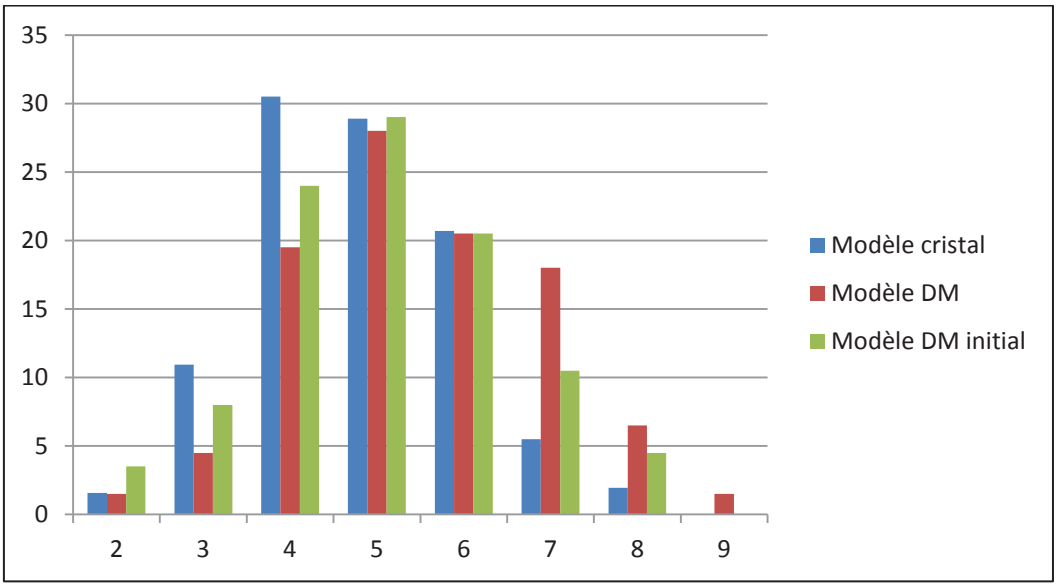


Figure 84. Coordinences La-La dans un rayon de coupure de 5,5 Å. Le modèle « cristal » initial comprend uniquement la coordinence 4 dans ce rayon (voisins La-La le long de l'axe de la chaîne [100] et voisins La-La entre deux chaînes).

Là encore, les distributions de coordinences sont différentes entre les deux modèles au départ et après procédure RMC, mais les modèles ont évolué dans la même direction pendant l'ajustement des données expérimentales: dans le modèle « cristal », les coordinences se sont distribuées et centrées sur 4,8 (elles étaient de 2 au départ). Dans le modèle « DM », la distribution de coordinences, large et centrée sur 5,0 au départ, est restée large mais centrée sur 5,5 à l'arrivée. On a donc eu globalement une augmentation de la coordinence La-La dans le rayon de 5,5 Å, ce qui peut signifier le rassemblement d'atomes de lanthane dans certaines régions des modèles. Ainsi l'ajustement des données expérimentales par RMC tend à ségréger les atomes de La, un comportement commun aux deux modèles.

En résumé, l'analyse des modèles structuraux issus de la procédure RMC à partir de deux modèles très différents au départ, conduit aux résultats suivants :

- Les particularités de la distribution B-O, notamment son caractère étendu vers les longues distances, est confirmé. Cette distorsion provient très certainement des unités BO_4 ;
- Les distances La-O sont très distribuées, avec des distances courtes, majoritaires, et des distances longues. Il y a une distribution des sites La, principalement entre 8-9-10 (les autres sont minoritaires) avec une valeur moyenne de 9. Il est intéressant de noter que cette valeur est différente de celle du cristal pour lequel le site du La est de coordinence 10;
- Les modèles se différencient nettement à moyenne distance, ce qui montre que les données expérimentales ne permettent pas de distinguer de façon univoque entre ces deux

cas extrêmes (un modèle très ordonné et un modèle peu ordonné). Le bon ajustement pour ces deux modèles malgré des topologies très différentes traduit bien toute la difficulté pour déterminer l'ordre à moyenne distance dans les verres. Cependant, les évolutions convergentes lors de la procédure RMC tendent à indiquer que la distribution d'anneaux fait figurer une proportion importante d'anneaux petits, de 3 à 6 atomes de bore, et que les atomes La ont une tendance à se ségréger dans certaines régions du verre.

Cette description au moyen des modèles RMC rassemble et complète l'ensemble des informations expérimentales obtenues par les méthodes de diffusion et de spectroscopie (Raman, RMN, optiques). Il reste encore à extraire des modèles les proportions d'OP et d'ONP portés par les différentes unités et la proportion de liens B^{IV}-O-B^{IV}. Des configurations atomiques prélevées dans ces modèles pourraient être utilisées pour le calcul DFT de paramètres RMN [15], afin de confirmer les liens entre les distributions de paramètres RMN que nous avons mesurées et la structure locale, en particulier celle des unités BO4.

4. CONCLUSION DU CHAPITRE 3

Les mesures spécifiques à la composition métaborate de terre rare ont consisté en une étude par spectroscopie RMN sur les noyaux ^{11}B et ^{17}O, par spectroscopie optique sur Nd^{3+} et Eu^{3+} et enfin par la diffusion des neutrons et des rayons X. Ultimement, nous avons modélisé le signal expérimental enregistré en diffusion des RX et des neutrons, en utilisant une procédure RMC. Les résultats obtenus mettent en valeur les différences entre les structures du verre et du cristal, que l'on résume ci-dessous :

- Une grande variété d'environnements locaux dans le verre, dont rendent compte les élargissements des signaux, en RMN MQMAS notamment, ainsi que les nombreuses bandes de vibration élargies en Raman, caractéristiques de groupements inexistant dans le cristal [Cf. Chapitre 2]

- Une teneur en atomes d'ONP plus faible dans le verre que dans le cristal, due au plus grand nombre d'unités BO_4 (41% dans le verre, par rapport à 33% dans le cristal),

- Une distance moyenne TR-O plus courte dans le verre,

- Une **distorsion plus importante de la sphère de coordinence autour de la TR dans le verre** par rapport au cristal, avec **une coordinence légèrement plus faible** (9 en moyenne dans le verre, 10 dans le cristal),

- Une **distorsion importante des entités BO_4**, avec l'existence de **distances B-O très longues** mise en évidence dans les données de diffusion et dans les paramètres RMN ^{11}B (C_q et η_q)**.**

Il est intéressant de se demander pourquoi le verre contient plus de BO4/moins d'ONP que le cristal et pourquoi la coordinence des ions La^{3+} est plus faible avec des distances en moyenne plus courtes. Le second point n'est pas surprenant et rejoint ce qui ressemble à une caractéristique générale des verres : les ions métalliques ont des distances M-O moyennes et des coordinences plutôt faibles dans les verres en comparaison des phases cristallines. L'augmentation de la coordinence, accompagnée de l'augmentation des distances M-O, est la manifestation à l'échelle locale de l'augmentation de la densité quand on passe du verre (ou du liquide) au cristal. En revanche, le premier point est plus surprenant, car il va à l'encontre de ces observations générales sur les distances et coordinences. Il est possible que du fait de leur force de champ élevée associée à leur grande taille, les ions La^{3+} stabilisent des configurations chargées comme les ponts B^{IV}-O-B^{IV}, suivant le schéma ci-dessous [Fig. 85]. Il est à noter que dans le liquide à l'origine du verre, ces configurations apparaissent/disparaissent à mesure que les oxygènes sont échangés entre les unités du réseau borate.

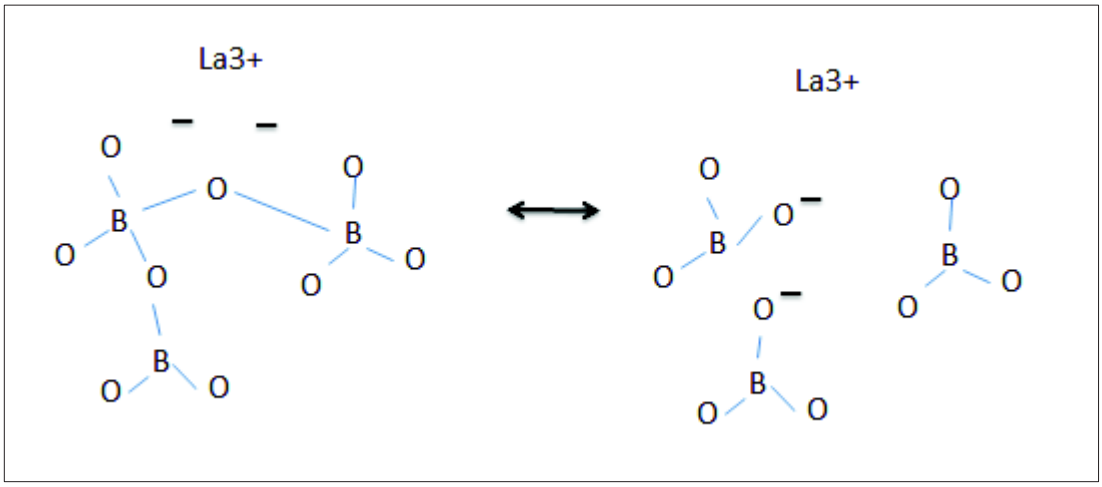


Figure 85. Stabilisation des ponts B^{IV}-O-B^{IV} dans la structure du verre de métaborate de lanthane, grâce à la force de champ importante des ions La^{3+}

5. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 3

[1] J. S. Ysker et W. Hoffmann, « Die Kristallstruktur des La[B3O6] », *Naturwissenschaften*, vol. 57, n° 3, p. 129‑129, mars 1970.

[2] V. I. Pakhomov, G. B. Silnitskaia, A. V. Medvedev, et B. P. Djourinskii, « A propos de la structure des métaborates de terres rares », *Neorganitcheski Mater.*, 1969.

[3] S. Kroeker et J. F. Stebbins, « Three-Coordinated Boron-11 Chemical Shifts in Borates », *Inorg. Chem.*, vol. 40, n° 24, p. 6239‑6246, nov. 2001.

[4] K. J. D. Mackenzie et M. E. Smith, *Multinuclear Solid-State NMR of Inorganic Materials*. R. W. Cahn.

[5] F. Angeli, T. Charpentier, E. Molières, A. Soleilhavoup, P. Jollivet, et S. Gin, « Influence of lanthanum on borosilicate glass structure: A multinuclear MAS and MQMAS NMR investigation », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 376, p. 189‑198, sept. 2013.

[6] J. F. Stebbins, P. Zhao, et S. Kroeker, « Non-bridging oxygens in borate glasses: characterization by 11B and 17O MAS and 3QMAS NMR », *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, vol. 16, n° 1, p. 9–19, 2000.

[7] P. M. Aguiar, V. K. Michaelis, C. M. McKinley, et S. Kroeker, « Network connectivity in cesium borosilicate glasses: 17O multiple-quantum MAS and double-resonance NMR », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 363, p. 50‑56, 2013.

[8] O. Majérus, H. Trégouët, D. Caurant, et D. Pytalev, « Comparative study of the rare earth environment in rare earth metaborate glass (REB3O6, RE=La, Nd) and in sodium borate glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 425, p. 91‑102, oct. 2015.

[9] H. Müller-Bunz, T. Nikelski, et T. Schleid, « Einkristalle des Neodym(III)-meta-Borats Nd(BO2)3und-ortho-Borats Nd[BO3] », *Z. Für Anorg. Allg. Chem.*, vol. 58b, p. 375‑380, 2003.

[10] A. Quintas, O. Majérus, M. Lenoir, D. Caurant, K. Klementiev, et A. Webb, « Effect of alkali and alkaline-earth cations on the neodymium environment in a rare-earth rich aluminoborosilicate glass », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 354, n° 2‑9, p. 98‑104, janv. 2008.

[11] I. Bardez, « Etude des caractéristiques structurales et des propriétés de verres riches en terres rares destinés au confinement des produits de fission et éléments à vie longue », Chimie ParisTech, 2004.

[12] N. Chouard, D. Caurant, O. Majérus, D. J. Luc, A. Ledieu, S. Peuget, R. Baddour-Hadjean, et J.-P. Pereira-Ramos, « Effect of neodymium oxide on the solubility of MoO3 in an aluminoborosilicate glass », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 357, p. 2752‑2762, 2011.

[13] I. t Brown et R. D. Shannon, « Empirical bond-strength–bond-length curves for oxides », *Acta Crystallogr. A*, vol. 29, n° 3, p. 266–282, 1973.

[14] D. Altermatt et I. D. Brown, « Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal Structure Database », *Acta Crystallogr. B*, vol. 41, p. 244‑247, 1985.

[15] Charpentier, Th., M. C. Menziani, et A. Pedone, « Computational simulations of solid state NMR spectra: a new era in structure determination of oxide glasses », *RSC Adv.*, vol. 3, n° 27, p. 10550‑10578, 2013.

CHAPITRE 4

ÉTUDE DE LA CRISTALLISATION

AU SEIN DU SYSTÈME BINAIRE B_2O_3-TR_2O_3

1. DONNÉES BIBLIOGRAPHIQUES SUR LA CRISTALLISATION DES VERRES DE BORATES DE TERRES RARES……..131

2. ÉTUDE DE CRISTALLISATION DES VERRES DES BINAIRES B_2O_3-La_2O_3 et B_2O_3-Nd_2O_3…….137

2.1. Cas du binaire B_2O_3-La_2O_3……137

2.2. Cas du binaire B_2O_3-Nd_2O_3……151

3. ÉTUDE DE LA CRISTALLISATION DU VERRE DE MÉTABORATE DE TERRE RARE TRB_3O_6…..155

3.1. Mécanisme de la croissance cristalline……156

3.2. Énergies d'activation de la croissance cristalline……..158

4. CONCLUSION DU CHAPITRE 4……..164

5. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 4……166

CHAPITRE 4

ÉTUDE DE LA CRISTALLISATION

AU SEIN DU SYSTÈME BINAIRE B_2O_3-TR_2O_3

Dans les deux chapitres précédents, nous avons présenté notre étude sur l'extension du domaine vitrifiable du système B_2O_3-TR_2O_3, pour TR = La ou Nd. Puis nous nous sommes concentrés sur la structure des verres de ce système, en insistant plus particulièrement sur l'effet de la teneur en TR_2O_3 sur la structure du réseau borate et sur la composition métaborate de terre rare TRB_3O_6, à fusion congruente. Les données disponibles dans la littérature, concernant la cristallisation de compositions du système binaire, sont relativement peu nombreuses. Nous allons commencer par présenter ces données bibliographiques puis nous discuterons des résultats obtenus sur les différentes compositions de verres de notre système pour TR = La et Nd, dont nous venons d'étudier la structure. Enfin, nous nous pencherons plus spécifiquement sur la cristallisation de la composition métaborate de terre rare TRB_3O_6, pour laquelle la phase cristalline a la même composition que le liquide.

1. DONNÉES BIBLIOGRAPHIQUES SUR LA CRISTALLISATION DES VERRES DE BORATES DE TERRES RARES

Les résultats présentés dans cette partie sont issus de la littérature et concernent majoritairement la cristallisation de verres dont nous avons déjà donné les caractéristiques d'élaboration dans le chapitre précédent. Cependant, afin de faciliter la lecture de cette partie, nous redonnons ci-dessous les informations concernant les études ayant trait à la cristallisation de verres du binaire B_2O_3-TR_2O_3 [Tableau 17], pour différentes terres rares pures ou en mélange.

TR	Température d'élaboration (°C)	Nature du creuset	Méthode de trempe	Référence
La	1200-1270	Al_2O_3	Coulée et pressage sur plaque métallique	Marotta et al. [1]
La	1200	Pt-Au	Coulée sur plaque métallique, recuit à 650°C, refroidissement lent	Vaz de Araujo et al. [2]
La, Nd, Gd, Dy, Er, Yb, Lu	1250-1500	Al_2O_3	Coulée dans un moule en carbone chauffé à 200-250°C	Vinogradova et al. [3]
La, Nd, Lu	1450-1580	Al_2O_3	Coulée dans un moule en carbone chauffé à 200-250°C	Voron'ko et al. [4]

Tableau 17. Caractéristiques d'élaboration des verres du binaire B_2O_3-TR_2O_3 pour lesquels il existe des données de cristallisation dans la littérature.

Les premiers travaux reportés dans la littérature concernant la cristallisation au sein du binaire portent sur trois compositions de verre : La_2O_3 - n B_2O_3, où n = 2, 3 et 4 [1] . Les teneurs en oxyde de lanthane varient donc de 20 à 33 mol%. D'après les auteurs [1], les compositions obtenues présentent une variation de l'ordre de 1,5 mol% par rapport à la composition visée.

Afin d'étudier les mécanismes de cristallisation dans ce système, les verres de cette série ont été étudiés par ATD, avec une rampe de montée de 10°C/min, sous air. Les analyses ont été réalisées sur des échantillons massifs, avec ou sans recuit préalable à la température de transition vitreuse T_g, et sur des poudres, dont la granulométrie n'est pas précisée (les auteurs indiquent que l'échantillon est finement broyé). Pour les échantillons massifs non recuits, les auteurs observent deux pics exothermiques pour chaque composition. L'exemple du thermogramme obtenu pour le verre correspondant à la composition métaborate de lanthane (n = 3), contenant 25 mol% de La_2O_3, est présenté Fig. 86. Selon les auteurs, la température de transition vitreuse vaut 672°C pour les trois compositions étudiées.

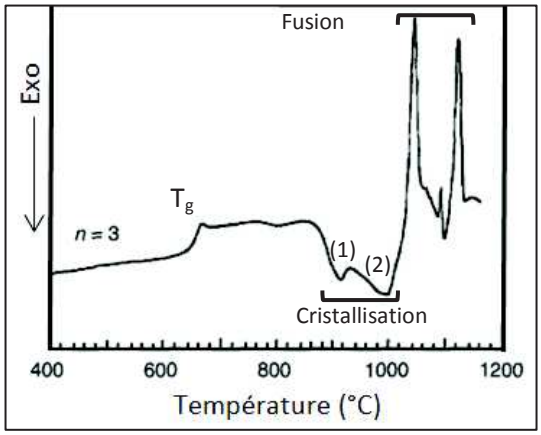


Figure 86. Thermogramme obtenu lors du chauffage du verre massif La_2O_3-nB_2O_3, avec n = 3, avec cristallisation de métaborate LaB_3O_6 au premier effet exothermique (repéré par (1)) puis d'une forme inconnue de LaB_3O_6 au deuxième effet exothermique (2), d'après [1].

Selon les auteurs, le premier pic exothermique, indiqué par (1) sur la figure 86, est attribué à la cristallisation de la phase LaB_3O_6 pour le verre de composition métaborate (25 mol% de La_2O_3). C'est aussi l'attribution qui est proposée pour le verre contenant 22 mol% de La_2O_3. La phase $LaBO_3$ LT cristalliserait au premier effet exothermique pour le verre contenant 33 mol% de La_2O_3. Au deuxième effet exothermique, une **phase non indentifiée en DRX cristallise** dans les verres contenant 25 et 33 mol% de La_2O_3 **et serait, d'après les auteurs, une forme polymorphique inconnue de LaB_3O_6.** Toutefois, en recoupant les données de Marotta avec d'autres données de la littérature [5], **nous proposons d'attribuer le deuxième effet exothermique à la cristallisation de la phase $LaAl_{2,03}(B_4O_{10})O_{0,54}$**, comme nous l'expliquions dans le chapitre 2 [§ 1.3.1] La cristallisation de cette phase résulte donc de la contamination de la fonte par Al_2O_3, en raison de l'utilisation de creuset de corindon pour la fusion des verres [Tableau 17].

Il est intéressant de noter ici, au vu des thermogrammes ATD présentés dans ces travaux, que **la tendance à la cristallisation de la phase LaB_3O_6, pour le verre contenant 25 mol% de La_2O_3, est moins grande que dans la composition** contenant 22 mol% de La_2O_3**. En effet, l'amplitude du pic exothermique apparaît plus faible pour cette composition.**

L'étude ATD en fonction de la granulométrie de la poudre de verre montre que la **nucléation a lieu à partir de la surface**, en dépit de quelques problèmes de légende de figure.

La seconde étude reportée dans la littérature traitant de la cristallisation au sein de verres du binaire B_2O_3-TR_2O_3 porte sur des compositions contenant de 19 à 28 mol% de TR_2O_3 [2]. La terre rare utilisée est soit le lanthane seul, soit le lanthane associé à 1 mol% de Eu_2O_3. Les synthèses ont été réalisées dans des creusets platine-or (5% Au), à 1200°C. Les échantillons

ont été coulés sur une plaque métallique puis recuits à 650°C. Ils ont ensuite été refroidis à 5°C/min jusqu'à 600°C puis à 2°C/min jusqu'à température ambiante. Trois phases cristallines du binaire La_2O_3-B_2O_3 ont été élaborées par voie solide à titre de comparaison : La_3BO_6, $LaBO_3$ LT et LaB_3O_6.

D'après les auteurs [2], les thermogrammes ATD (non présentés dans [2]) de chacun des échantillons présenteraient un seul pic de cristallisation lors du chauffage, contrairement aux résultats de Marotta et al. [1]. Les auteurs évoquent par ailleurs la possibilité d'une contamination de la fonte par Al_2O_3 dans les travaux de Marotta et al. [1], suite à l'utilisation de creusets de corindon, en accord avec nos observations présentées plus haut. Le pic exothermique correspondrait à la cristallisation de la phase métaborate LaB_3O_6, quelle que soit la teneur en TR_2O_3. Dans cette étude, les auteurs ne montrent pas de thermogrammes ATD et les données qui en sont extraites sont regroupées dans un tableau. Par ailleurs, seuls les diffractogrammes RX de la composition contenant 20 mol% de La_2O_3 sont présentés, après différentes durées de traitement au pic de cristallisation mis en évidence par ATD (T = 765°C) [Fig. 87].

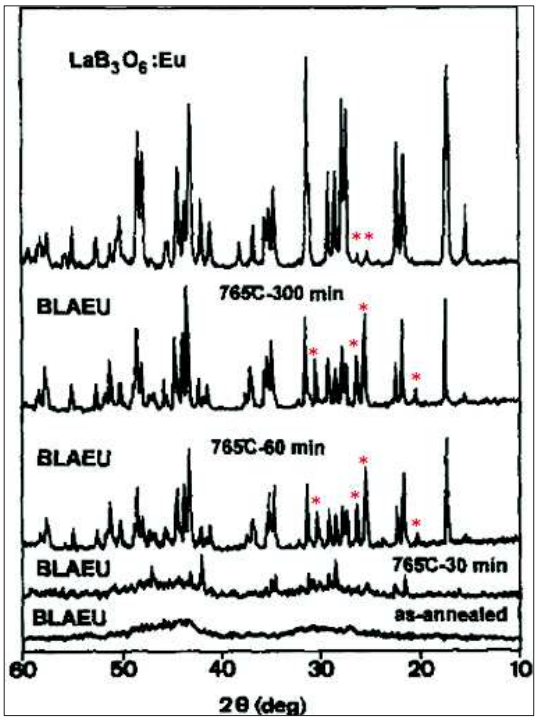


Figure 87. Evolution des diffractogrammes RX du verre contenant 20 mol% de TR_2O_3 (dopé à l'europium), en fonction de la durée de traitement thermique (t= 0-300 min), à 765°C, d'après [2]. Le verre cristallise sous forme de $LaBO_3$ LT, , dont nous avons indiqué les pics caractéristiques par (*). $LaBO_3$-LT est présent en quantité significative. Les autres pics de diffraction correspondent à LaB_3O_6

Cependant, après examen des diffractogrammes RX présentés [Fig. 87] et de nos références cristallines [Chapitre 1, § 1.5.], **nous pouvons affirmer que l'échantillon de Vaz de Araujo et al.** [2] **cristallise sous forme de métaborate de lanthane LaB_3O_6 mais aussi d'orthoborate de lanthane $LaBO_3$ LT, comme en témoigne les différents pics de diffraction, que nous avons indiqués par un astérisque rouge (*)** [Fig. 87]. Nous retrouvons deux de ces pics, beaucoup moins intenses que dans les verres partiellement cristallisés, dans la phase de référence LaB_3O_6 synthétisée par les auteurs.

Toujours dans l'étude précédente, les températures de transition vitreuse, de début de cristallisation, de cristallisation et de fusion sont données pour deux compositions, contenant respectivement 20 et 28 mol% de TR_2O_3. L'étude réalisée par ATD montre la bonne stabilité des verres. En effet, la différence entre la température de début de cristallisation T_x et la température de transition vitreuse T_g est de l'ordre de 100°C. Selon les auteurs, cette différence de température élevée serait intéressante pour la préparation de vitrocéramiques. La stabilité des verres, de même que la température de transition vitreuse et la viscosité, décroît quand la teneur en TR_2O_3 augmente.
Enfin, les résultats d'ATD réalisés à différentes granulométries pour l'échantillon contenant 20 mol% de TR_2O_3, montrent que la température de cristallisation T_c se décale vers des valeurs plus basses à mesure que la taille des grains de verre diminue. Ceci est caractéristique d'une nucléation à partir de la surface, comme proposé par Marotta et al. [1].
Deux études plus récentes ont été réalisées sur la cristallisation de verres de borates de terre rare [3]-[4]. Elles traitent notamment de la cristallisation de la composition métaborate de terre rare LaB_3O_6 et d'un verre de borate riche en lutétium, ayant la composition 1,1 Lu_2O_3-0,7 La_2O_3-3B_2O_3 [3]. Les travaux de Voron'ko et al. [4] dérivent des résultats de Vinogradova et al. [3] et portent sur la même composition de borate de lutétium, à laquelle a été ajouté Nd_2O_3 afin de réaliser des mesures de spectroscopie optique. **L'obtention de verre de borate de lutétium est rendue possible grâce à l'ajout de La_2O_3, qui stabilise le système** [Chapitre 2, § 1.3]. Rappelons aussi que les synthèses ont été effectuées dans des creusets en corindon [Tableau 17]. Les analyses reportées dans [3] ont montré que la teneur en Al_2O_3 était comprise entre 1,3 et 5 mol% dans les verres suivant la température de fusion. Au vu

de nos observations sur les verres de Marotta et al. [1], cela peut donc influer sur la cristallisation des verres présentés dans [3] et [4].

L'étude de Vinogradova et al. [3] montre, après recuit à température proche de T_g, que les verres restent transparents, sans trace de cristallisation. Si la température et/ou la durée de recuit augmente, les verres cristallisent en surface puis dans la masse. Dans l'échantillon de composition métaborate, le verre dévitrifie sous forme de LaB_3O_6. Pour l'échantillon du système La_2O_3-Lu_2O_3-B_2O_3, la cristallisation se fait en plusieurs étapes : la phase $(LuO)_3BO_3$ cristallise en premier, puis se transforme en $LuBO_3$, associé à $LaBO_3$. Les différentes étapes de recuit entraînent des modifications importantes des propriétés des verres. Les auteurs expliquent notamment l'augmentation de la densité par la cristallisation de la phase orthoborate $TRBO_3$. La transparence serait maintenue en raison de la petite taille des cristaux formés. Par étude Raman d'une même composition traitée thermiquement, Voron'ko et al. [4] voient apparaître les phases d'orthoborate de lutétium (majoritaire) et de lanthane (minoritaire) [Fig. 88].

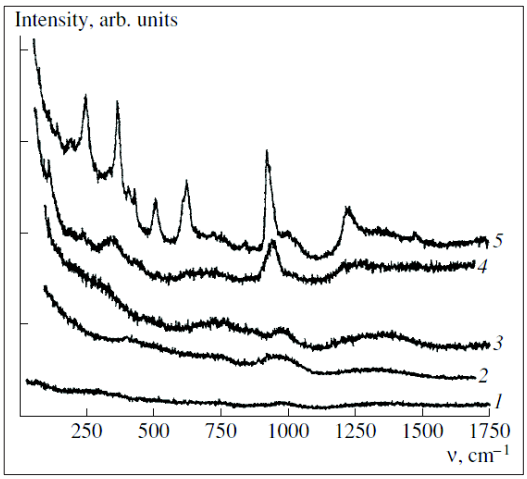


Figure 88. Spectres Raman du verre de composition 1,07 Lu_2O_3-0,03 Nd_2O_3-0,7 La_2O_3-3B_2O_3 (1) non traité, (2) recuit 12h à 750°C, (3) recuit 50h à 800°C, (4) recuit 10h à 850°C et (5) échantillon polycristallin obtenu par voie solide, d'après [4].

En résumé, **il existe peu d'études** portant sur la cristallisation des verres de borates de terre rare. Les travaux existants ont cependant montré qu'il s'agissait d'une **cristallisation de surface, à moins que les échantillons ne soient recuits suffisamment longtemps et/ou à température relativement élevée par rapport à T_g.** Dans le cas des compositions du **binaire La_2O_3-B_2O_3** autour de la composition métaborate, après examen des données de DRX, il apparaît que **les échantillons dévitrifient sous forme d'un mélange de LaB_3O_6 et de $LaBO_3$,** en accord avec le diagramme de phase. Lorsque la fusion a lieu **dans les creusets de**

corindon, **la contamination de la fonte par Al_2O_3 entraîne la cristallisation d'une phase contenant de l'aluminium lors de traitements thermiques des compositions vitreuses.** Cependant, cette pollution par Al_2O_3 ne semble pas gêner la capacité de vitrification des mélanges. Pour les systèmes comprenant un **mélange de terres rares de tailles très différentes** (comme La et Lu), **le mécanisme de cristallisation est constitué de plusieurs étapes : la phase formée** dans un premier temps **va se décomposer et finalement, la phase majoritaire sera l'orthoborate $TRBO_3$.**

Nous allons maintenant présenter les résultats de notre étude de cristallisation sur les verres du système B_2O_3-TR_2O_3, pour TR = La et Nd. Tout d'abord, rappelons que les échantillons ont été **synthétisés en creuset de platine** [Chapitre 1, § 1.1.]**, ce qui écarte tout problème de contamination de la fonte par Al_2O_3** (cas de fusion en creuset de corindon)**.** Nous avons réalisé des **études ATD, à granulométrie variable et à vitesse de chauffe variable,** afin d'extraire des **informations cinétiques quantitatives sur les énergies d'activation de la croissance cristalline**, et des **traitements thermiques** en choisissant les températures de traitement à partir des données ATD. Nous avons étudié l'effet de la teneur en TR_2O_3 sur la cristallisation (nature des cristaux et séquence de cristallisation en fonction de la température). Les échantillons traités thermiquement ont été étudiés par **DRX, spectrométrie Raman** et pour certains échantillons, des **observations en microscopie électronique à balayage** ont été réalisées.

2. ÉTUDE DE CRISTALLISATION DES VERRES DES BINAIRES B_2O_3-La_2O_3 et B_2O_3-Nd_2O_3

2.1. Cas du binaire B_2O_3-La_2O_3

Nous avons enregistré les thermogrammes des différents échantillons de la série Lax. Cependant, comme expliqué dans le chapitre 2 [§ 2.2], les compositions des trois premiers échantillons de la série (La16, La18 et La20) présentent de la séparation de phase et la composition des zones transparentes que nous avons étudiées en ATD est en réalité plus riche en La_2O_3. De ce fait, nous ne discuterons ci-après que des données relatives aux échantillons considérés comme homogènes et transparents (La22 à La33), ie pour lesquels il existe d'importantes zones dénuées de séparation de phase globale et de cristallisation [Fig. 89]. Nous observons une évolution significative des thermogrammes ATD avec

l'augmentation de la teneur en La_2O_3 dans nos échantillons, à commencer par l'allure du pic de cristallisation.

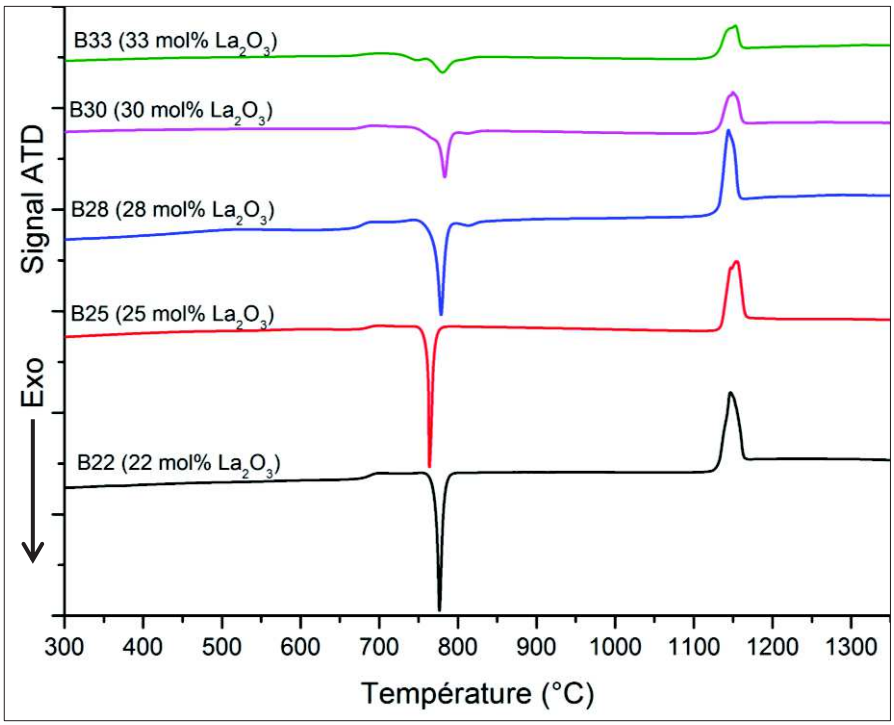


Figure 89. Thermogrammes ATD des verres homogènes et transparents de la série Lax, réalisés sur des poudres à granulométrie contrôlée (80-125 µm), avec une rampe de 10°C/min.

Le pic de cristallisation des verres les plus riches en B_2O_3, notamment le verre de composition métaborate La25, est unique. Si nous regardons plus précisément la zone centrée sur le pic de cristallisation des trois verres les plus riches en La_2O_3 [Fig. 90], nous observons en réalité plusieurs effets exothermiques rapprochés en température lors du chauffage. Le pic le plus intense qui était observé pour les compositions les plus riches en B_2O_3 (La22 et La25) est toujours présent mais diminue fortement d'intensité avec la teneur en La_2O_3 (La28 à La33).

Afin de déterminer l'origine des effets exothermiques observés **lors du chauffage (cristallisation, changements de phase)**, nous avons choisi de démarrer l'étude par **l'échantillon pour lequel ces effets exothermiques sont les plus nombreux et les plus marqués, à savoir le verre le plus riche en La_2O_3, La33** [Fig. 90. a]. Nous présenterons ensuite les résultats des traitements thermiques réalisés sur les verres contenant des teneurs décroissantes en La_2O_3. Les traitements thermiques ont consisté en un **chauffage des échantillons** (sélection de fragments de **plaques écrasées**) avec une **rampe de 10°C/min**

comme en ATD, suivi d'un **palier court d'une à dix minutes**, à la température sélectionnée et de la durée choisie. A la fin du palier, les échantillons subissent une **trempe sous air**, afin de figer l'état du système et de pouvoir l'étudier par Raman et éventuellement MEB.

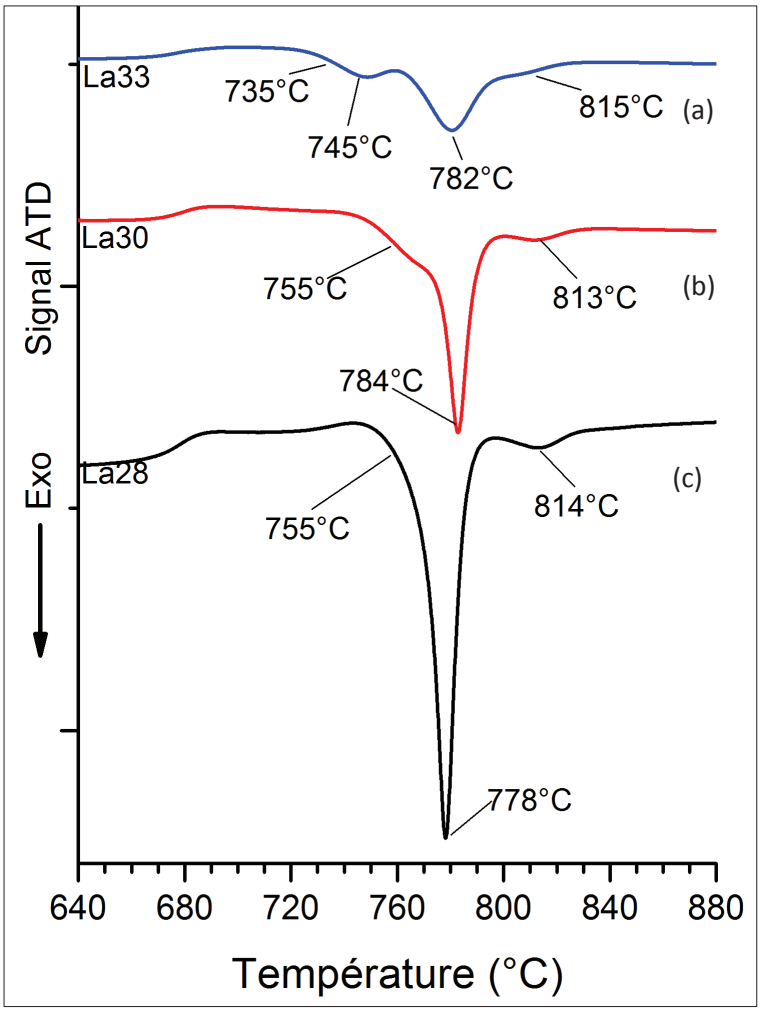


Figure 90. Agrandissement centré sur le pic de cristallisation le plus intense du thermogramme ATD des verres La33 (a), La30 (b) et La28 (c), montrant la température au début du processus de cristallisation puis les températures des différents effets exothermiques observés lors du chauffage (rampe de 10°C/min).

L'échantillon La33 a d'abord subi un **traitement thermique à 735°C,** c'est-à-dire dans un domaine situé **au début des phénomènes de cristallisation,** d'une durée d'**une** minute et a été étudié par spectrométrie Raman [Fig. 91. a]. Les pics caractéristiques de la **phase orthoborate $LaBO_3$ HT**, par comparaison avec les références cristallines du chapitre 1 [§ 1.5], apparaissent. Des bandes larges sous-jacentes sont observées, correspondant au verre résiduel, l'échantillon n'étant que partiellement cristallisé. Lorsque la **durée de traitement augmente**, le verre cristallise sous forme d'un **mélange de la phase orthoborate $LaBO_3$ HT** [Fig. 91. b], qui correspond à la majorité des zones analysées, et de la phase **$LaBO_3$ LT** (minoritaire) [Fig. 91. b]. **L'apparition de la phase $LaBO_3$-HT, attendue à plus haute**

température, est donc cinétiquement favorisée. Un tel phénomène de cristallisation de la phase haute température a déjà été observé dans la littérature, à basse température, lors de la synthèse de phases orthoborate [7]-[8] et aussi de molybdates [8], à partir de précurseurs amorphes.

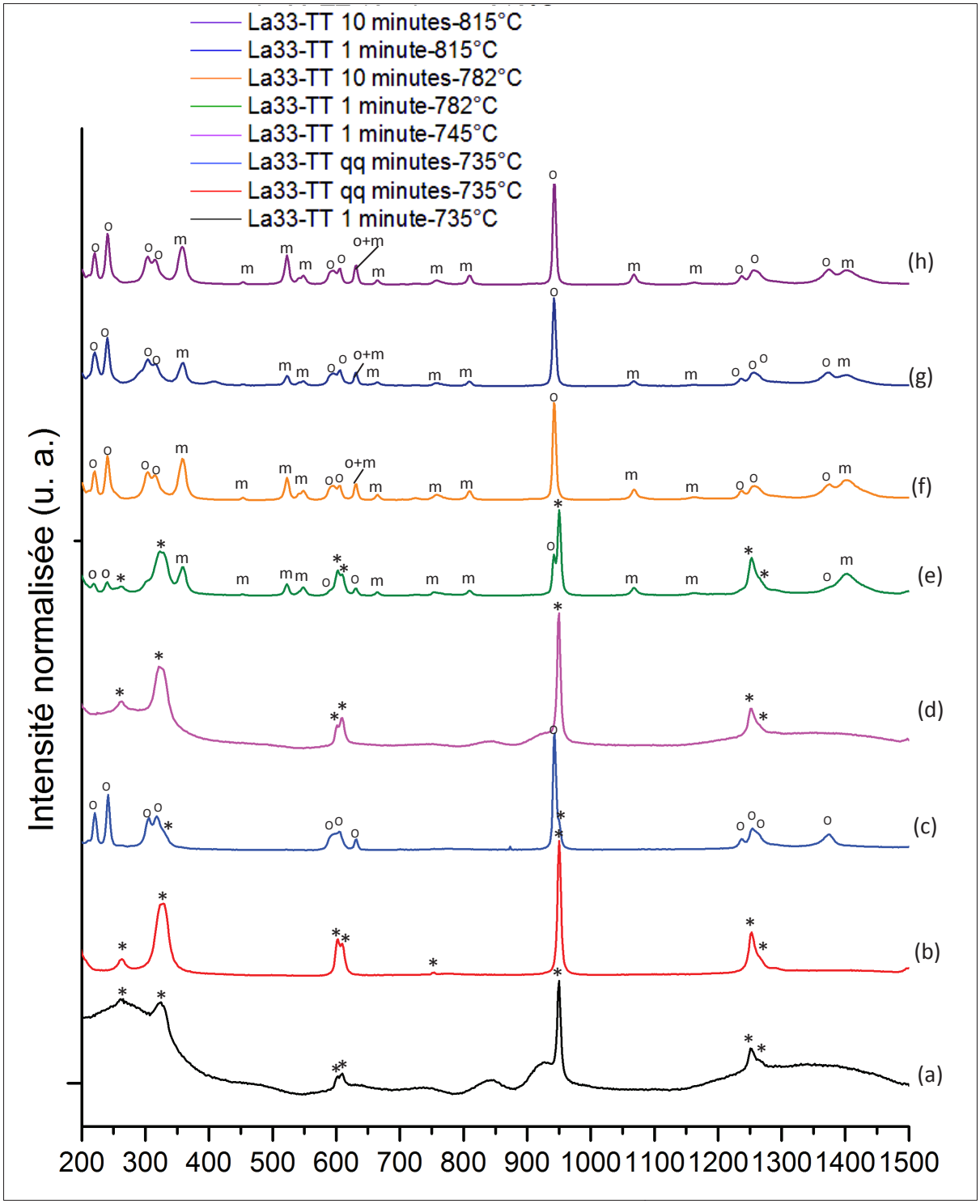


Figure 91. Spectres Raman du verre La33 traité entre une et dix minutes à 735°C (a-c), 745°C (d) , 782°C (e-f) et 815°C (g-h), avec indication des références cristallines LaB_3O_6 (m), $LaBO_3$-LT (o) et $LaBO_3$-HT(*)

Nous avons également observé les échantillons obtenus par microscopie électronique à balayage [Fig. 92]. Pour l'échantillon traité thermiquement à 735°C pendant quelques minutes, nous observons la **cristallisation d'une phase riche en lanthane, au vu du contraste chimique obtenu par électrons rétrodiffusés**. Ceci correspond à **l'orthoborate $LaBO_3$**, certainement la forme haute température car c'est la phase majoritaire.

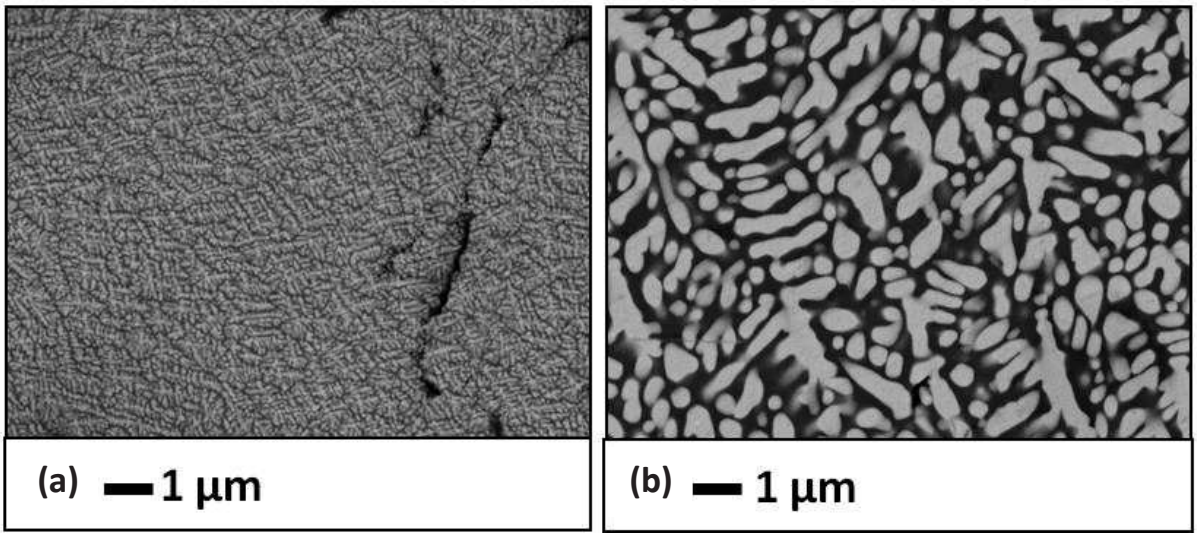


Figure 92. Traitements thermiques réalisés sur l'échantillon La33 à 735°C pendant quelques minutes (obervation du dessus d'une plaquette partiellement polie)

Par ailleurs, les observations MEB sur l'échantillon La33 traité à 735°C pendant quelques minutes montrent que le mécanisme de cristallisation est hétérogène [Fig. 93]. La **couche cristalline (notée C) croît à partir de la surface (notée S), vers le cœur de l'échantillon qui est encore amorphe (notée M). Donc la phase orthoborate $LaBO_3$-HT nuclée de façon hétérogène par partir de la surface de l'échantillon de verre comme c'est le cas pour la phase métaborate de lanthane LaB_3O_6 (voir §3.1 du présent chapitre).**

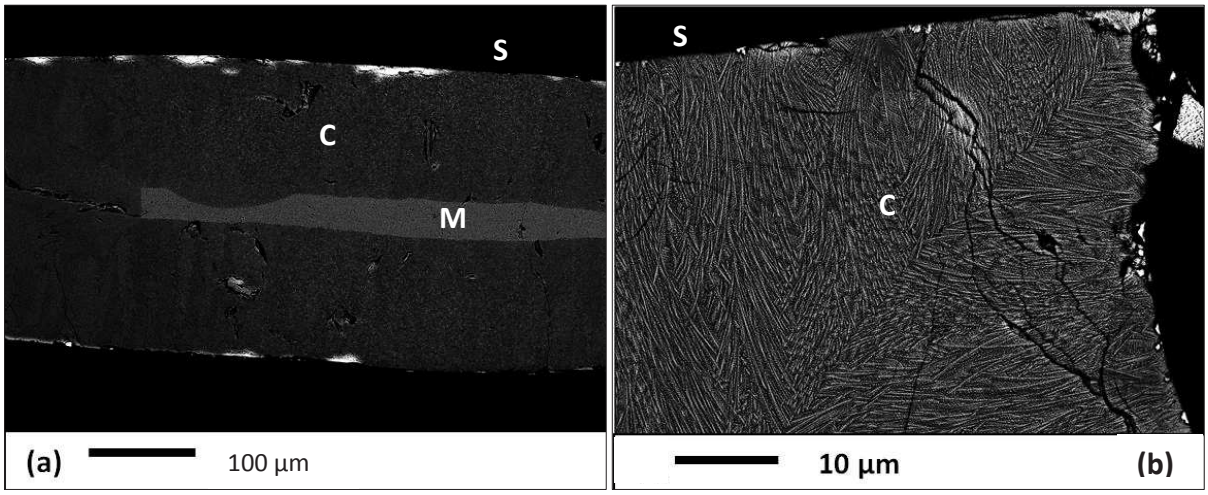


Figure 93. (a) Cristallisation hétérogène à partir de la surface (S) dans le verre La33 (observation suivant la tranche d'une plaquette de verre), traité thermiquement à 735°C pendant quelques minutes, mettant en évidence la croissance des cristaux (C) depuis la surface vers le cœur encore amorphe par endroits (M). Le cliché de droite (b) correspond à l'angle d'une plaquette de verre à partir duquel on observe bien la croissance de cristaux perpendiculairement à chacune des faces vers le cœur de la plaquette.

Ensuite, pour l'échantillon de La33 traité à 745°C pendant une minute, le spectre Raman révèle toujours la cristallisation de phase orthoborate $LaBO_3$-HT [Fig. 91. d], ainsi que la diminution de la quantité de verre résiduel, par rapport à l'échantillon traité à plus basse température (735°C). En microscopie électronique, nous observons **des cristaux** [Fig. 94], qui doivent, d'après les analyses Raman, correspondre à **la phase orthoborate $LaBO_3$ HT**. Ceux-ci ont le même faciès que les cristaux observés dans l'échantillon traité à 735°C pendant quelques minutes, qui contenaient majoritairement $LaBO_3$-HT [Fig. 92. a].

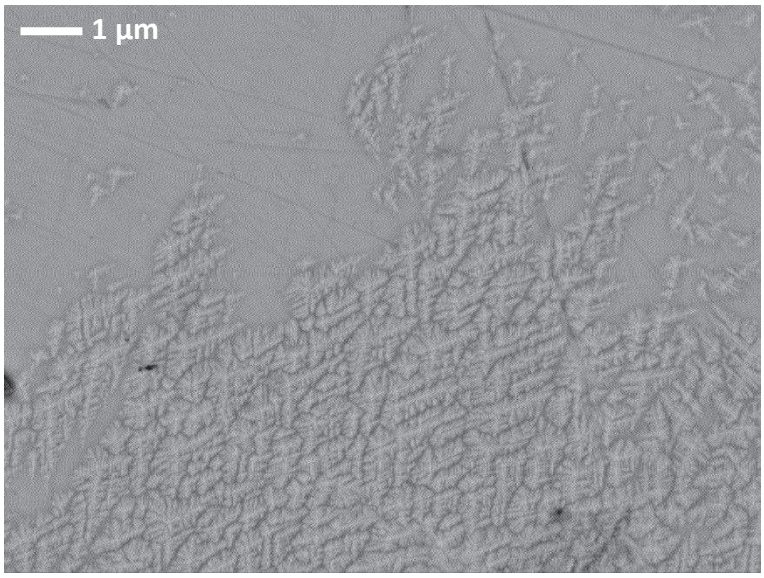


Figure 94. Traitements thermiques réalisés sur l'échantillon La33 à 745°C pendant 1 min (obervation du dessus d'une plaquette partiellement polie)

Le traitement thermique réalisé à 782°C, température du deuxième effet exothermique (le plus intense) [Fig. 90. a], pendant **une minute,** montre **l'apparition de la phase métaborate LaB_3O_6 ainsi que d'un mélange des deux types d'orthoborate** [Fig. 91. e]. **Après dix minutes** de traitement thermique, seules les **phases métaborate LaB_3O_6 et orthoborate $LaBO_3$-LT** sont détectées en Raman [Fig. 91. f]. La **phase $LaBO_3$-HT, métastable,** a disparu lors du traitement thermique. D'après les observations par microscopie électronique à balayage [Fig. 95], **l'échantillon traité thermiquement pendant une minute cristallise partiellement, sous forme d'aiguilles**. Celles-ci apparaissent mélangées à **d'autres phases, de tailles plus petites, également riches en lanthane.** Il n'y a **pas de contraste chimique entre les différentes zones** et il doit donc juste s'agir d'une orientation différente, au sein du matériau, des cristaux sous forme d'aiguilles.

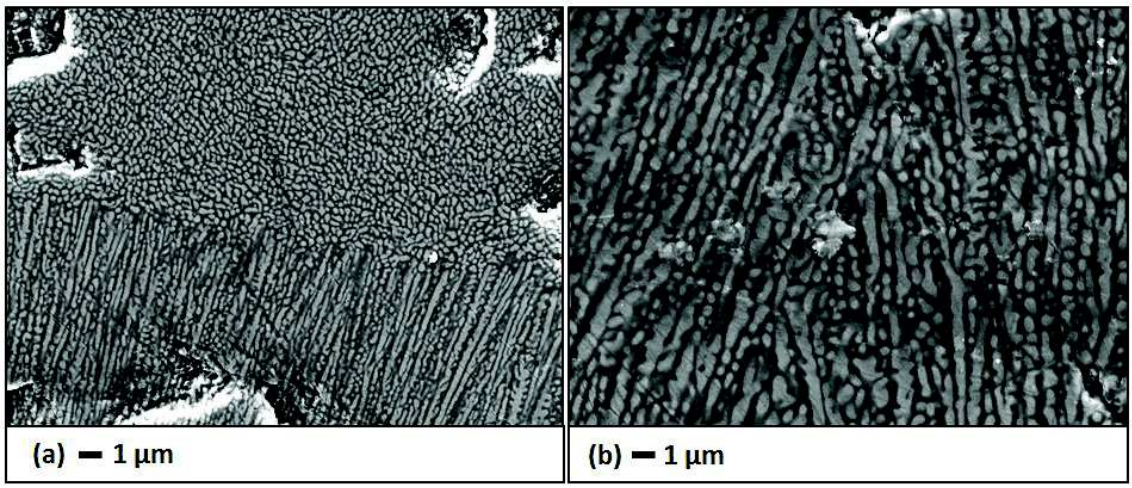


Figure 95. Traitement thermique réalisé sur l'échantillon La33 à 782°C pendant 1 min

Enfin, après traitement à 815°C, qui correspond à la température du dernier effet exothermique observé par ATD lors de la chauffe [Fig. 90. a], le spectre Raman met en évidence la transformation totale de $LaBO_3$-HT en $LaBO_3$-LT. **L'échantillon dévitrifie sous forme d'un mélange de métaborate LaB_3O_6 et d'orthoborate $LaBO_3$ LT** [Fig. 91. g]. Après **dix minutes de traitement,** l**es mêmes phases sont observées** [Fig. 91. h]**,** avec une augmentation de l'intensité du signal relatif au métaborate LaB_3O_6, qui continue de de se former. Les images MEB de l'échantillon La33 traité une minute à 815°C [Fig. 96] ressemblent à ce qui était observé à 782°C [Fig. 95], en raison de l'existence de zones où les **cristaux assez allongés, semblables à des aiguilles, sont mélangés à des cristaux de plus**

petite taille [Fig. 96. b]. Comme à 782°C, il n'y a pas de contraste chimique entre les différentes formes de cristaux.

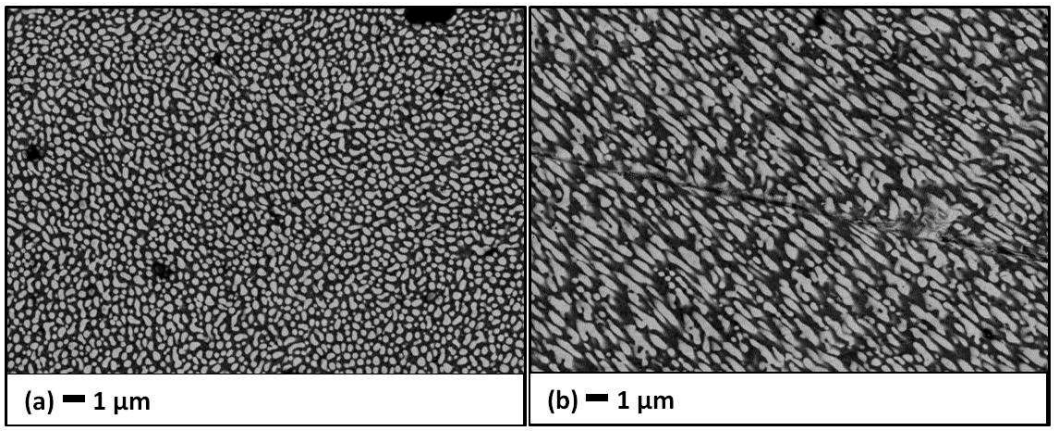


Figure 96. Traitements thermiques réalisés sur l'échantillon La33 à 815°C pendant 1 min

En résumé, **pour la composition La33,** lorsque le verre est chauffé à relativement basse température, **à 735°C, au tout début des effets exothermiques, la phase orthoborate $LaBO_3$-HT cristallise.** La même phase est observée au premier pic exothermique**, à 745°C : ce premier effet exothermique correspond donc à la cristallisation de la phase $LaBO_3$-HT, à partir du verre. A 782°C, c'est-à-dire au deuxième effet exothermique, la phase métaborate LaB_3O_6 apparaît et** nous observons également **le début de la transformation de $LaBO_3$-HT en $LaBO_3$-LT. La simultanéité de ces deux phénomènes provient du chevauchement des deuxième et troisième effets exothermiques. Enfin, à 815°C, la phase orthoborate $LaBO_3$ HT disparaît complètement et il ne reste plus qu'un mélange de métaborate LaB_3O_6 et d'orthoborate $LaBO_3$ HT. Ce dernier effet correspond à la transformation $LaBO_3$-HT → $LaBO_3$-LT.**

Regardons maintenant la cristallisation des autres verres de la série Lax, plus riches en B_2O_3 que le verre La33 que nous venons d'étudier. **Seules les deux compositions La28 et La30 présentent plusieurs effets exothermiques nets**, au nombre de deux et trois respectivement [Fig. 90. b-c]. Pour le verre de composition **La30**, les effets exothermiques se produisent aux températures de **755°C, 784°C et 813°C** tandis que pour le verre de composition **La28, les effets sont localisés à 778°C et 814°C.** Des traitements thermiques ont été réalisés à ces différentes températures, d'une durée comprise entre une et dix minutes, comme pour le verre La33. Pour la **composition La28**, nous avons également effectué un traitement

thermique **à 755°C dans le flanc du premier pic exothermique**, celui-ci étant assez large. Cette température correspond à celle du premier effet exothermique dans le verre La30.

A l'issue de chaque traitement thermique, les analyses en spectrométrie Raman des verres La28 et La30 montrent que **les phases formées sont les mêmes dans les deux échantillons**. De ce fait, nous ne présentons ci-après que les spectres Raman relatifs au verre La30 [Fig. 97]. **A 755°C, après une minute de traitement, la phase $LaBO_3$-HT se forme, associée au métaborate LaB_3O_6** [Fig. 97. a]. Après cinq minutes de traitement thermique à 755°C, l'intensité des pics associés au métaborate LaB_3O_6 augmente [Fig. 97. b]. Lorsque **la température** de traitement thermique **augmente (784°C, une minute), en plus de la phase métaborate LaB_3O_6**, le spectre Raman met en évidence le début de la transformation de la phase **$LaBO_3$-HT en $LaBO_3$-LT** [Fig. 97. c]. **Enfin, à plus haute température (813°C, une minute), la phase métaborate LaB_3O_6 est toujours présente et la phase $LaBO_3$ HT se transforme presque totalement en forme LT** [Fig. 97. d]**.** Notons que dans le cas du verre La28, la phase $LaBO_3$ LT est présente dès le premier traitement à 755°C, en plus des phases majoritaires d'orthoborate $LaBO_3$-HT et de métaborate LaB_3O_6.

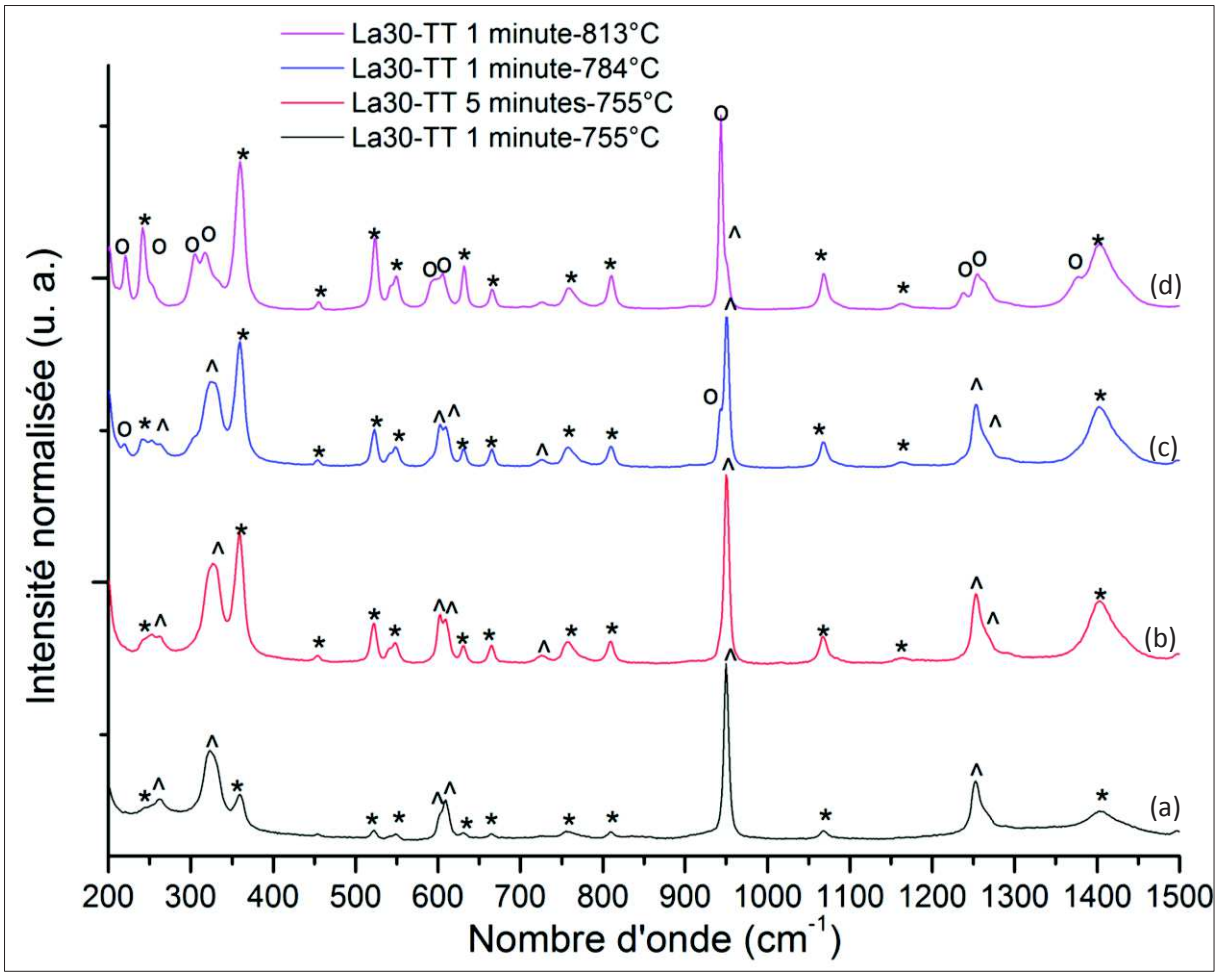


Figure 97. Spectres Raman du verre La30 traité thermiquement à 755°C une minute (a), à 755°C cinq minutes (b), à 784°C une minute (c) et à 813°C une minute (d), avec attribution des signaux phases cristallines (a) LaB_3O_6 (*), $LaBO_3$-HT (^) et $LaBO_3$-LT (o), d'après nos références [cf. Chapitre 1, §1.5]

Les observations faites en microscopie électronique à balayage sur **le verre La30** montrent, là encore, qu'il s'agit d'un **mécanisme de cristallisation hétérogène,** à partir de la surface (S) [Fig. 98]. Quand la durée de traitement thermique augmente, la taille de la couche cristalline augmente aussi [Fig. 98. b]. Les observations sur le verre La28 sont identiques.

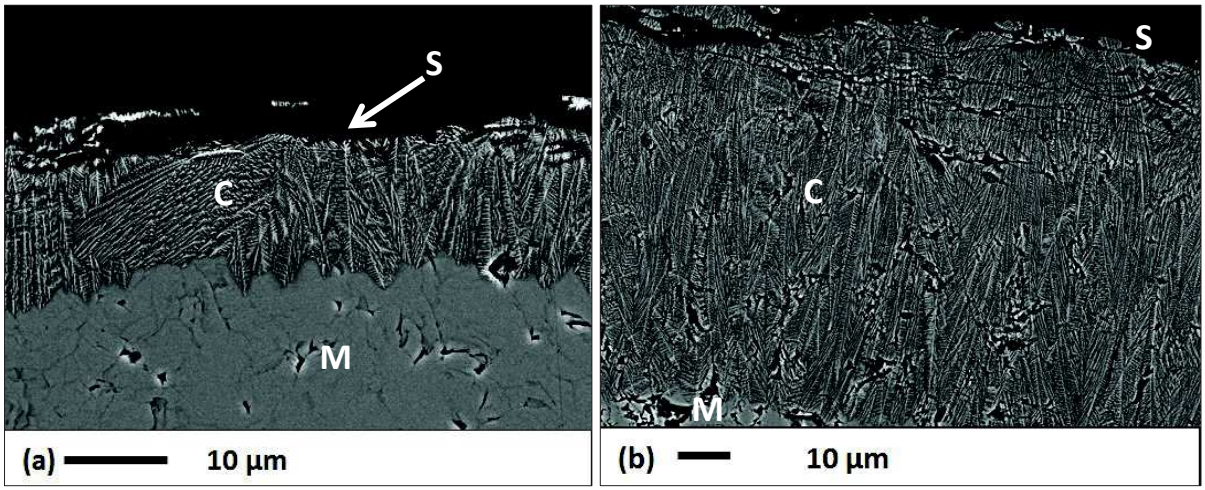


Figure 98. Cristallisation hétérogène à partir de la surface (S) dans le verre La30, traité thermiquement à 755°C pendant une minute (a) et cinq minutes (b), mettant en évidence la croissance des cristaux (C) depuis la surface vers le cœur encore amorphe (M). (observation suivant la tranche d'une plaquette de verre)

Enfin, **pour les deux compositions les plus riches en B_2O_3, La25 et La22, le signal ATD ne montre qu'un seul effet exothermique, situé respectivement à 766°C et 778°C.** Nous avons réalisé un traitement thermique de dix minutes pour chacun des échantillons à la température de l'effet exothermique. Les verres La25 et La22 **cristallisent tous deux sous forme de métaborate LaB_3O_6 uniquement** [Fig. 99]. Il n'y a pas de trace d'orthoborate $LaBO_3$. Les observations MEB sur la cristallisation de la composition La25 seront présentées de façon détaillée dans la partie suivante, traitant spécifiquement de cela, mais nous pouvons déjà dire que le mécanisme de cristallisation est hétérogène, comme pour les autres verres de la série Lax, plus riches en La_2O_3.

Le **pic de cristallisation** ATD correspondant à la phase métaborate LaB_3O_6 **est le plus intense** pour tous les verres de la série Lax, ceux-ci étant proches en composition de cette phase, d'après le diagramme de phase correspondant [Chapitre 2, § 2.2, Fig. 44]. Son intensité est maximale pour le verre de **composition métaborate La25** [Fig. 89]. Des données de la littérature acquises sur des verres du même système montraient que l'amplitude du pic de cristallisation était la plus faible dans le cas de la composition métaborate [1]. Cette différence est peut-être liée à la pollution de la fonte par Al_2O_3 dans le cas de ces travaux.

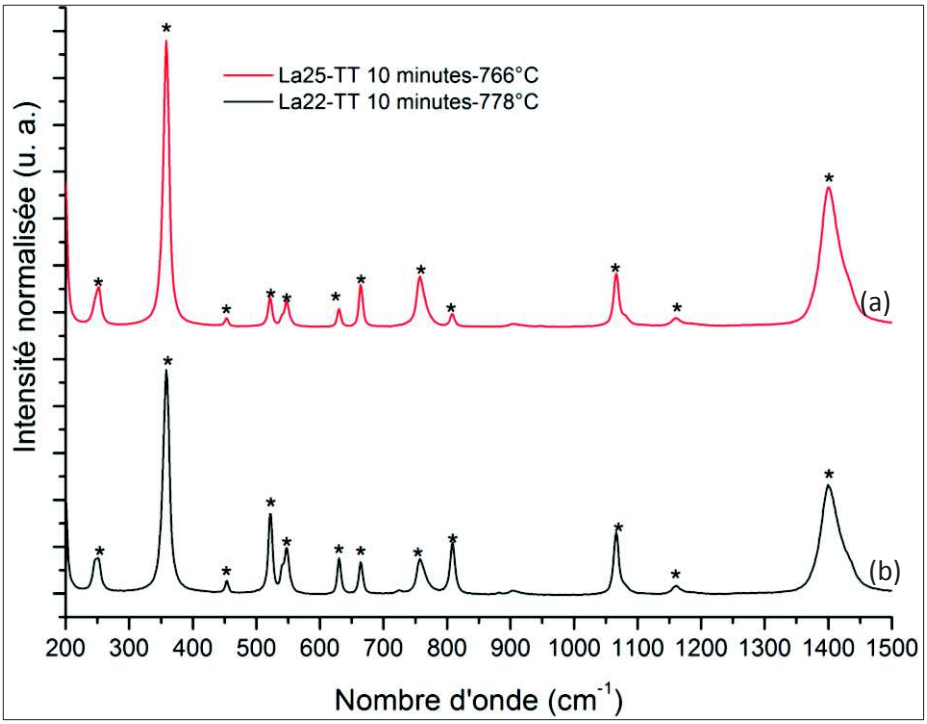


Figure 99. Spectres Raman des verres traités thermiquement dix minutes, à 766°C pour le verre La25 (a) et à 778°C pour le verre La22 (b), avec attibution des pics caractéristiques de la phase LaB_3O_6 (*), d'après notre référence cristalline [Cf Chapitre 1, §1.5]

Par ailleurs, **la température de cristallisation de la phase métaborate LaB_3O_6 est la plus faible dans le cas du verre de composition La25 (766°C)** [Tableau 18]. Cette température augmente quand on s'écarte de la composition métaborate, aussi bien quand la teneur en B_2O_3 augmente ou diminue. Ceci montre que **la tendance à la cristallisation des verres de la série Ax en métaborate LaB_3O_6 est la plus grande dans le cas de la composition stœchiométrique La25.** En effet, même s'il existe des différences structurales importantes entre le verre et la phase cristalline pour cette composition [Cf. Chapitre 3], c'est la composition qui demande le moins de réorganisation chimique locale au niveau de la nucléation et de la croissance des cristaux de LaB_3O_6 car la stœchiométrie des éléments présents dans le liquide surfondu est la même que celle des cristaux.

Composition	La22	La25	La28	La30	La33
T_p (°C)	778	766	778	784	782

Tableau 18. Evolution de la température de cristallisation de la phase métaborate LaB_3O_6 en fontion de l'échantillon Lax, avec x = 22-33.

En ce qui concerne la stabilité thermique du verre, dont rend compte la différence de température T_x-T_g [Fig. 100], où T_x représente la température au début du pic de

cristallisation et T_g la température de transition vitreuse [Cf Chapitre 1, § 2.1], **l'évolution en fonction de la teneur en B_2O_3 est significative pour les compositions les plus riches en La_2O_3. Nous pouvons attribuer cette déstabilisation, des verres les plus riches en La_2O_3 en particulier, à la cristallisation de la phase orthoborate $LaBO_3$ HT** lorsque que l'échantillon est chauffé au-dessus de la température de transition vitreuse T_g. En effet, en ATD, nous observons un effet exothermique de plus en plus marqué et déplacé vers les basses températures, quand la teneur en La_2O_3 augmente. A titre indicatif, nous avons également reporté les valeurs obtenues pour les zones transparentes des échantillons La16, La18 et La20, situés dans la zone de séparation de phase du binaire. Nous pouvons voir qu'il n'y a pas d'évolution significative de la différence (T_x-T_g) pour ces compositions, les zones transparentes de ces échantillons ayant approximativement la même composition que le verre La25, en raison de la séparation de phase, comme expliqué dans le chapitre 2 [§ 2.2].

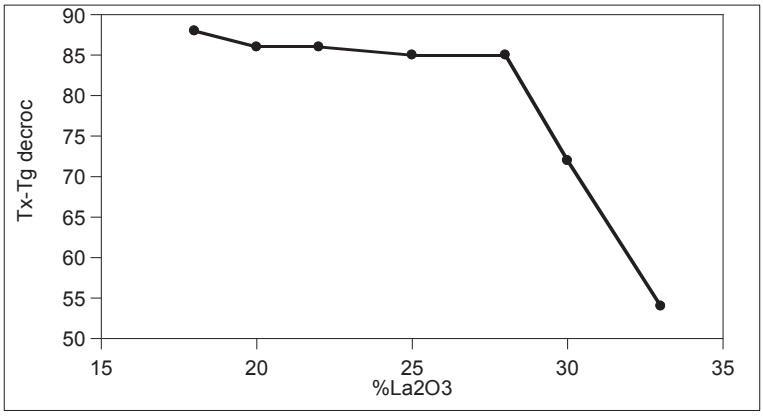


Figure 100. Evolution de la différence T_x-T_g, en fonction de la teneur en La_2O_3 dans les verres de la série Lax.

Les résultats de notre étude portant sur la cristallisation des verres du binaire B_2O_3-La_2O_3 ont donc mis en évidence les points suivants :

- **Pour les compositions les plus riches en B_2O_3,** le système cristallise sous forme de **métaborate LaB_3O_6.**

- Pour les verres riches en La_2O_3, les verres cristallisent sous forme de **$LaBO_3$ HT, phase métastable** dans la gamme de températures où la cristallisation se produit (735-815°C)**. Puis les phases LaB_3O_6 et $LaBO_3$ LT apparaissent.** In fine, **la phase orthoborate haute température se transforme entièrement en phase basse température,** qui est la phase

stable dans cette gamme de température. **Suffisamment d'énergie thermique a été transmise au système pour former la phase thermodynamiquement stable.**

- La tendance à cristalliser en LaB_3O_6 est la plus marquée pour le verre de composition stœchiométrique La25, celle-ci nécessitant le moins de réorganisation chimique locale au niveau de la nucléation et de la croissance des cristaux de LaB_3O_6.

- La stabilité de cette série de verres diminue fortement avec l'augmentation de la teneur en La_2O_3, en raison de la tendance de plus en plus marquée à la cristallisation de la phase orthoborate $LaBO_3$ HT, pour les verres contenant plus de 25 mol% de La_2O_3.

- **Les verres de la série Lax présentent un mécanisme de cristallisation hétérogène à partir de la surface, pour $LaBO_3$ et LaB_3O_6**. En ce qui concerne la cristallisation de LaB_3O_6, ceci est en accord avec la littérature [1], [2]. Les détails de la cristallisation de la composition La25 font l'objet de la partie 3 de ce chapitre.

Enfin, il est intéressant de noter que, lors de l'élaboration de nos échantillons par fusion et trempe par pressage entre deux plaques métalliques, **différentes phases avaient été observées au cours du refroidissement** [Tableau 19]. Celles-ci ne sont **pas toujours les mêmes que celles qui se forment au cours du chauffage des échantillons**, notamment dans le cas des compositions riches en La_2O_3.

Composition	Phases formées lors du refroidissement (élaboration)	Phases formées lors du chauffage
La22	H_3BO_3 (B_2O_3 hydraté)	LaB_3O_6
La25	LaB_3O_6	LaB_3O_6
La28	$LaBO_3$-LT	LaB_3O_6 + $LaBO_3$-LT + $LaBO_3$-HT
La30	$LaBO_3$-LT	LaB_3O_6 + $LaBO_3$-LT + $LaBO_3$-HT
La33	$LaBO_3$-LT + $LaBO_3$-HT	LaB_3O_6 + $LaBO_3$-LT + $LaBO_3$-HT

Tableau 19. Phases formées au cours du refroidissement des compositions Lax, par trempe entre deux plaques métalliques lors de l'élaboration et au cours du chauffage.

Pour les compositions contenant plus de 25 mol% de La_2O_3, seules les deux formes d'orthoborate sont observées. Ceci **s'explique au moyen du diagramme de phase B_2O_3-**

La_2O_3 [Chapitre 2, § 2.2, Fig. 44]. Lors du refroidissement, l'échantillon va traverser un domaine dans lequel le liquide homogène est en équilibre avec l'orthoborate $LaBO_3$-LT alors qu'au cours du chauffage, il se trouvera dans un domaine où les phases orthoborate $LaBO_3$-LT et métaborate LaB_3O_6 sont en équilibre. En ce qui concerne la présence de la forme haute température $LaBO_3$-HT pour le verre La33, ceci s'explique par la température à laquelle nous avons élaboré nos verres (1550°C).

2.2. Cas du binaire B_2O_3-Nd_2O_3

Nous avons également procédé à l'étude de la cristallisation au sein du système binaire B_2O_3-Nd_2O_3. A la différence des verres de la série Lax, les thermogrammes enregistrés pour l'ensemble des verres de notre série Ndx (Nd22, Nd25, Nd28 et Nd30) montrent un effet exothermique unique [Fig. 101]. Ceci s'explique car le domaine de liquide stable est plus étendu dans le cas de TR = Nd que dans le cas du lanthane, comme nous l'avons expliqué dans le chapitre 2 [cf § 2.3].

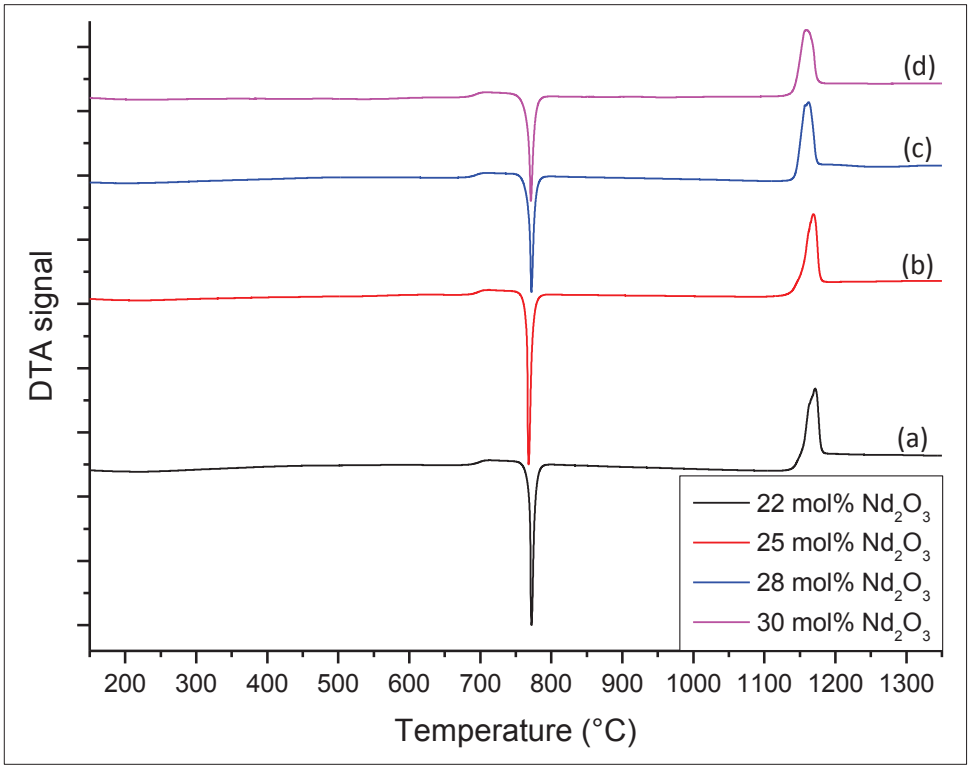


Figure 101. Thermogrammes ATD des verres du binaire B_2O_3-Nd_2O_3 : (a) C22, (b) C25, (c) C28 et (d) C30, présentant un effet exothermique unique.

Par ailleurs, il n'y a pas d'évolution significative de la forme du pic de cristallisation, pas plus que de sa position. La température au maximum du pic de cristallisation reste en effet comprise entre 768 et 772°C**.** Remarquons que, là encore, comme pour les verres de la série au lanthane, la température de cristallisation la plus faible correspond au verre de composition Nd25, c'est-à-dire au verre ayant la même composition que la phase cristalline métaborate NdB_3O_6**. Pour les deux compositions les plus riches en Nd_2O_3 (Nd28, Nd30), l'intensité du pic diminue, suggérant une diminution de la tendance à la cristallisation**.

Afin de déterminer la nature des cristaux formés au pic de cristallisation des verres de la série Ndx, nous avons, comme dans le cas de TR = La, réalisés des traitements sur ces échantillons. Après une période de chauffage avec une rampe de 10°C/min, les verres sont restés pendant dix minutes à la température du pic de cristallisation puis ont été trempés à l'air. Le traitement a été réalisé sur des plaques pressées ou bien des poudres à granulométrie contrôlée, comprise entre 80-125 µm, en écartant au maximum les zones opaques. Les phases observées après traitement thermique sont identiques, qu'il s'agisse d'une plaque ou de poudre, après analyse par spectrométrie Raman.

Les résultats des analyses par spectrométrie Raman sont donnés ci-après [Fig. 102]. Les deux verres les plus riches en B_2O_3, **Nd22 et Nd25, cristallisent sous forme de métaborate de néodyme NdB_3O_6,** dont les bandes caractéristiques sont repérées par (*) [Fig. 102. a-b]**. Pour les verres les plus riches en Nd_2O_3 (Nd28 et Nd30), un mélange de la phase métaborate NdB_3O_6 (*) et d'une autre phase de nature inconnue** (o) cristallise. **La position du pic caractéristique de l'élongation de la liaison Nd-O^-, localisée ici à 948 cm^{-1}, ne correspond à aucune des deux formes d'orthoborate $NdBO_3$**, ni la forme haute température (939 cm^{-1}), ni la forme basse température (954 cm^{-1}).

En DRX, seule la cristallisation de la phase métaborate NdB_3O_6 est observée [Fig. 103]. L'information obtenue par spectrométrie Raman est locale et dépend de la zone analysée alors que la DRX permet de sonder la totalité de l'échantillon, dans la limite de détection de cette technique. La phase **NdB_3O_6** est donc majoritaire par rapport à la phase inconnue, au bout de dix minutes de traitement thermique.

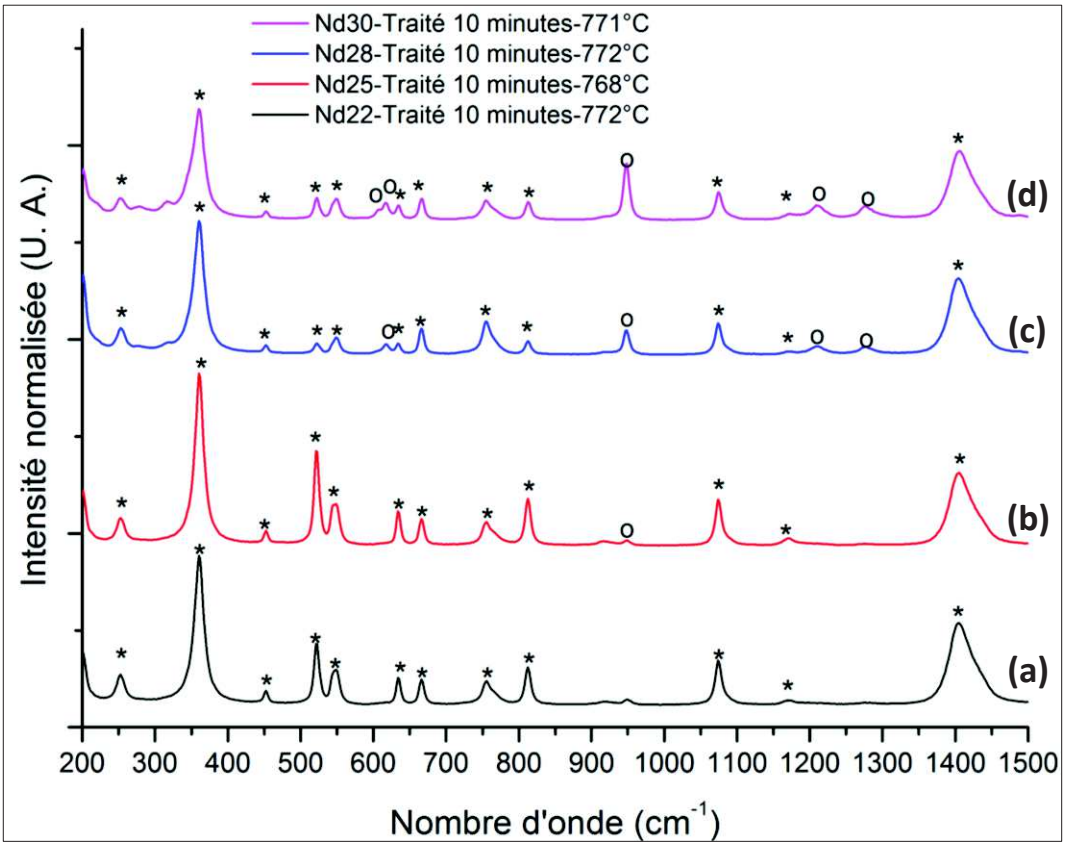


Figure 102. Spectres Raman des verres Ndx traités thermiquement dix minutes : (a) Nd22 à 772°C, (b) Nd25 à 768°C, (c) Nd28 à 772°C et (d) Nd30 à 772°C, avec l'attribution des pics à la phase NdB_3O_6 (*) et à une phase inconnue (o)

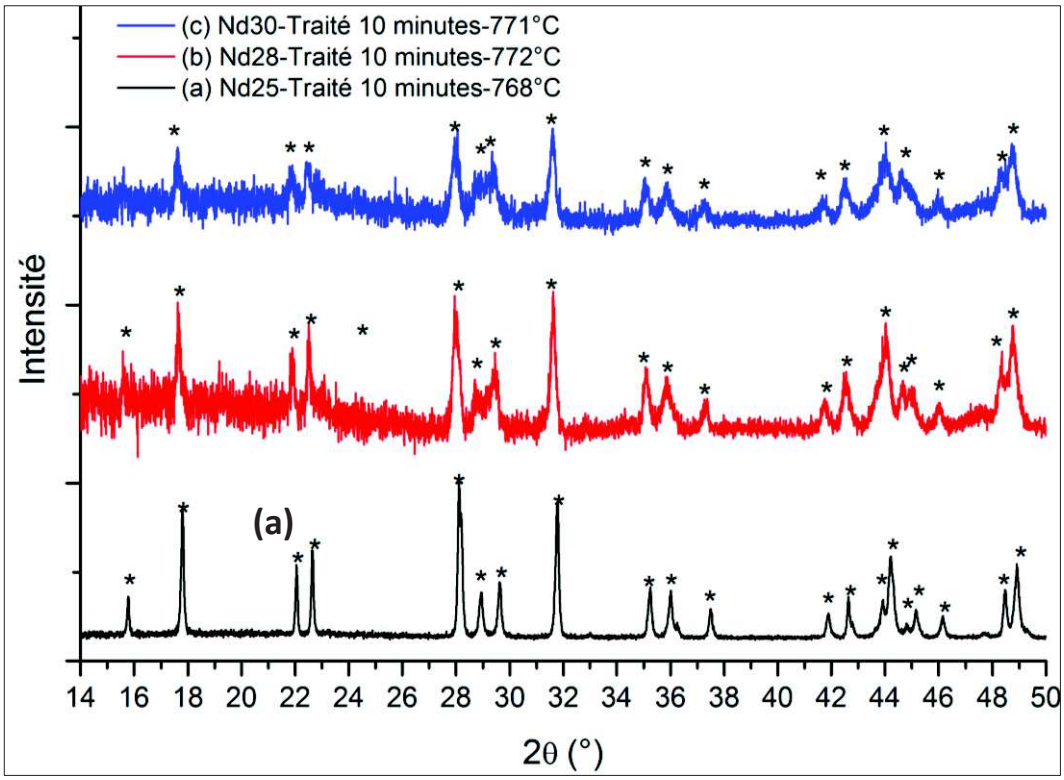


Figure 103. Diffractogrammes RX des verres Ndx traités thermiquement dix minutes : (a) Nd25 (768°C), (b) Nd28 (772°C) et (c) Nd30 (771°C), avec attribution des pics de diffraction au métaborate NdB_3O_6 (*).

Une comparaison peut être faite pour les compositions de la série Ndx entre les phases formées au cours du refroidissement et au cours du chauffage, comme cela a été pour les verres de la série Lax [Tableau 20].

Composition	Phases formées lors du refroidissement (élaboration)	Phases formées lors du chauffage
Nd22	H_3BO_3 (B_2O_3 hydraté)	NdB_3O_6
Nd25	-	NdB_3O_6
Nd28	NdB_3O_6 (majoritaire) + $NdBO_3$-LT (minoritaire)	NdB_3O_6 + phase inconnue
Nd30	NdB_3O_6 (majoritaire) + $NdBO_3$-LT (minoritaire)	NdB_3O_6 + phase inconnue

Tableau 20. Phases formées au cours du refroidissement des compositions Ndx, par trempe entre deux plaques métalliques lors de l'élaboration et au cours du chauffage.

Au refroidissement, pour les compositions contenant plus de 25 mol% de Nd_2O_3, un mélange de NdB_3O_6 et $NdBO_3$-LT est observé, constitué majoritairement de NdB_3O_6. En effet, d'après le **diagramme de phase B_2O_3-Nd_2O_3** [Chapitre 2, § 1.1], l'échantillon, au refroidissement, va rencontrer **essentiellement la courbe de liquidus correspondant à la cristallisation de NdB_3O_6**. Par ailleurs, pour le verre Nd30 notamment, l'échantillon va se trouver dans une **zone de liquide homogène plus étendue** et rencontrera la **courbe de liquidus correspondant à la cristallisation de $NdBO_3$-LT à plus basse température que dans le cas du lanthane.** Ces deux phénomènes **diminuent la tendance à la cristallisation de la phase $NdBO_3$-LT**. **Le processus de cristallisation, au cours du chauffage dans les verres du binaire B_2O_3-Nd_2O_3, semble simplifié par rapport au cas du binaire au lanthane car le signal ATD de la série de verres Ndx est plus simple. Cependant, en Raman, une phase inconnue est détectée, qui ne correspond à aucune des phases cristallines de borate de néodyme connues.**

Nous avons étudié la tendance à la cristallisation au sein des deux séries de verres binaires. Regardons maintenant en détail la cristallisation des verres de composition stœchiométrique La25 et Nd25.

3. ÉTUDE DE LA CRISTALLISATION DU VERRE DE MÉTABORATE DE TERRE RARE TRB_3O_6

Nous présentons ici nos résultats concernant les mécanismes et la cinétique de cristallisation d'une composition particulière de verre des systèmes B_2O_3-TR_2O_3, à savoir la composition métaborate de terre rare TRB_3O_6, dont la cristallisation est congruente, comme nous l'avions déjà dit dans les chapitres 2 et 3.

Rappelons tout d'abord qu'il existe **deux mécanismes de dévitrification des verres**, conduisant à la formation de cristaux : un mécanisme de cristallisation **homogène,** avec une nucléation ayant lieu à l'intérieur de la matrice vitreuse, et un mécanisme de cristallisation **hétérogène**, la nucléation se produisant alors préférentiellement au niveau des interfaces (surface, impuretés solides, bulles). Dans ce dernier cas, la présence des interfaces permet de réduire l'énergie de surface des germes, ce qui favorise leur formation. On pourrait donc penser que tous les verres à cristallisation congruente cristallise très facilement et de manière homogène. En réalité, cela dépend de la composition du verre et de l'existence ou non de différences structurales significatives entre verre et cristal.

Ainsi, dans le cas de verres de borates simples à cristallisation congruente, des travaux ont montré qu'il existait une corrélation entre le mécanisme de cristallisation dans les verres et les différences structurales entre le verre et le cristal correspondant [9], [10]. Par exemple, pour la composition diborate de sodium $Na_2O.2B_2O_3$, la structure entre le verre et le cristal diffère à courte comme à moyenne distance et la cristallisation de ce verre est hétérogène. En ce qui concerne le diborate de lithium $Li_2O.2B_2O_3$, les structures du verre et du cristal sont semblables et le mécanisme de cristallisation est homogène. D'après les travaux de la littérature et nos propres résultats présentés dans cette partie, le verre de composition métaborate de terre rare cristallise de façon hétérogène, avec une nucléation à partir de la surface [1]-[2] tandis que, suivant certains travaux, la structure du verre et du cristal seraient très proches [11]–[13], ce qui n'est pas cohérent avec les observations faites sur les verres de borates alcalins [9]-[10]. Contrairement à la littérature, nous avons montré, dans les chapitres 2 et 3, qu'il existait des différences structurales importantes entre verre et cristal de métaborate de terre rare. Regardons donc maintenant les mécanismes et la cinétique de cristallisation de la composition vitreuse de métaborate de terre rare (La25, Nd25). Les travaux présentés ci-après ont fait l'objet de deux publications, données en annexe 4.

3.1. Mécanisme de la croissance cristalline

Nous avons fait varier dans un premier temps la granulométrie de nos échantillons, afin d'étudier l'influence de celle-ci sur la cristallisation de la phase métaborate de terre rare à partir du verre de composition La25 [Fig. 104]. Nous observons une évolution significative de la position et de l'allure du pic de cristallisation. **A mesure que la taille des grains augmente, le pic se déplace vers les températures plus élevées [Fig. 104. b], diminue d'intensité δT_p [Fig. 104. c] et sa largeur à mi-hauteur ΔT_p augmente fortement [Fig. 104. d].**

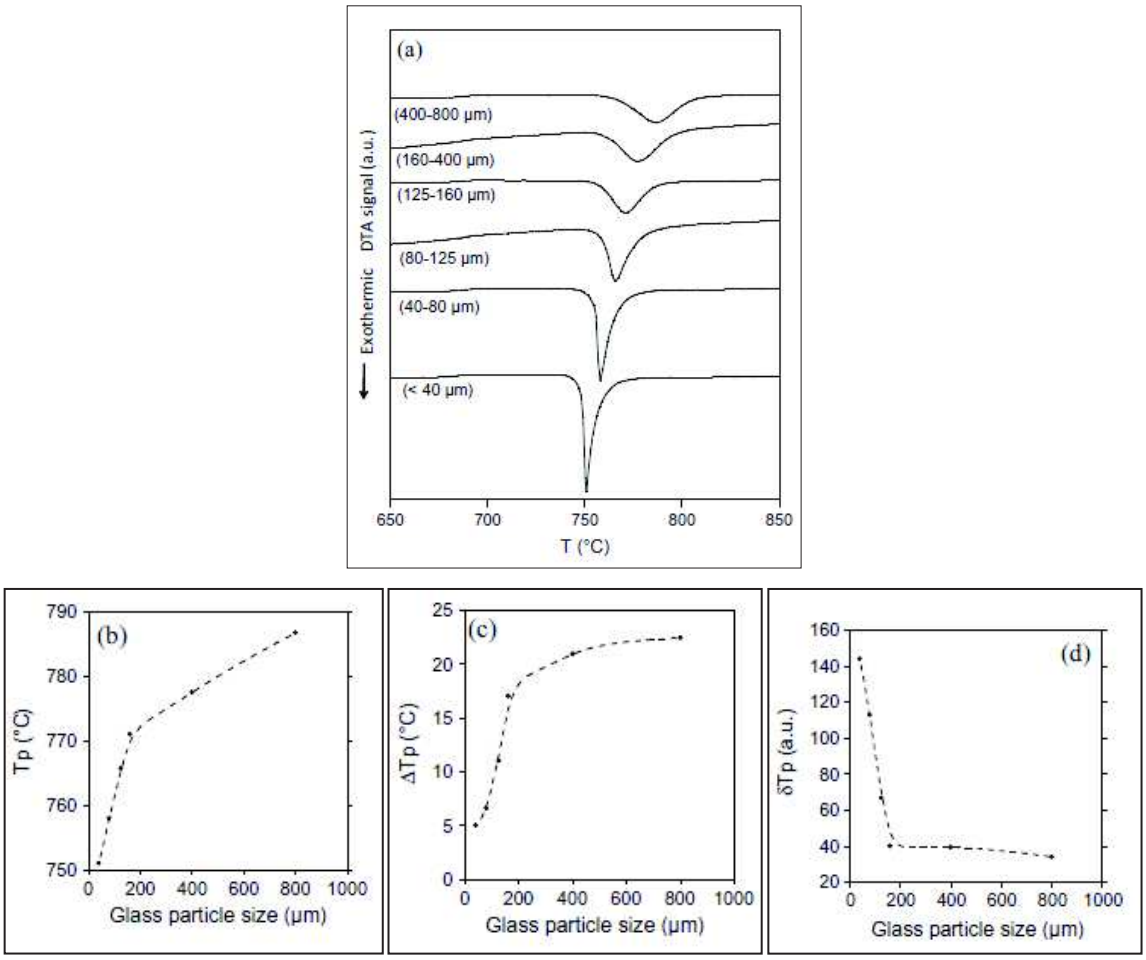


Figure 104. Evolution, pour le verre de composition La25, (a) du signal ATD, (b) de la température de cristallisation T_p, (c) de la largeur à mi-hauteur ΔT_p et (d) de l'intensité du pic de cristallisation δT_p en fonction de la taille des particules de notre échantillon de verre de composition métaborate.

L'augmentation de la granulométrie engendre une diminution de la surface spécifique de l'échantillon et donc l'évolution mise en évidence est caractéristique d'un mécanisme de cristallisation hétérogène. Elle est cohérente avec les résultats des études précédentes [1], [2]. Par ailleurs, ces résultats obtenus par ATD ont été **corroborés par des observations**

directes, par microscopie optique et MEB, sur des échantillons traités thermiquement [Fig. 105]. Les images illustrent bien la cristallisation à partir de la surface, avec la **formation d'une couche cristallisée** (notée CL), **recouvrant le verre massif**. Par microscopie électronique à balayage, nous observons la **croissance de cristaux sous forme d'aiguilles à partir de la surface** (S) [Fig. 105. c]. La différence de contraste entre la matrice vitreuse et les cristaux observée sur les clichés MEB en électrons rétrodiffusés, que nous n'attendions pas aussi importante car la composition est identique, est très certainement due à la différence de densité entre le verre (4,05 $g.cm^{-3}$) (mesurée au laboratoire) et le cristal (4,22 $g.cm^{-3}$) [14]. La croissance sous forme d'aiguilles rappelle le faciès des cristaux allongés que nous avons observés par MEB dans la partie précédente [§ 2.1]. Le manque de contraste chimique ne permettait pas, dans ce cas, de déterminer s'il s'agissait de phase métaborate ou bien d'othoborate $LaBO_3$. Au vu de ces résultats, nous pourrions associer les cristaux allongés au métaborate LaB_3O_6, même si seule l'analyse par microsonde électronique permettrait de conclure.

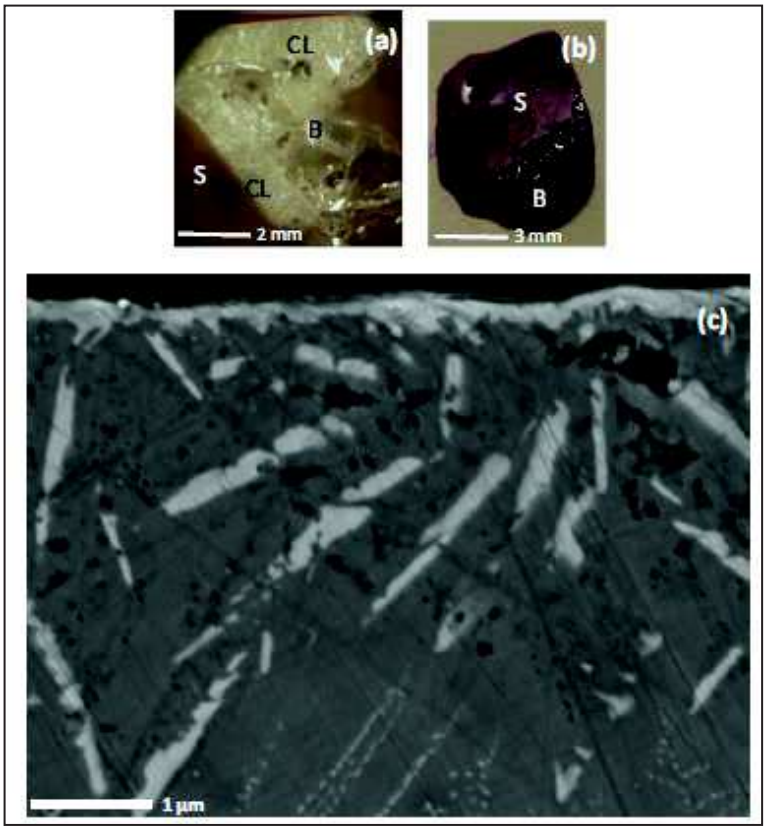


Figure 105. Observations par microscopie optique de la formation d'une couche cristallisée (CL), à la surface (S) du verre massif (B) pour (a) le verre La25 traité 12 minutes à 786°C et (b) le verre Nd25 traité quelques minutes à 761°C et (c) observations par MEB du verre La25 avec croissance d'aiguilles à partir de la surface.

Ce mécanisme de cristallisation hétérogène suggère donc l'existence de différences structurales entre verre et cristal de métaborate de terre rare [9]-[10]**, ce qui est en accord avec nos résultats structuraux présentés dans les chapitres 2 et 3**.

Nous allons maintenant étudier la cinétique de la croissance cristalline.

3.2. Énergies d'activation de la croissance cristalline

La cinétique de cristallisation a été étudiée en enregistrant **les thermogrammes du verre de composition métaborate La25 à différentes vitesses de chauffe α, comprises entre 1°C/min et 50°C/min** [Fig. 106]. Nous observons un **déplacement de T_p vers les températures plus élevées ainsi qu'une augmentation de l'intensité du pic δT_p à mesure que la vitesse de chauffe α augmente.**

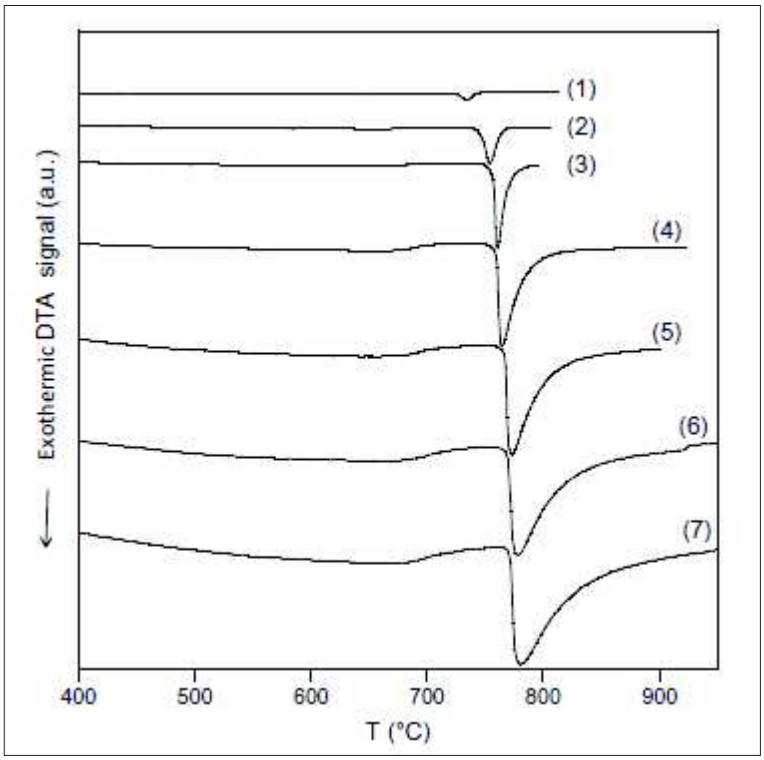


Figure 106. Evolution des thermogrammes du verre La25, de granulométrie 80-125 µm, enregistrés à différentes vitesses de chauffe α (valeurs visées): (1) 1°C/min, (2) 5°C/min, (3) 10°C/min, (4) 20°C/min, (5) 30°C/min, (6) 40°C/min, (7) 50°C/min. Les vitesses de chauffe réelles ont été recalculées et sont données dans le tableau 21.

En tenant compte du retard à la chauffe de l'appareil, nous avons recalculé les vitesses de chauffe réelles [Tableau 21].

Vitesse de chauffe α ($K.s^{-1}$)	T_p (K)
0,0163	1008
0,0841	1027,5
0,1736	1033,5
0,3596	1037,5
0,5466	1046
0,7496	1051
0,9405	1053,5

Tableau 21. Valeurs réelles des vitesses de chauffe α et températures de cristallisation T_p

A partir de la variation de T_p en fonction de la vitesse de chauffe α, nous avons obtenu E_c, l'énergie d'activation de la croissance cristalline, en utilisant l'équation de Kissinger modifiée (12) et l'équation d'Ozawa modifiée (13) [15]–[17] :

$$\ln\left(\frac{\alpha^n}{T_p^2}\right) = \frac{-mE_c}{RT_p} + A \quad (12)$$

$$\ln \alpha = \frac{-mE_c}{nRT_p} + B \quad (13)$$

Où *n* est la constante d'Avrami et *m* est la dimensionalité de la croissance cristalline, deux facteurs numériques dépendant du mécanisme de cristallisation au sein de l'échantillon, R est la constante des gaz parfaits et A et B sont deux constantes. Ces deux équations reposent sur plusieurs hypothèses : le nombre de germes ne varie pas durant la croissance cristalline, la vitesse de croissance cristalline est indépendante du temps à température fixée et enfin, le mécanisme de cristallisation ne change pas avec la vitesse de chauffe.

Voyons si les hypothèses nécessaires à l'utilisation de ces équations sont bien vérifiées. Nous avons vu que le mécanisme de cristallisation était hétérogène. **Nous pouvons supposer que le nombre de germes va atteindre un maximum,** dans une gamme de températures proche de la température de transition vitreuse T_g, comme c'est souvent le cas pour les verres [18], [19], et **que ce nombre va rester constant à plus haute température**. Ceci est en accord avec nos thermogrammes [Fig. 107], grâce auquels nous voyons que la différence entre la température T_g et le début de l'effet exothermique relatif à la cristallisation de TRB_3O_6 est relativement grande [Tableau 22].

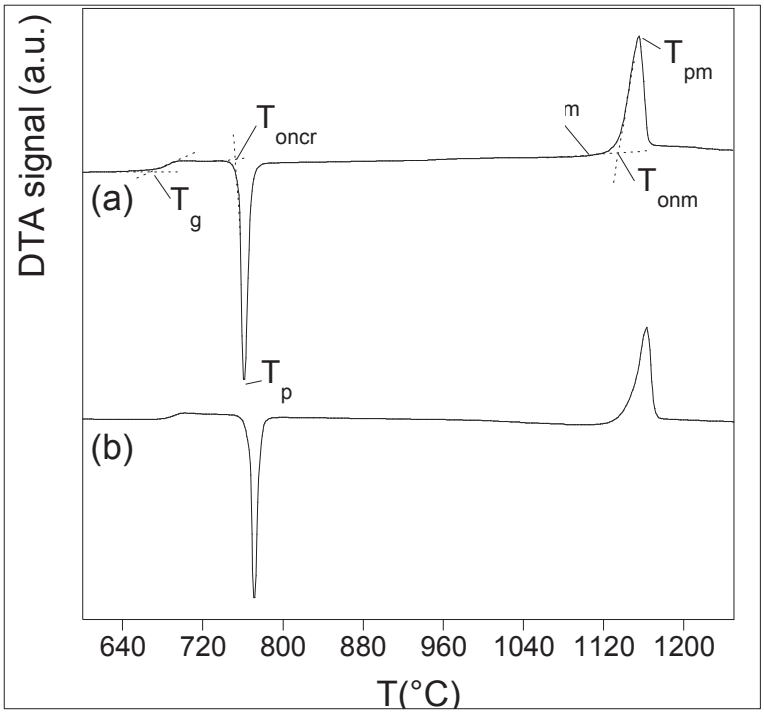


Figure 107. Thermogrammes des verres (a) La25 et (b) Nd25, mettant en valeur les températures caractéristiques : transition vitreuse T_g, début de cristallisation T_{oncr}, début de fusion T_{onm}, fusion T_{pm}.

Verre	T_g	T_{oncr}	T_p	T_{onm}	T_{pm}	T_m	$T_{gr} = \frac{T_g}{T_{pm}}$
La25	674	756	761	1135	1155	1141 ± 5	0,66
Nd25	681	766	771	1145	1163	1155 ± 5	0,66

Tableau 22. Températures caractéristiques (en °C): transition vitreuse T_g, début de cristallisation T_{oncr}, début de fusion T_{onm}, fusion T_{pm}. T_{gr} représente la température de transition vitreuse réduite, calculée avec les températures exprimées en Kelvin. Les températures de fusion des cristaux T_m sont tirées de la littérature [20], [21].

Ceci suggère que les gammes de températures de nucléation et de croissance cristalline sont probablement disjointes. Ceci pourrait également expliquer que lorsque nous laissons refroidir la fonte dans le creuset de platine à la sortie du four, chauffé à 1250°C, le mélange vitrifie facilement, sans trace de cristallisation à la surface de l'échantillon, alors que si la fonte est versée sur une plaque métallique, la tendance à la cristallisation est très importante et il faut presser très rapidement l'échantillon entre deux plaques pour obtenir un verre. **Dans le premier cas, la température reste homogène dans le creuset et le mélange refroidit à peu près à la même vitesse en surface et au cœur de l'échantillon. Ainsi, il n'y a pas de formation de germes dans la gamme de températures où la croissance cristalline peut avoir lieu. Lorsque le mélange atteint la température de nucléation, celle-ci est trop faible pour permettre la croissance cristalline. Dans l'autre cas, il va y avoir**

nucléation à la surface de l'échantillon en contact avec la plaque métallique, plus froide, puis croissance vers le cœur du mélange, là où la température est plus élevée.

La nature de la phase formée, LaB_3O_6, a été vérifiée dans la partie précédente, par spectrométrie Raman [Fig. 99]. Les résultats de DRX obtenus sur un échantillon de verre La25 (dopé à 1 mol% de Nd_2O_3 pour pouvoir l'étudier par absorption optique), traité thermiquement à 771°C, qui correspond à une température légèrement supérieure à celle du pic de cristallisation [Tableau 22], pendant différentes durées, le confirment également. **Il n'y pas de passage par une phase intermédiaire métastable** [Fig. 108].

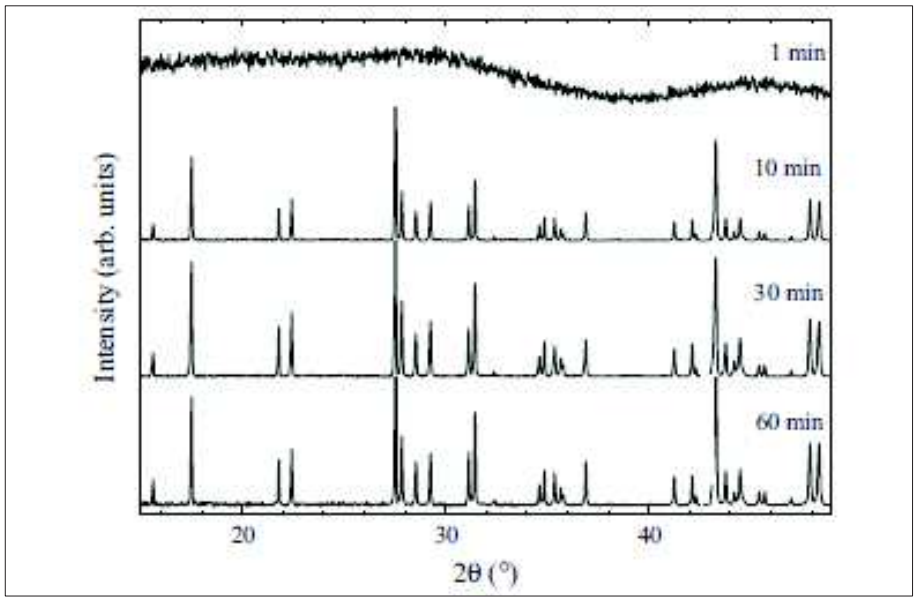


Figure 108. Diffractogrammes RX du verre de composition La25 (ici dopé à 1 mol% avec Nd_2O_3) à différentes durées de traitement thermique à 771°C : l'échantillon reste amorphe après 1 minute, puis cristallise directement sous forme de LaB_3O_6 pur, sans passage par une phase intermédiaire métastable.

Les cristaux de métaborate LaB_3O_6 se forment donc directement à partir du liquide et notre composition présente une cristallisation congruente. Il n'y a donc **pas de variation de la composition durant la cristallisation** et nous pouvons estimer que **la vitesse de croissance des cristaux restera constante. Les différentes hypothèses sur lesquelles reposent l'utilisation des équations (12) et (13) sont donc vérifiées**.

Au vu de nos observations en microscopies optique et électronique**, nous pouvons choisir comme paramètres** ***n = m = 1*** [16], [22]**,** pour nos équations cinétiques, **ce qui signifie que la nucléation a lieu uniquement à la surface de l'échantillon et que les cristaux croissent de façon unidimensionnelle.** En intégrant ces valeurs dans les équations (12) et (13), nous obtenons les équations de Kissinger (14) [16], [23] et d'Ozawa (15) [16] :

$$\ln\left(\frac{\alpha^n}{T_p^2}\right) = \frac{-E_c}{RT_p} + A \quad (14)$$

$$\ln \alpha = \frac{-E_c}{RT_p} + B \quad (15)$$

En tracant la variation de $\ln(\alpha/T_p^2)$ et de $\ln(\alpha)$ en fonction de $1/T_p$ [Fig. 109], nous pouvons extraire E_c. **Les deux valeurs obtenues,** grâce aux équations (14) et (15)**, sont très proches l'une de l'autre : 784 kJ.mol^{-1} (Kissinger) et 801 kJ.mol^{-1} (Ozawa**).

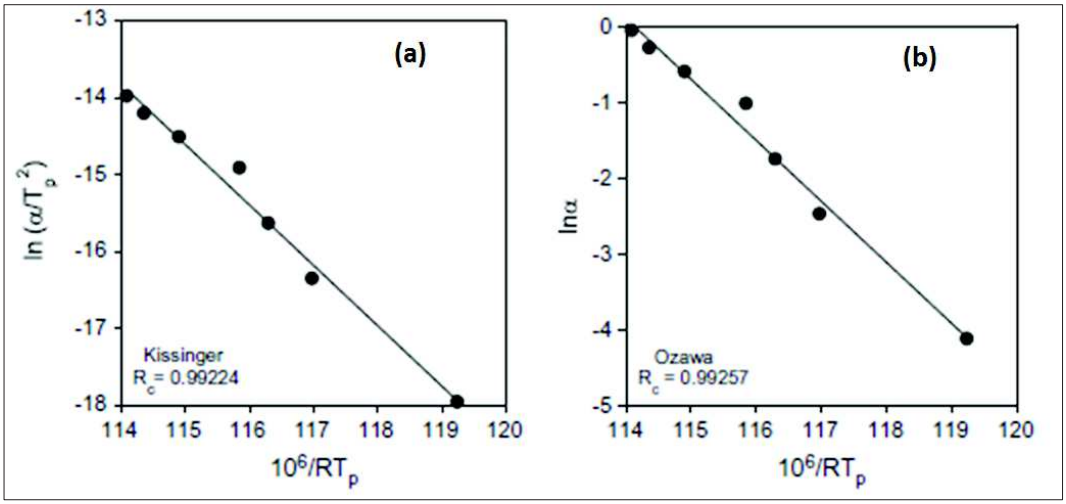


Figure 109. (a) Courbe de Kissinger et (b) courbe d'Ozawa avec le coefficient de régression linéaire R_c, relatives au verre de composition métaborate La25.

Ces deux valeurs d'énergie d'activation sont grandes en comparaison des valeurs connues pour les verres de borates et de silicates alcalins et alcalino-terreux. Par exemple, dans des systèmes comme $SrLiB_9O_{15}$, $2SiO_2.LiO_2$ et $2SiO_2.Na_2O.CaO$, E_c vaut respectivement 485 kJ.mol^{-1} [24], 355 kJ.mol^{-1} [25] et 333 kJ.mol^{-1} [25]. Les valeurs élevées d'énergie E_c que nous obtenons pour le verre de métaborate de lanthane sont néanmoins **en accord avec les valeurs d'énergie d'activation E_a de l'écoulement visqueux pour la même composition**, qui sont également importantes. D'après des travaux réalisés à 679°C [11] et 680°C [26], températures proches de celle de la transition vitreuse T_g (674°C), l'énergie d'activation E_a vaut respectivement 1672 kJ.mol^{-1} et 1468 kJ.mol^{-1}. Dans notre cas, les températures auxquelles nous avons déterminé E_c s'échelonnent entre 731 et 781°C. Or, nous pouvons nous attendre à ce que **la cinétique de cristallisation de notre composition soit dominée, dans cette gamme de température, par l'écoulement visqueux**. Ceci revient à dire que **E_c = E_a.** Dans ce cas, **l'énergie d'activation diminue avec l'augmentation de la température. Il**

s'agirait donc d'un liquide fragile, selon la classification d'Angell [27], dont l'énergie d'activation E_a est plus importante près de la température de transition vitreuse T_g. E_a diminue significativement quand $T>T_g$, signe que la structure du métaborate de lanthane se décompose à mesure que la température augmente. **Ces résultats sont corroborés par les données existant sur l'évolution de la viscosité en fonction de la température de la composition métaborate de lanthane** [28]. Le comportement en viscosité de ce verre s'écarte significativement de la loi d'Arrhénius et s'approche en cela d'autres verres de borate, comme $Na_2O.4B_2O_3$, ou des liquides ioniques et moléculaires [Fig. 28]. **Ce comportement en température pourrait s'expliquer par des considérations structurales,** le **réseau étant relativement dépolymérisé, en raison de la présence de nombreux atomes d'oxygène non pontants,** comme nous l'avons vu par spectrométrie Raman. Par ailleurs, il est aussi possible que **l'augmentation de la température favorise la conversion des tétraèdres BO_4 en unités BO_3**, comme proposé par Angell [28], par analogie avec les verres de borates alcalins. Il a été montré sur des verres de borates alcalins que la fragilité des liquides résultait de cette transformation [29].

Par ailleurs, **des résultats de la littérature sur des verres de silicates** [30] **ont montré une corrélation intéressante entre les mécanismes de cristallisation et la température de transition vitreuse réduite T_{gr} (= T_g/T_{pm}) :** seules les compositions vitreuses pour lesquelles T_{gr} est strictement inférieure à 0,58 cristallisent de manière homogène. **Pour les valeurs de T_{gr} supérieures ou égales à 0,58, la cristallisation du verre est hétérogène**. Cette évolution s'explique par l'existence d'une corrélation entre la température de transition vitreuse réduite et la vitesse de nucléation homogène maximale I_{max} [31] : I_{max} diminue fortement avec T_{gr}. Par ailleurs, il a été montré que la vitesse de croissance cristalline maximale dans les verres silicatés décroissait avec T_{gr} [32]. **Nous avons déterminé T_{gr} pour nos deux verres de composition métaborate, La25 et Nd25. Dans les deux cas, la valeur de T_{gr} vaut 0,66.** Ceci concorde avec les observations faites sur des verres silicatés : T_{gr} = 0,66 ≥ 0,58 et le mécanisme de cristallisation de la composition métaborate est hétérogène. Cependant, il n'existe pas de résultats dans la littérature concernant une possible corrélation entre T_{gr} et le processus de cristallisation pour les verres de borates. Nous avons donc rassemblé les valeurs de T_{gr} de quelques compositions boratées à cristallisation congruente [Tableau 23].

Verre	T_{gr}	Cristallisation
$BaO.B_2O_3$ [19]	0,61	Hétérogène
$Li_2O.B_2O_3$ [19]	0,62	Hétérogène
$Li_2O.2B_2O_3$ [10]	0,64	Homogène
La25 ($La_2O_3.3B_2O_3$)	0,66	Hétérogène
Nd25 ($Nd_2O_3.3B_2O_3$)	0,66	Hétérogène
$Na_2O.2B_2O_3$ [10]	0,71	Hétérogène
B_2O_3 [30]	0,75	Hétérogène

Tableau 23. Températures de transition vitreuse réduite et mécanisme de cristallisation de différents verres de borates à cristallisation congruente.

Les valeurs obtenues pour toutes les compositions signifieraient, par analogie avec les verres silicatés, que la cristallisation dans tous ces systèmes est hétérogène car $T_{gr} \geq 0,58$. **Or, ceci n'est pas vrai, par exemple, pour le verre de composition $Li_2O.2B_2O_3$, pour lequel la cristallisation est homogène** [10]. Cette **absence de corrélation** est peut-être le fait du changement de coordinence du bore ayant lieu avec l'augmentation de la température dans les verres borates [33].

4. CONCLUSION DU CHAPITRE 4

Nous avons étudié dans ce chapitre la **cristallisation des verres des systèmes binaires La_2O_3-B_2O_3 et Nd_2O_3-B_2O_3.** Nous avons vu que, dans le cas où TR = La, pour les compositions les plus riches en La_2O_3**, le verre cristallisait de manière intermédiaire sous forme de $LaBO_3$ HT, phase métastable dans la gamme de température où elle se forme, progressivement transformé en $LaBO_3$ LT**. L'apparition de la phase haute température est cinétiquement favorisée. La phase LaB_3O_6 cristallise pour tous les verres de la série. Dans le cas des verres les plus riches en B_2O_3, il s'agit de la seule phase cristallisant. Dans le cas de TR = Nd, il n'y a pas de cristallisation intermédiaire de $NdBO_3$ HT. Les verres cristallisent sous forme de NdB_3O_6 seul ou bien d'un mélange de NdB_3O_6 et de $NdBO_3$ LT.

Nous avons ensuite étudié de manière détaillée la cristallisation congruente des compositions métaborate de lanthane La25 et de néodyme Nd25. Il apparaît que la **cristallisation de ces compositions est de type hétérogène, dominée par la surface spécifique de l'échantillon. Ceci est en accord avec les différences structurales** existant

entre verre et cristal TRB_3O_6 que nous avons mises en évidence dans les chapitres 2 et 3, qui engendrent une nucléation préférentielle à partir de la surface. Par ailleurs, nous avons déterminé l'**énergie d'activation de la croissance cristalline E_c de LaB_3O_6**, en faisant varier la vitesse de chauffe lors de nos enregistrements ATD (**784 kJ.mol^{-1} (Kissinger) et 801 kJ.mol^{-1} (Ozawa)**). Ces **valeurs sont élevées pour des verres de borate.** Nous pouvons assimiler E_c à E_a : **l'énergie d'activation de l'écoulement visqueux E_a diminue quand la température augmente confirmant qu'il s'agit d'un liquide fragile,** en accord avec la littérature [27].

La structure et la tendance à la cristallisation des verres du système binaire TR_2O_3-B_2O_3 ont été étudiées en détails. Le système va maintenant être rendu plus complexe, par l'ajout de l'oxyde formateur de réseau vitreux le plus répandu, à savoir la silice SiO_2 et le système ternaire SiO_2-B_2O_3-TR_2O_3, jusqu'à présent peu connu, va être étudié.

5. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 4

[1] A. Marotta, V. N. Sigaev, E. V. Lopatina, et A. Aronne, « Non-isothermal crystallization of lanthanum-borate glasses », *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 15, n° 2, p. 145‑148, janv. 1996.

[2] A. C. Vaz de Araujo, I. T. Weber, B. S. Santos, et B. J. P. da Silva, « Spectroscopy and crystallization behavior of Eu3+-doped La2O3: B2O3 binary glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 219, p. 160–164, 1997.

[3] N. N. Vinogradova, L. N. Dmitruk, et O. B. Petrova, « Glass transition and crystallization of glasses based on rare-earth borates », *Glass Phys. Chem.*, vol. 30, n° 1, p. 1–5, 2004.

[4] Y. K. Voron'ko, L. N. Galaktionov, L. N. Dmitruk, O. B. Petrova, A. V. Popov, S. N. Ushakov, et V. E. Shukshin, « Spectroscopic studies of glasses based on rare-earth borates », *Glass Phys. Chem.*, vol. 32, n° 1, p. 47‑51, janv. 2006.

[5] Y. J. Seo, D. J. Shin, et Y. S. Cho, « Phase Evolution and Microwave Dielectric Properties of Lanthanum Borate-Based Low-Temperature Co-Fired Ceramics Materials », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, n° 7, p. 2352‑2355, 2006.

[6] A. Marotta, V. N. Sigaev, E. V. Lopatina, et A. Aronne, « Non-isothermal crystallization of lanthanum-borate glasses », *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 15, n° 2, p. 145–148, 1996.

[7] S. Lemanceau, G. Bertrand-Chadeyron, R. Mahiou, M. El-Ghozzi, J. C. Cousseins, P. Conflant, et R. N. Vannier, « Synthesis and Characterization of H-LnBO3 Orthoborates (Ln = La, Nd, Sm, and Eu) », *J. Solid State Chem.*, vol. 148, p. 229‑235, 1999.

[8] I. M. Shmyt'ko, I. N. Kiryakin, et G. K. Strukova, « Features of LaBO3 phase formation during solid-phase synthesis from the amorphous precursor state », *Phys. Solid State*, vol. 55, n° 7, p. 1468‑1475, juill. 2013.

[9] B. Chen, U. Werner-Zwanziger, M. L. F. Nascimento, L. Ghussn, E. D. Zanotto, et J. W. Zwanziger, « Structural Similarity on Multiple Length Scales and Its Relation to Devitrification Mechanism: A Solid-State NMR Study of Alkali Diborate Glasses and Crystals », *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, n° 48, p. 20725‑20732, déc. 2009.

[10] B. Chen, U. Werner-Zwanziger, J. W. Zwanziger, M. L. F. Nascimento, L. Ghussn, et E. D. Zanotto, « Correlation of network structure with devitrification mechanism in lithium and sodium diborate glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 356, n° 44‑49, p. 2641‑2644, oct. 2010.

[11] I. Chakraborty, J. Shelby, et R. Condrate, « Properties and Structure of Lanthanum Borate Glasses », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 67, n° 12, p. 782‑785, 1984.

[12] I. N. CHAKRABORTY, D. E. DAY, J. C. LAPP, et J. E. SHELBY, « Structure-Property Relations in Lanthanide Borate Glasses », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 68, n° 7, p. 368–371, 1985.

[13] K. Terashima, S. Tamura, S.-H. Kim, et T. Yoko, « Structure and Nonlinear Optical Properties of Lanthanide Borate Glasses », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 80, n° 11, p. 2903–2909, 1997.

[14] J. S. Ysker et W. Hoffmann, « Die Kristallstruktur des La[B3O6] », *Naturwissenschaften*, vol. 57, n° 3, p. 129‑129, mars 1970.

[15] P. Loiseau, D. Caurant, O. Majerus, N. Baffier, et C. Fillet, « Crystallization study of (TiO2, ZrO2)-rich SiO2-Al2O3-CaO glasses Part II Surface and internal crystallization processes investigated by differential thermal analysis (DTA) », *J. Mater. Sci.*, vol. 38, n° 4, p. 853‑864, févr. 2003.

[16] K. Matusita et S. Sakka, « Kinetic Study on Non-Isothermal Crystallization of Glass by Thermal Analysis (Commemoration Issue Dedicated to Professor Megumi Tashiro on the Occation of his Retirement) », 1981.

[17] I. W. Donald, « The crystallization kinetics of a glass based on the cordierite composition studied by DTA and DSC », *J. Mater. Sci.*, vol. 30, n° 4, p. 904–915, 1995.

[18] D. Caurant, I. Bardez, et P. Loiseau, « Crystallization of CaHf1−x Zr x Ti2O7 (0 ≤ x ≤ 1) zirconolite in SiO2–Al2O3–CaO–Na2O–TiO2–HfO2–ZrO2–Nd2O3 glasses », *J. Mater. Sci.*, vol. 42, n° 24, p. 10203‑10218, oct. 2007.

[19] P. F. James et R. W. Jones, « Glass Ceramics », in *High-Performance Glasses*, Glasgow and London: M. Cable and J. M. Parker, 1992, p. 102‑132.

[20] Levin, E. M. et H. F. McMurdie, « Phase Diagrams For Ceramists (Fig. 4150-4999) », in *Phase Diagrams For Ceramists*, vol. III, The American Ceramic Society, 1975, p. 137‑141.
[21] E. Levin, C. Robbins, et J. Waring, « Immiscibility and the System Lanthanum Oxide-Boric Oxide », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 44, n° 2, p. 87‑91, 1961.
[22] K. Matusita et S. Sakka, « Kinetic study of crystallization of glass by differential thermal analysis-criterion on application of Kissinger plot », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 38‑39, p. 741‑746, 1980.
[23] H. E. Kissinger, « Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis », *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, vol. 57, n° 4, p. 217–221, 1956.
[24] R. Vaish et K. B. R. Varma, « Crystallisation kinetics of SrLiB9O15 glasses by differential thermal analysis », *Phys. Chem. Glas.-Eur. J. Glass Sci. Technol. Part B*, vol. 49, n° 6, p. 334‑338, 2008.
[25] N. Koga, J. Šesták, et Z. Strnad, « Kinetics of crystallization in the soda-lime-silica system: Part 1. Na2O · CaO · 2SiO2 and Na2O · CaO · 3SiO2 glasses by DTA », *Thermochim. Acta*, vol. 203, p. 361‑372, 1992.
[26] S. V. Nemilov et L. K. Shmatok, « Viscosity and structure of zinc oxide-lanthanum oxide-boron oxide system glasses », *NEORGANICHESKIE Mater.*, vol. 4, p. 2166‑2170, 1968.
[27] C. A. Angell, « SPECTROSCOPY SIMULATION AND SCATTERING, AND THE MEDIUM RANGE ORDER PROBLEM IN GLASS », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 73, p. 1‑17, 1985.
[28] C. A. Angell, C. A. Scamehorn, D. J. List, et J. Kieffer, « Glassforming liquid oxides at the fragile limit of the viscosity-temperature relationship », *Proccedings XV Int. Congr. Glass*, p. 204‑209, 1989.
[29] O. Majérus, L. Cormier, G. Calas, et B. Beuneu, « Temperature-induced boron coordination change in alkali borate glasses and melts », *Phys. Rev. B*, vol. 67, n° 2, janv. 2003.
[30] E. D. Zanotto, « Isothermal and adiabatic nucleation in glass », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 89, p. 361‑370, 1987.
[31] V. M. Fokin, E. D. Zanotto, et J. W. P. Schmelzer, « Homogeneous nucleation versus glass transition temperature of silicate glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 321, n° 1‑2, p. 52‑65, juin 2003.
[32] V. M. Fokin, M. L. F. Nascimento, et E. D. Zanotto, « Correlation between maximum crystal growth rate and glass transition temperature of silicate glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 351, n° 10‑11, p. 789‑794, avr. 2005.
[33] L. Cormier, O. Majérus, D. R. Neuville, et G. Calas, « Temperature-Induced Structural Modifications Between Alkali Borate Glasses and Melts », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, n° 1, p. 13–19, 2006.

CHAPITRE 5

DOMAINE VITRIFIABLE ET STRUCTURE DES VERRES DANS LE SYSTÈME TERNAIRE SiO_2-B_2O_3-TR_2O_3

CHAPITRE 5 - DOMAINE VITRIFIABLE ET STRUCTURE DES VERRES DANS LE SYSTÈME TERNAIRE SiO_2-B_2O_3-TR_2O_3……169

1. ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE DU SYSTÈME TERNAIRE SiO_2-B_2O_3-TR_2O_3……171
1.1. Phases cristallines présentes dans le système ternaire……171
1.2. Étendue du domaine vitrifiable et propriétés physico-chimiques des verres obtenus……178

2. EXPLORATION DU DOMAINE VITRIFIABLE……182
2.1. Stratégie……182
2.2. Résultats : Étendue du domaine vitrifiable et phases aux limites……184
2.3. Conclusion……193

3. CARACTÉRISATIONS STRUCTURALES DES VERRES DES SÉRIES Ax ET Bx DU SYSTÈME TERNAIRE SiO_2-B_2O_3-La_2O_3……195
3.1. Apport de la spectrométrie Raman……195
3.2. Apport de la RMN du solide……199
3.2.1. Résultats pour le noyau ^{11}B……199
3.2.2. Résultats pour le noyau ^{29}Si……205
3.2.3. Résultats pour le noyau ^{17}O……208
3.3. Apport de l'absorption optique……212
3.4. Évolution de la température de transition vitreuse dans les verres de la série Ax……213
3.5. Résumé de la partie 3……215

4. ÉTUDE DE LA CRISTALLISATION AU SEIN DES VERRES DE LA SÉRIE Ax……217
4.1. Étude par analyse thermique différentielle……217
4.2. Traitements thermiques sur les verres de la série Ax……219

5. CONCLUSION DU CHAPITRE 5……226

6. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 5……228

CHAPITRE 5

DOMAINE VITRIFIABLE ET STRUCTURE DES VERRES DANS LE SYSTÈME TERNAIRE SiO_2-B_2O_3-TR_2O_3

1. ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE DU SYSTÈME TERNAIRE SiO_2-B_2O_3-TR_2O_3

Dans le cadre de notre travail, axé sur la structure de verres d'oxydes riches en bore et en terre rare, nous nous sommes concentrés dans un premier temps sur le système le plus simple, à savoir le système binaire B_2O_3-TR_2O_3 [Cf. Chapitres 2-4]. Nous allons maintenant ajouter à ce binaire l'oxyde formateur le plus répandu : la silice SiO_2. Cela va nous permettre de nous rapprocher des compositions de systèmes plus complexes contenant ces trois oxydes, comme les verres de confinement pour les déchets nucléaires. Ceux-ci contiennent en effet, en masse, 45% de SiO_2, 14% de B_2O_3 et jusqu'à 4 % de TR_2O_3. Il existe peu de données sur le système ternaire SiO_2-B_2O_3-TR_2O_3 dans la littérature, et notamment sur le domaine vitreux, en raison de la difficulté à obtenir des verres homogènes. La plupart du temps, un oxyde modificateur, comme Na_2O, est ajouté au système, facilitant l'incorporation des ions TR^{3+} au sein du réseau vitreux. Les informations existantes concernent majoritairement les phases cristallines du ternaire. C'est pourquoi nous allons commencer ce chapitre en les décrivant.

1.1. Phases cristallines présentes dans le système ternaire

Nous étudierons principalement le lanthane dans la suite de cette étude, raison pour laquelle nous nous sommes concentrés sur cette terre rare dans cette partie bibliographie. Dix phases cristallines contenant SiO_2, B_2O_3 et La_2O_3 sont reportées dans la littérature [Fig. 110] : trois dans le système binaire B_2O_3-La_2O_3 (La_3BO_6, $LaBO_3$ et LaB_3O_6) [Cf. Chapitre 2, § 1.1], trois dans le système binaire SiO_2-La_2O_3 (La_2SiO_5, $La_{9,33}Si_6O_{26}$ et $La_2Si_2O_7$) [Annexe 5] et quatre phases contenant simultanément SiO_2, B_2O_3 et La_2O_3 ($LaBSiO_5$, $La_3Si_2BO_{10}$, $La_{9,66}Si_5BO_{26}$ et $La_5Si_2BO_{13}$). Ce sont ces dernières qui seront l'objet de notre attention dans cette première partie.

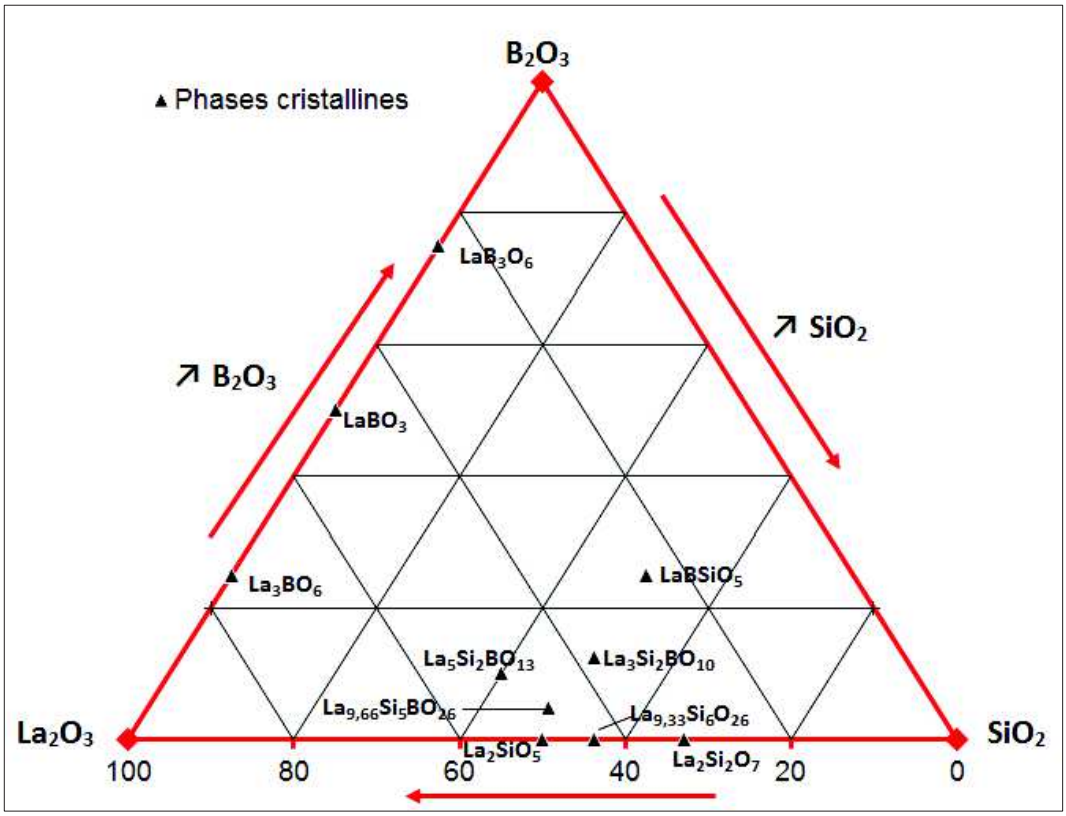


Figure 110. Diagramme ternaire SiO_2-B_2O_3-La_2O_3 présentant toutes les phases cristallines du ternaire ainsi que des binaires associés.

La phase de type stillwellite $TRBSiO_5$ a d'abord été découverte dans un gisement australien [1], avec comme terre rare majoritaire le cérium. Cette phase a ensuite été synthétisée par réaction à l'état solide ou par voie hydrothermale et étudiée pour les terres rares suivantes : La, Ce, Pr, Nd et Sm [2]–[4]. . La structure de la stillwellite appartient au système cristallin trigonal (groupe d'espace $P3_1$) [5]. Elle est composée de **chaînes hélicoïdales infinies, faites uniquement d'unités BO_4 et SiO_4** [Fig. 111]. Les tétraèdres **SiO_4 sont de type Q^2, c'est-à-dire que les atomes de silicium portent tous deux atomes d'oxygène non pontants (ONP) et deux atomes d'oxygène pontants (OP).** Ces unités silicatées sont **liées à deux tétraèdres BO_4 consécutifs, qui eux ne portent aucun atome d'ONP, formant ainsi des anneaux de type $[B_2SiO_7]^{2-}$,** le long de l'axe 3_1 du cristal.

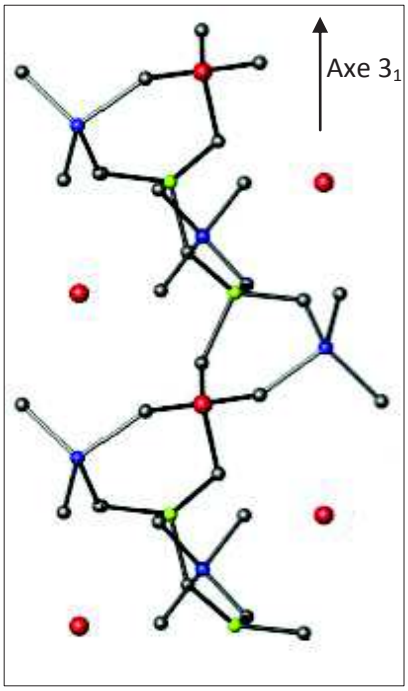


Figure 111. Structure cristalline de la phase stillwellite, $TRBSiO_5$. Si est en bleu, B est en vert, La en rouge et O en gris.

Le cristal possède donc **deux types de liaison : Si-O-$^{[4]}$B et $^{[4]}$B-O-$^{[4]}$B.** Il n'existe **pas de trièdres BO_3** dans cette structure cristalline, à la différence de toutes les phases cristallines du système TR_2O_3-B_2O_3 que nous avons vues dans les chapitres précédents. Les **ions TR^{3+}** sont situés le long de l'axe formé par les atomes de silicium. **Leur sphère de coordinence comprend neuf atomes d'oxygène** [Tableau 24] : quatre atomes d'ONP, portés par les atomes de silicium, quatre atomes d'OP faisant partie des liaisons Si-O-B et enfin un atome d'OP provenant d'une liaison B-O-B. Il est intéressant de noter les similarités entre les compositions stillwellite $LaBSiO_5$, que l'on peut aussi écrire $La_2O_3.B_2O_3.2SiO_2$, et métaborate de lanthane LaB_3O_6, notée $La_2O_3.3B_2O_3$. Nous remarquons que la transformation de LaB_3O_6 en $LaBSiO_5$ équivaut à remplacer 2 B_2O_3 par 2 SiO_2. La phase métaborate LaB_3O_6 est aussi formée de chaînes infinies mettant en jeu des tétraèdres BO_4 [Cf. Chapitre 2, § 1.2]. Lorsque la température est supérieure à 140°C (pour TR= La), la phase subit une transformation vers une structure monoclinique (groupe d'espace $P3_121$), entraînant une légère distorsion de la structure, tout en conservant les chaînes hélicoïdales. Cette phase stillwellite est intéressante en raison de ses propriétés ferroélectriques, piézoélectriques et également d'optique non linéaire [6], [7]. Des travaux de dissolution sur un verre de confinement des déchets nucléaires, réalisés en conditions extrêmes, ont également montré qu'un des produits de dissolution était la phase stillwellite [8].

Formule	$TRSiBO_5$	$TR_3Si_2BO_{10}$	$TR_5Si_2BO_{13}$
Nom minéralogique	Stillwellite (RE=Ce)	-	Oxyapatite
Terre rare	La, Ce, Pr, Nd, Sm	La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy	Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Tb
Groupe d'espace	$P3_1$	*Pbca*	$P6_3/m$
Coordinence du bore	4	3	4
ONP/atome de bore	0	2	4
Distances B-O (Å)	1,37-1,58 (1,48)	1,329-1,475 (1,384)	1,557-1,615 (1,593)*
Unités Q^n (SiO_4)	Q^2	Q^0, Q^1	Q^0
Distances Si-O (Å)	1,586-1,659 (1,623)	1,627-1,650 (1,638)	1,557-1,615 (1,593)**
Coordinence du lanthane	9	8 (La1) ou 9 (La2 et 3)	7 (6h) ou9 (4f)
Distances La-O (Å)	2,412-2,762 (2,591)	2,395-2,997 (2,588)	2,304-2,825 (2,515-2,605)
Groupements anioniques	Chaînes hélicoïdales d'anneaux de 2 $[BO_4]^-$ liés à $[SiO_4]^{2-}$	$[BSiO_6]^{5-}$; $[SiO_4]^{4-}$	$[SiO_4]^{4-}$, $[BO_4]^{5-}$, O^{2-}

Tableau 24. Informations structurales sur les phases cristallines du système ternaire SiO_2-B_2O_3-TR_2O_3. Les distances moyennes sont données par site entre parenthèses. * Attention dans l'oxyapatite, Si et B partageant le même site, ces distances s'appliquent donc au site moyen. Il est vraisemblable que les distances B-O soient plus courtes, par relaxation locale. ** De même, les distances Si-O sont vraisemblablement plus longues. Des distances moyennes de 1,48 Å pour B-O et 1,65 Å pour Si-O rendent compte de la valeur moyenne de 1,593 Å.

Dans le cas où TR = Gd, une phase de même stœchiométrie que la stillwellite se forme ($GdBSiO_5$), mais elle appartient au système cristallin monoclinique. La structure est identique à celle rapportée dans la littérature pour des borogermanates de terres rares, $TRBGeO_5$ avec des terres rares plutôt petites (TR = Nd-Dy) [4], [9]. Pour les terres les plus grosses (TR = La-Nd) [4], [9], formant également des phases cristallines de stœchiométrie $TRBGeO_5$, la structure cristalline est la même que celle de la stillwellite et elles possèdent également des propriétés ferroélectriques.

La référence [10] reporte la synthèse de la **composition $TR_3Si_2BO_{10}$** (TR = Sm [11], Eu [12], Ce [13], Nd [14], La [15], Gd [15], Dy[15]). Cette structure cristalline est orthorombique (groupe d'espace Pbca) [10] et est constituée d'une **alternance de couches de tétraèdres $[SiO_4]^{4-}$ (unités Q^0, porteuses de quatre atomes d'ONP) et de groupes $[BSiO_6]^{5-}$,** le long de l'axe c [Fig. 112]. Les groupes $[BSiO_6]^{5-}$ sont formés d'un triangle BO_3 porteur de deux atomes d'ONP et d'un atome d'OP ($BØO_2^{2-}$) lié à un tétraèdre SiO_4 (unités Q^1, porteuses d'un atome d'OP et de trois atomes d'ONP) par un atome d'oxygène. Il n'y a **pas de tétraèdres BO_4** dans cette structure cristalline et les seules liaisons observées sont de type Si-O-$^{[3]}$B. Les groupes **$[BSiO_6]^{5-}$ sont analogues aux groupes $[Si_2O_7]^{6-}$** que l'on observe dans la phase cristalline $La_2Si_2O_7$, où deux groupements SiO_4, de type Q^1, sont liés entre eux par un atome d'OP. **Les ions terres rares** possèdent **trois sites distincts** dans cette structure et leur sphère de coordinence compte huit ou neuf atomes d'oxygène [Tableau 24].

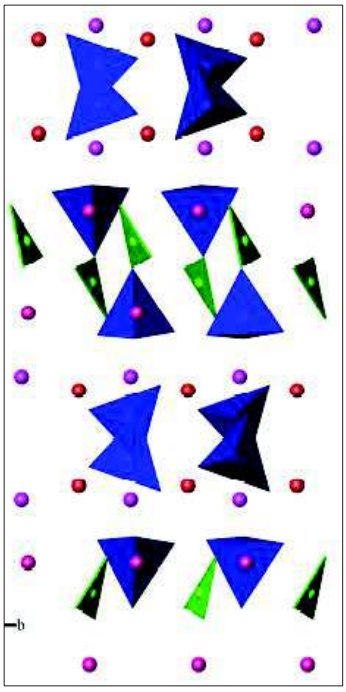


Figure 112. Structure cristalline de la phase $TR_3Si_2BO_{10}$, avec TR = La d'après [15], projection selon a mettant en valeur l'alternance de couches de tétraèdres SiO_4 (en bleu) et de dimères $[BSiO_6]^{5-}$ (constitués d'un tétraèdre SiO_4 (en bleu) et d'un triangle BO_3 (en vert). Les deux types de lanthane apparaissent en rose et rouge.

Ces cristaux ont été dans un premier temps obtenus lors de tentatives pour former d'autres phases cristallines riches en terres rares, comme des borovanadates ou bien des fluoroborates, par réaction dans des ampoules de quartz scellées [11],[13]-[14] (ce qui a mené à une contamination de la fonte par SiO_2). Ces phases ont ensuite été préparées intentionnellement par réaction à l'état solide, par des méthodes de transport en phase

vapeur [12] ou par réactions en solution à haute température [15]. Très récemment, des travaux sur des verres modélisant les matrices de confinement pour les déchets nucléaires ont montré que la phase $Nd_3Si_2BO_{10}$ avait tendance à cristalliser [16].

La **phase oxyapatite $TR_5Si_2BO_{13}$**, avec TR = La[17], [18], Y[18], Gd[18]-[19] , Pr[19], Nd[19], Sm[19], Eu[19], Dy[19], Tb[20], appartient au système cristallin hexagonal (groupe d'espace $P6_3/m$). Cette structure est **analogue à la phase apatite purement silicatée $TR_{9.33}Si_6O_{26}$, dans laquelle deux atomes de silicium sont remplacés par deux atomes de bore par unité formulaire. Cette substitution conduit à un excès de charges négatives qui sont compensées par deux tiers d'ions TR^{3+} supplémentaires par unité formulaire,** donnant la phase $TR_{10}Si_4B_2O_{26}$, plus simplement notée $TR_5Si_2BO_{13}$. Cette structure consiste en des **unités $[SiO_4]^{4-}$ (unités Q^0) et des unités $[BO_4]^{5-}$,** ainsi que des atomes **d'oxygène libres O^{2-}**, c'est-à-dire connectés ni au bore ni au silicium [Fig. 113]. Il est intéressant de noter la **présence de tétraèdres borates extrêmement chargés, avec quatre atomes d'ONP**. C'est, semble-t-il, **le seul exemple du genre dans une structure cristalline**. Au sein de la structure apatite, les ions TR^{3+} possèdent deux sites différents, de coordinence 7 (site 6h) ou bien de coordinence 9 (site 4f). Le site 6h comprend un atome d'oxygène libre et 6 atomes d'ONP tandis que la sphère de coordination du site 4f contient exclusivement des atomes d'ONP.

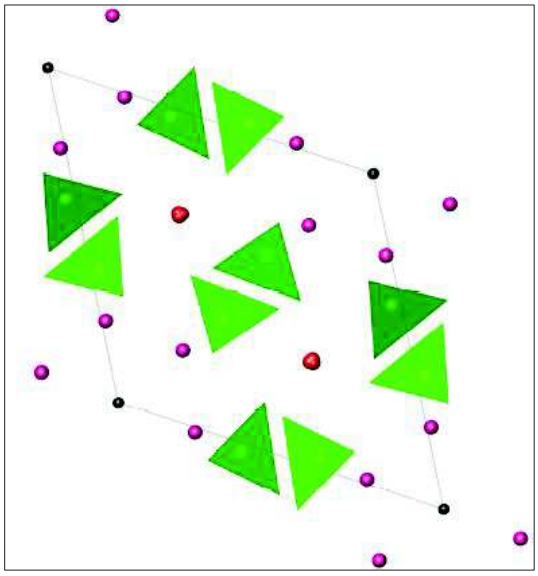


Figure 113. Structure cristalline de la phase $TR_5Si_2BO_{13}$, avec TR = La, mettant en valeur (en vert) les tétraèdres BO_4 et SiO_4. Les atomes rouges correspondent à La en site 4f, les atomes roses à La en site 6h, et les atomes noirs aux anions O^{2-} sur l'axe c.

Ces cristaux peuvent être obtenus par voie humide, par flux ou bien par réaction à l'état solide. La phase oxyapatite $TR_5Si_2BO_{13}$ pour TR = Tm, Yb et Lu n'a pu être synthétisée (par voie humide [18]) en raison de la trop petite taille des ions TR^{3+}(obtention d'un mélange TR_2SiO_5 + $TRBO_3$). Les composés $TR_5Si_2BO_{13}$ représentent de bonnes matrices pour la préparation de matériaux luminescents ou bien possédant des propriétés magnéto-optiques [18]–[21].

La dernière phase cristalline connue du système ternaire est **$La_{9,66}Si_5BO_{26}$**. Il existe une seule étude dans la littérature sur cette phase [17]. Elle cristallise dans la structure oxyapatite que nous venons de présenter. Pour cette phase, **en partant de la phase apatite $La_{9,33}Si_6O_{26}$, un seul atome de silicium est remplacé par un atome de bore**, entraînant l'apparition d'un excès de charges négatives, compensées par l'ajout d'un tiers d'ions La^{3+} par unité formulaire.

D'autres tentatives de synthèse de phases cristallines encore plus riches en terre rare ont abouti à l'obtention de mélanges contenant les phases La_2SiO_5 et La_3BO_6 en différentes proportions [Fig. 114].

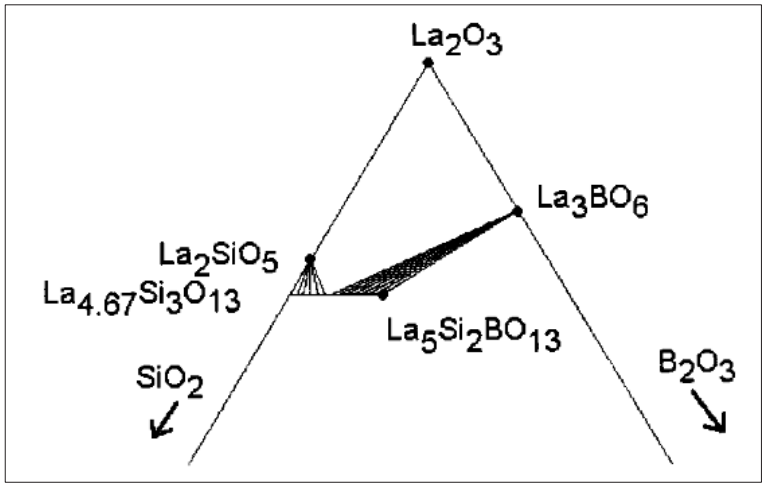


Figure 114. Pôle riche en La_2O_3 du diagramme ternaire SiO_2-B_2O_3-La_2O_3, montrant la zone de composition explorée en gris, où l'on obtient un mélange en différentes proportions de La_2SiO_5 et La_3BO_6, d'après [17]

Maintenant que nous avons passé en revue les phases cristallines connues du système ternaire SiO_2-B_2O_3-La_2O_3, penchons-nous sur les données concernant le domaine vitrifiable.

1.2. Étendue du domaine vitrifiable et propriétés physico-chimiques des verres obtenus

Le diagramme binaire La_2O_3-B_2O_3, que nous avons présenté en détails dans le chapitre 2, possède un important domaine de séparation de phase vers le pôle riche en B_2O_3. Cette tendance à la séparation de phase est également observée dans le binaire La_2O_3-SiO_2, vers le pôle riche en SiO_2 [Annexe 5]. Il est donc raisonnable de supposer qu'il sera difficile d'obtenir des verres homogènes et transparents, riches en silice et/ou en oxyde de bore. Par ailleurs, La_2O_3 étant très réfractaire et n'étant pas formateur de réseau vitreux, l'obtention de verres riches en La_2O_3 risque également d'être difficile. Ces considérations sur la possibilité de vitrifier dans le système ternaire ont d'ailleurs déjà été évoquées dans la littérature [22].

Cependant, suite à la découverte et à l'étude des matériaux de type stillwellite, plusieurs études ont été réalisées dans le but de vitrifier des compositions du système ternaire SiO_2-B_2O_3-La_2O_3 (dénommé système LBS dans ces études) puis de former des vitrocéramiques présentant des propriétés ferroélectriques par cristallisation contrôlée des verres [23]–[25]. Plusieurs compositions vitreuses ont ainsi été obtenues, par fusion sous air entre 1480°C et 1550°C, suivie d'une trempe entre deux plaques métalliques, dans un domaine restreint du système ternaire, proche de la composition stillwellite. D'après les auteurs, certains échantillons seraient amorphes et transparents, comme la composition stilwellite ($LaBSiO_5$). Toutefois, il est important de souligner que la majorité des échantillons a été élaborée dans des creusets de corindon, ce qui a certainement entraîné une contamination de la fonte par Al_2O_3, facilitant peut-être la vitrification et réduisant sa tendance à la séparation de phase. Toutefois, pour la composition stillwellite $LaBSiO_5$, des essais de vitrification auraient été réalisés en creuset de platine.

Dans le cadre de ces études, les températures de transition vitreuse (à la fin de l'effet endothermique) obtenues à partir des thermogrammes ATD [Fig. 115] sont comprises entre 710 et 740°C pour les verres proches de la composition stillwellite [23], [24]. Pour certaines compositions du système, plusieurs effets exothermiques sont observés [Fig. 115], compris entre 870 et 930°C, relatifs à la cristallisation de différentes phases.

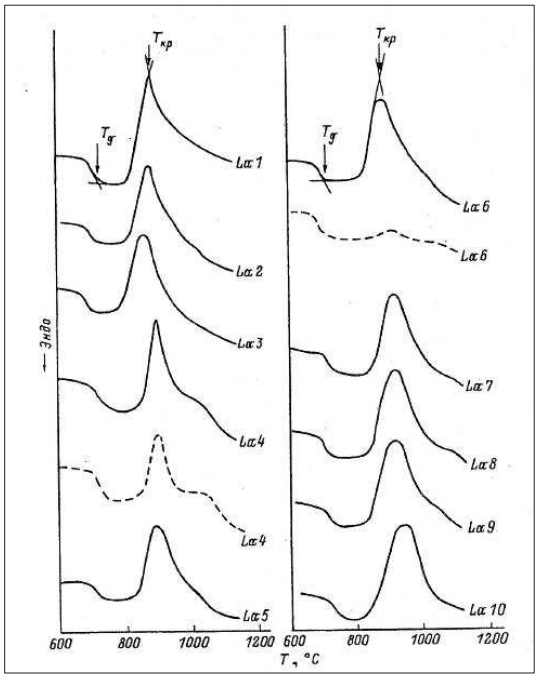


Figure 115. Thermogrammes ATD des verres du système ternaire SiO_2-B_2O_3-La_2O_3 étudiés dans [23], mettant en valeur les différents effets endothermiques et exothermiques. L'échantillon La5 correspond dans cette étude au verre de composition stillwellite.

Trois phases cristallines, seules ou en mélange, ont été mises en évidence lorsque les échantillons vitreux sont traités thermiquement : la phase stillwellite $LaBSiO_5$, la phase orthoborate $LaBO_3$ LT et la phase α-$La_2Si_2O_7$. Enfin, différentes propriétés de ces verres ont été étudiées, telles que la densité, la perméabilité diélectrique et la perte diélectrique.

La recristallisation du verre de composition stillwellite $LaBSiO_5$ pour obtenir une vitrocéramique induirait un certain désordre dans les cristallites, dû à la rotation des unités BO_4 dans la structure par rapport à leur position théorique, d'après des études en réflectivité infrarouge et en spectrométrie Raman [Fig. 116] [25]. Notons qu'aucune étude n'a été réalisée par RMN du solide sur ce système pour suivre par exemple l'évolution de l'environnement des noyaux bore et silicium. Plus récemment, des travaux se sont intéressés aux caractéristiques électrodynamiques de ce type de verres, pour des applications optiques [26].

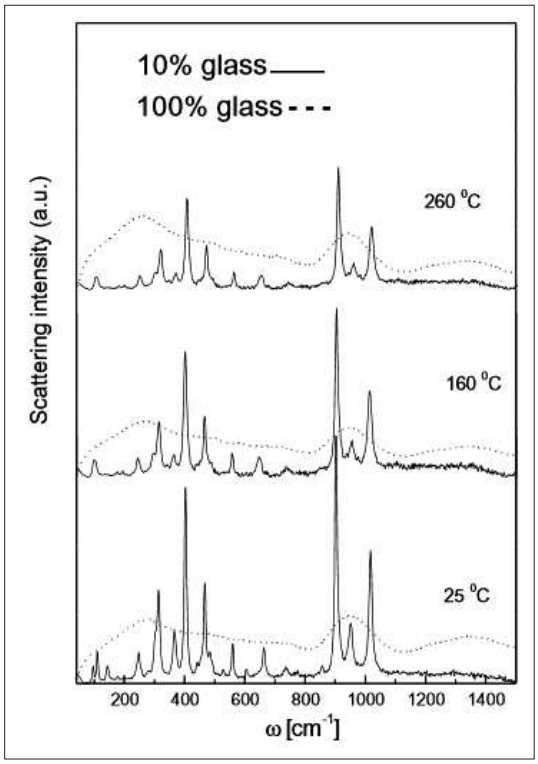


Figure 116. Spectres Raman du verre de composition stillwellite, avant et après recristallisation à différentes températures, d'après [25]

Cependant, la majorité des études reportées dans la littérature conduisant à des vitrocéramiques stillwellite concerne des compositions de borogermanates de terres rares, des verres analogues dans lesquels le silicium est remplacé par du germanium ($REBGeO_5$) [24], [27]-[28]. Différentes raisons sont à l'origine de l'intérêt porté à ces compositions : i) il est plus facile de vitrifier les compositions dans lesquels Si est remplacé par Ge, ii) les verres de germanates montrent une plus grande tendance à la cristallisation sous forme de stillwellite à basse température et enfin iii) les cristaux de $LaBGeO_5$ combinent différentes propriétés intéressantes, comme une grande résistance électrique et un coefficient pyroélectrique élevé.

Une autre étude récente, portant sur des verres à indice de réfraction élevé dans le système $BaO–La_2O_3–B_2O_3–TiO_2–SiO_2$, présente quelques informations sur le système ternaire SiO_2-B_2O_3-La_2O_3 [29]. Les auteurs ont étudié une zone du diagramme ternaire plus étendue que celle centrée sur la composition stillwellite que nous venons de présenter, à une température plus faible (1400°C) que celle adoptée dans les autres études. Les matériaux obtenus, élaborés dans des creusets de platine, présentent souvent des phénomènes de cristallisation partielle ou totale, de séparation de phase ou de frittage du mélange, la température d'élaboration n'étant pas suffisante pour fondre le mélange ($T < T_{liquidus}$).

Quelques échantillons se révèlent cependant, d'après les auteurs, complètement homogènes et transparents. Ces compositions sont indiquées sur le diagramme ternaire ci-dessous [Fig. 117].

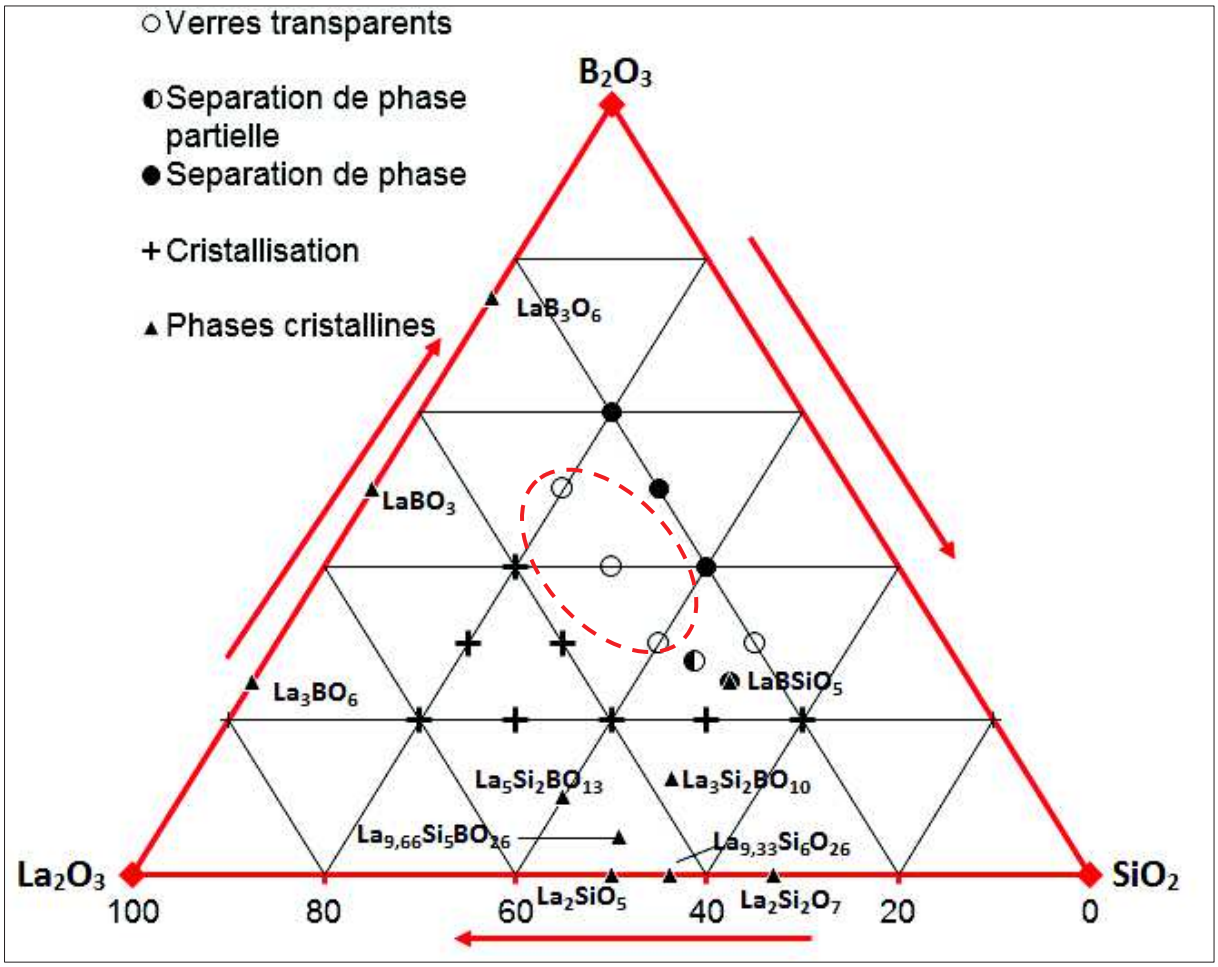


Figure 117. Diagramme ternaire SiO_2-B_2O_3-La_2O_3 montrant les phases cristallines associées ainsi que les différents essais de vitrification de compositions tirés de la littérature [23], [29]. Les compositions transparentes cerclées de rouge correspondent aux résultats reportés dans [29].

Cependant, aucune étude structurale n'a été réalisée sur ces verres, en dehors de mesures en spectroscopie infrarouge, car, les indices de réfraction des échantillons étant trop faibles par rapport aux attentes des auteurs, ceux-ci ont ajouté des oxydes supplémentaires au système.

Nous nous proposons maintenant d'étudier en détails l'extension du domaine vitrifiable du système ternaire puis de mener une étude structurale systématique des verres obtenus afin de relier les évolutions structurales aux changements de composition, comme nous l'avons fait pour le système binaire [Cf. Chapitre 2]. Signalons ici que la région du ternaire à proximité du domaine vitrifiable du binaire B_2O_3-La_2O_3 n'a, à notre connaissance, fait l'objet

d'aucune étude. Enfin, nous terminerons ces travaux en présentant des résultats sur la cristallisation au sein de ces verres en relation avec les évolutions structurales.

2. EXPLORATION DU DOMAINE VITRIFIABLE

2.1 Stratégie

Nous savons que les binaires associés B_2O_3-La_2O_3 et SiO_2-La_2O_3 présentent des phénomènes de séparation de phase important pour les compositions riches en B_2O_3 et en SiO_2 et que l'ajout de La_2O_3, oxyde réfractaire (T_f = 2307 °C), risque d'entraîner de la cristallisation et une fusion incomplète si sa teneur est élevée. Ceci est confirmé par les données de la littérature que nous avons présentées dans le paragraphe précédent. Nous nous attendons donc à obtenir des verres dans une zone de composition restreinte, cernée par un domaine de séparation de phase et une zone avec une forte tendance à la cristallisation ou présentant des difficultés de fusion ($T_{liquidus}$ élevée), comme suggéré dans la littérature [22]. Afin d'explorer l'intégralité du diagramme, nous avons choisi plusieurs angles d'attaque.

Tout d'abord, des travaux antérieurs réalisés au laboratoire à l'ENSCP, sur une composition de verre de borosilicate dopé en oxyde de lanthane de composition molaire $80SiO_2 – 20B_2O_3$ + 1 mol% La_2O_3, avait révélé de la séparation de phase : une phase vitreuse riche en terre rare et une phase vitreuse presque purement borosilicatée [Fig. 118]. Ceci montre que la faible solubilité de l'oxyde de lanthane dans les systèmes binaires purs borates et silicates se prolonge lorsque les deux oxydes formateurs (SiO_2 et B_2O_3) sont présents en mélange. Il est donc vraisemblablement nécessaire d'introduire des teneurs élevées en La_2O_3 dans le ternaire pour franchir la zone de démixtion, comme c'est le cas dans les binaires SiO_2-La_2O_3 et B_2O_3-La_2O_3, et ainsi obtenir un liquide homogène qui pourrait être vitrifiable.

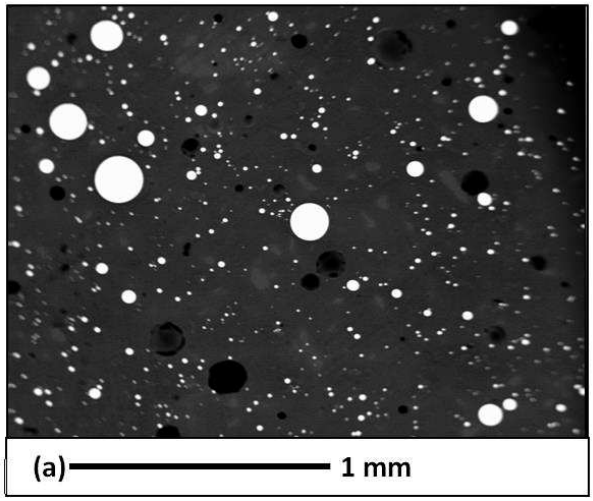


Figure 118. Image MEB en électrons rétrodiffusés du verre de composition $80SiO_2 – 20B_2O_3$ + 1 mol% La_2O_3, avec séparation d'une phase amorphe riche en La_2O_3 (gouttelettes blanches) dans une matrice presque purement borosilicatée.

Nous avons analysé la composition des deux phases vitreuses par microsonde électronique et avons essayé de synthétiser un verre ayant la même composition que la phase riche en terre rare. Cette composition, remarquablement homogène par analyse microsonde à différents endroits des gouttelettes, correspond à la composition A6 dans le Tableau 25. L'échantillon obtenu est homogène et transparent.

Nous avons également essayé de reproduire certaines compositions vitrifiables du ternaire d'après la littérature [23]. Malgré plusieurs essais, en faisant varier la température d'élaboration, la quantité de mélange vitrifiable, la durée d'affinage dans le four ou bien en refondant le mélange après broyage, il s'est avéré impossible d'obtenir des verres transparents pour certaines des compositions présentées comme conduisant à des verres transparents dans la littérature, et notamment la composition correspondant à la phase stillwellite $LaBSiO_5$. Les verres que nous obtenons sont opaques et démixés.

Enfin, nous avons fait des essais de synthèse en partant du binaire La_2O_3-B_2O_3, sachant qu'il était possible d'obtenir des verres homogènes et transparents dans la zone de composition centrée autour du métaborate LaB_3O_6.

Nous allons maintenant présenter les résultats de ces synthèses, avec l'aspect des échantillons obtenus et les phases se formant aux limites du domaine vitrifiable.

2.2. Résultats : Étendue du domaine vitrifiable et phases aux limites

Toutes les compositions synthétisées dans le cadre de nos travaux sont données en annexe 5, avec l'aspect des échantillons obtenus. Dans le système binaire B_2O_3-La_2O_3, que nous avons étudié dans les chapitres 2 et 3, nous savons qu'il existe un domaine de compositions vitrifiables homogènes et transparentes, centrée autour de la composition métaborate LaB_3O_6. Dans le système ternaire SiO_2-B_2O_3-La_2O_3, nous sommes arrivés à obtenir des verres homogènes et transparents en ajoutant jusqu'à 10 mol% de silice aux compositions binaires homogènes (compositions C1, C2, C11, C12) ou bien en substituant B_2O_3 par SiO_2 et en augmentant légèrement la teneur en La2O3 (compositions A1-A6, D0-D2). Une zone vitrifiable particulièrement étendue se détache alors, partant de la composition métaborate (75 B_2O_3-25 La_2O_3), dans le système binaire B_2O_3-La_2O_3, jusqu'à la composition 36 SiO_2-35 B_2O_3-29 La_2O_3 dans le système ternaire, à laquelle nous nous référerons dans la suite de ce chapitre sous le nom de composition A6 [Tableau 25]. L'échantillon A6 correspond en fait à la composition des gouttelettes riches en terre rare, se séparant lors de la vitrification du verre de composition $80SiO_2.20B_2O_3$ + 1 mol% La_2O_3 [Fig. 118].

La série A1-A6 est matérialisée par une ligne en pointillés rouges dans le diagramme ternaire, Figure 119.

Nom	Composition			Aspect
	SiO_2	B_2O_3	La_2O_3	
A0 (LaB_3O_6) (= La25)	0	75	25	VT
A1	9	65	26	VT
A2	13,5	60	26,5	VT
A3	18	55	27	VT
A4	22,5	50	27,5	VT
A5	27	45	28	VT
A6	36	35	29	VT

Tableau 25. Série Ax, avec x compris entre 0 et 6, de compositions élaborées dans le ternaire SiO_2-B_2O_3-La_2O_3, correspondant à des verres homogènes et transparents (noté VT, Verre Transparent)

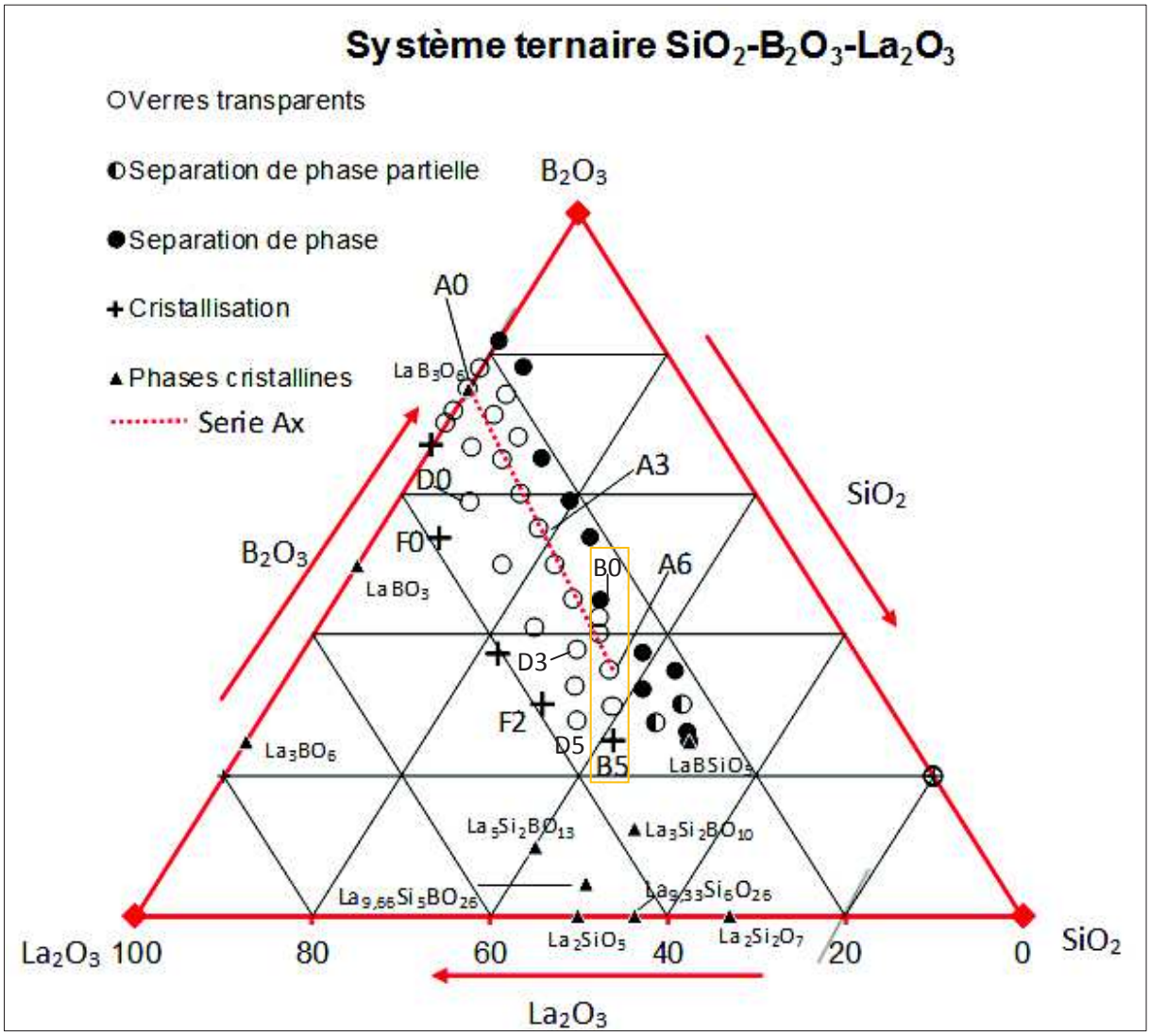


Figure 119. Diagramme ternaire SiO_2-B_2O_3-La_2O_3 présentant les compositions synthétisées durant nos travaux, où A0 correspondant à la composition métaborate de lanthane LaB_3O_6 du binaire : verres transparents (o), échantillons présentant de la séparation de phase totale (●) ou partielle (●) et enfin les échantillons entièrement cristallisés (+).La série Ax est indiquée en pointillés rouges tandis que la série Bx est encadrée en orange sur le diagramme.

Pour les verres de la série Ax, nous avons mis en évidence qu'il était possible d'obtenir des échantillons homogènes et transparents, dans cette gamme de composition de verres, soit en trempant le liquide rapidement par pressage entre deux plaques métalliques [Fig. 120. a], soit plus lentement, en laissant la fonte refroidir directement dans le creuset à la sortie du four sous air [Fig. 120. b].

Figure 120. Verre A6, (a) pressé entre deux plaques métalliques et (b) massif, refroidi dans le creuset de platine à la sortie du four sous air

Dans la zone du ternaire proche du verre de composition A6, nous avons également obtenu des échantillons transparents, en faisant varier la teneur en B_2O_3 mais en gardant constant le rapport SiO_2/La_2O_3 (compositions B1-B5, D3-D5).

Le domaine pour lequel nous obtenons des échantillons homogènes et transparents est cerné par une zone, riche en B_2O_3 et/ou en SiO_2, où les échantillons présentent une forte tendance à la séparation de phase (compositions B0, C3-C5, C10, C13, E0-E4 et G1). Ils ont un aspect opaque [Fig. 121. b]. La démarcation est particulièrement visible en partant de la composition métaborate LaB_3O_6 : l'échantillon obtenu en ajoutant 10 mol% de SiO_2 est complètement transparent [Fig. 121. a] alors que celui obtenu en ajoutant 15 mol% de SiO_2 est entièrement opaque [Fig. 121. b].

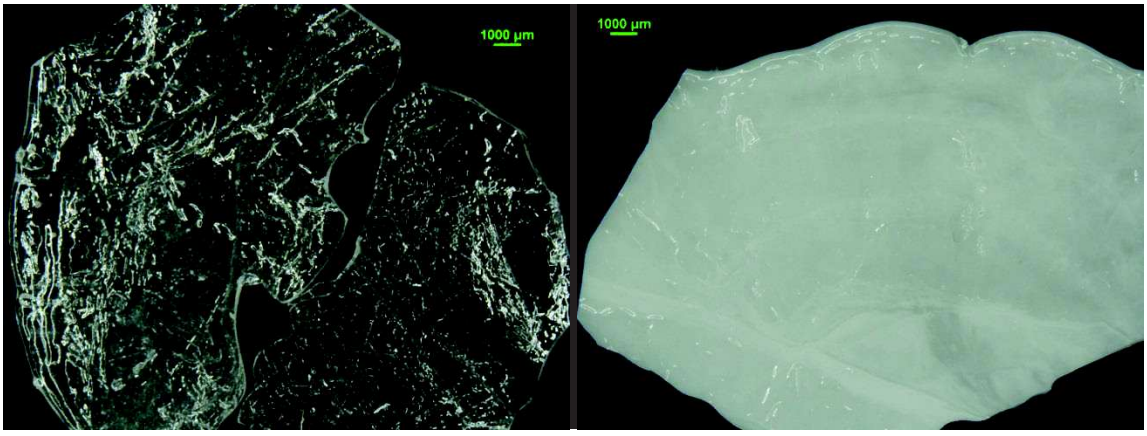


Figure 121. Echantillons de composition (a) C2 (LaB_3O_6 + 10 mol% de SiO_2) entièrement transparent et (b) C3 (LaB_3O_6 + 15 mol% de SiO_2) entièrement opaque. Ces échantillons ont été refroidis rapidement, par trempe entre deux plaques métalliques.

Vers le pôle plus riche en silice [Tableau 26], nous obtenons aussi des échantillons où coexistent des zones transparentes relativement importantes avec d'autres zones partiellement séparées (composition B1, par exemple) [Fig. 122. a].

Name	Composition			Aspects
	SiO_2	B_2O_3	La_2O_3	
B0	30	45	25	SP
B1	31,2	42,5	26,3	VT + SPP
B2	32,5	40	27,5	VT
B3 (= A6)	36	35	29	VT
B4	38,8	30	31,2	VT
B5	41,5	25	33,5	X + VT

Tableau 26. Série Bx, avec x compris entre 0 et 5, de compositions élaborées dans le ternaire SiO_2-B_2O_3-La_2O_3, correspondant à des verres transparents (VT) des échantillons présentant de la séparation de phase totale (SP) ou partielle (SPP) et de la cristallisation (X).

Les observations en microscopie électronique à balayage révèlent que les zones de séparation de phase dans le verreB1 sont constituées d'une matrice riche en terre rare et de gouttelettes (apparaissant sombres en contraste MEB en raison de l'appauvrissement en lanthane) qui, d'après les analyses EDX, seraient constituées de silice quasi-pure [Fig. 122. b]. Ces gouttelettes ont tendance à s'agréger pour former des assemblages qui ressemblent à des fleurs.

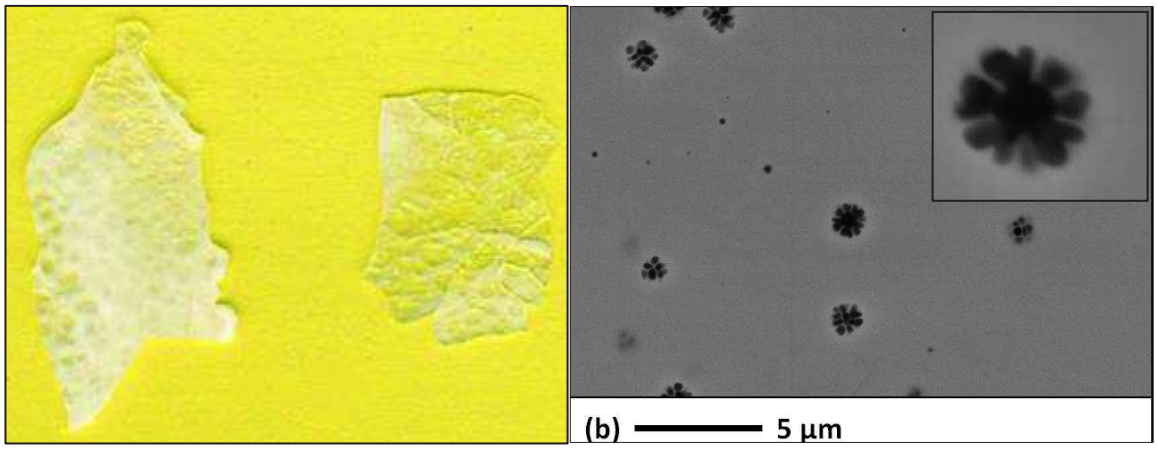


Figure 122. Echantillon de composition B1, avec séparation partielle d'une phase riche en terre rare et de gouttelettes de silice presque pure.

Enfin, bien que certains auteurs reportent dans la littérature la possibilité de synthétiser des verres homogènes et transparents proches de la composition stillwellite E5 (50 SiO_2-25 B_2O_3-25 La_2O_3) [23], malgré de nombreux essais, nous n'avons pas obtenu de verres transparents dans cette gamme de compositions. Nous avons pourtant changé plusieurs paramètres :

modification de la température de fusion, de la durée de fusion et de la quantité synthétisée, rebroyage des échantillons suivi d'une deuxième étape de fusion et enfin introduction d'un léger excès de B_2O_3 dans le mélange de départ pour pallier à son évaporation durant la synthèse. Les échantillons de composition stillwellite E5 que nous avons obtenus sont tous, sans exception, complètement opaques et amorphes [Fig. 123. a]. Les observations par microscopie électronique [Fig. 123. b] montrent un mélange complexe de deux phases fortement enchevêtrées, semblant résultat d'un phénomène de séparation de phase proche d'une décomposition spinodale : l'une riche en terre rare (contraste clair) et l'autre pauvre en terre rare (phase plus foncée).

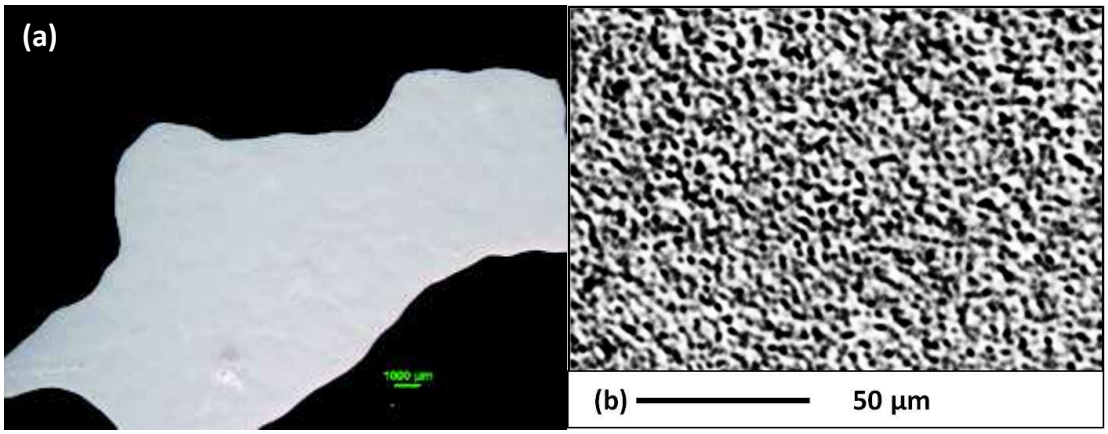


Figure 123. (a) Observation macroscopique d'un échantillon de composition stillwellite qui apparaît complètement opaque et (b) observation MEB en électrons rétrodiffusés du même échantillon montrant un aspect de décomposition spinodale.

À proximité immédiate de la composition stillwellite E5, deux échantillons (compositions E2, E4) présentent de la séparation de phase partielle, que nous avons observée directement et également par microscopie électronique à balayage [Fig. 124]. Notons ici que certaines compositions ont été préparées avec TR = Nd, afin d'étudier la faisabilité des verres dans le ternaire correspondant. Le comportement est identique, qu'il s'agisse de TR= La ou Nd, comme le montre le phénomène de séparation d'une phase riche en Nd et de gouttelettes riches en silice [Fig. 124. b].

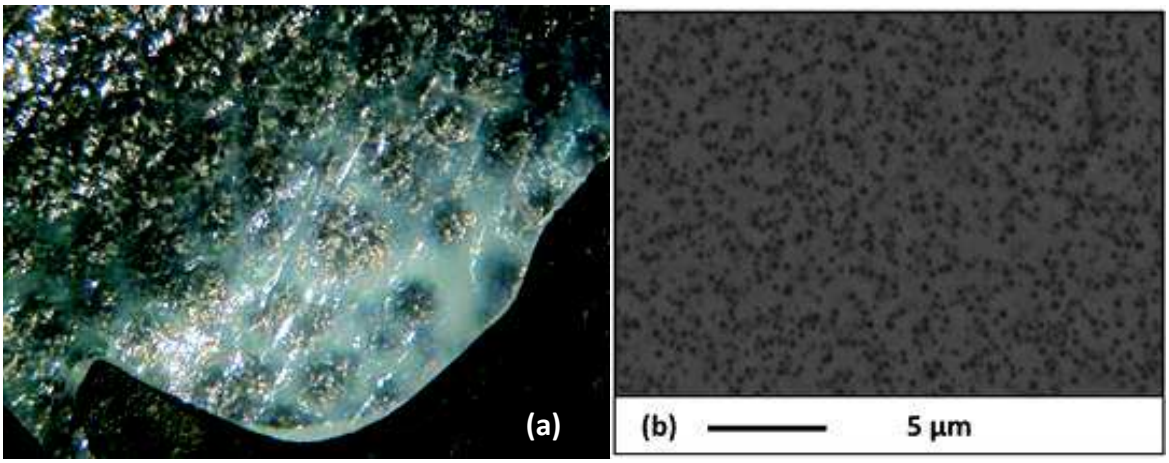


Figure 124. (a) Observation macroscopique d'un échantillon proche de la composition stillwellite avec TR = La (E4) et (b) observation microscopique de la même composition pour TR = Nd avec séparation d'une phase riche en terres rares et gouttelettes de silice pure

Nous avons analysé les échantillons du ternaire par spectrométrie Raman. Nous montrons certains des échantillons présentant de la séparation de phase [Fig. 125]. Les spectres Raman mettent en valeur le caractère amorphe des compositions, avec l'apparition dans certains cas de bandes de vibration attribuables aux anneaux boroxol (noté o sur la figure) ou à l'acide borique (noté * sur la figure), certainement issu de l'hydratation du verre B_2O_3 en raison de sa forte hygroscopie. Les mesures en DRX ont montré que les échantillons étaient complètement amorphes. Il semblerait que, comme dans les verres du binaire B_2O_3-La_2O_3 riches en B_2O_3, il y ait une séparation de phase d'une phase riche en B_2O_3.

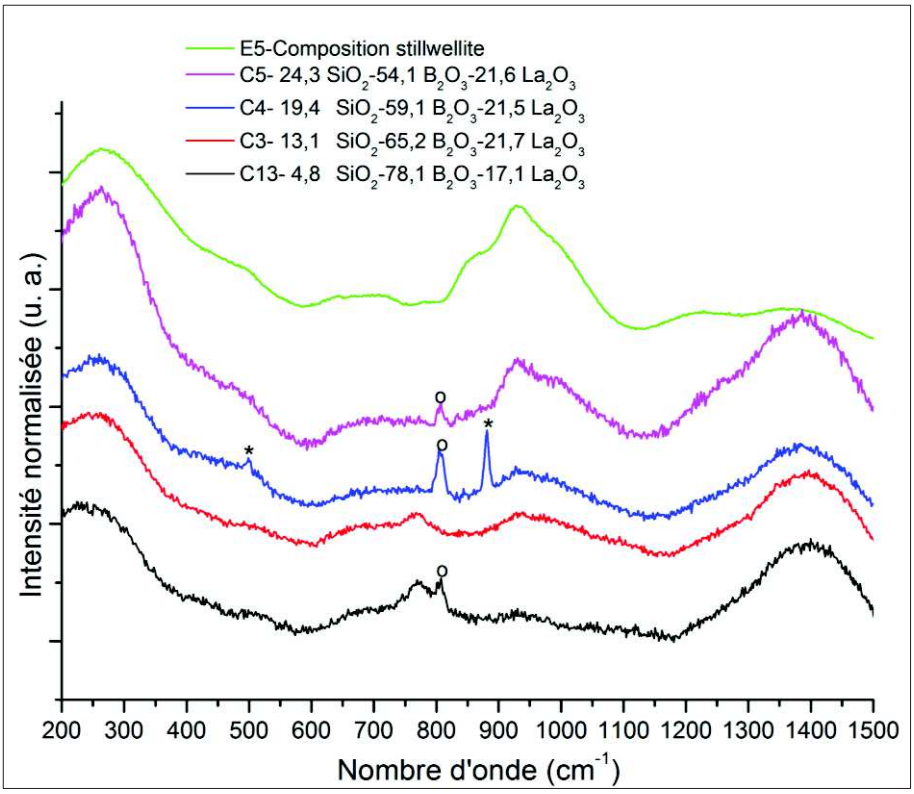


Figure 125. Spectres Raman de différentes compositions totalement amorphes du ternaire SiO_2-B_2O_3-La_2O_3 d'aspect opaque dû à la séparation de phase, complètement amorphes et présentant dans certains cas des bandes de vibration attribuables à l'acide borique (noté *) ou bien aux anneaux boroxol (noté o)

De l'autre côté du domaine vitrifiable, vers le pôle riche en La_2O_3, nous observons une tendance à la cristallisation accrue (compositions B5, C6-C8, C1, C11, D0-D3, D5, F0-F2).

En ce qui concerne les compositions les plus riches en B_2O_3 (compositions C1, C11, D0-D1, D3, F0)., les échantillons ont plutôt tendance à cristalliser sous forme de $LaBO_3$ LT. Nous n'observons pas de cristallisation de phases silicatées ni de métaborate de lanthane LaB_3O_6. La cristallisation peut être partielle, comme dans le cas de l'échantillon D0 [Fig. 126], où nous observons directement d'importantes zones homogènes vitreuses et transparentes, ainsi que par endroit des zones blanches opaques cristallisées [Fig. 126. a]. Cette cristallisation partielle est confirmée par microscopie électronique à balayage [Fig. 126. b], avec l'observation d'aiguilles dendritiques blanches, riches en La_2O_3 (au vu du contraste clair), et d'une matrice appauvrie en La_2O_3 suite à la cristallisation de $LaBO_3$ (contraste plus foncé).

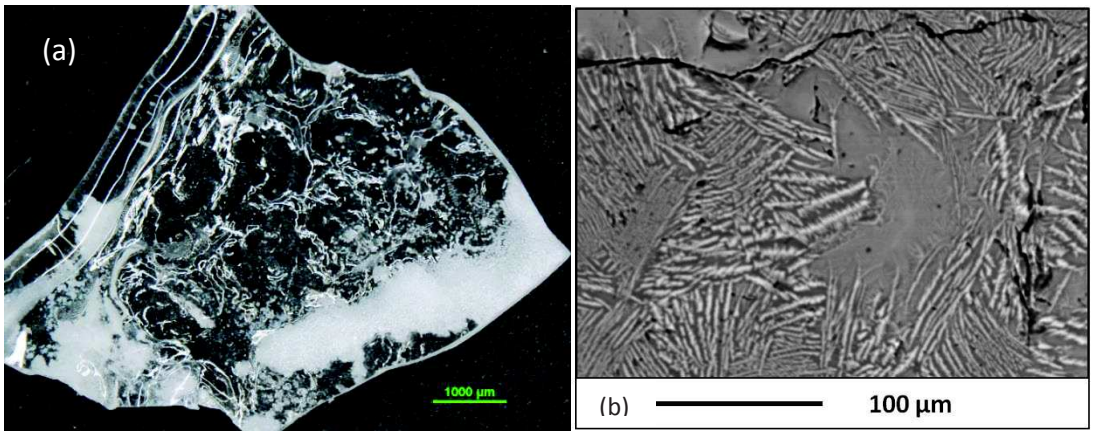


Figure 126. Echantillon D0 obtenu par pressage entre deux plaques métalliques, avec zone transparente importante et cristallisation partielle de $LaBO_3$-LT, observé (a) à la loupe binoculaire et (b) par microscopie électronique à balayage.

Dans le cas d'échantillons plus riches en La_2O_3, la cristallisation semble totale. Par exemple, l'échantillon F0 est totalement opaque [Fig. 127. a] et l'observation en microscopie électronique confirme que la cristallisation est complète [Fig. 127. b]. La nature de la phase cristallisant dans cette zone du diagramme ternaire, proche du binaire La_2O_3-B_2O_3, a été confirmée par analyse en spectrométrie Raman [Fig. 128] et également par DRX : il s'agit toujours de $LaBO_3$ LT.

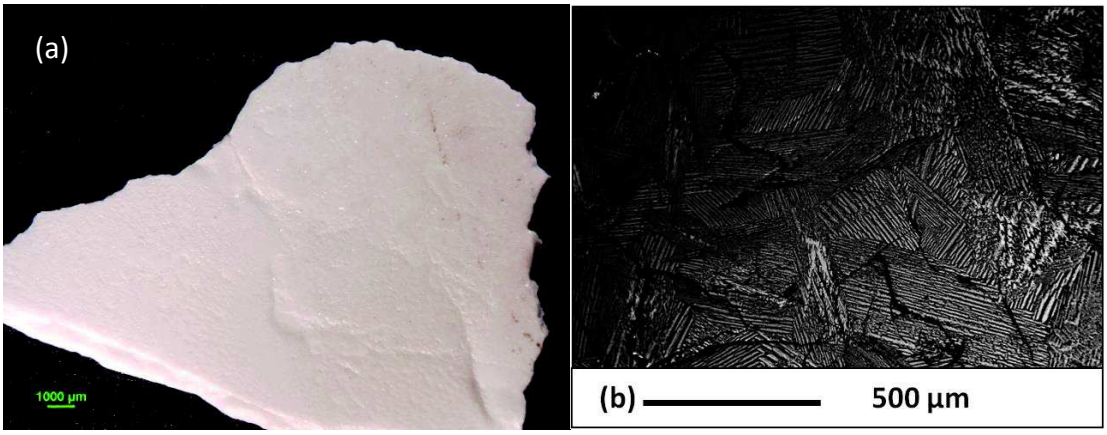


Figure 127. Echantillon F0 obtenu par pressage entre deux plaques métalliques observé (a) à la loupe binoculaire et (b) en microscopie électronique à balayage, montrant la cristallisation complète

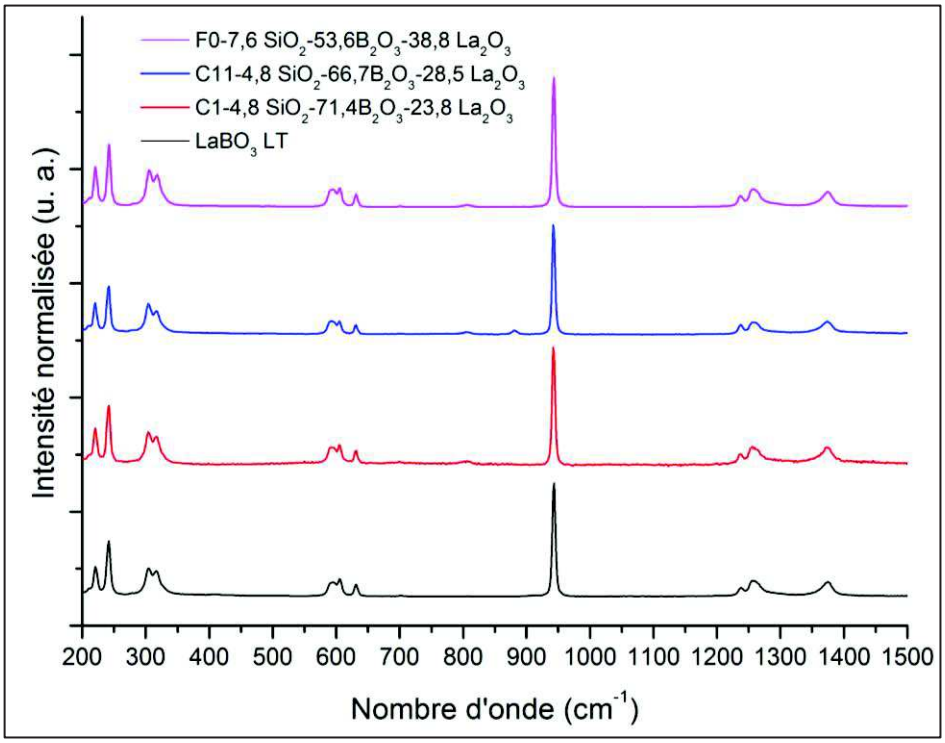


Figure 128. Spectres Raman des zones opaques cristallisées observées dans les échantillons riches en B_2O_3 du système ternaire obtenus, correspondant à la phase orthoborate de lanthane basse température $LaBO_3$ LT.

Lorsque la teneur en SiO_2 augmente, nous observons la cristallisation d'autres phases que l'orthoborate de lanthane $LaBO_3$ LT. Les spectres Raman que nous obtenons, de même que les diffractogrammes de rayons X, sont assez complexes et ne permettent pas une attribution sans ambiguïté. Nous proposons ici une attribution possible des différents signaux Raman observés, mais une étude plus poussée de cristallisation serait nécessaire pour ces échantillons. En ce qui concerne par exemple l'échantillon B5, contenant 46,5 mol% de SiO_2, un mélange des phases $La_3Si_2BO_{10}$ (notée o) et $LaBO_3$ HT (notée *) est mis en évidence, d'après les spectres Raman [Fig. 129]. Il est aussi possible que la phase $La_2Si_2O_7$ soit présente (bandes signalées par ^) [30]. Les phases cristallines obtenues sont les mêmes pour les échantillons D2 et D5, d'après les spectres Raman [Fig. 129]. Ces deux échantillons montrent également des zones vitreuses homogènes. Dans le cas de l'échantillon D2, la proportion de borosilicate de lanthane $La_3Si_2BO_{10}$ est plus faible que dans les autres échantillons. Ceci est en accord avec la plus faible teneur en SiO_2 de cet échantillon. Les échantillons F1 et F2 sont entièrement cristallisées et constituées des deux mêmes phases $La_3Si_2BO_{10}$ et $LaBO_3$ HT [Fig. 129].

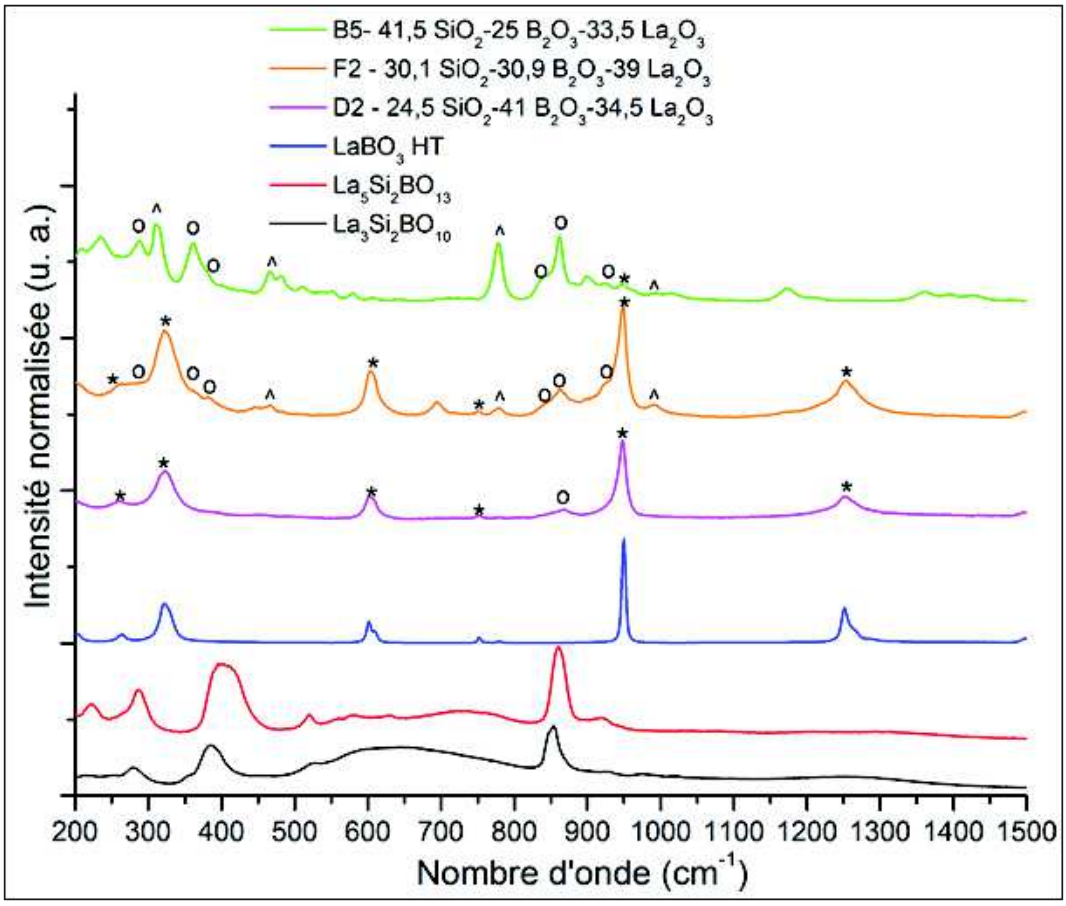


Figure 129. Spectres Raman de certains échantillons, riches en La_2O_3 et en SiO_2, obtenus par pressage entre deux plaques métalliques, présentant de la cristallisation de $La_3Si_2BO_{10}$ (notée o), $LaBO_3$ HT (notée *) et possiblement $La_2Si_2O_7$ (bandes signalées par ^).

L'attribution des bandes à la phase $La_3Si_2BO_{10}$ plutôt qu'à la phase oxyapatite $La_5Si_2BO_{13}$ s'est avérée délicate, car les spectres Raman de ces deux phases sont très proches (Fig. 13]. De plus, comme nous l'expliquions dans le chapitre 1, et grâce aux résultats de RMN que nous présenterons plus tard dans ce chapitre, nous savons que notre phase de référence $La_3Si_2BO_{10}$ contient une certaine quantité de phase opxyapatite $La_5Si_2BO_{13}$. Nous avons donc pris aussi en compte les résultats de diffraction des rayons X, qui coïncident d'après nous avec la phase $La_3Si_2BO_{10}$. Cependant, nous insistons sur le fait que les diffractogrammes RX obtenus sont complexes.

2.3. Conclusion

En conclusion, l'exploration que nous avons faite du diagramme ternaire SiO_2-B_2O_3-La_2O_3 nous a montré qu'il était possible d'obtenir des échantillons vitreux transparents sur un domaine plus étendu que ce qui avait été observé jusqu'à présent [23], [29], allant jusqu'au binaire B_2O_3-La_2O_3. Pour les compositions proches de la stillwellite, il nous a été

impossible d'obtenir des verres homogènes et transparents, contrairement à ce qu'affirment certains auteurs [23]. Seuls des échantillons vitreux opaques présentant de la séparation de phase ont été obtenus. Le domaine de compositions vitreuses transparentes que nous avons mis en évidence est délimité par une zone où les échantillons, riches en B_2O_3 et/ou SiO_2 ont tendance à démixer, comme on pouvait s'y attendre : il faut une certaine teneur en La_2O_3 (de l'ordre de 25 à 30 % molaire) pour homogénéiser les deux sous-réseaux boraté et silicaté. Pour les échantillons plus riches en La_2O_3, ceux-ci ont tendance à cristalliser partiellement puis totalement, soit sous la forme de $LaBO_3$ LT pour les compositions les plus riches en B_2O_3 soit sous forme d'un mélange de $LaBO_3$ HT et $La_3Si_2BO_{10}$ lorsque la teneur en B_2O_3 diminue. Nous avons regroupé sur le diagramme ternaire présenté au début de cette partie les compositions entièrement vitreuses transparentes, celles présentant de la séparation de phase (totale ou partielle) et enfin les échantillons entièrement cristallisés [Fig. 119].

Maintenant que nous avons exploré le domaine vitrifiable de ce système, nous allons étudier la structure des verres transparents obtenus. Nous avons choisi de nous concentrer principalement sur la série la plus étendue en terme de teneur en silice, allant de la composition métaborate LaB_3O_6 (appelée A0 dans ce chapitre) jusqu'au verre de composition A6. La teneur en La_2O_3 le long de la série Ax varie fort peu, de 25 mol% de La_2O_3 pour A0 jusqu'à 29 mol% pour la composition A6. Cette série est obtenue à partir du métaborate A0 ne contenant pas de silice en substituant B_2O_3 par SiO_2 jusqu'à obtenir une teneur de 36 mol% de SiO_2 dans le verre A6. Nous avons également mis l'accent sur les verres de la série Bx pour lesquels la teneur en B_2O_3 varie de 45 à 25 mol%, présentant un rapport SiO_2/La_2O_3 constant (valant 1,2). Nous procèderons comme dans le chapitre 2, en commençant par étudier les groupements structuraux présents dans les verres de ces deux séries par spectrométrie Raman. Puis, nous présenterons des résultats obtenus par RMN, sur les noyaux ^{11}B, ^{29}Si et également ^{17}O, dans le cas des échantillons enrichis. Nous donnerons ensuite des informations issues de la spectroscopie d'absorption optique sur Nd^{3+}. En dernier lieu, nous présenterons quelques résultats de tendance à la cristallisation lors du chauffage des verres de la série Ax.

3. CARACTÉRISATIONS STRUCTURALES DES VERRES DES SÉRIES Ax ET Bx DU SYSTÈME TERNAIRE SiO_2-B_2O_3-La_2O_3

3.1. Apport de la spectrométrie Raman

Les spectres Raman des verres que nous avons étudiés présentent des variations significatives, qu'il s'agisse de la série Ax ou de la série Bx. Dans les deux cas, les spectres sont dominés par la contribution des vibrations du réseau borosilicaté [Fig. 130-131], qui comprennent l'élongation des liaisons B-O dans les unités BO_3, l'élongation des liaisons Si-O des unités Q^n (SiO_4 porteur de n atomes d'OP) dans la gamme 900-1500 cm^{-1} et les modes de déformation des liaisons T-O-T et des anneaux dans la gamme 400-900 cm^{-1} . Enfin les vibrations d'élongation des liaisons TR-O apparaissent entre 100 et 400 cm^{-1}. Notons ici que les vibrations d'élongation des liaisons B-O dans les unités plus dépolymérisées, pyroborate et orthoborate, que nous avons bien observés dans les verres du binaire B_2O_3-TR_2O_3, sont situées dans la même gamme que les vibrations d'élongation des liaisons Si-O, entre 900 et 1100 cm^{-1}, ce qui gêne l'attribution des bandes dans cette région spectrale. Tous les nombres d'onde sont donnés avec une précision de ± 5cm^{-1}.

Considérons d'abord la série Ax [Fig. 130]. A bas nombres d'onde, nous observons une augmentation en intensité de la bande située à 270 cm^{-1} [Fig. 130. a], ainsi qu'un déplacement de sa position vers les nombres d'onde plus élevés lorsque la teneur en SiO_2 augmente. Ces évolutions de la bande attribuée à la vibration de la liaison La-O sont cohérentes avec l'augmentation de la teneur en La_2O_3 dans le système, qui passe de 25 à 29 mol%, et avec l'augmentation de la force de la liaison La-O, due à l'augmentation de la quantité d'atomes d'ONP dans le système, comme nous allons le voir ci-après. Si nous regardons à plus haute énergie, les signaux situés à 500, 675 et 770 cm^{-1} [Fig. 130. b-d] diminuent en intensité, à mesure que B_2O_3 est progressivement remplacé par SiO_2. La même évolution est observée pour les bandes situées à 1230 et 1390 cm^{-1} [Fig. 130. j-k], dont les aires relatives se modifient aussi, la bande à 1230 cm^{-1} prenant plus d'importance quand on augmente la teneur en silice. Simultanément, nous observons l'apparition de bandes à 640 cm^{-1} et 700 cm^{-1} [Fig. 130. e-f]. De plus, l'intensité des signaux dans la gamme intermédiaire de nombres d'onde (870, 925 et 1025 cm^{-1}) [Fig. 130. g-i] tend à augmenter significativement.

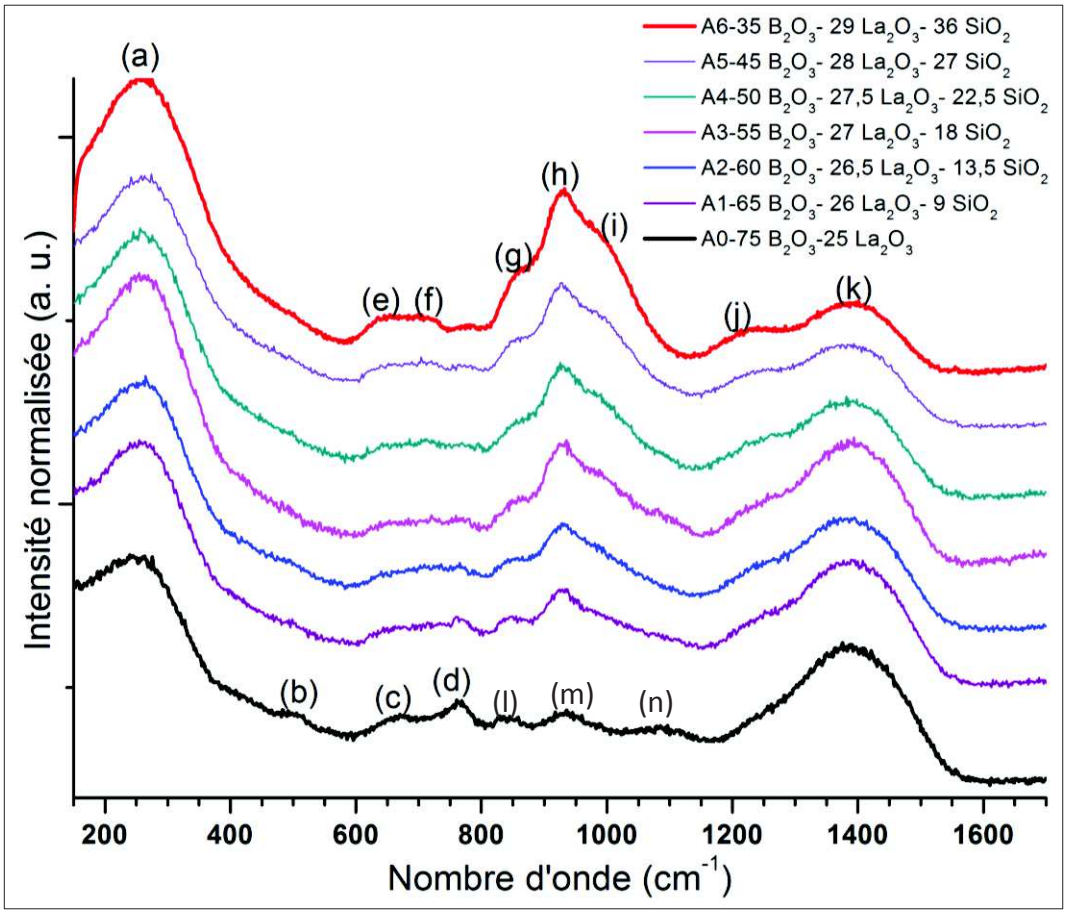


Figure 130. Spectres Raman des verres de la série Ax, allant de la composition métaborate A0 dénuée de silice au verre A6, contenant 36 mol% de SiO_2.

Une évolution similaire à celle de la série Ax est observée le long de la série Bx [Fig. 131], lorsque la teneur en B_2O_3 diminue. Entre 750 cm^{-1} et 1100 cm^{-1}, nous remarquons une augmentation de l'intensité du massif à plus bas nombres d'onde (703, 854 et 950 cm^{-1}) [Fig. 131. a-c], alors que l'intensité des bandes à plus haute énergie diminue (1010, 1230 et 1395 cm^{-1}) [Fig. 131. d-f].

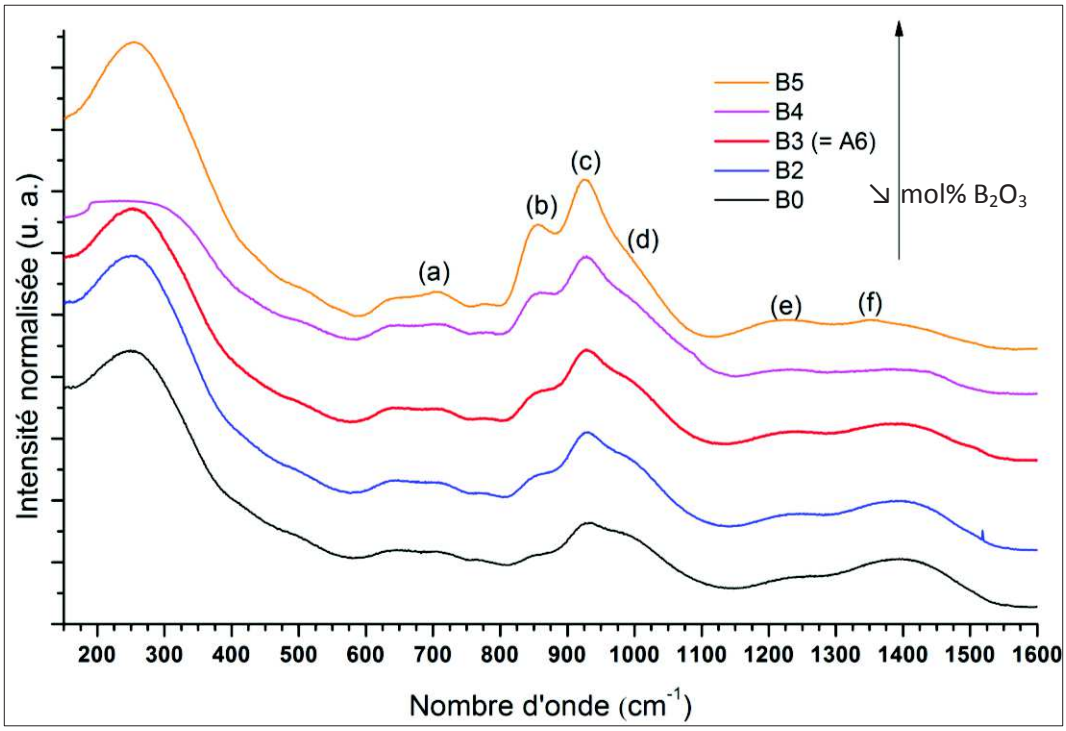


Figure 131. Spectres Raman des verres de la série Bx, le long de laquelle le rapport SiO_2/La_2O_3 est constant. B5 est la composition la moins riche en B2O3 (25 % mol) et B0 est la composition la plus riche (45 % mol).

Discutons maintenant de l'attribution des bandes de vibrations aux différents groupements structuraux constitutifs du verre, pour la série Ax tout d'abord. Aux nombres d'ondes intermédiaires, en considérant l'évolution des concentrations respectives de B_2O_3 et SiO_2, certains signaux peuvent être attribués aux modes de déformation d'unités structurales boratées (500 et 680 cm^{-1}) [Fig. 130 b-c]. Le signal situé à 640 cm^{-1} [Fig. 130. e] pourrait être relié à des groupements borates ou borosilicates, type anneaux danburite [31]. La bande à plus haut nombre d'onde (770 cm^{-1}) [Fig. 130. d] peut être attribuée, comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, à des vibrations de "breathing" d'anneaux à trois bores. Ce signal, bien visible dans le verre A0 (notre verre de composition métaborate), disparaît dès lors que de la silice est ajoutée au système. D'après la littérature, la bande apparaissant vers 700 cm^{-1} [Fig. 128. f] peut être attribuée aux entités Q^1, porteuses de 3 atomes d'ONP [31], [32].

Il y a ensuite deux possibilités pour l'attribution des bandes situées aux nombres d'onde plus élevés (800-1100 cm^{-1}), comme nous l'expliquions plus haut: élongations Si-O au sein des tétraèdres SiO_4 (Q^n) et/ou déformations B-O-B et élongations B-O au sein des unités BO_3 dépolymérisées type pyroborates et orthoborates. Dans l'hypothèse où les signaux correspondraient aux entités silicatées Q^n [31], [32], nous pouvons proposer l'attribution suivante: entités Q^1 situées à 854 cm^{-1} [Fig. 130. g], Q^2 à 926 cm^{-1} [Fig. 130. h] et Q^3 à 1006

cm^{-1} [Fig. 130. i]. Ces bandes sont déplacées vers des nombres d'onde plus faibles par rapport aux verres de borosilicates alcalins ou alcalino-terreux, en raison de la force de champ élevée des ions terre rare. Le profil de ces trois bandes reste identique le long de la série Ax, seules les intensités augmentent, à mesure que B_2O_3 est remplacé par SiO_2. Rappelons ici que le verre A0 ne contenant pas de silice, les bandes correspondant aux entités boratées dépolymérisées et plus précisément aux pyroborates et aux orthoborates se situent à 850 cm^{-1} et 925 cm^{-1} respectivement [Fig. 130. l-m] [33], [34], comme exposé dans le chapitre 2. Ces unités dépolymérisées existeraient également, d'après nous, dans les verres borosilicatés des deux séries étudiées car ils contiennent une proportion importante de B_2O_3. Nous vérifierons cela par RMN sur le noyau ^{11}B dans la partie suivante. Sur les spectres Raman, nous perdons leur trace à cause du recouvrement avec la bande des unités Q^n silicatées.

A plus haute énergie, nous pouvons attribuer les bandes de vibration à l'élongation des liaisons B-O au sein des unités diborate (1100 cm^{-1}) [Fig. 130. n] [32], [34], qui tendent à disparaître lors de l'ajout de silice à la composition, et à l'élongation des liaisons B-O dans les trièdres $BØO_2^{2-}$ (1230 cm^{-1}) [Fig. 130. j] et $BØ_2O^-$ (1395 cm^{-1}) [Fig. 130. k] [31], [32], [34], [35]. Le signal correspondant aux unités $BØO_2^{2-}$ est relié à celui caractéristique des groupements type pyroborates [35], à 850 cm^{-1}[Fig. 130. l]. Pour les deux séries, le rapport $BØ_2O^-/BØO_2^{2-}$ diminue avec la teneur en B_2O_3. Nous observons même une inversion de ce rapport dans le cas de la série Bx.

Les évolutions importantes visibles sur les spectres Raman des deux séries de verre laissent entrevoir les modifications structurales se produisant lorsque les compositions changent au sein du système ternaire. En particulier, les structures de type anneaux boratés semblent disparaître et les unités BO3 très dépolymérisées, $BØO_2^{2-}$ (T^1) ou orthoborate (T^0), semblent augmenter en proportion. Nous présentons maintenant pour les verres des deux séries précédentes les informations que nous pouvons extraire des données de RMN sur les noyaux ^{11}B, ^{29}Si et ^{17}O.

3.2. Apport de la RMN du solide

3.2.1. Résultats pour le noyau ^{11}B

Afin de disposer de données de référence, nous avons acquis **les spectres RMN pour les trois phases cristallines de référence du système ternaire que nous avons élaborées** [Cf. Chapitre 1, § 1.5]**: $LaBSiO_5$, $La_3Si_2BO_{10}$ et $La_5Si_2BO_{13}$. Il est intéressant de souligner que** d'après nos recherches bibliographiques, **les données RMN de ces échantillons n'ont jamais été reportées dans la littérature**. Il est donc très intéressant d'avoir accès à ces informations, que nous pourrons comparer avec les résultats de RMN de nos séries de verres.

Regardons d'abord la figure 132, qui présente simultanément les spectres RMN MQMAS du ^{11}B de ces trois phases cristallines. Nous connaissons leurs structures cristallines respectives [Tableau 24]. Ainsi, la stillwellite $LaBSiO_5$ contient uniquement des tétraèdres BO_4, porteurs de quatre atomes d'OP, liés à un autre BO_4 et à un tétraèdre SiO_4 de type Q^2 [Fig. 111]. Dans le cas de l'oxyapatite $La_5Si_2BO_{13}$, les entités boratées de la structure sont également des tétraèdres BO_4, mais porteurs cette fois-ci de quatre atomes d'ONP [Fig. 113]. A notre connaissance, il s'agit de la seule phase cristalline possédant de telles entités tétraédriques. Nous voyons sur le spectre MQMAS que le déplacement chimique des deux types de BO_4 présents pour ces deux phases est radicalement différent, avec un décalage important, de l'ordre de 5 ppm plus élevé pour les BO_4 entièrement dépolymérisés. Enfin, la dernière structure, $La_3Si_2BO_{10}$, ne comprend que des trièdres BO_3 de type T^1, c'est-à-dire porteurs d'un atome d'OP [Fig. 112]. Le signal obtenu est caractéristique des triangles BO_3, avec une constante C_q élevée, au vu de l'éclatement du signal RMN dans la dimension MAS. Dans la dimension isotrope, le signal est relativement étroit, signe que la structure de l'échantillon est bien ordonnée, comme attendu d'un matériau cristallin. En revanche, le signal de l'échantillon de stillwellite $LaBSiO_5$ apparaît assez large, ce qui pourrait traduire une mauvaise cristallisation de l'échantillon, en dépit des traitements thermiques prolongés dont il a fait l'objet. Par ailleurs, cet échantillon possède aussi une contribution caractéristique d'entités BO_3 (visibles en rouge sur la figure, au niveau de la contribution de l'échantillon $La_3Si_2BO_{10}$). Ceci pourrait être expliqué par la présence de $La_3Si_2BO_{13}$ dans l'échantillon de stillwellite $LaBSiO_5$. Enfin, l'échantillon de $La_3Si_2BO_{13}$ est lui aussi polyphasé et contient

notamment une petite quantité de $La_5Si_2BO_{13}$. Les diffractogrammes RX relatifs à ces phases sont présentés dans le chapitre 1, de même que les spectres Raman.

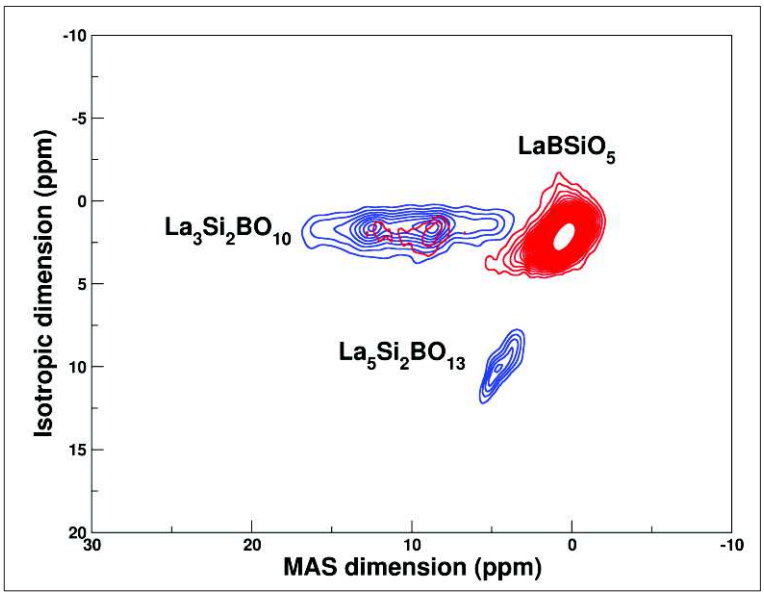


Figure 132. Spectres RMN ^{11}B ? MQMAS des phases cristallines de référence $LaBSiO_5$, $La_3Si_2BO_{10}$ et $La_5Si_2BO_{13}$.

Les spectres MAS enregistrés pour chacune des trois phases cristallines [Fig. 133] confirment les résultats présentés au-dessus : la phase $La_3Si_2BO_{10}$ contient une petite quantité d'oxyapatite $La_5Si_2BO_{13}$. Le déplacement chimique des tétraèdres $[BO_4]^{5-}$ de cette phase oxyapatite, vers 5 ppm, est radicalement différent de celui des BO_4 polymérisés de la phase stillwellite, vers 0 ppm. En ce qui concerne la phase stillwellite, nous observons bien une contribution de triangles BO_3, ainsi qu'un élargissement du pic attribué aux entités BO_4, signe d'une plus grande distibution d'environnement pouvant être due à une mauvaise cristallinité de l'échantillon. Il faudrait envisager d'améliorer notre synthèse afin d'obtenir la phase pure et bien cristallisée.

Il est intéressant de noter que le décalage observé de la résonance de BO_4 dans $LaBSiO_5$ par rapport à LaB_3O_6 cristallin reproduit à peu près celui que nous avions observé entre le verre LaB_3O_6 et sa phase cristalline. De même l'allure des bandes de rotations des transitions satellites des unités BO_4 dans $LaBSiO_5$ est très large, indiquant une interaction quadrupolaire très forte. Cela peut être attribué à une distorsion importante des tétraèdres : en effet les longueurs des liaisons B-O dans la phase stillwellite s'échelonnent entre 1,37 et 1,58 Å [Tableau 24]. Une forte distorsion des unités BO4 peut donc être attendue aussi dans le verre de métaborate, en accord avec les données de diffusion [Chapitre 3].

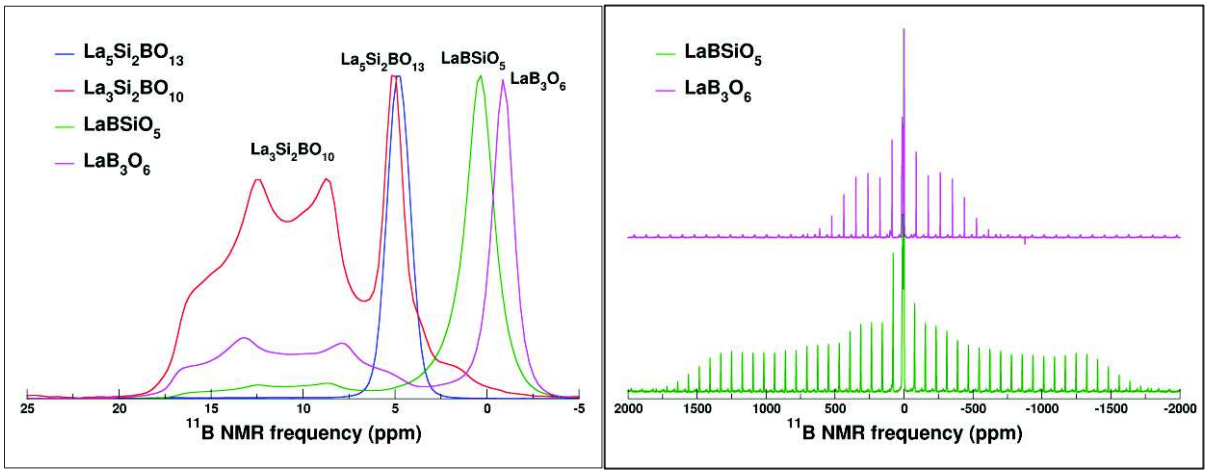


Figure 133. Spectres RMN MAS ^{11}B des phases cristallines de référence $LaBSiO_5$ (en vert), $La_3Si_2BO_{10}$ (en rouge) et $La_5Si_2BO_{13}$ (en bleu) et LaB_3O_6 (en rose). A droite sont représentées les bandes de rotations (transitions satellites) des composés $LaBSiO_5$ (en vert) et LaB_3O_6 (en rose)

Penchons-nous maintenant sur l'évolution des spectres RMN ^{11}B des verres de la série Ax [Fig. 134].

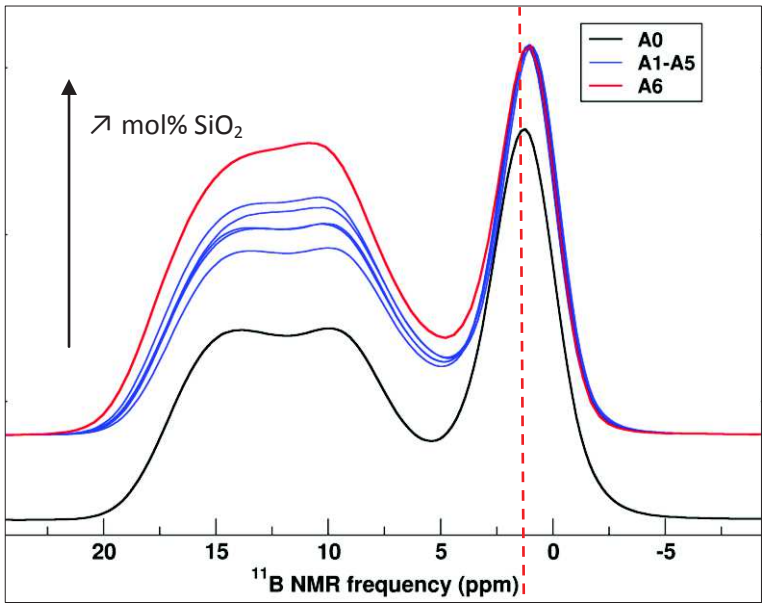


Figure 134. Spectres RMN MAS ^{11}B de la série Ax, allant du verre A0 (en noir) au verre A6 (en rouge). Les spectres sont normalisés à la même hauteur du pic BO_4.

Les différents paramètres RMN relatifs à l'environnement des noyaux ^{11}B, extraits à partir des spectres des verres de la série Ax, et les pourcentages relatifs des entités BO_3 et BO_4 sont présentés dans le Tableau 27. De prime abord, nous constatons que l'ajout de silice au système engendre un léger décalage du signal relatif aux entités boratées tétraédriques BO_4 vers les déplacements chimiques plus faibles, y compris dès les plus faibles teneurs en SiO_2 [Fig. 134]. Ce décalage est dû à la connectivité BO_4-Si. Ces valeurs de déplacement chimique diffèrent significativement de celle obtenue pour les tétraèdres dépolymérisés $[BO_4]^{5-}$ de la

phase cristalline oxyapatite $La_5Si_2BO_{13}$, ce qui montre que de tels groupements dépolymérisés ne sont pas présents dans nos verres.

		δ_{iso} (ppm)	C_q (MHz)	η_q	%
A0	BO_3	18,5	2,7	0,4	59
	BO_4	1,3	0,5	0,6	41
A1	BO_3	18,4	2,7	0,4	62
	BO_4	1,1	0,5	0,6	38
A2	BO_3	18,5	2,7	0,5	67
	BO_4	1,13	0,5	0,6	33
A3	BO_3	18,6	2,7	0,5	67
	BO_4	1,1	0,5	0,6	33
A4	BO_3	18,5	2,7	0,5	69
	BO_4	1	0,5	0,6	31
A5	BO_3	18,6	2,7	0,5	70
	BO_4	1,01	0,5	0,6	30
A6	BO_3	18,8	2,7	0,5	74
	BO_4	1,12	0,5	0,6	26

Tableau 27. Paramètres RMN relatifs aux verres de la série Ax, issus des spectres de la figure 134.

Si nous regardons maintenant le déplacement chimique isotrope des entités BO_3, celui-ci augmente très légèrement entre les deux verres extrêmes de la série, A0 et A6, en passant de 18,5 ppm à 18,8 ppm. Ceci traduit une dépolymérisation progressive des entités BO_3, comme nous l'avions constaté dans le cas des verres binaires [36] et en accord avec les spectres Raman. Ce décalage n'est pas le fait des liaisons BO_3-Si, celles-ci induisant plutôt une diminution des valeurs de déplacement chimique.

La constante quadrupolaire C_q reste la même et vaut respectivement 2,7 MHz pour les entités BO_3 et 0,5 MHz pour les BO_4. Le paramètre d'asymétrie η_q varie un peu dans le cas des BO_3, avec une valeur de 0,4 pour les deux compositions les plus riches en B_2O_3 (A0 et A1) et une valeur de 0,5 pour les autres compositions vitreuses. En ce qui concerne les BO_4, η_q garde une valeur constante de 0,6. Là encore, l'augmentation du paramètre d'asymétrie relatif aux BO_3 traduit une dépolymérisation du réseau, avec l'augmentation du nombre de trièdres porteurs de un ou deux atomes d'ONP. Si nous tenons compte du fait qu'en

spectrométrie Raman le rapport $BØ_2O^-/BØO_2^{2-}$ diminue avec la teneur en B_2O_3, nous pouvons avancer qu'il s'agit principalement d'une augmentation du nombre de triangles T^1, type pyroborate, au détriment des triangles T^2, porteurs de deux atomes d'OP.

Enfin, au sein de la série Ax, la teneur relative en unités BO_4 diminue [Fig. 135], à mesure que B_2O_3 est remplacé par SiO_2, en partant du verre de composition métaborate A0, qui contient 41 % de tétraèdres borates, jusqu'au verre A6, qui en contient 24 %. Les ions La^{3+} joueront de moins en moins le rôle de compensateur de charge avec des atomes d'OP dans leur sphère de coordinence quand B_2O_3 diminue.

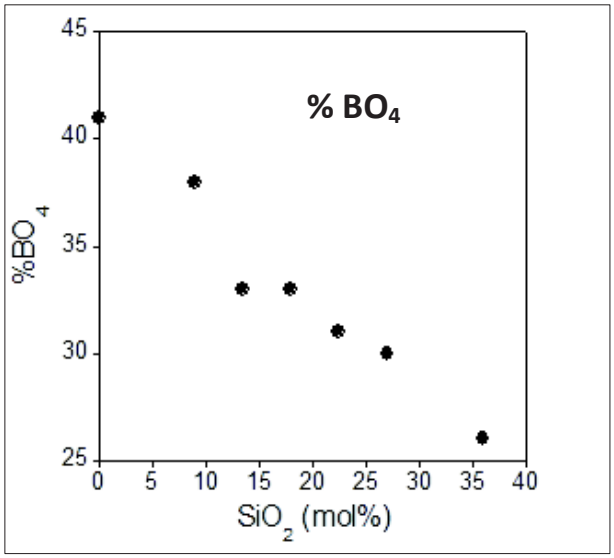


Figure 135. Variation du pourcentage relatif des entités BO_4 avec la teneur en SiO_2 le long de la série Ax.

Nous observons une tendance similaire dans la série Bx, concernant l'évolution des paramètres RMN et du pourcentage d'unités BO_4 lorsque la teneur en B_2O_3 diminue, bien que seuls les échantillons présentant des zones transparentes suffisamment importantes aient été analysés (x = 2-4). Les spectres MAS de ces échantillons sont montrés Figure 136 et les paramètres RMN qui en ont été extraits sont reportés dans le Tableau 28. Etant donné que cette série est moins étendue, nous donnons aussi sur la figure les résultats de simulation au moyen de deux composantes, une pour les BO_3 et l'autre pour les BO_4. Nous ne l'avons pas fait plus haut pour des raisons de lisibilité de la figure. Nous observons une évolution des spectres, notamment en termes de proportion des unités BO_3 et BO_4. Le verre B2 contient 30 % de BO_4 alors que le verre B4 n'en contient plus que 21 %. Le verre B3 correspond en fait au verre A6 de la première série et contient donc 26 % de BO_4. La proportion de tétraèdres BO_4 diminue quand la teneur en B_2O_3 diminue. Par ailleurs la forme

du signal relatif aux triangles BO_3 est assez différente de ce que nous observons pour le verre de métaborate, ce qui suggère une nette évolution des BO_3. Il serait intéressant de compléter cette étude au moyen d'une expérience MQMAS.

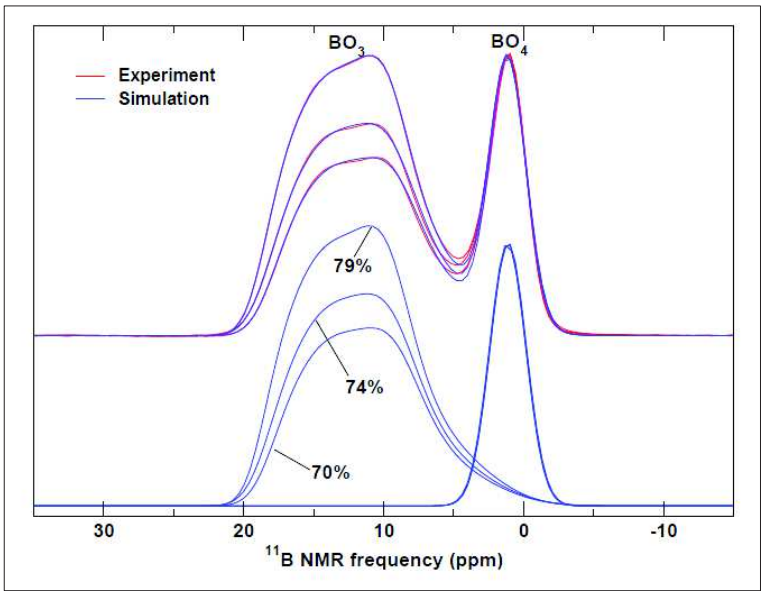


Figure 136. Spectres RMN MAS des verres transparents de la série Bx (x = 2-4).Les spectres sont normalisés au signal des BO_4. Les verres B2, B3 et B4 contiennent respectivement 70, 74 et 79 % d'entités BO_3.

Les paramètres RMN varient de la même manière que ceux de la série Ax. Lorsque la teneur en B_2O_3 diminue dans le système, et donc aussi la proportion en unités BO4, **le déplacement chimique du signal des BO_3 augmente, traduisant la dépolymérisation des BO_3.** La valeur de 19,0 ppm est la plus élevée observée au sein des deux séries, laissant penser que cette composition est la plus riche en entités de type orthoborate de toutes les compositions étudiées en RMN dans cette étude. Les autres paramètres C_q et η_q ne varient pas le long de la série Bx.

		δ_{iso} (ppm)	C_q (MHz)	η_q	%
B4	BO_3	19.0	2.7	0.5	79
	BO_4	1.11	0.5	0.6	21
B3	BO_3	18.8	2.7	0.5	74
	BO_4	1.12	0.5	0.6	26
B2	BO_3	18.5	2.7	0.5	70
	BO_4	1.06	0.5	0.6	30

Tableau 28. Paramètres RMN relatifs aux verres de la série Bx, extraits à partir des spectres de la figure 136.

Les observations que nous venons de faire sur le noyau ^{11}B montrent une **diminution de la teneur en BO_4, à la fois relative et absolue**, avec la diminution de la teneur totale en B_2O_3 le long de nos deux séries. Cette diminution s'accompagne, d'après les spectroscopies RMN et Raman, de la dépolymérisation des unités BO_3 (de métaborates vers pyroborates). Une dépolymérisation des unités silicatées est aussi possible et à regarder en examinant les spectres RMN ^{29}Si.

3.2.2. Résultats pour le noyau ^{29}Si

Regardons maintenant les données de RMN acquises sur le noyau ^{29}Si, en commencant par les références cristallines $La_3Si_2BO_{10}$ et $La_5Si_2BO_{13}$ [Fig. 137], afin d'avoir les déplacements chimiques de référence du silicium dans les unités Q^0 et Q^1. **En ce qui concerne les unités SiO_4 Q^1, le signal est localisé vers – 95 ppm, alors que pour les unités Q^0, celui-ci est situé à – 79 ppm.**

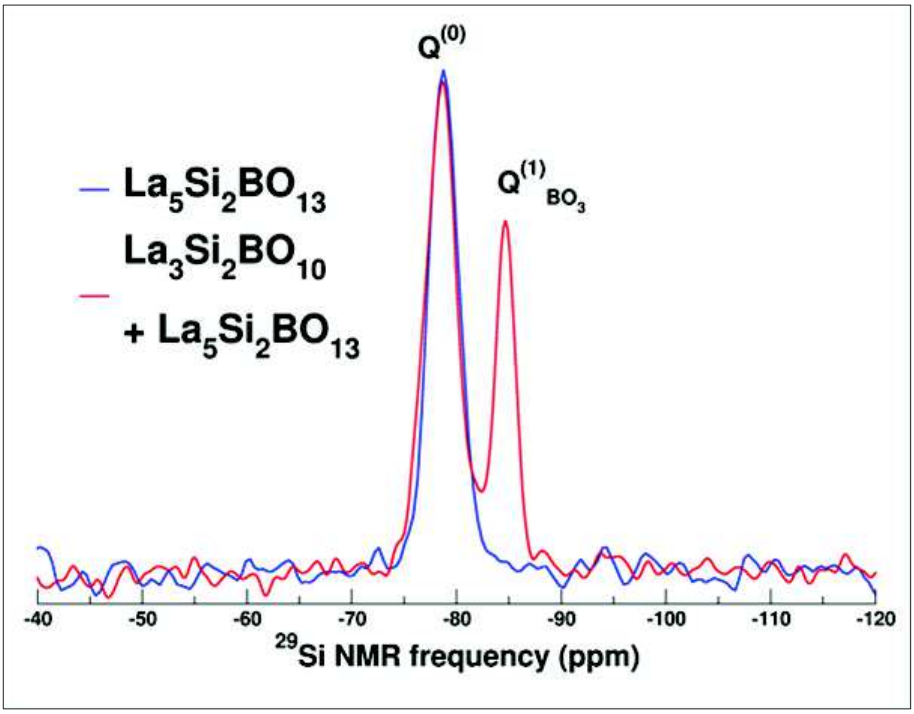


Figure 137. Spectres RMN pour le noyau ^{29}Si des phases cristallines $La_3Si_2BO_{10}$ et $La_5Si_2BO_{13}$, respectivement porteuses de tétraèdres SiO_4 de type Q^1 et Q^0. L'échantillon de $La_3Si_2BO_{10}$ est polyphasé et contient une petite quantité de $La_5Si_2BO_{13}$.

Nous observons une différence d'intensité entre les signaux de type Q^1 et Q^0 pour la phase $La_3Si_2BO_{10}$, alors qu'en théorie les proportions de ces deux entités silicatées sont identiques dans la phase cristalline [Tableau 24]. Ceci est dû au caractère polyphasé de l'échantillon

cristallin $La_3Si_2BO_{10}$, qui contient une petite proportion de $La_5Si_2BO_{13}$, comme observé précédemment avec les résultats concernant le noyau ^{11}B. Nous pouvons comparer les valeurs de déplacement chimique de nos phases de borosilicates de lanthane à celles des phases de silicates de lanthanes connues [30]. Tout d'abord, **le signal RMN du silicium pour la phase apatite $La_{9,33}Si_6O_{26}$ est situé à -77,8 ppm, position très proche de ce que nous obtenons pour les unités Q^o de nos deux phases cristallines**. En revanche, le signal RMN de la phase La_2SiO_5, qui possède également des unités de type Q^0, est localisé à -85,2 ppm, c'est-à-dire à légèrement plus basse fréquence. Enfin, **le déplacement chimique des deux types d'unités Q^1, présents dans la phase $La_2Si_2O_7$, vaut respectivement -88,2 et -89,1 ppm. Ces deux valeurs sont sensiblement plus élevées que ce que nous obtenons pour l'entité Q^1 présente dans la phase $La_3Si_2BO_{10}$.**

Nous disposons donc de valeurs de référence pour nos phases cristallines de borosilicates de lanthane. Regardons maintenant l'évolution du signal de RMN ^{29}Si dans nos deux séries de verre, en commençant par la série Ax [Fig. 138]. Notons d'abord que la majorité des échantillons n'a pas été enrichie en ^{29}Si et, en raison de l'abondance naturelle faible du noyau ^{29}Si, de la faible teneur en SiO_2 de certains de nos échantillons, de la disponibilité du spectromètre et de la difficulté de faire tourner les échantillons, les spectres n'ont pu être accumulés suffisamment pour obtenir un rapport S/N correct (ces spectres représentent déjà 24h d'accumulation avec une séquence multi écho de type CPMG). Nous pouvons cependant obtenir des informations sur l'évolution globale des spectres le long de la série : **le déplacement chimique isotrope se décale progressivement vers les plus hautes fréquences (-84 ppm) et diminue en intensité aux basses fréquences, vers -95 ppm.** Ces valeurs de déplacements traduisent, d'après les résultats de la littérature sur des verres de borosilicates de sodium et de terre rare [37], **une diminution de la teneur en entités de type Q^3 et une augmentation du nombre d'entités de type Q^2, à mesure que les teneurs en La_2O_3 et en SiO_2 augmentent**. Cependant, d'après les résultats obtenus sur les phases cristallines, les gammes de déplacement chimique correspondraient plutôt à une augmentation des SiO_4 de type Q^1. Ce qui est certain, c'est que les valeurs ne correspondent pas aux déplacements chimiques caractéristiques d'entités entièrement dépolymérisées de type Q^0. **Cette augmentation des entités SiO4 Q^1 et Q^2 est cohérente avec les spectres Raman [Fig. 130, bandes g et h].** En résumé, **nous observons une évolution significative des groupements silicatés avec une dépolymérisation de ces groupements, majoritairement de**

type Q^1 et Q^2 pour les verres les plus riches en silice. Cette dépolymérisation a pour origine à la fois l'augmentation de la teneur en La_2O_3 (de 25 à 29 % mol) et la diminution des unités BO_4.

Le décalage du signal des fréquences basses vers les fréquences hautes pourrait également être dû à l'évolution de la nature des seconds voisins, les atomes de silicium ayant de moins en moins d'atomes de bore en seconds voisins.

Enfin, le spectre semble devenir de moins en moins large à mesure que la teneur en SiO_2 augmente, c'est-à-dire que la teneur en B_2O_3 diminue. Cela peut s'expliquer par la diminution de la distribution d'environnements des SiO_4.

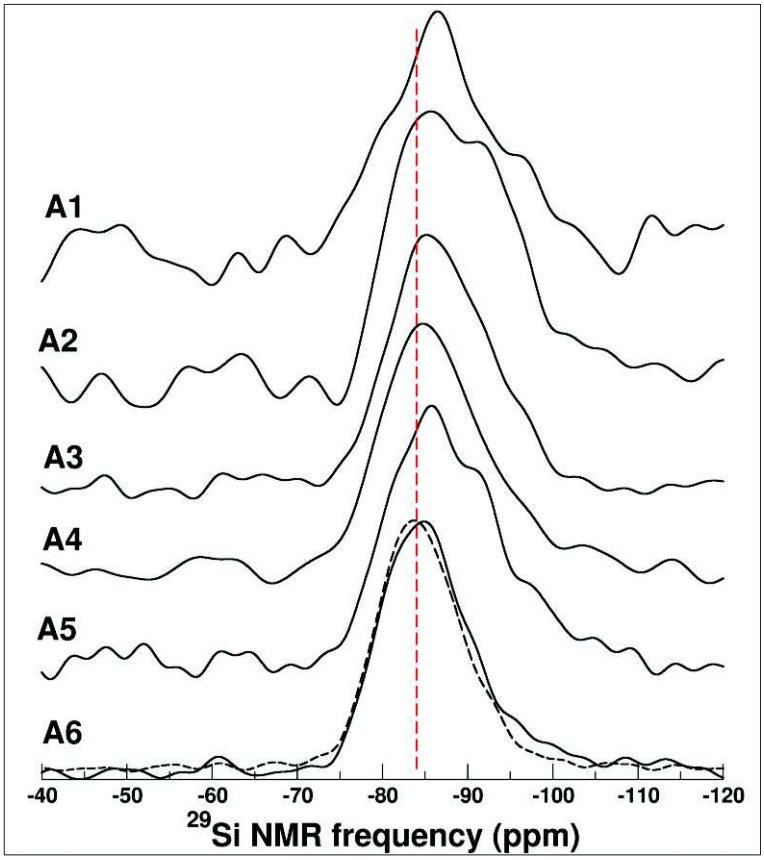


Figure 138. Spectres RMN ^{29}Si des verres de la série Ax. Les spectres du verre A6 ont été enregistrés pour deux échantillons, l'un enrichi en ^{17}O (trait plein), l'autre enrichi en ^{29}Si (trait pointillé)

Pour le verre A6, nous avons réalisé l'acquisition sur deux échantillons différents, afin de s'assurer qu'ils sont bien comparables : le premier est enrichi en ^{17}O (trait plein) et le second est enrichi en ^{29}Si (trait pointillé). Ces deux spectres sont presque identiques comme attendu.

Si nous regardons la série Bx [Fig. 139], l'évolution des spectres pour le noyau ^{29}Si est similaire mais moins importante, étant donné que la variation de composition est plus

faible que le long de la série Ax. L'intensité diminue aux basses fréquences et le signal se déplace légèrement vers les plus hautes fréquences, ce qui là-encore traduit la **dépolymérisation des groupements Q^n.**

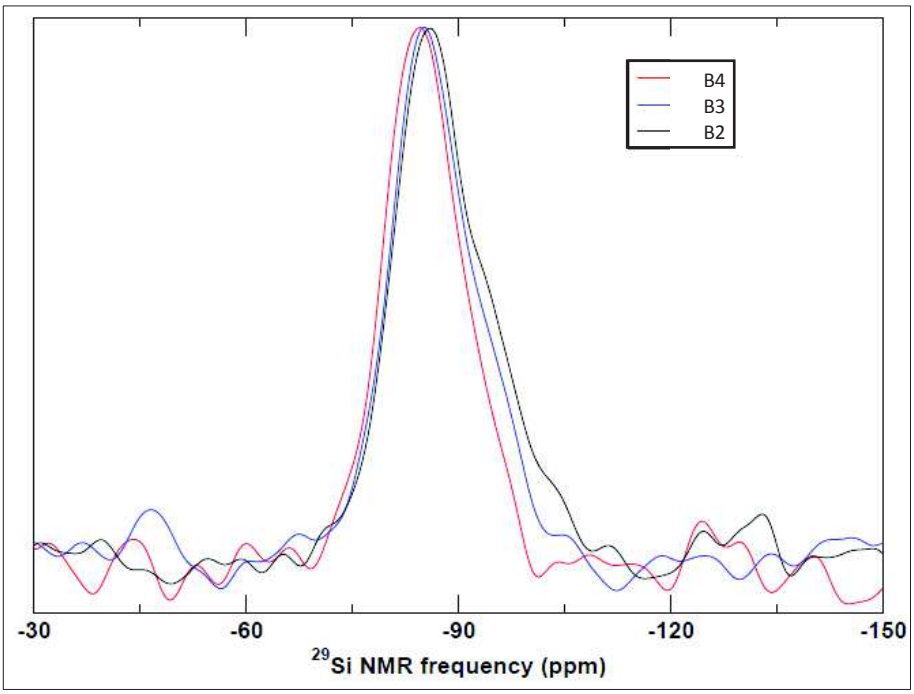


Figure 139. Spectres RMN ^{29}Si des verres de la série Bx.

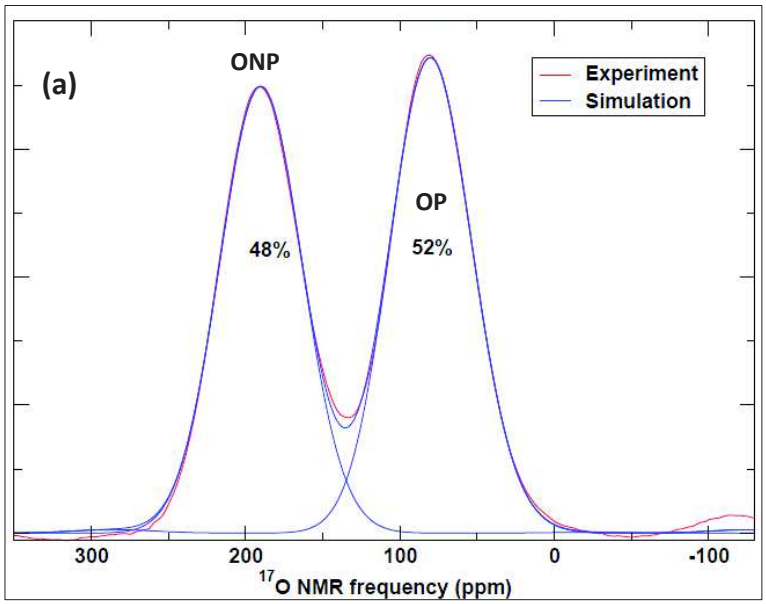
La teneur en oxyde La_2O_3 devenant plus importante, le nombre d'oxygènes portés par le réseau borosilicaté augmente. Comme les unités BO4 diminuent ces oxygènes se retrouvent en tant qu'ONP sur les unités boratées mais aussi silicatées du réseau. Il est important de regarder la possibilité que certains oxygènes soient isolés du réseau vitreux, comme les anions oxygènes isolés dans la structure de l'oxyapatite par exemple. Seule la RMN du noyau ^{17}O est en mesure de fournir ce type de réponse.

3.2.3. Résultats pour le noyau ^{17}O

Afin d'étudier directement l'évolution de la teneur en atomes d'OP et d'ONP, nous avons enrichis en ^{17}O deux échantillons de la série Ax, les verres A3 et A6. Nous disposons également des résultats obtenus sur le verre de composition métaborate A0, présentés dans le chapitre 2. Rappelons toutefois que la composition de notre verre de métaborate enrichi contient un peu moins de B_2O_3 que la composition théorique visée et cela est peut-être aussi vrai pour A3 et A6. De ce fait, la quantité d'atomes d'ONP observée dans le verre est plus importante que la quantité théoriquement attendue (31,5 % attendus, 38 % observés).

Tout d'abord, pour les deux compositions du système ternaire que nous avons étudiées, nous n'observons pas de signal pour des déplacements chimiques importants, à proximité de 467 et 584 ppm, qui correspondent aux déplacements chimiques des atomes d'oxygène dans la phase La_2O_3. Cela signifie que **les verres ne contiennent pas d'atomes d'oxygène non liés au réseau borosilicaté** [38].

Les spectres [Fig. 140] présentent deux contributions très bien séparées, qu'il est possible de simuler au moyen de deux contributions, l'une relative aux atomes d'OP et l'autre aux atomes d'ONP. En revanche, nous ne distinguons pas les contributions des différents types d'atomes d'ONP ($Si\text{-}O^-$, $B\text{-}O^-$) et d'OP (B-O-B, Si-O-Si et Si-O-B). **Le verre de composition intermédiaire A3 contient 48% d'atomes d'ONP et 52% d'atomes d'OP** [Fig. 140. a] tandis que **le verre A6 en contient respectivement 65% et 35%** [Fig. 140. b].



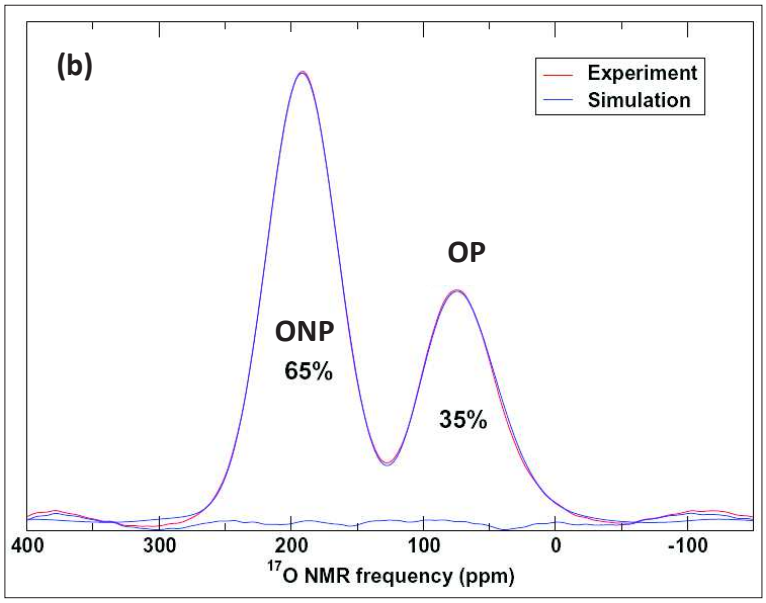


Figure 140. Spectres de RMN ^{17}O à 11,72 T du composé A3 (a) et du composé (A6)

Nous observons donc une inversion progressive et très marquée du rapport OP/ONP le long de la série Ax. Afin de comparer les teneurs expérimentales en atomes d'OP et d'ONP avec ce que nous pouvons estimer d'après leur composition et leur proportion d'unités BO_4, nous avons calculé la quantité théorique d'atomes d'ONP pour les deux compositions, A3 et A6, en utilisant la relation suivante :

$$\%\ \mathrm{ONP} = \frac{2 * mol\%\ (La_2O_3) * 3\ - 2 * \%\ BO4 * mol\%(B_2O_3)}{mol\%\ (La_2O_3) * 3 +\ mol\%\ (B_2O_3) * 3 + mol\%\ (SiO_2) * 2}$$

Nous utilisons pour réaliser nos calculs les compositions réelles [Annexe 1] des différents oxydes que nous avons obtenues par analyse en microsonde électronique, et non les compositions nominales. Dans le cas du verre A3, le calcul est le suivant :

$$\%\ \boldsymbol{ONP(A3)} = \frac{2 * 27{,}8 * 3 - 2 * 0{,}33 * 54{,}3}{27{,}8 * 3 + 54{,}3 * 3 + 17{,}9 * 2} = \mathbf{46{,}4}\ \%$$

Les valeurs théoriques (46,4 %) et expérimentales (48 %) sont en accord pour la composition A3, la différence entre les deux (1,6 %) étant inférieure à l'ordre de grandeur de l'erreur de la mesure (2 %).

Dans le cas de A6, nous avons le calcul suivant :

$$\%\ \boldsymbol{ONP(A6)} = \frac{2 * 30{,}6 * 3 - 2 * 0{,}26 * 33{,}9}{30{,}6 * 3 + 33{,}9 * 3 + 35{,}5 * 2} = \mathbf{62{,}5}\ \%$$

La différence entre la valeur théorique (62,5 %) et la valeur obtenue expérimentalement (65 %) pour le verre de composition A6 est légèrement plus grande (2,5 %) que dans le cas du verre A3 mais reste de l'ordre de grandeur de l'erreur inhérente à la mesure. **Nous pouvons donc en conclure que nos résultats expérimentaux sont en accord avec nos compositions de verre et les proportions d'unités BO4 déterminées par RMN, et le fait que tous les oxygènes apportés par La_2O^3 se sont liés au réseau borosilicaté.**

Enfin, afin de conclure notre étude par spectroscopie RMN sur les verres du système ternaire SiO_2-La_2O_3-B_2O_3, nous avons réalisé une **expérience de RMN MQMAS sur le noyau ^{17}O pour le verre A6 et nous comparons les résultats avec ceux relatifs à la composition métaborate A0** [Fig. 141]. Si on considère la contribution des atomes d'ONP**, le signal est un peu plus étendu dans la dimension isotrope dans le cas du verre de borosilicate A6** que dans le verre de métaborate A0, signe d'une **plus grande variété d'environnements.** Ceci est cohérent avec l'ajout de silice au milieu et bien visible sur les spectres Raman, qui mettent en valeur la diversité des groupements structuraux impliquant des atomes d'ONP. **Ce changement dû à l'ajout de silice est encore plus remarquable pour le signal relatif aux atomes d'OP, deux fois plus étendu dans la dimension isotrope**. Ceci est dû à la plus grande variété de liaisons possibles dans le borosilicate par rapport au borate de terre rare : Si-O-Si, B-O-B et B-O-Si. **Cependant, nous n'observons pas de distinction significative entre les différents types de liaisons. Cela peut traduire une très grande mixité B/Si du réseau borosilicaté à très petite échelle.** Afin d'approfondir ces résultats, il resterait à réaliser la simulation des données expérimentales pour extraire les différents paramètres RMN.

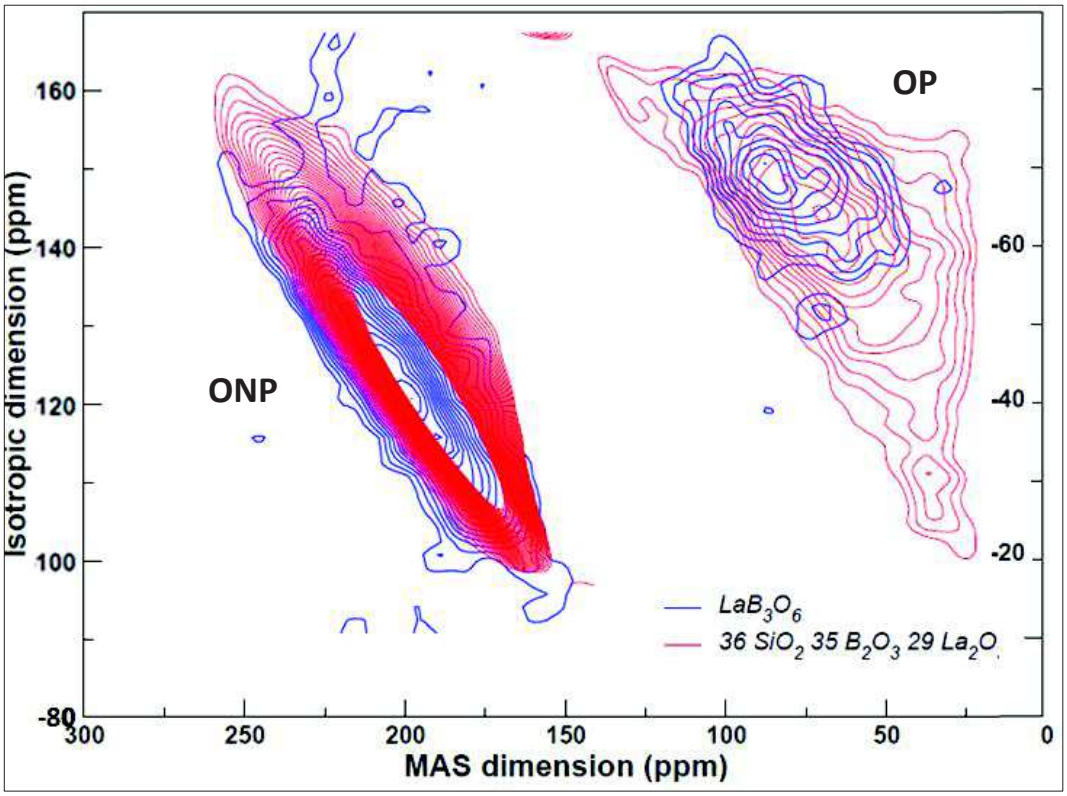


Figure 141. Spectres RMN MQMAS ^{17}O pour le verre A0 (en bleu) et le verre A6 (en rouge)

Penchons-nous maintenant sur l'évolution de l'environnement des ions terres rares au sein des verres de la série Ax. Afin de réaliser des mesures d'absorption optique de Nd^{3+}, nous avons remplacé 1 mol% de La_2O_3 par 1 mol% de Nd_2O_3. Nd^{3+}, analogue du lanthane, va permettre de sonder l'environnement des terres rares.

3.3. Apport de l'absorption optique

Nous avons représenté la position du pic de la transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ en fonction de la teneur en silice le long de la série Ax [Fig. 142]. Nous observons un décalage de la position du pic relatif à la transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ vers les énergies plus faibles. Par effet néphélauxétique, cela traduit le fait que **liaison Nd-O devient de plus en plus covalente à mesure que la teneur en silice augmente**. Cette augmentation de covalence est associée au raccourcissement de la distance moyenne Nd-O, comme attendu et comme cela a été montré en corrélant avec l'EXAFS [cf chapitre 2].

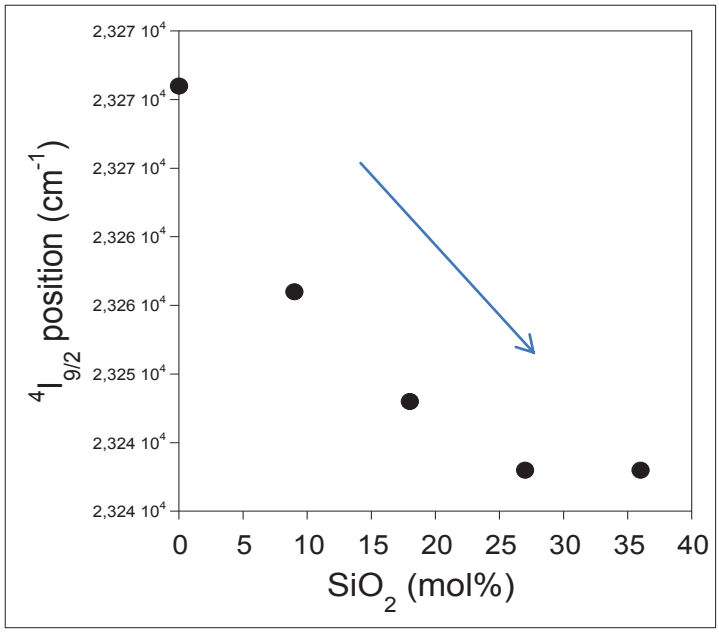


Figure 142. Variation de la position du pic de la transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ en fonction de la teneur en silice le long de la série Ax

Ce résultat est à rapprocher du fait que, en parallèle, **la quantité d'unités BO_4 dans le système diminue tandis que la quantité d'ONP portés par les unités BO_3 et les différentes unités Q^n augmente.** Les ions Nd^{3+} voient donc arriver de plus en plus d'ONP dans leur sphère de coordinence, avec pour conséquence des liaisons Nd-O plus covalentes et plus courtes.

Enfin, afin de clore l'étude structurale sur nos verres du système ternaire, regardons l'évolution de la température de transition vitreuse avec la composition, dans le cas de la série Ax.

3.4. Évolution de la température de transition vitreuse dans les verres de la série Ax

Nous avons tracé l'évolution de la température de transition vitreuse T_g, extraite à partir des thermogrammes ATD présentés dans la partie suivante concernant la cristallisation, en fonction de la teneur en B_2O_3 dans le système [Fig. 143]. **T_g est comprise entre 672 et 695°C**, la valeur la plus élevée correspondant au verre A6, le plus riche en silice.

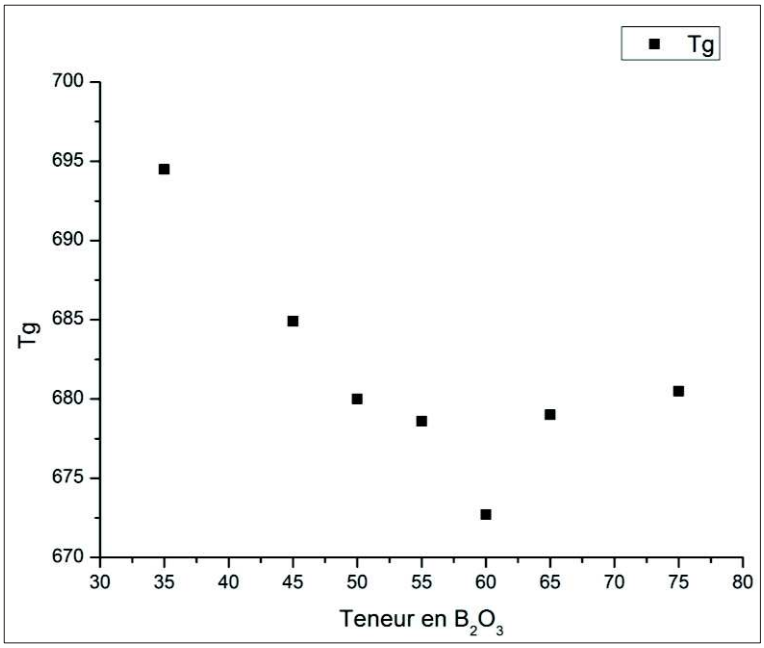


Figure 143. Evolution de la température de transition vitreuse des verres de la série Ax

Les températures que nous obtenons sont plus faibles que les valeurs de la littérature pour les verres du même système, comprises entre 710 et 740°C [23]. Cependant, nos valeurs restent élevées par rapport à des verres de borosilicates alcalins. Par exemple, dans les borosilicates alcalins, qu'il s'agisse du lithium [40] ou du sodium [41], T_g est inférieure à 600°C. Nous allons maintenant présenter les résultats des traitements thermiques effectués sur les échantillons de la série Ax.

L'évolution de T_g montre deux comportements :

- Pour les teneurs importantes en B_2O_3, et donc faibles en SiO_2 (A0 à A4), T_g évolue peu bien que les verres évoluent considérablement. Cela pourrait s'expliquer par la dépolymérisation du milieu, et en particulier la diminution des BO_4, qui est compensée par la formation de nouvelles liaisons Nd-ONP (SiO_4, BO_3) plus fortes et à caractère covalent plus marqué que les liaisons Nd-OP(BO_4).
- Pour les teneurs les plus riches en SiO_2 (A5 et A6), on observe une croissance significative de T_g, dûe à la disparition presque totale des liaisons Nd-OP(BO_4). On continue d'ajouter de la silice au milieu, qui va former des liaisons Si-O-Si plus fortes que les liaisons B-O-B et Si-O-B, plus nombreuses dans les verres du début de série.

3.5. Résumé de la partie 3

Au travers de l'étude multi-spectroscopique que nous avons menée au sein du domaine vitrifiable du système ternaire SiO_2-B_2O_3-La_2O_3 [Fig. 119], et en particulier sur les verres de la série Ax et de la série Bx, nous pouvons dégager les principales conclusions suivantes concernant l'évolution structurale des verres en fonction de leur composition.

Pour la série de verres Ax, l'introduction de teneurs croissantes en SiO_2 (0 à 36 mol%) en substitution à B_2O_3 dans la composition métaborate de lanthane conduit à une très forte évolution de la structure du réseau vitreux [Fig. 144], accompagné d'une évolution de l'environnement des ions TR^{3+}:

- La spectroscopie Raman a mis en évidence que l'introduction de silice conduisait très rapidement à une modification des unités superstructurales de type anneaux borates situés aux nombres d'ondes intermédiaires, avec notamment la disparition des anneaux contenant des BO_4 présents dans la structure du verre sans silice 75 B_2O_3-25 La_2O_3. Cela s'accompagne d'une augmentation de la proportion d'entités Q^n et d'unités BO_3 dépolymérisées (T^1, T^0).
- La spectroscopie RMN ^{11}B a confirmé cette disparition rapide des groupements présents dans le verre de métaborate en mettant en évidence la forte diminution de la proportion relative des unités BO_4^- lorsque la teneur en SiO_2 augmente, accompagnée de l'augmentation de la proportion relative d'entités BO_3 très dépolymérisées.
- La spectroscopie RMN ^{29}Si a mis en évidence une dépolymérisation progressive des unités Q^n, aboutissant pour le verre A6 à une forte teneur en entités Q^1 et Q^2, cohérente avec l'évolution des massifs attribués aux unités Q^n en Raman.
- La spectroscopie RMN ^{17}O a montré qu'il n'existait pas d'atomes d'oxygène libres, c'est-à-dire non connectés au silicium ou au bore. La teneur en atomes d'ONP augmente le long de la série, en accord avec les observations faites sur l'augmentation de la quantité de groupements dépolymérisés dans les verres.
- La spectroscopie d'absorption optique des verres de la série Ax, dans laquelle une faible fraction des ions La^{3+} (optiquement inactifs)a été substituée par des ions Nd^{3+} (optiquement actifs), a clairement montré que la forte dépolymérisation du réseau

vitreux était accompagnée d'un accroissement sensible de la covalence moyenne des liaisons Nd-O, attribuable à une diminution de la distance Nd-O moyenne.

De plus, l'évolution faible de la température de transition vitreuse le long de la série Ax peut s'expliquer, en début de série, par deux phénomènes ayant des effets antagonistes sur T_g, à savoir la dépolymérisation du réseau, associée à la création de liaisons fortes, Ensuite, la création de liaisons fortes Si-O-Si permet de rendre compte de l'augmentation de T_g, pour les verres les plus riches en silice.

La structure du réseau au sein des verres de la série Bx suit une évolution similaire, notamment en ce qui concerne la présence d'unités très dépolymérisées, visible par spectrométrie Raman et par RMN. Cette série n'a pas fait l'objet d'une étude par spectroscopie optique mais nous nous attendrions à une diminution de la distance Nd-O moyenne avec la diminution de la teneur en B_2O_3 dans le système, de manière analogue à ce qui a été observé pour la série Ax.

Nos études structurales sur les verres du système binaire B_2O_3-La_2O_3 avaient montré que l'introduction de La_2O_3 au réseau borate conduisait par réaction acido-basique totale entre La_2O_3 et B_2O_3 a la formation d'entités BO_4^- et BO_3 avec des atomes d'ONP, la proportion d'entités BO_3 augmentant avec la teneur en La_2O_3.

De la même facon**, il apparaît que l'oxyde de terre rare réagit totalement avec B_2O_3 et SiO_2 dans les verres du ternaire** que nous avons étudiés. Par ailleurs, la diminution importante de la teneur en entités BO_4^- semble indiquer que **La^{3+} s'entoure préférentiellement d'ONP provenant des entités BO_3 et Q^n, aux dépens des OP appartenant aux BO_4. Cette liaison des ions La^{3+} aux deux types d'entités (BO_3 et Si Q^n) conduit à une mixité Si/B probablement très importante dans le réseau borosilicaté contribuant à supprimer la séparation de phase entre une phase plutôt boratée et une phase plutôt silicatée**.

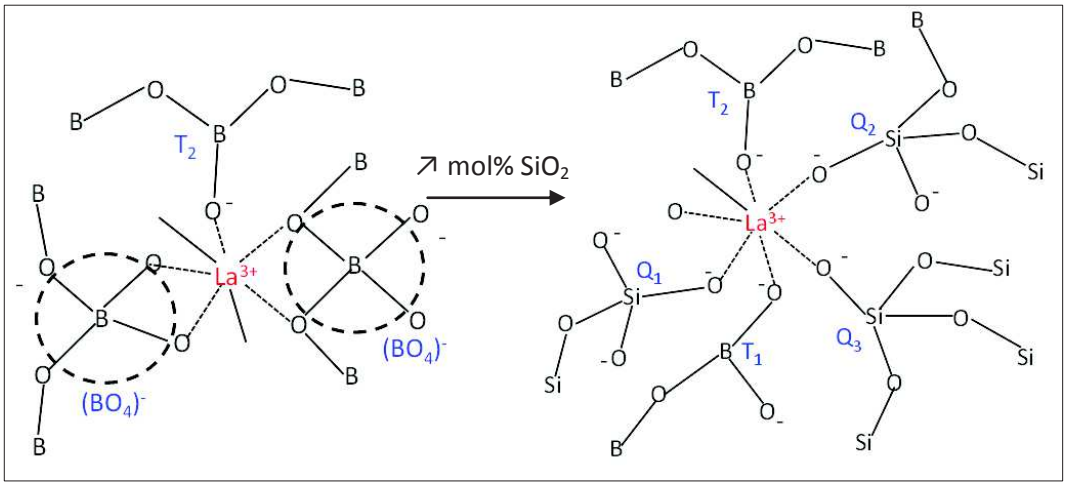


Figure 144. Evolution de la structure des verres de la série Ax avec l'ajout de SiO_2 au système

Après cette étude structurale des verres du système ternaire SiO_2-B_2O_3-La_2O_3, nous allons maintenant aborder l'étude de la stabilité thermique en réalisant des traitements thermiques et des analyses thermiques différentielles.

4. Etude de la cristallisation au sein des verres de la série Ax

4.1. Etude par analyse thermique différentielle

Dans cette partie, nous nous sommes concentrés sur les verres de la série Ax uniquement. Rappelons qu'il existe très peu d'informations dans la littérature sur la tendance à la cristallisation des verres de ce système. Les données à notre disposition ont été acquises sur des verres majoritairement élaborés dans des creusets de corindon [23], ce qui entraîne très certainement une pollution de la fonte par Al_2O_3, comme dans les systèmes binaires notamment [39], et doit modifier la tendance à la cristallisation à la séparation de phase des verres. Les températures de transition vitreuse (mesurées à la fin de l'effet endothermique) sont comprises entre 710 et 740°C dans les verres de référence de la littérature [39]. Pour certaines compositions du système, plusieurs effets exothermiques sont observés par les auteurs, compris entre 870 et 930°C, relatifs à la cristallisation de différentes phases. Trois phases cristallisent, seules ou en mélange, lorsque les échantillons vitreux subissent des traitements thermiques : la phase stillwellite $LaBSiO_5$, la phase orthoborate $LaBO_3$ LT et la phase α-$La_2Si_2O_7$.

Dans le cadre de notre étude, nous avons d'abord enregistrés les **thermogrammes pour les verres de notre série Ax** [Fig. 145]. A partir des informations obtenues par ATD, nous avons réalisé des **traitements thermiques sur les verres de la série Ax, à la température du/des**

effet(s) exothermique(s), afin de déterminer la nature des phases se formant. Nous présentons dans la suite les résultats obtenus par DRX et spectrométrie Raman sur les verres traités thermiquement. Par ailleurs, nous montrons également quelques observations faites en microscopie électronique à balayage.

L'étude des thermogrammes ATD met en évidence une évolution significative de l'allure du signal à mesure que la teneur en SiO_2 augmente dans le système. Pour tous les verres Ax, un effet exothermique prépondérant est observé mais dont l'intensité décroît avec la teneur en silice. Ce n'est que pour les verres les plus riches en silice que d'autres effets exothermiques sont observés, de plus faible intensité et à plus haute température. Concernant l'effet exothermique le plus marqué, sa largeur et sa position en température ont tendance à croître jusqu'à la composition A2 avant de se stabiliser plus ou moins.

Notons que, dans le cas des verres A3 et A6, un effet exothermique est observé à très haute température (indiqué par une flèche sur la figure 145), à 1030 et 1086°C respectivement. Enfin, le verre A6 présente également un effet à 868°C.

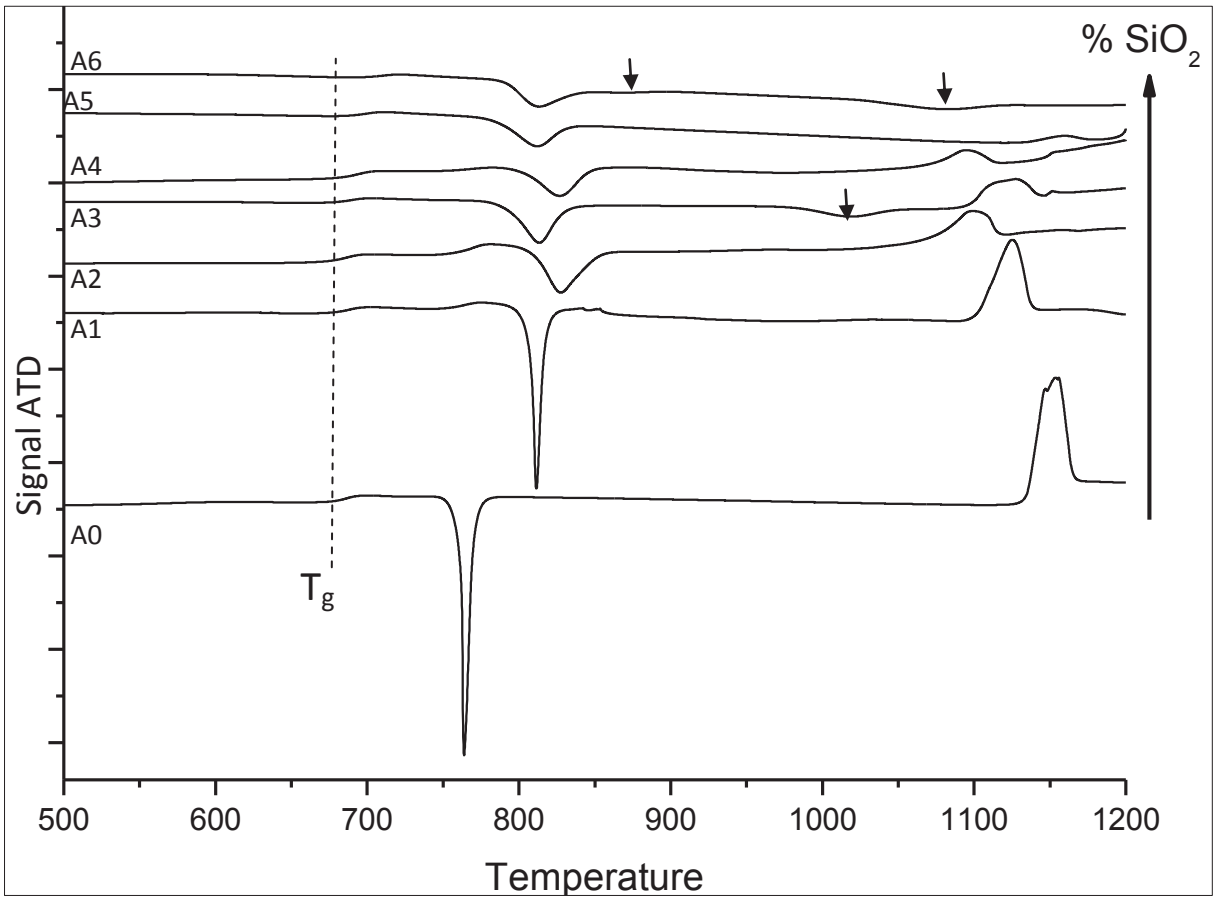


Figure 145. Thermogrammes ATD des verres de la série Ax, sur poudres de granulométrie contrôlée (80-125 µm), avec une rampe de chauffe de 10°C/min, avec indication de la zone de transition vitreuse et des effets exothermiques (localisés par des flèches) dans les verres A3 et A6 à plus haute température.

Nous donnons ci-dessous la variation de la position de l'effet exothermique principal (le premier observé lors du chauffage) le long de la série Ax [Fig. 146]. **Les températures sont comprises entre 766°C,** qui correspond à la température de cristallisation de la phase métaborate LaB_3O_6 dans le verre A0 [cf. chapitre 3], **et 828°C,** relatif au verre A2. **Ces températures de cristallisation sont plus faibles que celles données dans la littérature pour les verres du même système, comprises entre 870 et 930°C** [23]. Ceci peut s'expliquer par le fait que **nous explorons ici un domaine de compositions plus riches en B_2O_3** alors que les compositions explorées dans la littérature sont situées au voisinage de la composition stillwellite (50 mol% SiO_2- 25 mol% B_2O_3- 25 mol% La_2O_3). Il est intéressant de noter que l'ajout de SiO_2 au système binaire B_2O_3-La_2O_3 conduit rapidement à une augmentation de l'écart T_x-T_g, qui est souvent utilisé pour quantifier la stabilité thermique d'un verre.

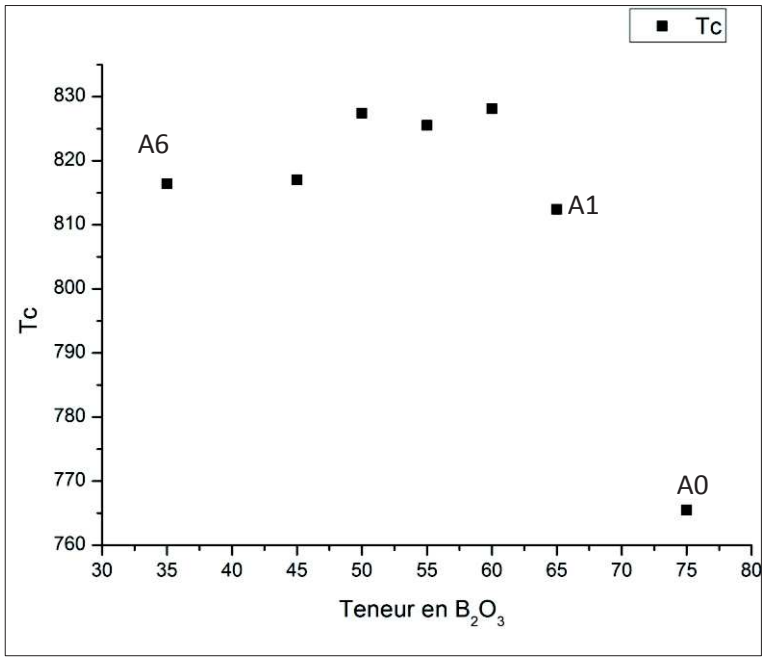


Figure 146. Evolution de la position T_c de l'effet exothermique le plus intense mis en évidence par ATD [Fig. 145] le long de la série Ax en fonction de la teneur en B_2O_3

4.2. Traitements thermiques sur les verres de la série Ax

A partir des informations extraites des thermogrammes, nous avons réalisé des traitements thermiques de dix minutes aux différents effets exothermiques observés pour chacune des compositions. Nous présentons ici les résultats des traitements thermiques à la température de l'effet exothermique le plus important, pour tous les verres de la série : 766°C (A0), 812°C (A1), 828°C (A2), 826°C (A3), 827°C (A4), 812°C (A5) et 816°C (A6). Nous avons eu recours à la

fois à des morceaux d'échantillons obtenus par pressage entre deux plaques métalliques lors de l'élaboration et à des poudres de granulométrie contrôlée (80-125µm). Les diffractogrammes RX ont été acquis sur les poudres traitées thermiquement [Fig. 147].

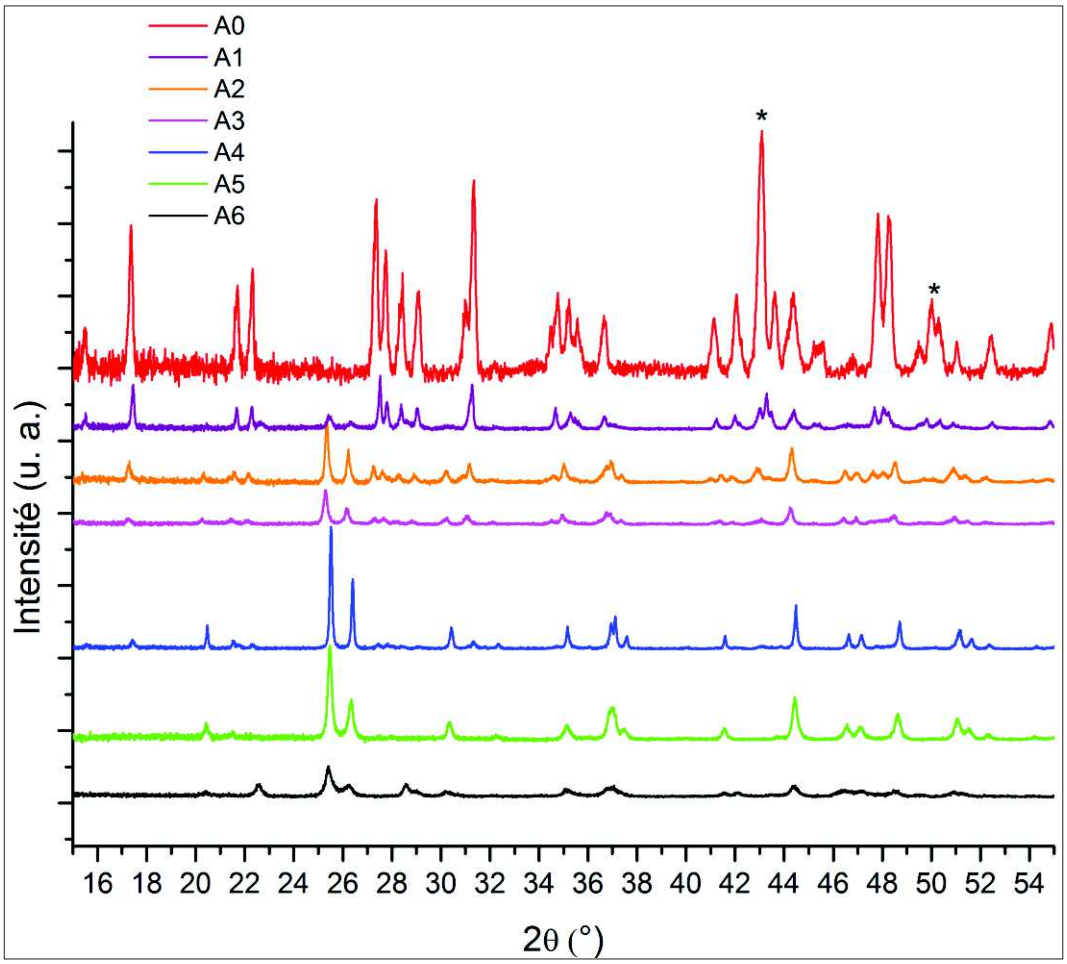


Figure 147. Diffractogrammes RX des verres de la série Ax, traité thermiquement pendant 10 min à 766°C (A0), 812°C (A1), 828°C (A2), 826°C (A3), 827°C (A4), 812°C (A5) et 816°C (A6), avec cristallisation de LaB_3O_6 dans les verres A0 à A4, de $LaBO_3$-LT dans les verres A1 à A6 et de $LaBO_3$-HT dans A6, par comparaison avec les diffractogrammes de nos phases cristallines de référence [Cf. Chapitre 1]. Les pics repérés par (*) correspondent au signal du support.

Dans le cas du **verre A0**, comme présenté dans le chapitre précédent, nous obtenons la **phase LaB_3O_6**. Ensuite, **entre A1 et A4, nous obtenons un mélange des phases LaB_3O_6 et $LaBO_3$-LT** en différentes proportions. A mesure que la teneur en silice augmente dans le milieu, le rapport des deux phases s'inverse : **LaB_3O_6 est majoritaire dans A1 puis minoritaire dans A2, A3 et A4**. La phase LaB_3O_6 disparaît complètement dans les dernières compositions de la série Ax, **A5 et A6. Dans le verre A5,** nous observons **uniquement la phase orthoborate $LaBO_3$-LT.** Enfin, le dernier verre de la série**, A6, présente un mélange**

d'orthoborate $LaBO_3$-LT et d'une phase qui, d'après nous, pourrait être **$LaBO_3$-HT. Nous n'observons pas de phases silicatées d'après les diffractogrammes RX.**

Nous avons également enregistrés les **spectres Raman** pour les verres traités thermiquement. Nous avons utilisé les échantillons pressés ainsi que les poudres pour cette série de mesures. A l'exception de la composition A4, pour laquelle les bandes de vibration du métaborate de lanthane ne sont visibles que pour la poudre traitée, **les spectres présentent les mêmes bandes, dont les intensités peuvent varier suivant les échantillons**. Nous présentons ci-après les spectres des échantillons pressés [Fig. 148], car nous avons par la suite réalisé dessus des observations en microscopie électronique à balayage.

Conformément aux résultats obtenus par DRX, **le verre A0 cristallise sous forme de métaborate de lanthane LaB_3O_6**. Les verres suivants, **de A1 à A3, présentent un mélange des phases métaborate LaB_3O_6 et $LaBO_3$-LT. Pour le verre A4, seules les bandes de $LaBO_3$-LT s**ont visibles sur la plaque traitée, contrairement à la poudre. De même, **A5 présente les bandes de vibration caractéristiques de $LaBO_3$-LT. Enfin, nous observons bien les phases identifiées par la DRX, $LaBO_3$-LT et $LaBO_3$-HT, dans le cas du verre A6.**

Le résultat important de ces identifications de phase par DRX et Raman est que le premier pic exothermique après la transition vitreuse, très marqué sur les thermogrammes ATD, correspond dans tous les cas à des phases borates de lanthane. La cristallisation de phases borosilicatées ou silicatées, si elle a lieu, se produit à plus haute température.

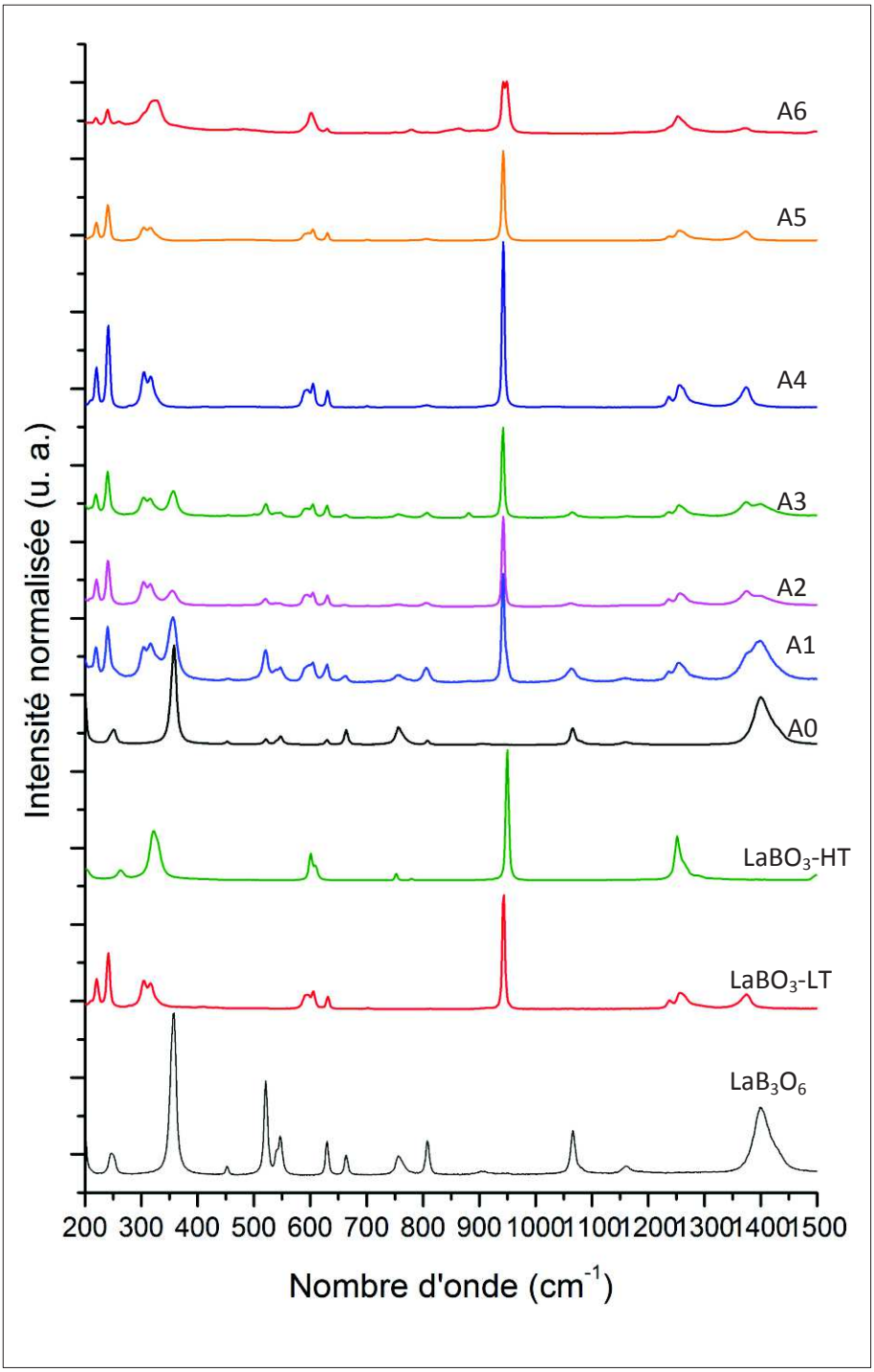


Figure 148. Spectres Raman des verres de la série Ax traités thermiquement 10 min à 766°C (A0), 812°C (A1), 828°C (A2), 826°C (A3), 827°C (A4), 812°C (A5) et 816°C (A6), avec cristallisation de métaborate pur LaB_3O_6 (A0), mélange de LaB_3O_6 et $LaBO_3$-LT (A1 à A4), $LaBO_3$-LT pur (A5) et mélange de $LaBO_3$-LT et $LaBO_3$-HT (A6), d'après les spectres de nos références cristallines [Cf. Chapitre 1].

Les échantillons traités ont ensuite été observés au MEB. Nous ne donnons ici que les informations relatives aux verres pour lesquels x est compris entre 1 et 6, contenant de la silice. Pour les observations faites sur le verre A0, nous pourrons nous reporter au chapitre précédent.

L'observation des échantillons au MEB révèle une complexité qui n'apparaît pas, par nature, sur les spectres Raman et les diffractogrammes. Notons que les observations ont été menées sur le dessus des morceaux obtenus par pressage entre deux plaques métalliques et non pas sur la tranche, ce qui donne plus d'importance aux phases de surface, ayant nucléé de façon très hétérogène. Les clichés pour les verres A1 et A2 sont montrés Figure 149.a et 149.b respectivement. Le verre A1, traité à 812°C, montre de petits cristaux riches en La_2O_3, d'après le contraste chimique, qui croissent dans une matrice riche en éléments légers. Le verre A2 présente quant à lui des cristaux de plus grande taille riches en bore et en lanthane, dans lesquels s'insèrent des nodules (en noir) contenant du bore et du silicium. Ces cristaux croissent dans une matrice plus pauvre en La_2O_3, d'après le contraste chimique.

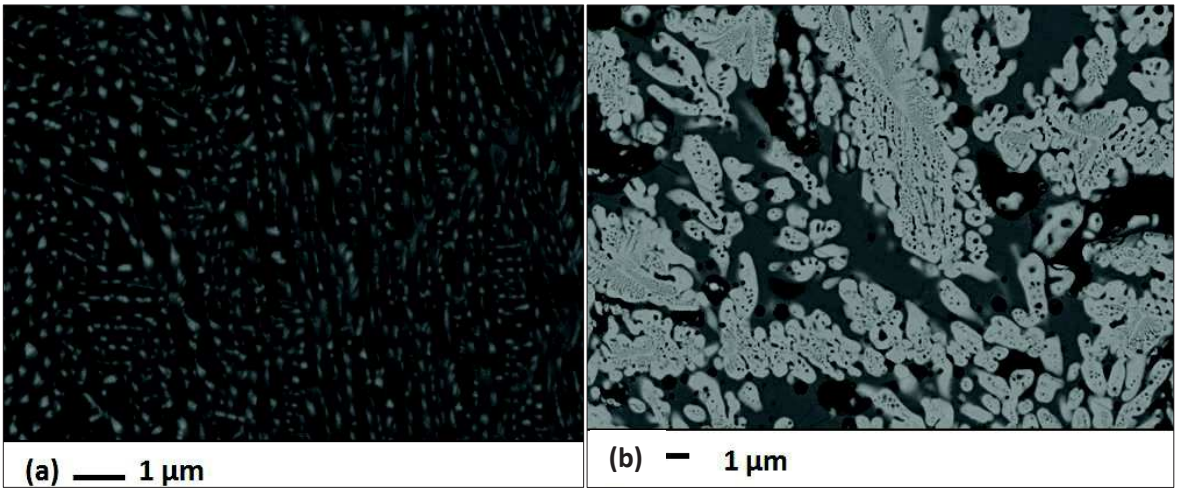


Figure 149. Observations MEB des verres traités thermiquement 10 minutes (a) A1, à 812°C et (b) A2 à 828°C

Si nous regardons maintenant le verre A3, traité à 826°C, nous voyons que les cristaux ont une forme différente de ce que nous venons d'observer dans le verre A2. Ces cristaux (α) sont de type dendritique [Fig. 150. a], riche en La_2O_3 et inclus dans une matrice plus légère. Nous observons également sur la même image des zones avec des cristaux plus fins (β), que nous retrouvons sur la deuxième image, prise près de la surface de l'échantillon [Fig. 150. b]. Par ailleurs, il semble qu'en surface se trouve une phase plus riche en La_2O_3, car elle apparaît plus claire. Il ne nous est cependant pas possible de conclure quant à la nature des différentes phases que nous observons.

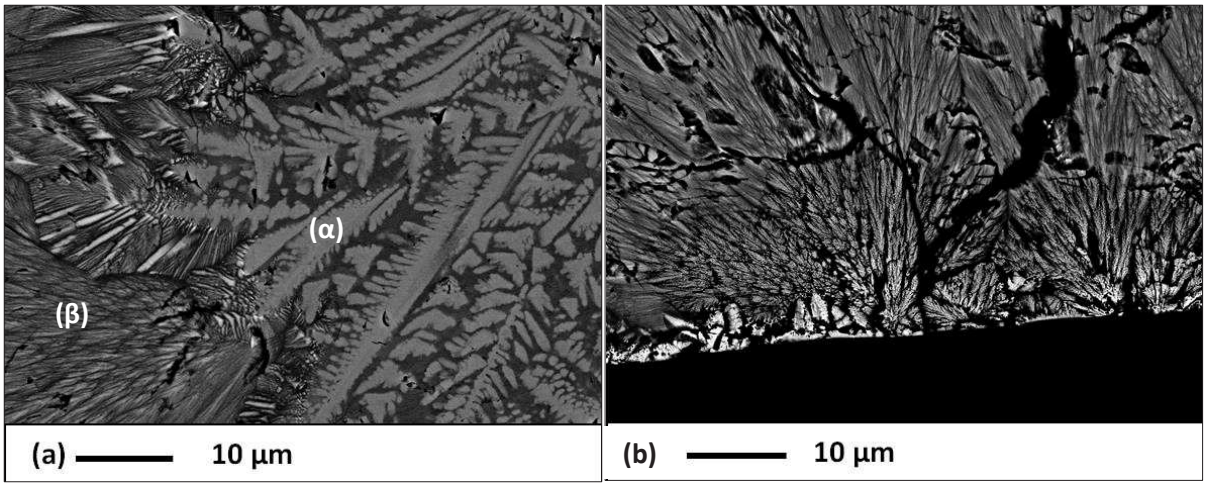


Figure 150. Observations MEB du verre A3 traité thermiquement 10 minutes à 826°C, montrant différents types de cristaux α et β.

Dans le verre A4 [Fig. 151. a et b], plusieurs zones radicalement différentes sont observées, aussi bien de la décomposition spinodale [Fig. 151. a] que de la cristallisation [Fig. 151. b]. En ce qui concerne la cristallisation, nous observons ce qui semble être de petits cristaux riches en La_2O_3 et en B_2O_3, inclus entre des cristaux allongés de plus grande taille contenant du bore, du silicium et du lanthane. Les cristaux blancs pourraient donc être de l'orthoborate $LaBO_3$-LT. En revanche la phase borosilicatée n'a pas été détectée en DRX ni en Raman, il est possible que cette phase n'apparaisse qu'en surface de l'échantillon.

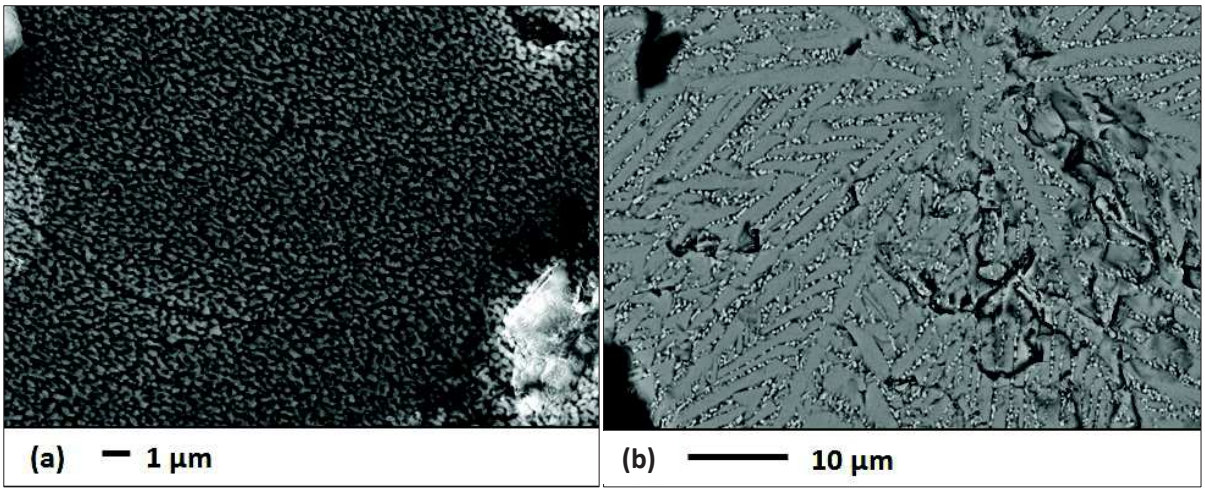


Figure 151. Observations MEB du verre A4 traité thermiquement 10 minutes à 827°C

L'échantillon suivant, A5, présente aussi une allure complexe avec des cristaux allongés (γ) riches en bore, silicium et lanthane, entourés par des zones où se produit de la séparation de phase (δ) [Fig. 152]. La zone séparée contient elle aussi les éléments B, Si et La. Les zones interstitielles semblent être de la silice pure, d'après les analyses EDX.

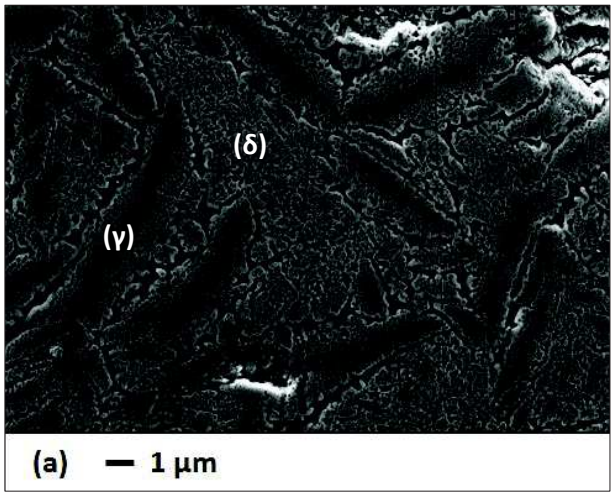


Figure 152. Observations MEB du verre A5 traité thermiquement 10 minutes à 812°C avec cristallisation (γ) et séparation de phase (δ).

Enfin, les observations sur le dernier verre de la série [Fig. 153], A6, n'ont pas révélé la présence de phases cristallisées, dans les zones étudiées. En revanche, nous avons observé de la séparation de phase importante, avec des zones constellées de gouttelettes pauvres en La_2O_3 [Fig. 153. a]. Nous observons par endroit une agglomération de gouttelettes, qui forme un motif de fleurs [Fig. 153. b]. Ceci avait déjà été observé lors de l'élaboration de certaines compositions, comme l'échantillon B1 [Cf. Fig. 123].

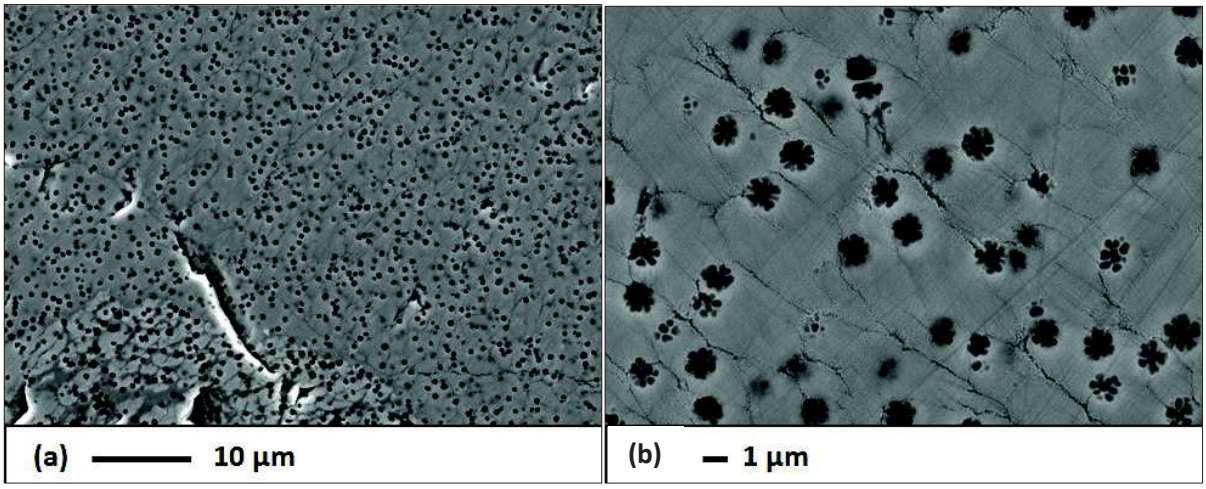


Figure 153. Observations MEB de séparation de phase dans le verre A6 traité thermiquement 10 minutes à 816°C.

Nous avons vu ici à quel point la cristallisation de ces verres était complexe, avec notamment de la cristallisation de phases que nous n'avions pas repérées par DRX et Raman et des phénomènes de séparation de phase. Dans le cas du verre A6, nous n'avons pas vu de phases cristallines.

Nous avons présenté ici les premiers résultats de cristallisation, sur quelques verres soigneusement choisis. Au premier effet exothermique, seules cristallisent des phases boratées. Au fur et à mesure que l'on s'éloigne du binaire B_2O_3-La_2O_3, le milieu s'enrichit en entités dépolymérisées, typiquement des BO_3^{3-}, qui favorisent la cristallisation de la phase $LaBO_3$. Pour les compositions plus riches en silice, un phénomène de séparation d'une phase riche en silice est observé, dû certainement à la cristallisation des phases boratées, qui appauvrit le milieu en B_2O_3 et en La_2O_3. Il va sans dire que les mécanismes de cristallisation et la nature des différentes phases apparaissant dans ce système ternaire SiO_2-B_2O_3-La_2O_3 mériteraient d'être étudiés plus en détail, vu la complexité des phénomènes observés.

5. CONCLUSION DU CHAPITRE 4

Nous avons présenté dans ce dernier chapitre les résultats de notre exploration du système ternaire SiO_2-B_2O_3-La_2O_3, avec notamment la **détermination de l'étendue du domaine vitrifiable.** Il est apparu que nous pouvions élaborer des **verres homogènes et transparents dans une zone du diagramme s'étendant entre la composition métaborate de lanthane et une composition ternaire « équilibrée » entre les 3 oxydes** 36 mol% SiO_2- 35 mol% B_2O_3- 29 mol% La_2O_3 (notée A6). Aux limites de ce domaine, quand la teneur en La_2O_3 diminue (donc vers les pôles riches en SiO_2 ou en B_2O_3), de la séparation de phase apparaît**. Vers le pôle riche en La_2O_3, nous observons une tendance à la cristallisation accrue.**

Nous avons ensuite mené une **étude structurale**, centrée plus particulièrement **sur une série de verres allant de la composition métaborate**, que nous avons étudiée en détail dans les premiers chapitres de ce travail, **au verre A6 : 36 mol% SiO_2- 35 mol% B_2O_3- 29 mol% La_2O_3**.

Les données obtenues au moyen des différentes techniques spectroscopiques montrent une **dépolymérisation progressive du réseau vitreux, avec notamment une augmentation des unités BO3 et Q^n porteuses de plusieurs atomes d'ONP et une diminution du nombre d'unités BO4, à mesure que SiO_2 substitue B_2O_3**. La proportion d'atomes d'ONP déterminée par RMN sur le noyau ^{17}O confirme nos résultats et est en accord avec le calcul effectué sur la base de la composition. Par ailleurs**, la distance moyenne TR-O tend à diminuer le long de la série**, comme attendu avec l'augmentation du nombre d'atomes d'ONP dans la sphère de coordinence de la terre rare. Enfin, le spectre RMN MAS ^{17}O ne nous montre pas différentes contributions distinctes pour les OP, mais plutôt une distribution élargie. De plus, les ONP

semblent se distribuer indistinctement sur les entités BO_3 et SiO_4 Q^n. De ces deux observations nous pouvons déduire que le réseau borosilicaté a une très grande mixité Si/B à l'échelle locale, avec une majorité de ponts Si-O-B, cette mixité étant probablement produite par l'oxyde de lanthane, les ions La^{3+} étant de gros ions avec une force de champ élevée.

Enfin, les résultats de notre étude de cristallisation, relativement simples **d'après la DRX et le Raman** car nous n'observons **que trois phases différentes, toutes dénuées de silice**, révèlent en fait des **mécanismes très complexes, mettant en jeu à la fois de la cristallisation de phases boratées et borosilicatées ainsi que de la séparation de phase.**

5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 4

[1] J. McAndrew et T. R. Scott, « Stillwellite, a New Rare-Earth Mineral from Queensland », *Nature*, vol. 176, p. 509‑510, 1955.

[2] H. Neumann, S. Bergstol, X. An, et O. Landsverk, « Contributions to the mineralogy of Norway », *Nor. Geol. Tidsskr.*, vol. 43, p. 247, 1963.

[3] I. I. Nekrasov et R. A. Nekrasova, « Conditions of formation of synthetic analogs of stillwellite LnBO[SiO4] », *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, vol. 201, n° 5, p. 1202‑1205, 1971.

[4] H. K. Juwhari et W. B. White, « Luminescence of rare earth borosilicates with the stillwellite and related structures », *Mater. Lett.*, vol. 64, n° 15, p. 1751‑1754, août 2010.

[5] A. A. Voronkov et Y. A. Pyatenko, « X-RAY DIFFRACTION STUDY OF THE ATOMIC STRUCTURE OF STILLWELLITE CeBO [Si04] », *Sov. Phys. Crystallogr. USSR*, vol. 12, n° 2, p. 214, 1967.

[6] S.Yu. Stefanovich, V.N. Sigaev, A.V. Dechev, A.V. Mosunov, V.R. Samygina, N.I. Leonyuk, et P.D. Sarkisov, « FERROELECTRIC PROPERTIES OF LNBSIO(5) (LN=LA, PR) BOROSILICATES, STRUCTURAL ANALOGS OF STILLWELLITE », *Neorgan Mater*, vol. 31, 1995.

[7] N.I. Leonyuk, E.L. Belokoneva, G. Bocelli, L. Righi, E.V. Shvanskii, R.V. Henrykhson, N.V. Kulman, et D.E. Kozhbakhteeva, « High-temperature crystallization and X-ray characterization of Y2SiO5, Y2Si2O7 and LaBSiO5 », *J. Cryst. Growth*, vol. 205, n° 3, 1999.

[8] D. Savage, J. E. Robbins, et R. J. Merriman, « Hydrothermal crystallization of a radioactive waste storage glass », *Mineral. Mag.*, vol. 49, n° 351, p. 195–201, 1985.

[9] A. Rulmont et P. Tarte, « Lanthanide Borogermanates LnBGeO5: Synthesis and structural study by X-ray Diffractometry and Vibrational Spectroscopy », *J. Solid State Chem.*, vol. 75, p. 244‑250, 1988.

[10] K. Serhan, M. Taibi, A. Aride, A. Boukhari, J. Darriet, G. Le Flem, « The Crystal Structure of a new Borogermanosilicate Nd3BGe1.08Si0.92O10 », *J. Solid State Chem.*, vol. 110, p. 384‑388, 1994.

[11] Lisheng Chi, Huayang Chen, Shuiquan Deng, Honghui Zhuang, et Jinshun Huang, « Synthesis and crystal structure of a new samarium borosilicate compound Sm3BSi2O10 », *J. Alloys Compd.*, vol. 242, p. 1‑5, 1996.

[12] L. CHI, H. CHEN, S. DENG, H. ZHUANG, et J. HUANG, « A New Europium Borosilicate, Eu3BSi2O10 », *Acta Crystallogr. Sect. C*, vol. 109, p. 1049–1078, 1996.

[13] H. Müller-Bunz, H. Grossholz, et T. Schleid, « Einkristalle des Cer(III)-Borosilicats Ce3[BSiO6][SiO4] », *Z. Für Anorg. Allg. Chem.*, vol. 627, p. 1436‑1438, 2001.

[14] H. Müller-Bunz et T. Schleid, « Nd3BSi2O10: Ein neuartiges Borosilicat des Neodyms gemäß Nd3[BSiO6][SiO4] », *Z Krist. Suppl*, vol. 15, n° 48, 1998.

[15] E. V. Shvanskii, N. I. Leonyuk, G. Bocelli, et L. Righi, « Crystallization and Structural Characteristics of New Borosilicates », *J. Solid State Chem.*, vol. 154, n° 1, p. 312‑316, oct. 2000.

[16] E. Gasnier, I. Bardez-Giboire, V. Montouillout, N. Pellerin, M. Allix, N. Massoni, S. Ory, M. Cabie, S. Poissonnet, et D. Massiot, « Homogeneity of peraluminous SiO2–B2O3–Al2O3–Na2O–CaO–Nd2O3 glasses: Effect of neodymium content », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 405, p. 55‑62, 2014.

[17] D. Mazza, M. Tribaudino, A. Delmastro, B. Lebech, « Synthesis and Neutron Diffraction Study of La5Si2BO13, an Analog of the Apatite Mineral », *J. Solid State Chem.*, vol. 155, p. 389‑393, 2000.

[18] J.-L. Yuan, Z.-J. Zhang, X.-J. Wang, H.-H. Chen, J.-T. Zhao, G.-B. Zhang, et C.-S. Shi, « Synthesis and VUV–UV spectroscopic properties of rare earth borosilicate oxyapatite: RE5Si2BO13:Ln3+ (RE=La, Gd, Y; Ln=Eu, Tb) », *J. Solid State Chem.*, vol. 180, n° 4, p. 1365‑1371, avr. 2007.

[19] S. Asiri Naidu, U. V. Varadaraju, et B. Raveau, « Eu3+ luminescence in La5Si2BO13 with apatite related structure and magnetic studies in Ln5Si2BO13 (Ln=Gd, Dy) », *J. Solid State Chem.*, vol. 183, n° 8, p. 1847‑1852, août 2010.

[20] P. Chen et R. K. Li, « Two high terbium content apatites: Tb5Si2BO13 and Tb4.66Si3O13 », *J. Alloys Compd.*, vol. 622, p. 859‑864, févr. 2015.

[21] H. Xu, Z. Xia, H. Liu, et L. Liao, « Luminescence Properties and Energy Transfer in La5-x-ySi2BO13:xCe3+, yTb3+ Phosphor », *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 2, 2013.

[22] M. Ojovan, Éd., *Handbook of Advanced Radioactive Waste Conditioning Technologies*, Woodhead Publishing. 2011.
[23] V. N. Sigaev, A. V. Detchev, S. L. Kaldichman, O. L. Almakh, S. Y. Stefanovich, et V. I. Molev, « Glasses of the system La2O3-B2O3-SiO2 and crystallization of the ferroelectric phase LaBSiO5 », *Phys. Chem. Glas.*, vol. 22, n° 1, 1996.
[24] V. N. Sigaev, E. V. Lopatina, P. D. Sarkisov, S. Y. Stefanovich, et V. I. Molev, « Grain-oriented surface crystallization of lanthanum borosilicate and lanthanum borogermanate glasses », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 48, p. 254‑260, 1997.
[25] I. Kratochvilova-Hruba, I. Gregora, Pokorny, Kamba, Zikmund, Petzelt, Cernansky, Studnicka, V. N. Sigaev, et Smelyanskaya, « Vibrational Spectroscopy of LaBSiO5 glass and glass-crystal composites », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 290, p. 224‑230, 2001.
[26] G. A. Komandin, V. N. Sigaev, V. I. Torgashev, S. V. Lotarev, O. E. Porodinkov, et I. E. Spektor, « Electrodynamic characteristics of the LaBGeO5 and LaBSiO5 glasses in the terahertz and infrared ranges », *Phys. Solid State*, vol. 54, n° 11, p. 2189‑2197, nov. 2012.
[27] Sigaev, V. N., S. Y. Stefanovich, P. D. Sarkisov, et E. V. Lopatina, « Stillwellite glass-ceramics with ferroelectric properties », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 32, p. 17‑23, 1995.
[28] P. Gupta, H. Jain, D. B. Williams, O. Kanert, et R. Kuechler, « Structural evolution of LaBGeO5 transparent ferroelectric nano-composites », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 349, p. 291‑298, déc. 2004.
[29] I. A. Levitskii, M. V. Dyadenko, et L. F. Papko, « BaO–La2O3–B2O3–TiO2–SiO2 Glass Production », *Glass Ceram.*, vol. 68, n° 9‑10, 2012.
[30] S. Guillot, S. Beaudet-Savignat, S. Lambert, P. Roussel, G. Tricot, R.-N. Vannier, et A. Rubbens, « Local relaxation in lanthanum silicate oxyapatites by Raman scattering and MAS-NMR », *J. Raman Spectrosc.*, vol. 42, n° 6, p. 1455‑1461, 2011.
[31] A. J. G. Ellison et P. C. Hess, « Vibrational spectra of high-silica glasses of the system K2O-SiO2-La2O3 », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 127, n° 3, p. 247‑258, 1991.
[32] H. Li, Y. Su, L. Li, et D. M. Strachan, « Raman spectroscopic study of gadolinium(III) in sodium-aluminoborosilicate glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 292, n° 1‑3, p. 167‑176, nov. 2001.
[33] A. Kajinami, M. Nakamura, et S. Deki, « Composition dependence of local structure in lanthanoborate glasses », *J. Alloys Compd.*, vol. 408‑412, p. 1238‑1241, févr. 2006.
[34] D. S. Pytalev, Caurant, D., O. Majérus, H. Trégouët, Charpentier, T, et B. N. Mavrin, « Structure and crystallization behavior of La2O3·3B2O3 metaborate glasses doped with Nd3+ or Eu3+ ions », *J. Alloys Compd.*, vol. 641, p. 43‑55, 2015.
[35] M. Bettinelli, A. Speghini, M. Ferrari, M. Montagna, « Spectroscopic investigation of zinc borate glasses doped with trivalent europium ions », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 201, p. 211‑221, 1996.
[36] S. Kroeker et J. F. Stebbins, « Three-Coordinated Boron-11 Chemical Shifts in Borates », *Inorg. Chem.*, vol. 40, n° 24, p. 6239‑6246, nov. 2001.
[37] F. Angeli, T. Charpentier, E. Molières, A. Soleilhavoup, P. Jollivet, et S. Gin, « Influence of lanthanum on borosilicate glass structure: A multinuclear MAS and MQMAS NMR investigation », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 376, p. 189‑198, sept. 2013.
[38] T. J. Bastow et S. N. Stuart, « ^{17}O NMR in simple oxides », *Chem. Phys.*, vol. 143, p. 459‑467, 1990.
[39] A. Marotta, V. N. Sigaev, E. V. Lopatina, et A. Aronne, « Non-isothermal crystallization of lanthanum-borate glasses », *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 15, n° 2, p. 145–148, 1996.
[40] R. Boekenhauer, H. Zhang, S. Feller, D. Bain, S. Kambeyanda, K. Budhwani, P. Pandikuthira, F. Alamgir, A. M. Peters, S. Messer, K. L. Loh, « The glass transition temperature of lithium borosilicate glasses related to atomic arrangements », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 175, p. 137‑144, 1994.
[41] V. V. Golubkov et P. A. Onushchenko, « Temperature dependences of density of sodium borosilicate glasses in equilibrium states at temperatures below a vitrification temperature », *Glass Phys. Chem.*, vol. 39, p. 11‑18, 2013.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Les travaux de thèse que nous avons présentés ici portent sur **la structure de verres d'oxydes simples, riches en bore et en terres rares (TR).** Les matériaux associant B_2O_3 et TR_2O_3 ont, en effet, des applications multiples, notamment dans le cadre du stockage à long terme des déchets nucléaires ultimes, issus du cycle de retraitement du combustible nucléaire usé. Etant donné la complexité de tels systèmes, et les relations privilégiées semblant exister entre le bore et la terre rare, notamment sous forme d'unités structurales de type métaborate de terre rare TRB_3O_6, nous nous sommes d'abord focalisés sur **l'étude du système binaire B_2O_3-TR_2O_3.** Ce système binaire a ainsi constitué le cœur de ces travaux de thèse. Dans un second temps, afin de nous rapprocher progressivement des compositions plus complexes, nous avons rajouté au système binaire de la silice (oxyde formateur de réseau le plus répandu), **l'étude du système ternaire SiO_2-B_2O_3-TR_2O_3** représentant donc le deuxième pan de ces travaux.

Afin d'obtenir des **informations sur la structure du réseau vitreux**, et d'établir des **corrélations entre son évolution et la tendance à la cristallisation** au sein des systèmes binaire et ternaire, nous avons adopté une **démarche multi-spectroscopique**, au moyen de techniques complémentaires comme la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) à l'état solide, la diffusion des neutrons et des rayons X ou encore la spectroscopie d'absorption optique des ions Nd^{3+}. Pour chacun des deux systèmes, après avoir déterminé l'étendue de leur domaine vitrifiable, nous avons ainsi eu accès à des informations sur la **structure du réseau vitreux** (dépolymérisation du réseau, nature des groupements structuraux…) et sur **l'environnement des ions TR^{3+}.** Puis, nous avons étudié **leur tendance à la cristallisation.** Dans le cas du système binaire, une attention particulière, tant du point de vue structural que vis-à-vis de la cristallisation, a été portée à la composition métaborate de terre rare **TRB_3O_6, à cristallisation congruente.**

A l'issue de ces travaux, nous sommes en mesure d'extraire un certain nombre de données concernant le réseau vitreux et son évolution en fonction de la teneur en TR_2O_3**. En commençant par le cas du système binaire B_2O_3-TR_2O_3 (pour TR = La, Nd) des évolutions**

structurales importantes en fonction de la teneur en TR_2O_3 ont été mises en évidence. Nous les résumons ci-après **:**

- Il est possible d'obtenir des **verres homogènes et transparents** pour des compositions contenant **de 22 mol% à 33 mol% de TR_2O_3 (Tr = La).**
- Le réseau vitreux, dans cette gamme de composition, est constitué de **différentes unités structurales, plus ou moins polymérisées dont les proportions relatives dépendent de la teneur en TR_2O_3 : anneaux polymérisés à trois atomes de bore, anneaux métaborate, chaînes métaborate, unités pyroborate et orthoborate.**
- A mesure que la teneur en **TR_2O_3 augmente** dans le système**, les unités polymérisées disparaissent au profit des unités porteuses d'atomes d'oxygène non-pontants (ONP).**
- La réaction acido-basique entre l'oxyde basique TR_2O_3 et l'oxyde acide B_2O_3 est totale car **tous les atomes d'oxygène sont connectés au réseau vitreux (il n'existe pas d'atomes d'oxygène non reliés aux atomes de B et de Si)**.
- **la liaison TR-O devient de plus en plus covalente et la distance moyenne TR-O diminue lorsque la teneur en TR_2O_3 augmente** (mis en évidence pour TR = Nd)**,** conformément à l'augmentation du nombre d'atomes d'ONP dans la sphère de coordinence de TR^{3+}.

Plus spécifiquement, dans le cas de la composition métaborate de terre rare TRB_3O_6 (pour TR = La, Nd), les principaux résultats de nos études montrent l'existence de différences structurales significatives entre verre et phase cristallisée. Ainsi, nous avons montré que :

- Il existe une grande variété d'environnements locaux dans le verre, dû à l'existence de groupements structuraux absents dans la structure de la phase cristallisée TRB_3O_6 correspondante, notamment des unités structurales portant plusieurs atomes d'ONP (unités orthoborate et pyroborates par exemple).
- La teneur en atomes d'ONP est plus faible dans le verre que dans le cristal, en raison du plus grand nombre d'unités BO_4 dans le verre (41% dans le verre, par rapport à 33% dans le cristal).
- **La distance moyenne TR-O est plus courte dans le verre**.

- L**a sphère de coordinence autour de la TR dans le verre** est plus distordue que dans le cristal, avec **une coordinence légèrement plus faible** (9 en moyenne dans le verre, 10 dans le cristal), en accord avec une distance moyenne TR-O plus courte.
- Les **entités BO_4 présentent une distorsion importante dans le verre**, avec l'existence de **distances B-O très longues.**

La diminution de la coordinence de la TR et de la distance moyenne TR-O dans le verre de composition métaborate par rapport au cristal traduit la **diminution de la densité dans le matériau désordonné qu'est le verre de métaborate**. Par ailleurs, la diminution de la quantité d'atomes d'ONP associée à la teneur plus élevée en unités BO_4 pourrait rendre compte de la **présence de ponts chargés B^{IV}-O-B^{IV} dans nos verres**, stabilisés par les ions La^{3+}, qui possèdent une force de champ élevée.

En termes de cristallisation dans le système binaire, nous avons mis en évidence les phénomènes suivants :

- **Les verres riches en La_2O_3 cristallisent de manière intermédiaire sous forme de $LaBO_3$ HT, phase métastable dans la gamme de température où elle se forme, progressivement transformée en $LaBO_3$ LT lors du chauffage.**
- La phase LaB_3O_6 est observée lors de la cristallisation de chacun des verres de la série.
- Dans le cas de TR = Nd, il n'y a pas de cristallisation intermédiaire de $NdBO_3$ HT. Les verres cristallisent sous forme de NdB_3O_6 seul ou bien d'un mélange de NdB_3O_6 et d'une phase non répertoriée contenant Nd.

L'étude de cristallisation focalisée sur la composition métaborate de terre rare a révélé les points remarquables suivants :

- La **cristallisation de ce verre est hétérogène, dominée par la surface spécifique de l'échantillon.** Ceci est en accord avec les différences structurales mises en évidence entre le verre et la phase cristalline qui ne sont pas en faveur d'une cristallisation homogène.
- L'**énergie d'activation de la croissance cristalline E_c de LaB_3O_6** est élevée pour un verre de borate, de l'ordre de **800 kJ.mol^{-1}**

Concernant, l'étude portant sur le domaine vitrifiable dans le système ternaire SiO_2-B_2O_3-TR_2O_3, les principaux résultats que nous avons obtenus mettent en évidence (pour TR= La) que :

- Il est possible d'obtenir par fusion + trempe des **verres homogènes et transparents dans ce système**, dans une gamme **de compositions assez large s'étendant du domaine vitrifiable du système binaire B_2O_3-TR_2O_3 jusqu'au centre du diagramme ternaire**, à proximité d'une composition, nommée A6, contenant 36 mol% SiO_2-35 mol% B_2O_3-29 mol% TR_2O_3.
- Le **domaine vitrifiable est délimité par une zone** de compositions présentant une **grande tendance à la séparation de phase**, vers les pôles riches en B_2O_3 et en SiO_2, et de l'autre côté du diagramme, **par un domaine de compositions riche en TR_2O_3 ayant une tendance marquée à cristalliser.**

En ce qui concerne l'évolution structurale du réseau vitreux dans le système ternaire SiO_2-B_2O_3-La_2O_3, le long d'une série de compositions vitreuses, partant de la composition métaborate de lanthane LaB_3O_6 et s'étendant jusqu'à des verres borosilicatés renfermant 36 mol% SiO_2, la substitution de B_2O_3 par SiO_2 engendre les modifications structurales suivantes :

- Le réseau vitreux se **dépolymérise progressivement et la proportion d'atomes d'ONP augmente. La teneur en unités structurales porteuses de plusieurs atomes d'ONP augmente tandis que les unités boratées tétraédriques disparaissent,** notamment les groupements caractéristiques du verre de métaborate.
- Là encore, l'oxyde de lanthane (oxyde basique) réagit de manière totale avec les oxydes acides que sont B_2O_3 et SiO_2 car il n'y a pas d'atomes d'oxygène non connectés au réseau vitreux.
- **La distance moyenne TR-O tend à diminuer le long de la série**, comme attendu avec l'augmentation du nombre d'atomes d'ONP dans la sphère de coordination de la terre rare.

Enfin, les premiers résultats de notre étude de cristallisation dans le système ternaire en suivant les effets associés au premier pic exothermique de cristallisation (mis en évidence par ATD) montrent que :

- Les **premières phases qui cristallisent sont toujours des phases boratées** (pas de phases silicatées ni borosilicatées), LaB_3O_6 et $LaBO_3$ (forme haute et/ou basse température). Et ce en dépit de la présence de teneurs en silice pouvant être assez élevées.
- Un **phénomène de séparation d'une phase riche en silice** de plus en plus marqué est observé lorsque la teneur la teneur en silice augmente, certainement dû à l'appauvrissement du système en bore et en lanthane à proximité des phases qui cristallisent ou même avant toute cristallisation pour les compositions les plus riches en SiO_2.

Ainsi, ces travaux ont permis d'approfondir nos connaissances sur le système binaire B_2O_3-TR_2O_3, et notamment sur la composition métaborate de terre rare, en termes de structure et de cristallisation. Par ailleurs, des informations concernant l'étendue du domaine vitreux, la structure et la cristallisation des verres du système ternaire SiO_2-B_2O_3-TR_2O_3 ont été acquises.

Plusieurs pistes restent à explorer, pour étoffer nos connaissances des verres de borates riches en bore et en terre rare. Tout d'abord, dans le but d'obtenir des informations sur le système binaire B_2O_3-TR_2O_3 à l'état liquide, des expériences de **diffusion des neutrons en température** ont été réalisées, au laboratoire Léon Brillouin, et restent à traiter et à interpréter, notamment en termes de conversion des unités BO_3 et BO_4 avec la température. De plus, il serait intéressant de comparer nos compositions, particulièrement par des techniques de spectroscopie de la terre rare, comme la Résonance Paramagnétique Electronique pulsée (TR = Nd), à des verres plus complexes, servant de modèles aux verres de confinement. Par ailleurs, au début de ces travaux, nous avions également amorcé l'étude du **système ternaire B_2O_3-TR_2O_3-Na_2O**, le cation Na^+ étant le modificateur couramment utilisé, en particulier dans les verres de confinement pour les déchets nucléaires. Il serait intéressant de poursuivre ces travaux tant du point de vue structural que de la tendance à la cristallisation.

ANNEXES

ANNEXE 1 - ANALYSES DE COMPOSITION

ANNEXE 2 - DIAGRAMMES BINAIRES B_2O_3-TR_2O_3, AVEC TR= Eu et Ho

ANNEXE 3. ETUDE COMPARATIVE DE L'ENVIRONNEMENT DE LA TERRE RARE ENTRE LE VERRE DE COMPOSITION METABORATE DE TERRE RARE (AVEC TR = La ET Nd) ET DEUX VERRES DE BORATES DE SODIUM

ANNEXE 4. ETUDE SPECTROSCOPIQUE ET CRISTALLISATION DANS LES VERRES DE METABORATE DE TERRES RARES

ANNEXE 5 - DIAGRAMMES BINAIRES B_2O_3-SiO_2 et La_2O_3-SiO_2

ANNEXE 6 - COMPOSITIONS PREPAREES DANS LE SYSTEME TERNAIRE SIO_2-B_2O_3-LA_2O_3

ANNEXE 1

ANALYSES DE COMPOSITION

Compositions du système binaire B_2O_3-La_2O_3

	B_2O_3			La_2O_3		
Composition	Théorique	Vernaison	Microsonde	Théorique	Vernaison	Microsonde
La16 (1F)	84	-	-	16	-	-
La18 (1F)	82	-	78,4	18	-	21,6
La20 (1F)	80	-	-	20	-	-
La22 (2F)	78	-	76,5	22	-	23,5
La25 (2F)	75	70,7	-	25	29,3	-
La25 (1F)	75	-	74,1	25	-	25,9
La28 (2F)	72	67,6	-	28	32,4	-
La28 (1F)	72	-	68,5	28	-	31,5
La30 (2F)	70	68,2	-	30	31,8	-
La30 (1F)	70	-	68,4	30	-	31,6
La33 (1F)	67	-	64,5	33	-	35,5
La35 (1F)	65	-	-	35	-	-

Compositions du système ternaire SiO_2-B_2O_3-La_2O_3

Les analyses ont été majoritairement obtenues par microsonde électronique, à l'exception de celles indiquées **en gras** (obtenues par ICP-AES, à Vernaison).

	SiO_2	SiO_2	B_2O_3	B_2O_3	La_2O_3	La_2O_3
A0	-	-	75	74,1	25	25,9
A1	9	8,9	65	63,2	26	27,8
A2	13,5	-	60	-	26,5	-
A3	18	17,9	55	54,3	27	27,8
A4	22,5	-	50	-	27,5	-
A5	27	27,2	45	43,3	28	29,5
A6 (=B4)	36	35,5	35	33,9	29	30,6
B2	32,5	**36,3**	40	**36,8**	27,5	**26,9**
B4	38,8	**37,3**	30	**29,6**	31,2	**33,1**
D0	8,3	8,3	59	56,3	32,7	35,4
D1	16,4	16,3	50	48,6	33,6	35,1
D2	24,5	24,4	41	39,7	34,5	35,9
E4	46,7	**48,2**	30	**24,3**	23,3	**27,5**
F1	22,3	22,5	37,2	36,7	40,5	40,7
F2	30,9	31,3	30,1	28	39	40,7
$LaBSiO_5$	50	51,3	25	23	25	25,7
$La_3Si_2BO_{10}$	50	50,9	12,5	10,7	37,5	38,4
$La_5Si_2BO_{13}$	40	39,1	10	10,8	50	50,1

ANNEXE 2

DIAGRAMMES BINAIRES B_2O_3-TR_2O_3, AVEC TR= Eu et Ho

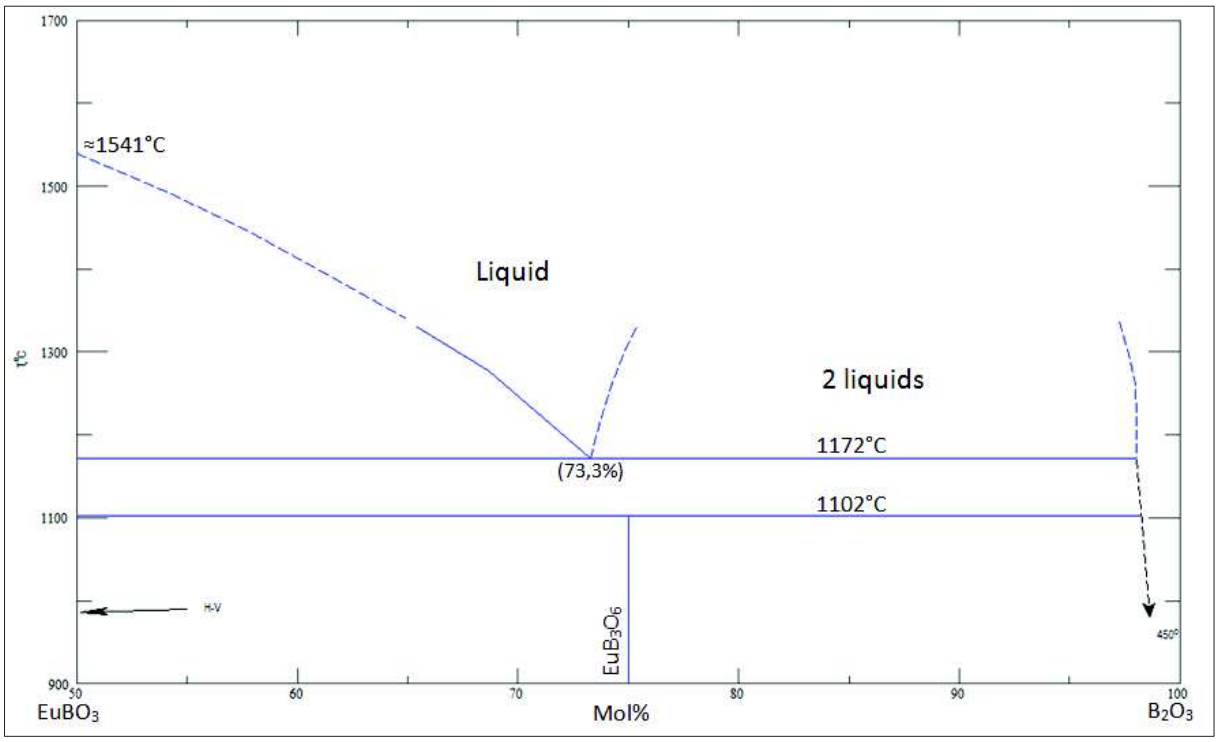


Diagramme de phase du système binaire B_2O_3-Eu_2O_3

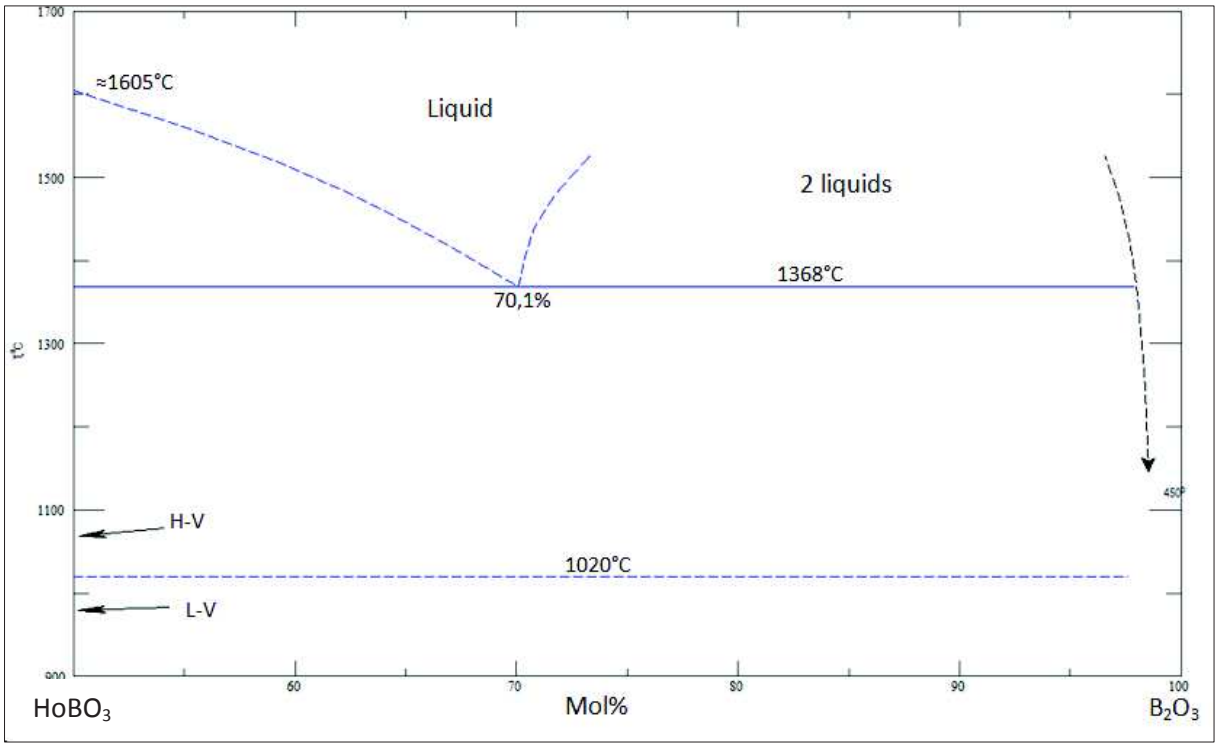


Diagramme de phase du système binaire B_2O_3-Ho_2O_3

ANNEXE 3 :

ETUDE COMPARATIVE DE L'ENVIRONNEMENT DE LA TERRE RARE ENTRE LE VERRE DE COMPOSITION METABORATE DE TERRE RARE (AVEC TR = La ET Nd) ET DEUX VERRES DE BORATES DE SODIUM

"Comparative study of the rare earth environment in rare earth metaborate glass (REB_3O_6, RE = La, Nd) and in sodium borate glasses**",** H. Trégouët, O. Majérus, D. Caurant, D. Pytalev, JNCS, 425 (2015) 91-102.

Journal of Non-Crystalline Solids 425 (2015) 91–102

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Non-Crystalline Solids

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jnoncrysol

Comparative study of the rare earth environment in rare earth metaborate glass (REB_3O_6, RE = La, Nd) and in sodium borate glasses

O. Majérus [a,*], H. Trégouët [a], D. Caurant [a], D. Pytalev [b]

[a] PSL-Research University, Institut de Recherche de Chimie Paris and Centre de Recherche et Restauration des Musées de France (IRCP-C2RMF-PCMTH), Chimie ParisTech, 11, rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris, France

[b] Institute for Spectroscopy, Russian Academy of Science, Troitsk, Moscow, Russia

ARTICLE INFO

Article history:
Received 30 March 2015
Received in revised form 6 May 2015
Accepted 24 May 2015
Available online 5 June 2015

Keywords:
Borate glasses;
Rare earths;
Glass structure;
Optical spectroscopy

ABSTRACT

The RE environment in the RE-metaborate glass (RE = La^{3+} or Nd^{3+}) has been characterized by Nd L_{III}-edge EXAFS and Nd^{3+} and Eu^{3+} optical spectroscopy. The spectroscopic data have been compared with that of crystalline RE-metaborate and of two sodium borate glasses containing RE, a Na-poor borate glass (20 mol% Na_2O) bearing almost no NBOs (non-bridging oxygens), and a Na-rich borate glass (35 mol% Na_2O) bearing a significant number of NBOs. Spectroscopic data indicate that the RE–O ionicity and mean distance increase in the order Na-rich borate glass < RE-metaborate glass < Na-poor borate glass < RE-metaborate crystal. The distribution of RE^{3+} sites in the RE-metaborate glass is wider than in the two sodium borate glasses, as revealed by a larger RE–O distance distribution and larger inhomogeneous widths of optical transitions. Data are consistent with a model in which both NBOs and BOs take part to the coordination sphere of RE^{3+}, like in the crystalline RE-metaborate phase, but they point out stronger RE^{3+}–NBO bonds. The structural and bonding differences involving the RE^{3+} ions, between the glassy and crystalline forms of RE-metaborate, may be the basis of the high nucleation barrier observed in this congruent composition.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Rare earth-doped borate glasses are currently widely studied as candidate materials for optical applications such as solid-state lasers, phosphors, active optical fibers and also for radiation detection or temperature sensors [1–4]. Borate glasses are indeed characterized by low melting temperature, extensive glass formation range, high transparency, high thermal and radiation stability. Their drawbacks are the poor chemical stability due to the hygroscopic properties of boron oxide, and high phonon energies (in the 1300–1500 cm^{-1} range), that cause non-radiative transitions between the RE $4f^n$ levels, reducing the quantum efficiency of the emissions. However, these drawbacks can be overcome by careful choice of the modifying oxides: the addition of alkaline earth oxide and rare earth oxide considerably improves the chemical durability of borates, but ZnO, Al_2O_3 and SiO_2 are also used for this purpose. Heavy metal oxides such as Bi_2O_3 added to RE-doped borate glasses contribute to increase their quantum efficiency [5]. Furthermore, in glass formulation, boron oxide is often employed as a glass former able to decrease the melting temperature and the viscosity of multicomponent oxide melts, while preserving a good chemical stability of the final glass. For these reasons, it is present in the composition of nuclear glass wasteforms such as the French R7T7 glass, that immobilizes high-level wastes stemming from the reprocessing of spent nuclear fuel (B_2O_3 amount is about 14 wt.% in R7T7). A high amount of RE oxides is also found in nuclear glasses, because RE are abundant fission products (about 4 wt.% in R7T7). In addition to its effect on melt properties, boron oxide enhances the thermal stability and waste incorporation level of aluminoborosilicate waste glasses [6–9], notably by increasing the solubility of RE. Thus, due to their occurrence in optical materials and in nuclear waste glasses, it is interesting to investigate the structure of RE-bearing borate glasses, and in particular the RE environment because it is related to the optical properties of the rare earth center (transition rates, branching ratio, quantum efficiency) and to the thermal stability of the material.

Up to the metaborate composition ($1.5 \le O/B \le 2$), the short and medium-range order of modified borate glasses is determined by the coexistence of $BØ_3$, $BØ_4^-$ and $BØ_2O^-$ units (metaborate units), where Ø and O refer to bridging oxygens (Ø═BO) and non-bridging oxygens (O^-═NBO) respectively. These units can group together to form superstructural units including rings. The proportion of the network units, particularly the $BØ_4^- \leftrightarrow BØ_2O^-$ isomerization reaction yield and the nature of the superstructural units depend not only on the amount but also on the nature of the modifier oxides. For instance, it is well-known from intensive ^{11}B NMR studies, that alkali oxides (M_2O) essentially form $BØ_4^-$ units up to about 30 mol% M_2O, with Li_2O promoting more $BØ_4^-$ than Na_2O and K_2O [10]. A consequence of this structural

* Corresponding author.
E-mail address: odile.majerus@chimie-paristech.fr (O. Majérus).

http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.05.031
0022-3093/© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

complexity is the non-regular variation of glass properties with composition, known as the "borate anomaly". This anomaly is noticeable concerning the rare earth (RE) environment in RE-doped alkali borate glasses, whose optical spectra significantly vary with the alkali content [11–16]. In alkali silicate glasses, changes are also observed but not to such an extent [17].

Rare earth oxides are hardly soluble in borate glass, the phase diagram of the RE_2O_3–B_2O_3 binary (RE = La, Nd) being dominated by a large liquid–liquid immiscibility domain from 0 to 22 mol%. The range of glass forming compositions is narrow and limited to compositions close to the RE metaborate phase ($LaB_3O_6 = RE_2O_3 \cdot 3B_2O_3$), in the eutectic composition domain of the binary [18,19]. The insolubility of RE_2O_3 is due to the high field strength and radius of RE^{3+} ions, which need numerous NBOs in their coordination sphere (6 to 10 typically). Beyond 28–30 mol% RE_2O_3, there may be not enough B_2O_3 to form a glass. The REB_3O_6 metaborate phase crystallizes congruently. However, the melt of this composition can be easily quenched to form a glass: the best way is to leave the melt naturally cooling in the crucible without any mechanical perturbation after leaving the furnace. Indeed, the crystallization is remarkably heterogeneous [20,21]. This suggests significant structural differences between the $RE_2O_3 \cdot 3B_2O_3$ glass and crystal phase, leading to an elevated nucleation enthalpy barrier. In the crystal phase, 1 $B\emptyset_4^-$ unit coexists with 2 $B\emptyset_2O^-$ units, forming three-membered rings connected in chains [22]. The proportion of $B\emptyset_4^-$ units (N4) is slightly higher in the glass of same composition, although not significantly different (RE = La^{3+}, N4 = 40%, ^{11}B MAS NMR measurement [20,21]). Marked changes are thus expected in the RE^{3+} environment between the glass and crystal phases, as already noticed from Eu^{3+} absorption and fluorescence spectra [23].

In this work, we aim to describe the RE environment (RE = La^{3+}, Nd^{3+}, Eu^{3+}) in RE metaborate glasses. Because it is difficult to draw conclusions from data concerning only one glass, we compare the structural data for RE metaborate with that of 2 RE-doped alkali borates: a sodium-poor borate glass (20 mol%Na_2O) and a sodium-rich borate glass (35 mol% Na_2O). The former mainly contains $B\emptyset_4^-$ units (~15–20%) and a very few NBOs (~0–5%), while the latter contains $B\emptyset_4^-$ units (~25–30%), and more NBOs (~5–10%) [10]. The Na-poor borate glass is thus more polymerized than the Na-rich borate glass. In every glass, 1 mol% RE_2O_3 has been added (RE = Nd or Eu): at this doping level, it is assumed that the glass structure is not significantly modified by RE_2O_3, meaning that the $B\emptyset_4^-/B\emptyset_2O^-$ ratio is preserved. Besides, the LaB_3O_6 glass of this study has been characterized by ^{11}B NMR and contains 40% $B\emptyset_4^-$ and 60% $B\emptyset_2O^-$. To investigate the local order around RE ions, we use Nd L_{III}-edge EXAFS and Nd^{3+} and Eu^{3+} optical spectroscopy. These two RE ions are widely used for their infrared and red emission properties respectively, and both are considered as good local probes thanks to the existence of transitions to non-degenerated manifolds ($^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ for Nd^{3+}, $^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ for Eu^{3+}) and of hypersensitive transitions ($^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$, $^2G_{7/2}$ for Nd^{3+}, $^7F_2 \rightarrow {}^5D_0$ for Eu^{3+}) in the visible and close infrared range. When discussing the results, we will postulate that La^{3+}, Nd^{3+} and Eu^{3+} have similar environments in borate glasses.

2. Experimental

2.1. Glass preparation

Glasses were prepared by mixing appropriate amounts of reagent grade boric acid H_3BO_3, alkali carbonates, and RE_2O_3 (RE = La, Nd, Eu). The carbonates and RE_2O_3 powders were previously dried for one night at 400 °C and 1000 °C respectively. The mixture was melted in a platinum crucible under air at 800 °C (alkali borates) or 1250 °C (RE metaborates) for 2 h or 30 min respectively. Nd-doped Na-silicate and Eu-doped Na–Ca silicate glasses have been also prepared from dried SiO_2 and carbonate powders, and melted at 1350 °C for 3 h. These glasses will serve for comparison in the optical spectroscopy study. The melts were poured onto a metallic plate to obtain glass pieces. The nominal molar compositions of glasses of this study are given in Table 1, together with the glass densities and calculated Eu^{3+} ion concentrations, and Eu–Eu mean distances assuming homogeneous Eu distribution in the glass. For non-hygroscopic RE-metaborate glasses, glass densities were measured by the Archimede method with water as immersing fluid. For hygroscopic sodium borate and silicate glasses, glass densities were taken from the literature [24].

2.2. Nd L_{III}-edge EXAFS

X-ray absorption spectroscopy at the Nd L_{III}-edge (6213 eV in these glasses) has been carried out at the synchrotron ANKA (Karlsruhe, Germany). The spectra were recorded in transmission mode at 15 K using a He-cryostat, in order to minimize thermal disorder. The EXAFS oscillations were extracted and fitted using the Athena–Artemis softwares [25]. A linear pre-edge and a polynomial post-edge line were used to simulate the atomic absorption and normalize the edge. The background was simulated with a spline on the 0.2 to 11.2 $Å^{-1}$ range, using a low r cut-off of 1.4 Å and a k-weight = 3 and removed from the spectra. Fourier transform of the k^3 chi(k) function was computed on the 2.8–10.4 $Å^{-1}$ range using a Hanning window with dk = 2 $Å^{-1}$. Only single scattering contributions were considered in the fit, because of the disorder. The Nd–O, Nd–B and Nd–Nd phases and amplitude functions were calculated using FEFF6 on the basis of the crystalline LaB_3O_6 structure [22], where La has been substituted by Nd. The Δe_0 and S_0^2 parameters were fixed at 4 eV and 1 respectively. These values were used to successfully fit glassy silicate and crystalline silicate reference spectra (sodium silicate glass and $Ca_2Nd_8(SiO_4)O_2$) acquired and analyzed in the same conditions. We assume they are also valid for Nd L_{III}-edge in the borate glasses. The fits were performed in the r-space on the 1.4–4.8 Å range, using 4 single scattering paths of the NdB_3O_6 structure with the highest amplitudes (Nd–O at 2.42 Å, Nd–B at 3.11 Å, Nd–Nd1 at 4.06 Å and Nd–Nd2 at 4.59 Å). A k-weight of 2 was chosen for the fits given here because it yielded the best fits, but a k-weight of 3 did not significantly change the structural parameters. Despite its weak amplitude, it was necessary to add a Nd–B contribution to fit the shoulder on the high r-side of the Nd–O peak. Thus, Nd–B, Nd–Nd1 and Nd–Nd2 considerably improved the fit, but only the structural parameters of the Nd–O distribution are considered truly reliable and are discussed in the paper.

2.3. Nd^{3+} and Eu^{3+} optical spectroscopy

2.3.1. Nd^{3+} absorption spectra

Optical absorption spectra ($^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ transition) were measured on a double-beam CARY-6000i spectrophotometer, in transmission mode through KBr pellet, at 15 K using a He-cryostat, so that only the lowest Stark level of the $^4I_{9/2}$ ground state was populated. The slit band width was 0.6 nm.

2.3.2. Eu^{3+} fluorescence spectroscopy

Eu^{3+} time resolved emission spectroscopy with non-selective or selective excitation was performed using a pulsed Nd:YAG laser tripled at 266 nm, followed by an optical parametric oscillator (Laser–OPO, EKSPLA). Non-selective, or broadband excitation was achieved by using 266 nm as excitation wavelength, an energy well above that of the O–Eu^{3+} charge transfer band. Partially selective spectra were obtained with the OPO device as excitation source, which gives 8 cm^{-1} spectral width at 500 nm. The emission was analyzed with a 250 mm-focal length monochromator equipped with 300 mm^{-1} and 1200 mm^{-1} gratings blazed at 500 nm (Acton SP2300, Princeton Instruments), and a 1024 * 256 ICCD camera (PI-MAX4, Princeton Instruments). The slit width was <0.01 mm. The luminescence was collected with a perpendicular geometry with respect to the laser beam, and an optical cut-off filter was used to stop scattered light. For the

Table 1
Nominal molar compositions of glasses, glass density ([a]measured, [b]from literature [24]), calculated Eu ion concentrations from density, and Eu–Eu average distance assuming homogeneous Eu distribution.

	B_2O_3	SiO_2	Na_2O	CaO	RE_2O_3	Density ($g \cdot cm^{-3}$)	Eu ion concentration (10^{20} ions$\cdot cm^{-3}$)	Eu–Eu distance (Å)
RE-metaborate	75				24 La_2O_3 + 1 Eu_2O_3 or 25 Nd_2O_3	4.05[a]	3.64	14
Na-poor borate	79		20		1 Eu_2O_3 or 1 Nd_2O_3	2.19[b]	3.72	13.9
Na-rich borate	64		35		1 Eu_2O_3 or 1 Nd_2O_3	2.37[b]	4.08	13.5
Nd-doped Na-silicate		77.1	22.1		0.8 Nd_2O_3	2.41[b]	3.69	13.9
Eu-doped Na,Ca-silicate		69.4	22.2	8.0	0.4 Eu_2O_3	2.50[b]	1.96	17.2

Eu-doped La-metaborate glass, a gate delay of 27 ns and a gate width of 10 ms were first employed (Fig. 10). Then for all glasses, gate delay and gate width were 100 ns and 1 ms respectively (Figs. 11 and 12). Emission decays were measured with the same set-up, but with a photomultiplier connected to a digitalized oscilloscope.

Eu^{3+} excitation spectra were acquired using a CARY ECLIPSE fluorimeter, monitoring at 612 nm, with excitation and emission slit band widths equal to 2.5 nm.

Eu^{3+} emission spectra and some excitation spectra ($^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ band) were measured at 77 K, by immersing the powdered sample in liquid nitrogen. The excitation spectra of the $^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ transition and the $^5D_0$ decay curves were measured at ambient temperature. The changes in the emission spectra induced by thermal disorder between 77 K and ambient temperature were very slight.

2.4. Raman spectroscopy

To relate the vibronic components of the $^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ absorption band in the Eu^{3+} excitation spectrum to vibrational modes, the Raman spectrum of the La-metaborate glass has been measured, with a Jobin Yvon T64000 spectrometer and the 488 nm line of an Ar laser.

3. Results

3.1. Nd L_{III}-edge EXAFS

As an example, the Nd L_{III}-edge EXAFS spectrum of the Nd-metaborate glass is shown in Fig. 1, together with the fit using four single scattering contributions (Nd–O, Nd–B, Nd–Nd1 and Nd–Nd2) on the 1.4–4.8 Å range. On this spectrum, it is obvious that a Nd–B contribution had to be taken into account to correctly fit the high-r side of the Nd–O peak in the magnitude of the FT. Besides, third neighbor single scattering (Nd–Nd essentially) and possibly multiple scattering effects contribute to the spectrum on the high-r range, whose features could not be assimilated to FT apodization artifacts. All these contributions have been accounted for by using two single scattering paths, Nd–Nd1 at 4.06 Å and Nd–Nd2 at 4.59 Å. They overlap with the Nd–B peak as shown in Fig. 1. Thus, in order to obtain comparable structural information from the fits of the three borate glasses, it was necessary to keep the Nd–B and Nd–Nd contributions and to constrain their parameters to similar values. The third and fourth cumulants of the interatomic distance distributions were used in the fit, as it is well recognized that they should be taken into account in order to obtain more accurate values for the first and second cumulants (distance and pseudo-Debye Waller factor), particularly in materials with high structural disorder [26]. Table 2 reports the best-fit structural parameters of the first two contributions (Nd–O and Nd–B), and the quality factors r-χ^2 (statistical quality of fit) and R (closeness of fit). The two last contributions (Nd–Nd1 and Nd–Nd2) are not shown as they bear no detailed structural information and they hardly overlap with the Nd–O shell (Fig. 1). The FT magnitudes of the k^3 chi(k) EXAFS signal and the best fits are displayed in Fig. 2.

The Nd–O structural parameters describe distinct Nd–O distance distributions in the three borate glasses. The Na-rich borate glass and the Nd-metaborate glass have similar third and fourth cumulants, however the pseudo Debye Waller factor σ^2 is larger in the Nd-metaborate. Since the $N \times S_0^2$ value was fixed to 6, it means that the Nd–O distance distribution may be wider and/or the coordination number may be a little lower in this glass, comparatively to the Na-rich borate glass. Moreover, the Nd–O mean distance in the Nd-metaborate is 2.48 ± 0.01 Å, significantly higher than the mean distance in the Na-rich borate glass (2.44 ± 0.01 Å). These differences in mean distance and σ^2 are put in evidence by superimposing the FT magnitudes of the k^3 chi(k) EXAFS data, as shown in Fig. 3: the Nd–O peak is shifted to high-r side and its amplitude is diminished in the Nd-metaborate with respect to the Na-rich borate glass. On the other hand, the Na-poor borate glass stands out in the glass series: the second (σ^2), third and fourth Nd–O cumulants are radically different, as well as the coordination number that had to be increased. While the values of these cumulants indicate distortion to the high-r side of the Gaussian distribution in the Nd-metaborate and Na-rich borate samples, as usually expected in glasses, the distortion is a lot reduced and rather on the low-r side in the Na-poor borate. Beside, the Nd–O mean distance is 2.485 ± 0.01 Å, close to that in the Nd-metaborate. Again, these differences are more clearly put in evidence in Fig. 3.

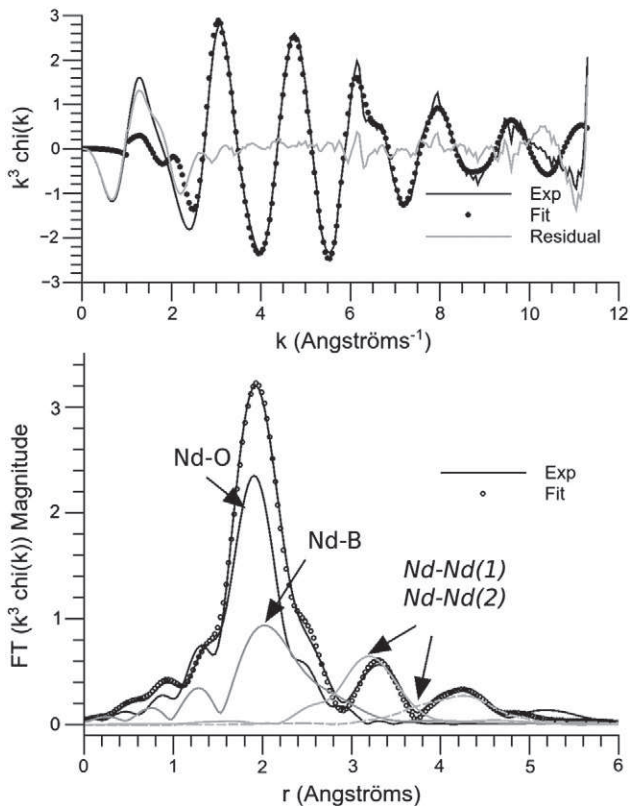


Fig. 1. a) EXAFS k^3 chi(k) function and b) magnitude of its Fourier Transform at the Nd L_{III}-edge of the Nd-metaborate glass at 15 K, and fit with the four single scattering contributions of the fit.

Table 2
Best-fit structural parameters for the Nd–O and Nd–B shells in the borate glasses and fit quality factors. Fits were performed on the 1.4–4.8 Å range with a k-weight of 2, using four single-scattering paths (Nd–O, Nd–B, Nd–Nd1 and Nd–Nd2). Among the 20 parameters, after a number of trials, 13 were allowed to vary and the others were fixed (denoted f).

	NdB_3O_6	Na-rich borate	Na-poor borate
r-χ^2	67	154	460
Rfit ($\times 10^{-4}$)	14.6	9.4	83
d Nd–O ($\pm$0.01 Å)	2.48	2.44	2.485
σ^2 Nd–O ($\pm$0.0015 Å^2)	0.018	0.0155	0.016
3^d cum. Nd–O ($\pm 40 \times 10^{-5}$ Å^3)	94	94.5	−36
4th cum. Nd–O ($\pm 120 \times 10^{-6}$ Å^4)	193	167	−39
$N \times S_0^2$ Nd–O	6f	6f	8.5f
d Nd–B ($\pm$0.025 Å)	3.36	3.39	3.33
σ^2 Nd–B ($\pm$0.0030 Å^2)	0.0226	0.0208	0.0228
3^d cum. Nd–B ($\pm 140 \times 10^{-5}$ Å^3)	526	702	815
4th cum. Nd–B ($\times 10^{-6}$ Å^4)	0f	0f	0f
$N \times S_0^2$ Nd–B	7.7f	7.7f	7.7f

3.2. Nd^{3+} absorption spectroscopy

Due to the non-degeneracy of the $^2P_{1/2}$ level and to the fact that only the lowest Stark component of the $^4I_{9/2}$ is populated at 15 K, the inhomogeneous broadening of the $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ transition measured at 15 K reflects the distribution of sites of Nd^{3+} in the glass. This transition is shown in Fig. 4, and the parameters of the Gaussian fit of the absorption curve are given in Table 3.

Consistently with the EXAFS data, the width of the transition in the Nd-metaborate glass is significantly higher than in the other glasses (this reflects in a higher σ^2 value from EXAFS spectra). These widths in the Na-borate glasses are lower than widths published in the literature for the same glasses at 20 K (about 125 cm^{-1} [11]), but the $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ positions are the same, suggesting that the discrepancy may be due to different methods for the width estimation. The position of the transition is related to the ionicity of the Nd^{3+}–O bond: the higher energy of the transition in the Nd-metaborate and Na-poor borate glasses indicates more ionic bonds, causing localization of the f electrons in their 4f orbitals and higher Racah parameters (nephelauxetic effect). The energy of this transition and the Nd–O mean distance derived from EXAFS are positively correlated in borosilicate glasses [27]. Unsurprisingly this tendency is also respected in this borate glass series.

3.3. Eu^{3+} excitation spectra

Because of very weak extinction coefficients for the Eu^{3+} f–f transitions and because of the light absorption of the matrix in the near-UV range, it is more convenient to detect the Eu^{3+} absorption bands on Eu^{3+} excitation spectra, by monitoring at about 612 nm which is the wavelength of highest emission intensity in the visible range ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$). Two regions of these spectra corresponding to the $^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ transition (around 580 nm, i.e., 17,240 cm^{-1}) and to the $^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ transition (around 465 nm, i.e., 21,500 cm^{-1}) are displayed in Figs. 5 and 6 respectively.

The excitation spectrum of the $^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ transition was measured at 77 K to avoid excitation from the $^7F_1$ level, that is populated at ambient temperature. Again, thanks to the non-degeneracy of the $^7F_0$ and $^5D_0$ manifolds, the profile of this transition reflects the Eu^{3+} distribution of sites in the glass. We can notice that, contrary to the Nd^{3+} $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ absorption band, the profile of the $^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ transition is asymmetrical, with a tail towards the high-energy side. This has been well studied in the literature and will be discussed later. The position and the width of the transition vary the same way as for the Nd^{3+} $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ transition in the glass series, with the Eu-doped La-metaborate characterized by a wider absorption profile (FWHM =

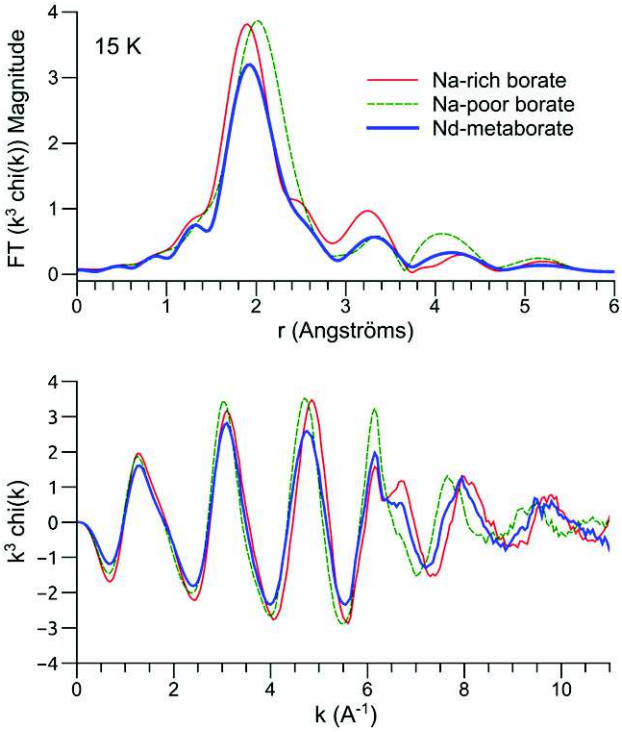


Fig. 3. Comparison of the Fourier Transform magnitudes of the EXAFS k^3 chi(k) functions at the Nd L_{III}-edge, in the three borate glasses of this study. The k^{3}chi(k) functions of the three glasses are shown below.

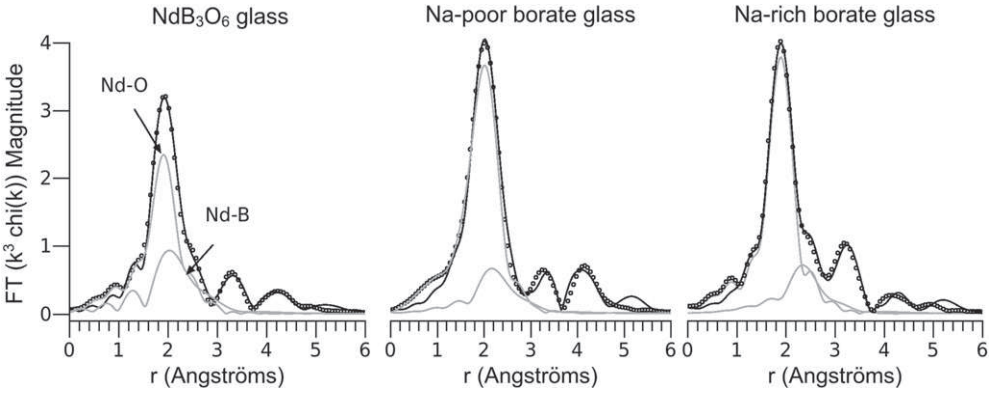


Fig. 2. Magnitudes of the FT of the k^3 chi(k) EXAFS functions and their fit (dots), for the three borate glasses studied in this work. Gray lines are the Nd–O and Nd–B single scattering contributions of the fit.

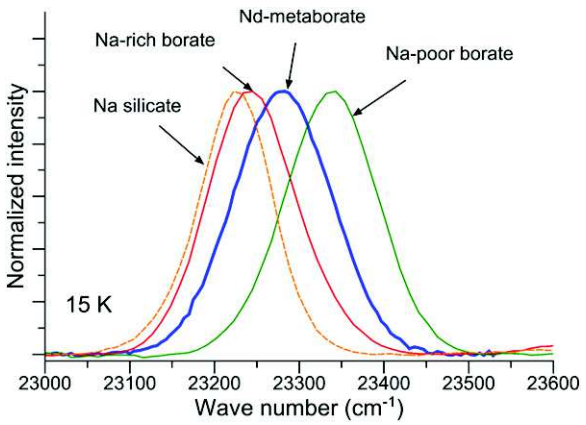


Fig. 4. Nd^{3+} $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ absorption band at 15 K of the three borate glasses and of the Na-silicate glass. The wavelength range is 434.8 nm to 423.7 nm. Centers and widths obtained from the Gaussian fitting of the transition are reported in Table 3.

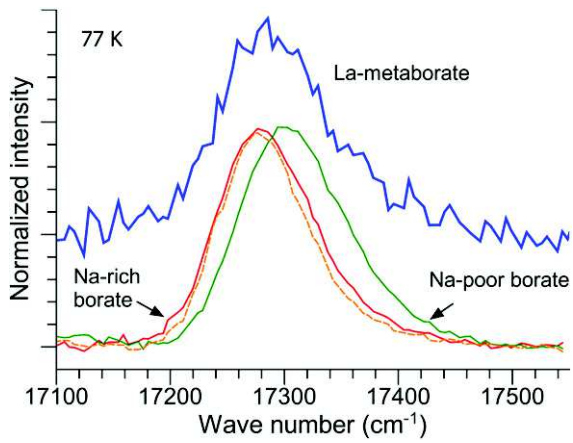


Fig. 5. Eu^{3+} excitation spectrum with monitoring at 612 nm, 77 K, showing the $^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ transition region for the three borate glasses of this work. The dotted line corresponds to the NaCa-silicate glass. The wavelength range is 584.8 nm to 570.1 nm.

117 cm^{-1}) and an intermediate transition energy with respect to the Na-rich and the Na-poor borate glasses (FWHM = 102 cm^{-1} and 111 cm^{-1} respectively).

The vibronic contributions to the $^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ absorption band are particularly intense and are well visible on the excitation spectra. They are depicted in Fig. 6 with the energy shift from the 0–0 phonon transition as x axis. Contrary to the vibronic structure of the $^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ transition, presenting contributions of low energies involving RE motion (450 cm^{-1} in [28] and 200 and 400 cm^{-1} in [29]), the vibronic structure of the $^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ transition is dominated by high energy contributions typical of stretching modes of the glass network [30,31]. This fact is related to the different nature of both transitions, one gaining intensity through J-mixing ($^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$) and the other one by mixing with higher-lying configurations of odd parity ($^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$), though it is not well understood [28]. The matrix stretching modes visible on the vibronic spectra are those which are coupled to the Eu^{3+} electronic states (high electron–phonon coupling strength), i.e., probably those of the network units directly linked to the Eu^{3+} ion through the oxygens. From Fig. 6, in the silicate glass, these stretching modes occur at 1000 cm^{-1} that may be identified with Q^3 units linked to the Eu^{3+} center. These modes are expected at 1050–1100 cm^{-1} in pure alkali-alkaline earth silicate glasses but because of the bonding to a high field strength and heavy cation (Eu^{3+}), their frequency decreases by several 10 cm^{-1} [31]. In the Na-rich borate glass, these modes occur at 1390 cm^{-1}, a frequency assigned to the B–NBO stretching motion of $B\emptyset_2O^-$ units in borate glasses [30,32]. In the Na-poor borate glass, the 1390 cm^{-1} contribution is found again but another contribution at 1050 cm^{-1} appears, attributed to a stretching mode of $B\emptyset_4^-$ units. In the Eu-doped La-metaborate glass, these two modes are present, but the higher frequency mode has shifted down to 1300 cm^{-1}. Their relative intensity is one third for the 1050 cm^{-1} mode and two third for the 1300 cm^{-1} mode. Again, the low frequency shift of the $B\emptyset_2O^-$ stretching mode may be attributed to the exclusive connection of these units to heavy and high-field strength La^{3+} and Eu^{3+} centers (no Na^+ being present in the metaborate glass). The extent of the red-shift in frequency suggests strong Eu^{3+}–NBO–B connections in the La-metaborate glass.

Table 3
Position and width of the $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ transition in the glasses, from absorption spectra acquired at 15 K. The band center is reported in nm and in cm^{-1}.

Glass	Center (±0.04 nm)	Center (±2 cm^{-1})	Width (±2 cm^{-1})
Nd-metaborate	429.55	23,280	116
Na-poor borate	428.48	23,338	108
Na-rich borate	430.22	23,244	105
Na-silicate	430.57	23,225	88

3.4. Broadband Eu^{3+} emission spectra

The Eu^{3+} emission spectra measured with an excitation wavelength of 266 nm are shown in Fig. 7. Five bands $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ are visible on these spectra between 13,600 and 17,600 cm^{-1} (i.e., between 735.3 nm and 568.2 nm). The $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ transition is magnetic dipole-allowed ($\Delta l = 0$ and $\Delta J = 1$), whereas the $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, $^7F_4$ and $^7F_6$ transitions are forced electric dipole transitions, induced by the admixture of higher-lying odd-parity configurations into the $^4f_6$ configuration, by the odd-parity components of the crystal field. This effect has been parametrized in the framework of the Judd–Ofelt theory. Within this framework, it is predicted that the $^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ transition has a very low intensity and is rarely reported [33]. The $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ and $^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ are completely forbidden and the mechanisms underlying their intensity are complex [34].

The intensity of the $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ transition is independent of the Eu^{3+} environment, so that it has been used to normalize the spectra in Fig. 7 (all spectra have been normalized to the area under the three Stark components of this transition). By contrast, the intensity of the forced electric dipole transitions is very sensitive to the glass composition and structure. The intensity ratio $I(^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)/I(^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$ is thus often used to characterize the local order around Eu^{3+}. It is referred to as the R ratio and its values are reported in Table 4 and in Fig. 7. The

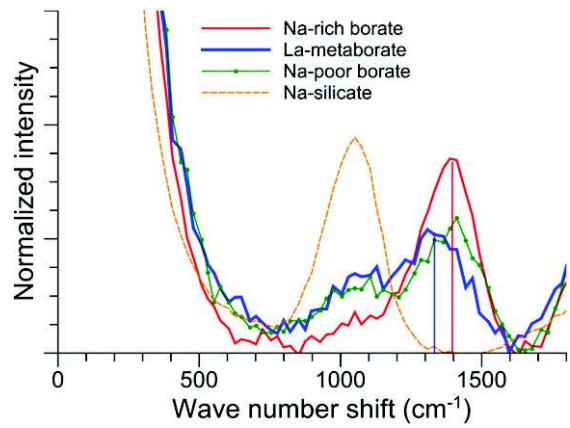


Fig. 6. Eu^{3+} excitation spectrum with monitoring at 612 nm, room temperature, showing the $^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ vibronic structure, as a function of the wave number shift from the $^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ pure electronic transition at 21,500 cm^{-1} (465.1 nm).

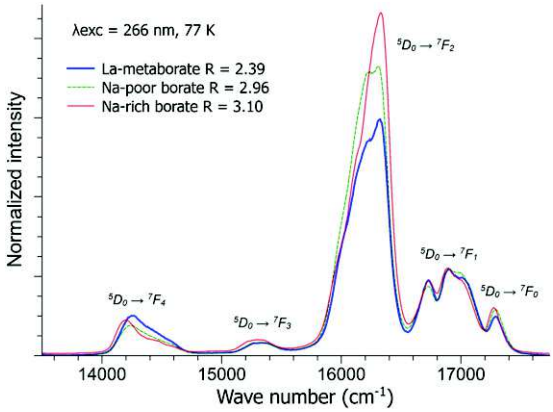


Fig. 7. Broadband Eu^{3+} emission spectra with 266 nm excitation wavelength, at 77 K, for the three borate glasses studied in this work. The $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, $^7F_3$, $^7F_2$, $^7F_1$, $^7F_0$ transitions are approximately centered at 694 nm, 652 nm, 615 nm, 592 nm, 578 nm respectively.

La-metaborate glass has the lowest R ratio, compared with the other glasses. On the other hand, the $^7F_4$ intensities do not vary significantly.

The fluorescence decays under 266 nm excitation have been measured at room temperature by monitoring at 612 nm and are reported in Fig. 8. The decay times obtained by fitting an exponential decay to the data, and the average decay times are reported in Table 4. The average decay times have been obtained by integrating the I/I0 = f(t) data on the t = 0 to t = 0.015 s range. This range was selected by checking that from 0.015 s to 0.018 s, the I/I0 average is 0 with a standard deviation of 0.001 representing the noise of the PM (after offset correction and normalization). The La-metaborate glass has clearly the shortest $^5D_0$ decay time. This is in apparent contradiction with the fact that the R ratio is the lowest for this glass: indeed, a low $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ intensity (and thus, R ratio) is related to a small $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ transition rate, i.e., to a long $^5D_0$ radiative decay time. Therefore, the short $^5D_0$ decay time measured in the La-metaborate glass is likely caused by non-radiative processes that are more effective in reducing the $^5D_0$ lifetime than the symmetry effects. Besides, from the R^2 values of the single exponential fits, and from the comparison between the two decay times in Table 4, we can infer that the emission decays are very close to the single exponential in the La-metaborate and Na-poor borate glasses, whereas they slightly differ from it in the Na-rich borate glass, and even more in the NaCa-silicate glass.

With the aim to compare the Eu^{3+} spectroscopic data of the La-metaborate in the glassy state and in the crystalline state, 80–125 μm powder fraction of La-metaborate glass has been heat-treated for 5 minutes at 770 °C after a heating ramp of 10 °C·min^{-1}. These conditions correspond to that of a DTA measurement of the quenched glass, which showed an exothermic peak at 761 °C [21]. After this heat-treatment, only crystalline La-metaborate is present in the sample as verified by XRD. The emission spectra (10 K) and emission decays (RT) under 266 nm excitation are compared in Fig. 9 and the values for the crystallized material are reported in Table 4. The R ratio for the crystallized La-metaborate is considerably lower than in the glassy state, and this is reflected in a longer $^5D_0$ decay time (2.73 ms in comparison with 1.55 ms in the crystal and the glass respectively). The $^5D_0$ decay in the crystalline state is very close to the single exponential behavior (Fig. 9), although there is discrepancy between single exponential decay time and average decay time, due to an unexplained intensity loss in the first 0.2 ms of the decay.

Table 4
R ratio ($I(^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)/I(^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$) and $^5D_0$ decay times at room temperature. Excitation wavelength is 266 nm. *This value is probably under-estimated, due to an unexplained intensity loss in the first 0.2 ms of the decay. The R ratio of the NaCa-silicate glass could not be determined because of fluorescence in the emission spectrum at 266 nm excitation. It is assumed to be between 3.2 and 4.5 according to [17].

Glass	R ratio	$^5D_0$ decay time from single exponential fit (ms)	R^2 of single exponential fit	Average $^5D_0$ decay time (ms)
La-metaborate	2.39	1.55	0.9983	1.51
Na-poor borate	2.96	2.06	0.9985	2.01
Na-rich borate	3.10	1.94	0.9978	1.89
NaCa-silicate	–	1.73	0.9687	1.62
Crystallized La-metaborate	0.34	2.73	0.9986	2.24*

3.5. Site selective Eu^{3+} emission spectra

The spectral width of the laser–OPO system used for the selective excitation is about 0.3 nm at 580 nm (i.e., about 8 cm^{-1} at 17,300 cm^{-1}). Despite this limited selectivity, a fluorescence line narrowing effect is put in evidence in Fig. 10. In these spectra, the gate delay was 27 ns and the gate width was 10 ms. As usually observed for Eu^{3+} in glasses, there is a regular evolution of the spectra with excitation energy. Notably, the splitting of the $^7F_1$ and $^7F_2$ manifolds increases with the excitation energy, and the Stark levels broaden. The three Stark levels of the $^7F_1$ manifold become markedly asymmetrical. These spectra are however affected by energy transfer processes, especially at room temperature. To put in evidence such effects, we measured site selective emission spectra with a gate width reduced to 1 ms and different gate delays (1 μs, 1 ms, 5 ms and 8 ms), in Figs. 11 and 12. In addition to the spectra measured at excitation energies of 576 nm and 579 nm, i.e., well within the inhomogeneous profile of the $^7F_0$–$^5D_0$ transition, an excitation energy of 572 nm is reported on these figures. This energy is at the highest limit of the $^7F_0$–$^5D_0$ energy range. These measurements allow to class the 4 glasses into two groups: the La-metaborate and Na-poor borate glass on the one hand, and the NaCa-silicate and Na-rich borate glass on the other hand. In the former group, there is no marked change of the spectra with the gate delay. The $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ transition intensity decreases with respect to the $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ transition intensity, when the gate delay increases. This is expected, since the sites with the lowest $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ transition probability (and thus, intensity) should correspond to the sites with the longest $^5D_0$ decay time. Therefore, the range of $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ intensities at a given excitation energy, gives a picture of the width of the subset of the Eu^{3+} excited ions. This indicates that the width of the excitation line is larger than the homogeneous width of the $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ transition as expected. In a Eu doped-$Ca(PO_3)_2$ glass, this width was obtained at 3 cm^{-1}, a value probably close to the value in our glasses [35]. In the second group of glasses, the same evolution is observed concerning the $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ intensity. Moreover, the profile of the $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ transition at an excitation wavelength of 576 nm significantly changes, with the appearance of a shoulder at 17,050 cm^{-1} and the decrease of the intensities at 16,750 cm^{-1} (highest $^7F_1$ Stark level) and at 17,220 cm^{-1} (lowest $^7F_1$ Stark level), when the gate delay increases. These modifications are due to excitation migration between Eu^{3+} ions in these glasses, confirming the observations of emission decays differing from the single exponential.

4. Discussion

The purpose of this work is to give a description of the RE^{3+} environment in the RE-metaborate glass (RE = La, Nd and Eu), by comparing spectroscopic data of the glass, the crystalline RE-metaborate and Na-borate glasses. In crystalline RE-metaborate (space group C 2/c), the RE^{3+} site is unique and has C2 symmetry. It comprises 10 oxygen neighbors, 4 NBOs and 6 BOs, located at distances between 2.42 Å and 2.81 Å (for LaB_3O_6) or 2.38 Å to 2.80 Å (for NdB_3O_6), with an average distance of 2.61 Å (for LaB_3O_6) or 2.56 Å (for NdB_3O_6) and a standard deviation of 0.144 Å (for LaB_3O_6) or 0.151 Å (for NdB_3O_6) [22]. Consistently with the C2 symmetry, the Eu^{3+} $^7F_1$ and $^7F_2$ manifolds are split into 3 and 5 Stark levels respectively, and the $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ transition has non-zero intensity and confers intensity through J-mixing to the $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ transition (Fig. 9). Considering the RE-metaborate glass, the Eu^{3+} emission and

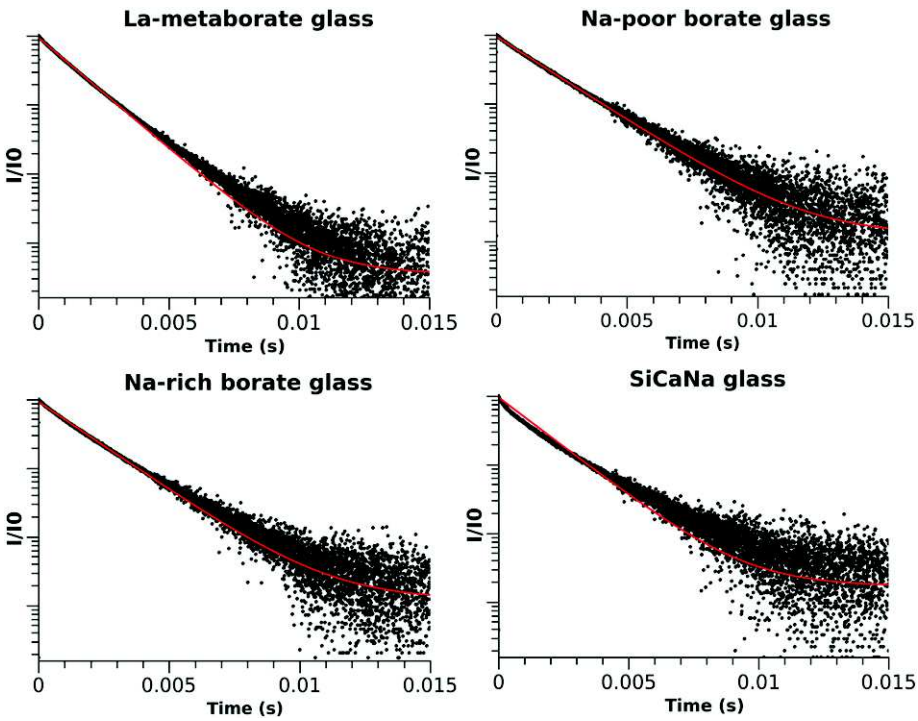


Fig. 8. Eu^{3+} fluorescence decays with excitation at 266 nm and monitoring at 612 nm, room temperature, and single-exponential fit (continuous line).

Nd^{3+} absorption spectra are of course radically different (see [20] for the Nd^{3+} absorption spectrum of crystalline Nd-metaborate). Significant differences are also observed between the spectroscopic data of this glass and of the Na-borate and Na-silicate glasses of this study that are detailed in the following.

4.1. Width of the RE^{3+} distribution of sites

The Nd^{3+} $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ and Eu^{3+} $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ transitions in the Nd- or La-metaborate glass are characterized by a particularly large inhomogeneous width, reflecting a great diversity of coordination sites for RE^{3+} ions in this glass. Indeed, the width of the Eu^{3+} $^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ transition in the La-metaborate glass (117 cm^{-1}) is higher than in any Na-borate, Na-silicate and Na-germanate glasses doped with 1 mol% Eu_2O_3 reported in the literature, while similar and larger widths may be found in sodium aluminosilicate glasses with peraluminous compositions (Al:Na ratio ≥1) [36]. It is also higher than the width reported for a calcium diborate glass doped with 2.5 mol% Eu_2O_3 (105 cm^{-1} [37]). Concerning the Nd^{3+} $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ transition, the width in the Nd-metaborate glass corresponds to the largest width in the series of sodium borate glasses with 1 mol% Nd_2O_3 doping [11]. This large distribution of sites is also revealed in the Nd–O distance distribution inferred from the Nd L_{III}-edge EXAFS spectra. Larger σ^2 and third cumulant values are necessary to fit this distribution in the Nd-metaborate glass, when compared to the Na-borate glasses (Table 2). The diversity of Nd–O distances

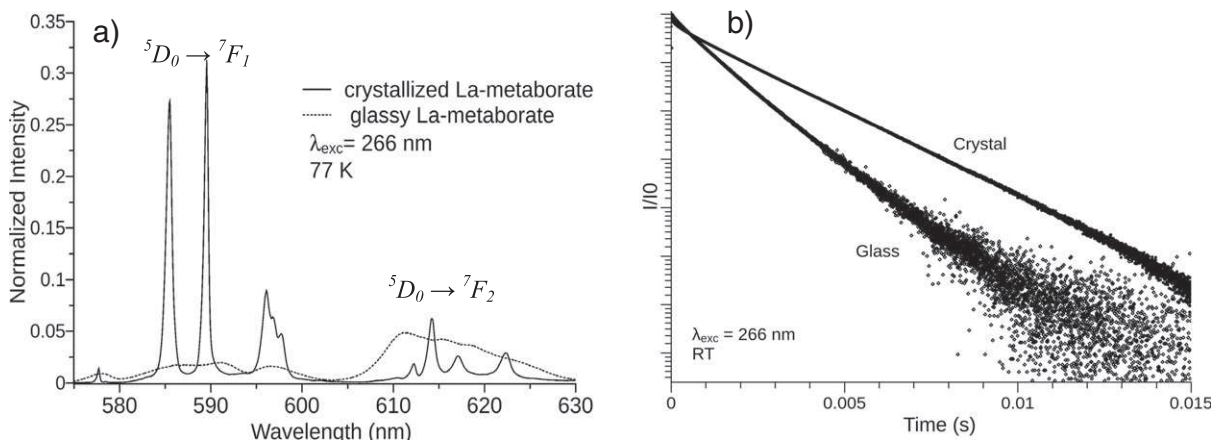


Fig. 9. a) Broadband Eu^{3+} fluorescence spectra of the La-metaborate glass and La-metaborate crystal at 77 K. The spectra have been normalized to their total area on the 575 nm–630 nm range. b) Eu^{3+} fluorescence decays with 266 nm excitation and monitoring at 612 or 615 nm, room temperature.

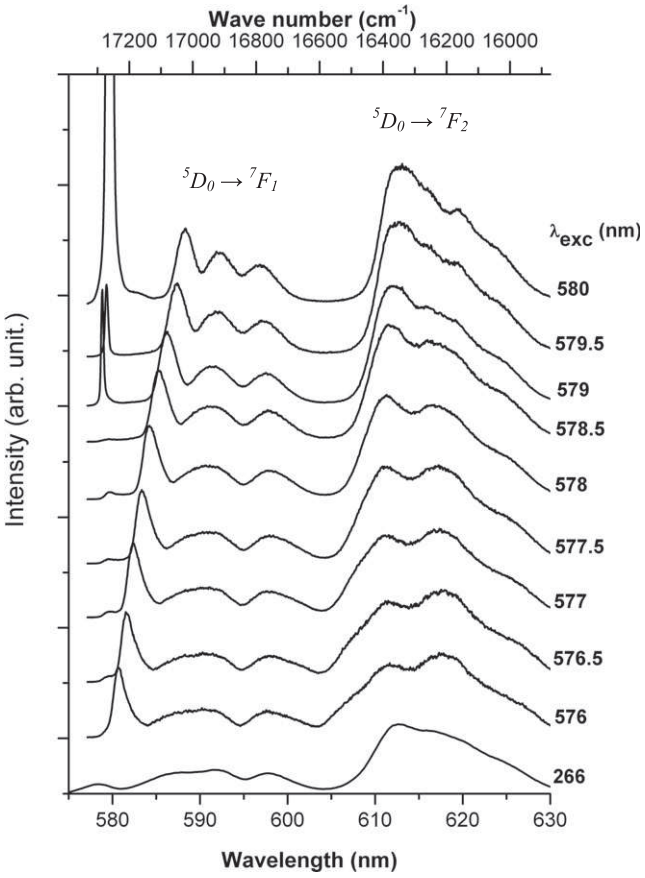


Fig. 10. Site-selective Eu^{3+} emission spectra at 77 K of the La-metaborate glass. The excitation wavelength is shown at the right of every spectrum.

stems from the large site distribution, although it may also indicate highly distorted individual sites.

4.2. Symmetry and covalency of the average RE^{3+} site in the RE-metaborate glass

A large site distribution refers to a great diversity of sites in terms of O–Nd–O bond distances and angles. When averaging over all sites in the glass, as do the spectroscopic methods, one obtain information on an average local order around RE^{3+}, that may be more or less distorted, i.e., displaced from the cubic symmetry. Hints about the symmetry of individual sites come from optical spectra. The emission spectroscopy of Eu^{3+} is rich in this sense because the emitting $^5D_0$ level is not degenerated and the $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ transitions are of different natures. The ratio $R = I(^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)/I(^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$ is often used because the $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ transition has a strong dipolar electric character: its intensity measures how much the crystal field admixes the even $4f^6$ configuration with excited odd-parity configurations ($4f^5 5d\ldots$). This admixture is enhanced when the ligand symmetry differs from the inversion symmetry and when the Eu–O bond is more covalent, implying deep perturbation of the $4f^6$ electronic wavefunction. In the framework of the Judd–Ofelt theory, it is materialized by the fact that the $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ transition only depends on the Ω2 parameter [16]. Besides, the $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ is mainly dipolar magnetic, its intensity does not depend on the crystal field. It is thus used as a calibrant, so that the R ratio is a quantity to be compared between glasses [38]. However, according to the Judd–Ofelt theory, R depends on the refractive index n of the matrix by a factor $\frac{n(n^2+2)^2}{9n^3}$ that is estimated to be negligible against the R variations between the different glasses [33]. Some authors emphasize the dependency of the R ratio (or Ω_2 J–O parameter) on the covalency of the Eu–O bond [33,38,39] or on the deviation from the inversion symmetry [12,40], indicating that the meaning of this quantity is not precisely understood. By contrast, the intensity of the $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ transition is clearly

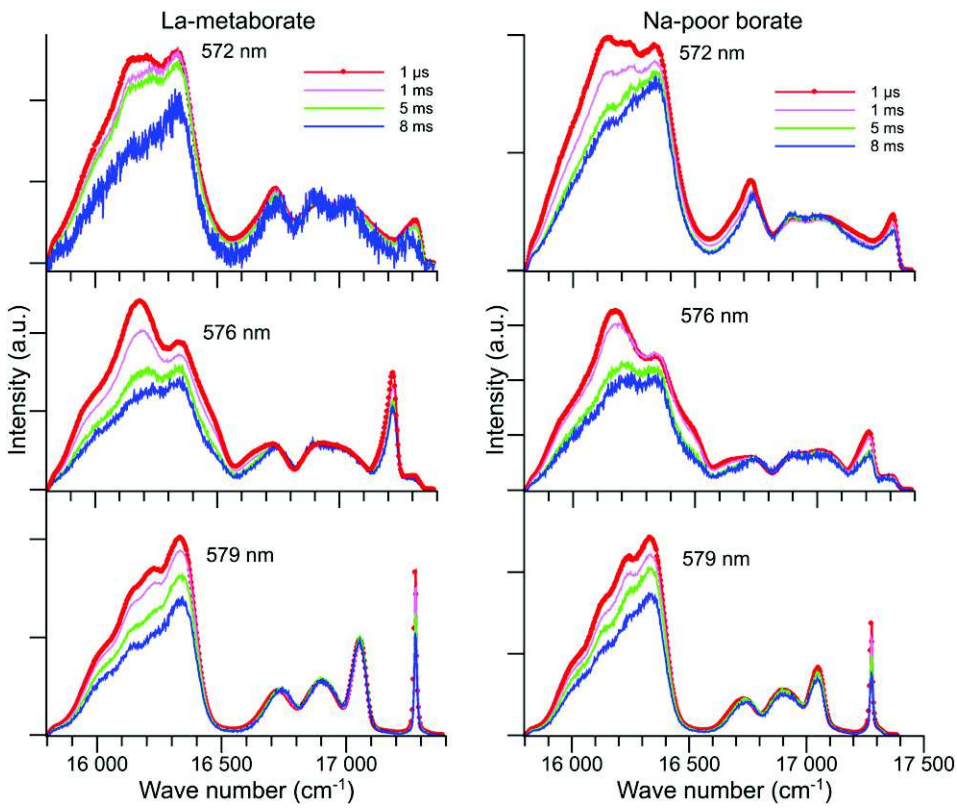


Fig. 11. Site-selective Eu^{3+} emission spectra of the La-metaborate (left) and Na-poor borate (right) glasses at 77 K, with a gate width of 1 ms and varying gate delay of 1 μs, 1 ms, 5 ms and 8 ms. The excitation wavelength is given in the figure.

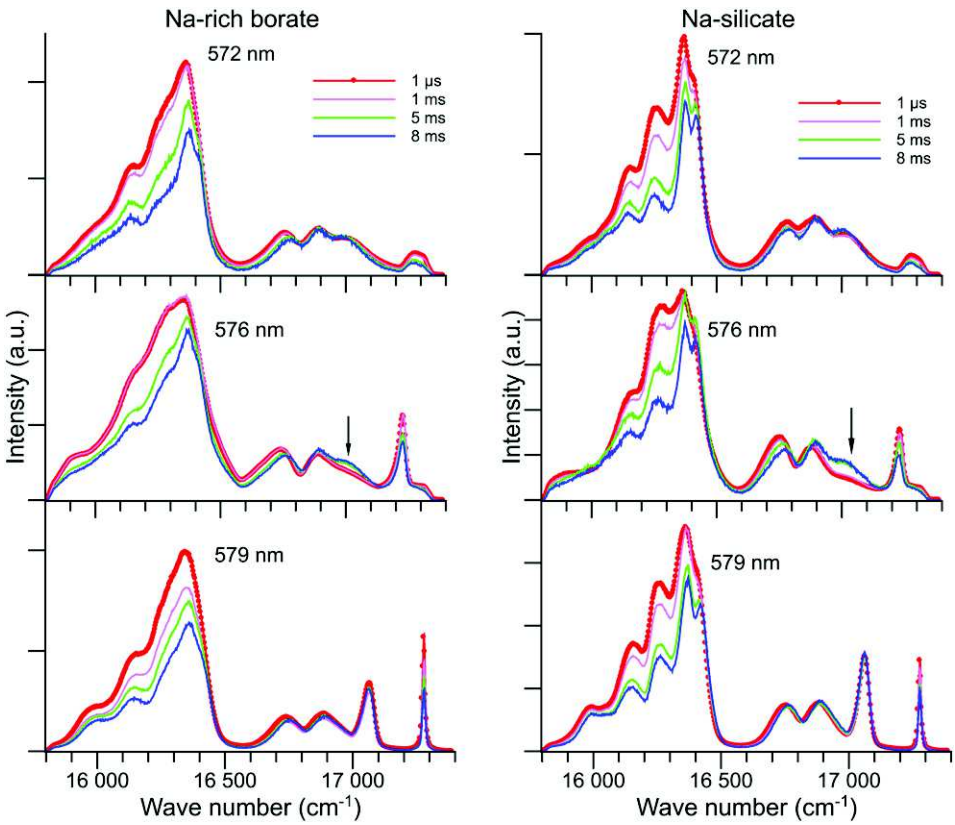


Fig. 12. Site-selective Eu^{3+} emission spectra of the Na-rich borate glass (left) and the NaCa-silicate glass (right) at 77 K, with a gate width of 1 ms and varying gate delay of 1 μs, 1 ms, 5 ms and 8 ms. The excitation wavelength is given in the figure.

attributed to matrix effect, in particular the electronic density of oxygens (glass basicity [16]).

On the other hand, the splitting of the ^7F_J manifolds gives direct information on the crystal field symmetry and strength. Brecher and Riseberg first assigned the symmetry of the average Eu^{3+} site in an oxide glass to the C2v symmetry group, since it is the highest symmetry inducing a complete splitting of the $^7F_1$ level [41]. Under this assumption, the energies of the three Stark components of the $^7F_1$ manifold depend on the second order crystal-field parameters (B_{2q} in the Wybourne notation). Large B_{20} and/or B_{22} values induce a large $^7F_1$ splitting. In Eu-doped glasses, sites with high $^7F_0$–$^5D_0$ energy always correspond to sites with high $^7F_1$ splitting, as can also been seen for the La-metaborate in Fig. 10. Explanation may rely on the J-mixing effect, where the $^7F_0$ and $^7F_2$ levels are admixed by the second order crystal field components, producing a downward shift of the $^7F_0$ level, thus increasing the $^7F_0$–$^5D_0$ energy separation [34,35,42]. The J-mixing also explains the asymmetry of the $^5D_0$–$^7F_0$ band profile: the high crystal-field sites have an increased $^5D_0$–$^7F_0$ intensity, because it is borrowed from the $^5D_0$–$^7F_2$ transition through the intense J-mixing. The high-energy side of the $^5D_0$–$^7F_0$ band is thus enhanced and the band position is not easily related to the nephelauxetic effect. Moreover, the stronger the crystal-field, the more the $^7F_1$ level be admixed with $^7F_2$ and $^7F_3$ levels through J-mixing, and the more the $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ transition acquires an electric dipole character. Then, the "non-dependency of this transition with the host matrix must be assumed with caution" [37].

These considerations being made, we now try to get insight into the average RE^{3+} site bonding and symmetry from the available data, in the RE-metaborate glass. First, the intermediary position of the Nd^{3+} $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ transition indicates that the average covalency of the Nd–O bond is lower than in the Na-silicate and Na-rich borate glasses, but higher than in the Na-poor borate glass. Indeed, in borate and borosilicate glasses, the position of this transition is positively correlated with the molar volume [43] or with the Nd–O mean distance [27], suggesting that it is essentially determined by the nephelauxetic effect. On the other hand, the R ratio for the RE-metaborate glass is surprisingly lower than the R ratio of the Na-borate glasses (2.4 instead of 3.0 in the Na-poor borate, Table 4). If the Eu–O bond covalency mainly determined this value, then we would expect it to be slightly higher than the R value of the Na-poor borate glass. Moreover, the higher refractive index of the RE-metaborate glass when compared to the Na-borate glasses should contribute to further increase this quantity in the RE-metaborate. Therefore, we suggest that the low R ratio is due to low deviation from inversion symmetry and to a particularly high crystal-field strength acting on the Eu^{3+} sites on average. The latter factor may produce an important J-mixing reinforcing the intensity of the $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ transition that would reduce the R ratio. The $^5D_0$ decay times should be considered also. They should vary in the opposite way as the R ratio, because the $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ transition intensity is directly linked to the radiative transition rate, and indeed it is the case for the two Na-borate glasses, the NaCa-silicate glass and the La-metaborate crystal (Table 4). However, the $^5D_0$ decay time for the La-metaborate glass is the lowest of the series. It reveals that the non-radiative relaxation processes may be particularly high in this glass. These processes involve the electron–phonon coupling with OH and B–O vibrations. There is no reason why there should be more OH species in the RE-metaborate glass than in the Na-borate glasses. Thus, the non-radiative processes acting in the RE-metaborate glass may indicate particularly strong Eu–NBO–B bonding. This was also inferred from the vibronic spectra that show a red-shift in frequency for the B–NBO stretching vibration in the RE-metaborate glass.

The EXAFS data give other clues to describe the RE average site. The Nd–O mean distance is intermediary between that in the Na-rich borate and in the Na-poor borate glass consistently with the intermediary Nd–O bond covalency (Table 2. Note that the Nd–O distance is close to that in the Na-poor borate glass, but in the Nd-metaborate it may be slightly over-estimated due to a high 3^d cumulant value, both parameters being

positively correlated in the fit). The σ^2 and 3^d cumulant values are both high in the Nd-metaborate glass, pointing out a large distribution of sites and probably a distorted average site with short and long Nd–O distances. However, some degree of inversion symmetry may be achieved according to the low value of the R ratio.

4.3. Non-Gaussian broadening of the $^7F_1$ Stark components and energy transfers

As often observed for Eu^{3+} in glasses, the Stark levels of the $^7F_1$ manifold can be fitted by three Gaussian contributions at low $^5D_0$–$^7F_0$ energy, while this model is not suitable at high $^5D_0$–$^7F_0$ energies. This effect is visible for excitation wavelengths lower than 579 nm in the Eu-doped La-metaborate glass (Fig. 10), and in the other glasses of this study. Several origins are proposed in the literature to cause this important and asymmetrical broadening of the $^7F_1$ Stark levels. (i) Excitation migration can occur between close Eu^{3+} sites, that must be assisted by acoustic phonons because these sites are not energetically equivalent in glasses [35,42]. (ii) At high excitation energies, broadening can be caused by simultaneous excitation into the phonon-side band (PSB) of lower energy-sites, producing a broadband background in the emission spectra [29,44]. (iii) Acoustic phonon assisted relaxation between the $^7F_1$ Stark components can diminish the lifetimes of these levels and cause an increase of their linewidth [37]. (iv) At last, phase separation or existence of different site distributions in the glass may give rise to broadening [13,40,45–47]. The site selective emission spectra with varying gate delay help distinguishing these different origins. In the NaCa-silicate and Na-rich borate glasses (Fig. 11), the behavior is very similar to that described for a $Ca(PO_3)_2$ glass doped with 20 mol% $Eu(PO_3)_3$ in [42] and for an aluminoborosilicate glass doped with 1 mol% Eu_2O_3 in [48], for instance. The modifications of the $^7F_1$ profile at high excitation energy, with increasing gate delay, are assigned to site to site phonon-assisted energy transfer. Using a pair approximation model to account for the energy transfers in the rate equations, Dexpert-Guys et al. found transfer rates of a few hundred s^{-1}, that are related to short Eu–Eu distances (0.4 to 0.6 nm) whatever the physical process involved for the transfer [48]. These distances are shorter than the mean Eu–Eu distances calculated with the hypothesis of homogeneous Eu distribution, in Table 1. It reveals inhomogeneous Eu distribution in these two glasses. In the Na-poor borate and the La-metaborate glass, these energy transfers are less pronounced (Fig. 10), and the broadening of the $^7F_1$ Stark levels, in particular the shoulder at about 17,050 cm^{-1}, may be rather due to other causes. Considering the emission spectra acquired at excitation wavelength of 572 nm, which are dominated by the broadband background due to excitation into the PSB of the $^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ transition, and following [44], we suggest that the broadening in these two glasses mainly originates from non-selective excitation caused by PSB absorption.

At last, if we take apart the non-site selective contributions to the spectra, it is interesting to notice that the site selective contributions have different $^7F_1$ splitting in the two groups of glasses, the NaCa-silicate and Na-rich borate glasses on the first hand, and the Na-poor borate and La-metaborate glasses on the other hand. In the former group the splitting is not symmetrical: the two highest Stark components are well separated from the lowest one (Fig. 12). In the latter group the splitting is symmetrical, with equal separations between the three components (Fig. 11). In the C2v symmetry group, the former case has been described by assigning the A2 symmetry to the lowest component and the B1 and B2 symmetry to the other two. Then, the B_{20} and B_{2-2} parameters were of the same order of magnitude (various silicate glasses [41, 44]). The latter case was described by assigning the A2 symmetry to the middle component and the B1 and B2 symmetry to the lowest and highest ones. Then, the B_{20} is close to zero and the B_{2-2} parameter is high (about 1000 cm^{-1}) (a calcium diborate glass [37]). Another explanation for the symmetrical splitting of the $^7F_1$ level was also derived from simulation of emission spectra on the basis of molecular dynamics models. As the second order B_{2q} parameters relate to crystal-field interaction on the medium range, the symmetrical splitting was ascribed to randomly distributed charges on the intermediate range (3 to 5 Å) (a fluoride glass [49]). This confirms that the La-metaborate and Na-poor borate glasses have different distortion of the average site and medium-range order (different second Eu–O distance distributions). This is consistent with the vibronic contributions to the $^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ transition, putting in evidence that in the Na-poor borate and La-metaborate glasses, $BØ_4$ units are present and linked through BOs to the Eu^{3+} ions, while only $BØ_2O^-$ units or Q^n units linked through NBOs are present in the other two glasses.

4.4. Comparison of the average RE^{3+} site in the RE-metaborate glass with the site in the RE-metaborate crystal

To summarize, the spectroscopic data of this study suggest that the distribution of sites in the RE-metaborate glass is large, the average RE site is probably characterized by long RE–O distances coexisting with short RE–O distances, the latter corresponding to strong RE^{3+}–NBO–B connections. Moreover, the mean RE–O bond covalency is intermediary between that in the Na-rich borate glass and the Na-poor borate glass, and some degree of inversion symmetry is achieved as shown by the low R ratio. This picture is consistent with an average site bearing both BOs and NBOs from $BØ_4^-$ and $BØ_2O^-$ units, similarly to the site in the crystal, as expected because the proportion of $BØ_4^-$ units in the glass and the crystal is very similar (one third $BØ_4^-$ units and two third $BØ_2O^-$ units, as reflected in the vibronic structure of the $^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ transition, Fig. 6). However, the comparison of the data of the glassy and crystalline forms allows making an important distinction: (i) the Nd^{3+} $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ absorption band is located at 428.5 nm in the crystal versus 429.8 nm in the glass [20] indicating a higher covalency in the glass (nephelauxetic effect). This is also confirmed by the $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ transition, considerably more intense in the crystal than in the glass [23], suggesting that the electronic density on the oxygens is higher in the glass, (ii) the mean Nd–O distance in the glass is significantly lower than in the crystal (respectively 2.48 Å and 2.56 Å) and (iii) the R ratio in the glass is much higher than in the crystal (respectively 2.4 and 0.4). The average RE^{3+} site in the glass is therefore significantly more distorted and covalent than in the crystal. It likely relates to the existence of stronger RE^{3+}–NBO interactions in the glass as expected for the glassy state, usually characterized by smaller metal-anion distances and coordination numbers. These significant structural and bonding differences involving the RE^{3+} ions, between the glass and the crystal, may be the basis of the high nucleation barrier put in evidence in this congruent composition. They mitigate previous statements proposing that the environments of Eu^{3+} in the glass and in the crystal are essentially similar [50].

At last, it is interesting to notice that, although the Eu^{3+} ionic concentration is about the same in all glasses (Table 1), energy transfers implying close Eu^{3+}–Eu^{3+} pairs (distances less than 0.5 nm) are observed in the NaCa-silicate and Na-rich borate glasses, while they are not present in the Na-poor borate and RE-metaborate glasses, which bear significant fractions of $BØ_4^-$ units. In the Na-poor borate glass, the $BØ_4^-$ units are charge-compensated by Na^+ and Eu^{3+} ions, and the homogeneous dispersion of these units in the borate network prevents Eu^{3+} from clustering (similarly as in aluminosilicate glasses). In the RE-metaborate glass, the Eu^{3+} dispersion occurs naturally because Eu^{3+} ions distribute among the La^{3+} sites. By contrast, the clustering tendency of Eu^{3+} ions in the two other glass compositions is emphasized.

5. Conclusion

The RE environment in the RE-metaborate glass (RE = La^{3+} partially substituted by Eu^{3+}, or Nd^{3+}) has been characterized by Nd L_{III}-edge EXAFS and Nd^{3+} and Eu^{3+} optical spectroscopy. The spectroscopic

data have been compared with that of crystalline RE-metaborate and of two sodium borate glasses, a Na-poor borate glass bearing almost no NBO (20 mol% Na_2O), and a Na-rich borate glass bearing a significant number of NBOs (35 mol% Na_2O). This comparison helps drawing relationship between spectroscopic results and structural features, because the RE^{3+} environment in the binary sodium borate glasses is either dominated by $BØ_4^-$ units or by $BØ_2O^-$ units in a known way. Comparing the three borate glasses, most data are consistent and conclusive. The RE–O bond covalency and the mean RE–O bond distance in the RE-metaborate glass are intermediate between that of the Na-rich borate glass (which is more covalent, shorter distance) and that of the Na-poor borate glass (which is more ionic, longer distance). The distribution of sites is wider in the RE-metaborate glass. The average RE^{3+} site bears short and long RE–O distances while maintaining some degree of inversion symmetry reflected in the low R ratio. These data are generally consistent with a model in which both NBOs and BOs take part to the RE^{3+} coordination sphere, like in the RE-metaborate crystal. However, spectroscopic data such as the short $^5D_0$ decay time and the $^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ vibronic structure, as well as the short Nd–O mean distance from EXAFS, reveal stronger RE^{3+}–NBO interactions in the glass compared with the crystal. These structural and bonding differences involving the RE^{3+} ions, between the glassy and crystalline forms of RE-metaborate, may explain the high nucleation barrier put in evidence in this congruent composition.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the Réseau Francilien sur les Oxydes Fonctionnels (DIM Oxymore) of the Région Ile de France for the PhD grant of H. Trégouët. The AREVA Chaire with Chimie Paristech and ENSTA Paristech is also acknowledged for financial support. Drs Fabienne Pellé and Bruno Viana are thanked for their helpful advice and discussions, and Patrick Aschehoug for his help with Eu^{3+} fluorescence spectroscopy measurements.

References

[1] S.S. Rojas, J.E. De Souza, K. Yukimitu, A.C. Hernandes, Structural, thermal and optical properties of CaBO and CaLiBO glasses doped with Eu^{3+}, J. Non-Cryst. Solids 398–399 (2014) 57–61.
[2] M.M.A. Maqableh, S. Hashim, Y.S.M. Alajerami, M.H.A. Mhareb, R.S. Dawwud, A. Saidu, The effect of europium oxide impurity on the optical and physical properties of lithium potassium borate glass, Opt. Spectrosc. 117 (2014) 56–60.
[3] K. Marimuthu, S. Surendra Babu, G. Muralidharan, S. Arumugam, C.K. Jayasankar, Structural and optical studies of Eu^{3+} ions in alkali borate glasses, Phys. Status Solidi 206 (2009) 131–139.
[4] P. Babu, C.K. Jayasankar, Optical spectroscopy of Eu^{3+} ions in lithium borate and lithium fluoroborate glasses, Phys. B Condens. Matter 279 (2000) 262–281.
[5] K. Swapna, S. Mahamuda, A.S. Rao, T. Sasikala, P. Packiyaraj, L.R. Moorthy, et al., Luminescence characterization of Eu^{3+} doped zinc alumino bismuth borate glasses for visible red emission applications, J. Lumin. 156 (2014) 80–86.
[6] D. Caurant, P. Loiseau, O. Majérus, V. Aubien-Chevaldonnet, I. Bardez, A. Quintas, Glasses, Glass-ceramics and Ceramics for Immobilization of Highly Radioactive Nuclear Wastes, Nova Science Publishers, New York, 2009.
[7] O. Majérus, D. Caurant, A. Quintas, J.-L. Dussossoy, I. Bardez, P. Loiseau, Effect of boron oxide addition on the Nd^{3+} environment in a Nd-rich soda-lime aluminoborosilicate glass, J. Non-Cryst. Solids 357 (2011) 2744–2751.
[8] M. Magnin, S. Schuller, D. Caurant, O. Majérus, D. de Ligny, C. Mercier, Effect of compositional changes in the structure and crystallization tendency of a borosilicate glass containing MoO_3, Environ. Issues Waste Manag. Technol. Mater. Nucl. Ind. XII, Ceram. Trans 2009, pp. 59–68.
[9] L. Li, H. Li, M. Qian, D.M. Strachan, Gadolinium solubility in peralkaline borosilicate glasses, J. Non-Cryst. Solids 283 (2001) 237–245.
[10] J. Zhong, P. Bray, Change in boron coordination in alkali borate glasses, and mixed alkali effects, as elucidated by NMR, J. Non-Cryst. Solids 111 (1989) 67–76.
[11] K. Gatterer, G. Pucker, H.P. Fritzer, S. Arafa, Hypersensitivity and nephelauxetic effect of Nd (III) in sodium borate glasses, J. Non-Cryst. Solids 176 (1994) 237–246.
[12] K. Gatterer, G. Pucker, H.P. Fitzer, Structural information in the optical spectra of Eu^{3+} doped glasses from the ternary system Na_2O–B_2O_3–SiO_2, Phys. Chem. Glasses 38 (1997) 293–299.
[13] J. Hegarty, W.M. Yen, M.J. Weber, D.H. Blackburn, Laser-induced fluorescence line narrowing of Eu^{3+} in lithium borate glass, J. Lumin. 19 (1979) 657–660.
[14] P.K. Gallagher, C.R. Kurkjian, P.M. Bridenbaugh, Absorption and fluorescence of trivalent europium in borate glasses, Phys. Chem. Glasses Eur. J. Glass Sci. Technol. B 1 (6) (1965) 95–103.
[15] M. Zahir, R. Olazcuaga, C. Parent, G. Le Flem, P. Hagenmuller, A structural interpretation of the Pb^{2+}, Eu^{3+} and Nd^{3+} optical spectra in doped sodium borate glasses, J. Non-Cryst. Solids 69 (1985) 221–229.
[16] S. Tanabe, T. Ohyiagi, N. Soga, T. Hanada, Compositional dependence of Judd–Ofelt parameters of Er^{3+} ions in alkali metal borate glasses, Phys. Rev. B 46 (1992) 3305–3310.
[17] Y. Nageno, H. Takebe, K. Morinaga, T. Izumitani, Effect of modifier ions on fluorescence and absorption of Eu^{3+} in alkali and alkaline earth silicate glasses, J. Non-Cryst. Solids 169 (1994) 288–294.
[18] I.N. Chakraborty, J.E. Shelby, C.S.R. A., Properties and structure of lanthanum–borate glasses, J. Am. Ceram. Soc. 67 (1984) 782.
[19] I.N. Chakraborty, D.E. Day, J.C. Lapp, J.E. Shelby, Structure–property relations in lanthanide borate glasses, J. Am. Ceram. Soc. 68 (1985) 368.
[20] H. Trégouët, D. Caurant, O. Majérus, T. Charpentier, L. Cormier, D. Pytalev, Spectroscopic investigation and crystallization study of rare earth metaborate glasses, Proc. Mater. Sci. 7 (2014) 131–137.
[21] D.S. Pytalev, D. Caurant, O. Majérus, H. Trégouët, T. Charpentier, B.N. Mavrin, Structure and crystallization behavior of $La_2O_3 \cdot 3B_2O_3$ glasses doped with Nd^{3+} or Eu^{3+} ions, J. Alloys Compd. 641 (2015) 43–55.
[22] LaB_3O_6 crystal structure: J.S. Ysker, W. Hoffmann, Die Kristallstruktur des LaB3O6, W. Naturwissenschaften. 57 (1970) 129. NdB_3O_6 crystal structure: H. Müller Bunz, T. Nikelski, T. Schleid, Einkristalle des Neodym(III)-meta-Borats $Nd(BO_2)_3$ und -ortho-Borats $Nd[BO_3]$, Z. Naturforsch. B 58 (2003) 375–380.
[23] H. Lin, W. Qin, J. Zhang, C. Wu, A study of the luminescence properties of Eu^{3+}-doped borate crystal and glass, Solid State Commun. 141 (2007) 436–439.
[24] O. Mazurin, Handbook of Glass Data, Elsevier, 1985.
[25] J.J. Rehr, J.M. Deleon, S.I. Zabinsky, R.C. Albers, Theoretical X-ray fine structure standards, J. Am. Chem. Soc. 113 (1991) 5135–5140.
[26] A. Sanson, On the neglecting of higher-order cumulants in EXAFS data analysis, J. Synchrotron Radiat. 16 (2009) 864–868.
[27] A. Quintas, O. Majérus, M. Lenoir, D. Caurant, K. Klementiev, a Webb, Effect of alkali and alkaline-earth cations on the neodymium environment in a rare-earth rich aluminoborosilicate glass, J. Non-Cryst. Solids 354 (2008) 98–104.
[28] M. Bettinelli, Spectroscopic investigation of zinc borate glasses doped with trivalent europium ions, J. Non-Cryst. Solids 201 (1996) 211–221.
[29] M.T. Harrison, R.G. Denning, S.T. Davey, Fluorescence line narrowing spectroscopy of europium(III)ions in a fluorozirconate glass, J. Non-Cryst. Solids 184 (1995) 286–291.
[30] S. Tanabe, S. Todoroki, K. Hirao, N. Soga, Phonon sideband of Eu^{3+} in sodium borate glasses, J. Non-Cryst. Solids 122 (1990) 59–65.
[31] S. Todoroki, S. Tanabe, K. Hirao, N. Soga, Phonon sideband spectra and local structure around Eu^{3+} ions in sodium silicate glasses, J. Non-Cryst. Solids 136 (1991) 213–218.
[32] T. Yano, N. Kunimine, S. Shibata, M. Yamane, Structural investigation of sodium borate glasses and melts by Raman spectroscopy. I. Quantitative evaluation of structural units, J. Non-Cryst. Solids 321 (2003) 137–146.
[33] E.W.J. Oomen, A.M. Van Dongen, Europium (III) in oxide glasses. Dependence of the emission spectrum upon glass composition, J. Non-Cryst. Solids 111 (1989) 205–213.
[34] M. Tanaka, G. Nishimura, T. Kushida, Contribution of J mixing to the $^5D_0$–$^7F_0$ transition of Eu^{3+} ions in several host matrices, Phys. Rev. B 49 (1994) 16917–16925.
[35] T. Kushida, Site-selective fluorescence spectroscopy of Eu^{3+} and Sm^{2+} ions in glass, J. Lumin. 100 (2002) 73–88.
[36] S. Todoroki, K. Hirao, N. Soga, Origin of inhomogeneous linewidth of Eu^{3+} fluorescence in several oxide glasses, J. Appl. Phys.1. 72 (992) 5853–5860.
[37] V. Lavín, U.R. Rodríguez-Mendoza, I.R. Marín, V.D. Rodríguez, Optical spectroscopy analysis of the Eu^{3+} ions local structure in calcium diborate glasses, J. Non-Cryst. Solids 319 (2003) 200–216.
[38] R. Reisfeld, E. Zigansky, M. Gaft, Europium probe for estimation of site symmetry in glass films, glasses and crystals, Mol. Phys. 102 (2004) 1319–1330.
[39] A. Ruivo, V.S.F. Muralha, H. Águas, A.P. de Matos, C.a.T. Laia, Time-resolved luminescence studies of Eu^{3+} in soda-lime silicate glasses, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 134 (2014) 29–38.
[40] G. Pucker, K. Gatterer, H.P. Fritzer, M. Bettinelli, M. Ferrari, Optical investigation of Eu^{3+} in a sodium borosilicate glass: evidence for two different site distributions, Phys. Rev. B 53 (1996) 6225–6234.
[41] C. Brecher, L.A. Riseberg, Laser-induced fluorescence line narrowing in Eu glass: a spectroscopic analysis of coordination structure, Phys. Rev. B1 (13) (1976) 81–93.
[42] N. Motegi, S. Shionoya, Excitation migration among inhomogeneously broadened levels of Eu^{3+} ions, J. Lumin. 1–17 (1973).
[43] K. Gatterer, Suitability of Nd(III) absorption spectroscopy to probe the structure of glasses from the ternary system Na_2O–B_2O_3–SiO_2, J. Non-Cryst. Solids 231 (1998) 189–199.
[44] T.F. Belliveau, D.J. Simkin, On the coordination environment of rare earth ions in oxide glasses, J. Non-Cryst. Solids 110 (1989) 127–141.
[45] G. Boulon, M. Bouderbala, J. Sériot, Site selection using laser-induced fluorescence spectroscopy of the Eu^{3+} probe ions in oxide glass hosts: a review and some new results, J. Less-Common Met. 112 (1985) 41–66.
[46] N. Ollier, G. Concas, G. Panczer, B. Champagnon, T. Charpentier, Structural features of a Eu^{3+} doped nuclear glass and gels obtained from glass leaching, J. Non-Cryst. Solids 328 (2003) 207–214.

[47] R. Balda, H. Eilersa, Site-selective spectroscopy of Eu^{3+} ions in fluoride glasses, J. Lumin. 59 (1994) 81–87.
[48] J. Dexpert-Guys, B. Piriou, N. Jacquet-Francillon, C. Sombret, Europium site selective spectroscopy of aluminoborosilicate glasses: structural approach and influence of phosphorus on the environment of the lanthanide, J. Non-Cryst. Solids 125 (1990) 117–128.
[49] M.T. Harrison, R.G. Denning, Site selective spectroscopy and molecular dynamics simulation of Eu(III) ZBLAN glasses, J. Lumin. 69 (1996) 265–285.
[50] A.C. Vaz de Araujo, I.T. Weber, B.S. Santos, B.J.P. da Silva, R.P. de Mello Jr., S. Alves Jr., G.F. de Sa, C. de Mello Donega, Spectroscopy and crystallization behavior of Eu^{3+}-doped La_2O_3:B_2O_3 binary glasses, J. Non-Cryst. Solids 219 (1997) 160–164.

ANNEXE 4 :

ETUDE SPECTROSCOPIQUE ET CRISTALLISATION DANS LES VERRES DE METABORATE DE TERRES RARES

- *Spectroscopic investigations and crystallization study of rare earth metaborate glasses,* Procedia Materials Science, 7 (2014) 131-137.

- **"**Structure and Crystallization Behavior of $La_2O_3.3B_2O_3$ Metaborate Glasses Doped with Nd^{3+} or Eu^{3+} ions", D.S. Pytalev, D. Caurant, O. Majérus, H. Trégouët, T. Charpentier, B.N. Mavrin, *Journal of Alloys and Compounds*, J. All. Comp., 641 (2015) 43-55.

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

Procedia Materials Science 7 (2014) 131 – 137

Procedia Materials Science

www.elsevier.com/locate/procedia

2nd International Summer School on Nuclear Glass Wasteform: Structure, Properties and Long-Term Behavior, SumGLASS 2013

Spectroscopic investigation and crystallization study of rare earth metaborate glasses

H. Trégouët[1]*, D. Caurant[1], O. Majérus[1], Th. Charpentier[2], L. Cormier[3], D. Pytalev[4]

[1] *Institut de Recherche de Chimie Paris, UMR 8247, Chimie ParisTech, 11, rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris, France*
[2] *CEA, IRAMIS, Laboratoire de Structure et Dynamique par Résonance Magnétique, Saclay, France*
[3] *Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés, Université Pierre et Marie Curie, 75005 Paris, France*
[4] *Institute for Spectroscopy, Russian Academy of Science, Troitsk, Moscou, Russia*

Abstract

Besides their interesting optical properties, Rare Earths (RE) can be found abundantly as fission products at the end of the nuclear fuel cycle. After reprocessing, they are stored by dissolution in a borosilicate glassy matrix. RE are also used to simulate actinides when studying nuclear waste immobilization. It is very important to understand the environment of RE in such complex glasses. Moreover, composition changes can strongly affect RE solubility in the glass melt and RE-rich phases (such as RE-silicate apatite) can crystallize during cooling. As boron oxide seems to play an important role on the solubility of RE by preventing the crystallization of RE-rich phases, we focused our study on a system containing only B_2O_3 and RE_2O_3 (with RE= La or Nd), and more precisely on the RE-metaborate composition $RE_2O_3.3B_2O_3$. As this glass, which has a congruent crystallization, is thought to have a structure similar to the corresponding crystalline phase REB_3O_6, we intended to go further in the understanding of its structure using ^{11}B MAS NMR, EXAFS at the Nd-L_{III} edge and optical absorption. The crystallization behavior of the glasses thermally treated was also studied using DTA, XRD and optical absorption.

© 2014 The Authors. Published by Elsevier Ltd. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/).
Selection and peer-review under responsibility of the scientific committee of SumGLASS 2013

* Corresponding author. Tel.:+33-153-737-939.
E-mail address: helene.tregouet@chimie-paristech.fr

2211-8128 © 2014 The Authors. Published by Elsevier Ltd. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/).
Selection and peer-review under responsibility of the scientific committee of SumGLASS 2013
doi:10.1016/j.mspro.2014.10.018

Keywords: rare earth metaborate glass; ^{11}B MAS NMR; optical absorption; structure; crystallization.

1. Introduction

Rare earths (RE) are interesting for their optical properties, for instance to create laser matrices or amplifying glass fibers (Clare, 1994), and also because they represent one of the most abundant families of fission products found in the waste at the end of the nuclear fuel cycle (Caurant et al., 2009). Such nuclear waste is then generally stored in complex borosilicate glassy matrices, where RE ions seem to interact more specifically with the boron (Majérus et al., 2011), B_2O_3 being used in these glasses as a flux agent and to decrease the melting temperature. Indeed, it has been observed that adding boron oxide tends to decrease the crystallization tendency of a RE-rich apatite phase in RE-bearing borosilicate glasses. Moreover, in those glasses, the Nd-L_{III} edge EXAFS spectra for higher boron concentrations (up to 27 mol %) resemble the one of RE-metaborate composition ($RE_2O_3.3B_2O_3$).

In order to investigate the environment of the RE inside such complex borosilicate glasses, and particularly the role played by boron on RE solubility, simplified glass systems were studied in this paper, starting with the binary system containing only RE_2O_3 and B_2O_3. This system has a strong tendency to immiscibility in the liquid for boron-rich compositions, for almost all RE as shown by Levin (1961, 1966), although it has been recently shown that this tendency can be overcome by preparing the glasses under high pressure (Funabiki et al., 2013). Outside this immiscibility range, transparent glasses can be obtained close to the $RE_2O_3.3B_2O_3$ metaborate composition (Chakraborty et al. (1985), Shelby (1994), Vinogradova et al. (2003)). This paper is focused on RE metaborate glass ($RE_2O_3.3B_2O_3$ with RE= La or Nd). These glasses have a very good chemical durability (Chakraborty et al., (1984)) under ambient conditions and down to pH=3 in aqueous solution. According to infrared and Raman spectroscopic studies, these glasses were concluded to have a structure close to that of the REB_3O_6 crystalline phase of same composition (Chakraborty and Day (1985), Terashima et al. (1997)). The structure of this crystalline phase (Fig. 1) consists in ladder-type chains composed of BO_3 trigonal and BO_4 tetragonal units in a 2:1 ratio and are interconnected by RE^{3+} ions that are coordinated by ten oxygen atoms (Pakhomov et al. (1969), Ysker et al. (1970), Müller-Bunz et al. (2003)). In this structure, three types of oxygen atoms can be distinguished: two of them being bridging oxygen atoms (BO) connecting BO_3 and BO_4 units and the third one being a non-bridging oxygen atom (NBO), carried by the BO_3 units.

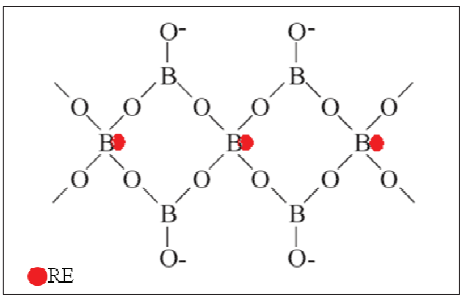


Figure 1. Schematic structure of RE crystalline metaborate showing only one ladder-type chain

In this paper, we intend to go further in the understanding of the RE metaborate glass structure using ^{11}B MAS NMR (RE= La), Nd-L_{III} edge EXAFS and optical absorption (RE= Nd). Its structure was compared with its crystalline counterpart REB_3O_6. The crystallization behavior of these glasses was also studied using Differential Thermal Analysis (DTA) and X-Ray Diffraction (XRD).

2. Experimental techniques

Glasses were first prepared using a two-steps method, starting with mixing reagent-grade powders of RE_2O_3 (dried for 12 hours at 1000°C) and H_3BO_3. The mixture (m= 30g) was then placed in a platinum crucible, heated, under air, at 1250°C for 30 min and cooled directly in the crucible outside the furnace without casting. After crushing the glass obtained in an agate mortar, to ensure a better chemical homogeneity, the powder was melted again at 1250°C for 1h. The glass was left to cool under air in the crucible as in the first melting step. No crystallization occurred during the cooling step. The glasses compositions were checked by ICP-AES chemical analysis and a slight loss of boron during melting process was noticed (3 mol% B_2O_3). Crystalline LaB_3O_6 metaborate was prepared by heating LaB_3O_6 glass pieces at 850°C for a duration of 12 hours. Checking by XRD, the devitrified pieces contain metaborate crystals, and a minority of orthoborate crystals ($LaBO_3$ composition), consistently with the loss of boron noticed by ICP-AES. In order to prevent the loss of boron, glasses were then prepared using a single melting at 1250°C during 30 min, starting with B_2O_3 or H_3BO_3 along with RE_2O_3, and left to cool outside the furnace in the crucible without casting. Chemical analysis performed on the sample used to prepare the crystalline phase for NMR experiment revealed that the glass prepared according to this one-step method was very close to the stoechiometric composition ($75.3B_2O_3.24.7La_2O_3$). However, XRD performed on a NdB_3O_6 glass sample treated for 12h still showed a small proportion of orthoborate crystals. We suggest that some boron was lost during the recrystallization of this glass.

^{11}B MAS NMR experiments were performed on powdered samples of LaB_3O_6 (La^{3+} ion is not paramagnetic, as opposed to Nd^{3+} ion), using a Bruker Avance II spectrometer, operating at a magnetic field of 11.72T (Larmor frequency 160.14 MHz). Spectra were collected at a sample spinning frequency of 14 kHz using a commercial 4 mm (o.d.) CPMAS probe with a recycle delay of 2s. ^{11}B chemical shifts are reported in ppm relative to an external sample of 1 M aqueous boric acid at 19.6 ppm.

Optical absorption experiments ($^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ transition) were carried out on a double-beam CARY-5E spectrophotometer, in transmission mode through KBr pellet, of approximately 1mm thickness, at 10K, using a He-cryostat, so that only the lowest Stark level of the $^4I_{9/2}$ ground state was populated. X-ray absorption spectroscopy at the Nd L_{III}-edge (6212 eV in these glasses) has been carried out at the synchrotron ANKA (Karlsruhe, Germany). The spectrum was recorded in transmission mode at 15 K using a He-cryostat, in order to minimize thermal disorder. The EXAFS oscillations were extracted and fitted using the Athena-Artemis softwares (Rehr et al., (1991)). A linear pre-edge and a polynomial post-edge line were used to simulate the atomic absorption and normalize the edge. The background was simulated with a spline on the 0.2 to 11.2 $Å^{-1}$ range, using a low r cut-off of 1.4 Å and a k-weight = 3 and removed from the spectra. Fourier transform of the k^3chi(k) function was computed on the 2.8 - 10.4 $Å^{-1}$ range using a Hanning window with dk = 2 $Å^{-1}$. Only single scattering contributions were considered in the fit, because of the disorder. The Nd-O, Nd-B and Nd-Nd phase and amplitude functions were calculated using FEFF6 on the basis of the NdB_3O_6 structure. The Δe_0 and S_0^2 parameters were fixed at 4 eV and 1 respectively. These values were used to successfully fit glassy silicate and crystalline silicate reference spectra (sodium silicate glass and $Ca_2Nd_8(SiO_4)O_2$) acquired and analysed in the same conditions. We assume they are also valid for Nd L_{III}-edge in the borate glass. The fits were performed in the r-space on the 1.4 - 4.8 Å range, using 4 single scattering paths (Nd-O, Nd-B, Nd-Nd1 and Nd-Nd2). Despite its weak amplitude, it was necessary to add a Nd-B contribution to fit the shoulder on the high r-side of the Nd-O peak. Thus, Nd-B, Nd-Nd1 and Nd-Nd2 considerably improved the fit, but only the structural parameters of the Nd-O distribution are considered truly reliable and are given in the paper. XRD powder measurements were carried out on an X'Pert PRO PANalytical instrument equipped with a high-speed PIXCel detector, using Cu–Kα radiation (λ= 0.15406 nm) in Bragg–Brentano (θ-2θ) geometry (U= 45 kV, I= 40 mA), at room temperature.

3. Results and discussion

3.1. Structure of rare-earth metaborate glasses- Comparison between crystalline and glassy phases.

3.1.1. Boron environment

Both glassy and crystalline LaB_3O_6 were studied by ^{11}B MAS NMR and their spectra (Fig. 2a and 2b) were

simulated considering a single contribution for both the BO_3 and BO_4 lines. NMR parameters and percentages of BO_4 and BO_3 units, deduced from the simulation using the method as described in Angeli et al. (2010), are shown in Table 1.

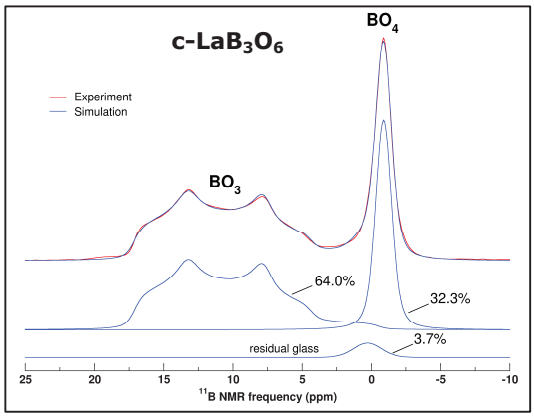


Figure 2.a. ^{11}B MAS NMR spectra of crystalline LaB_3O_6 showing experimental data (red line) and simulation (blue line)

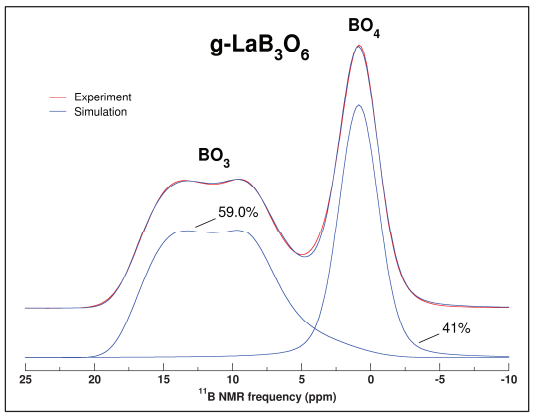


Figure 2.b. ^{11}B MAS NMR spectra of glassy LaB_3O_6 showing experimental data (red line) and simulation (blue line)

	δ_{iso} (± 1.2 ppm)	C_q (± 0.1 MHz)	η_q (± 0.1)	%
c BO_4	- 0.8	0.10	-	32
g BO_4	0.8	0.50	0.6	41
c BO_3	18.2	2.74	0.37	64
g BO_3	18.1	2.6	0.4	59

Table 1. NMR parameters and percentages of BO_4 and BO_3 units in La-metaborate glass (g) and crystalline phase (c). Standard deviation is indicated in brackets.

A difference between the ^{11}B chemical shifts in the glass and in the crystalline phase is observed for BO_4 units (Δ=1.6 ppm), which could have several origins: a change in the B-O-B angle and/or in B-O distance, due probably to a higher tetrahedral distortion in the glass in accordance with the observed higher C_q value (Kroeker and Stebbins, 2001). This could be also explained by the presence of NBO on the BO_4 units in the glass, whereas in the crystal, all the NBO are borne by the BO_3 units. This evolution of δ_{iso} would be better understood by performing ^{17}O NMR experiment on RE metaborate glass. Concerning isotropic chemical shift for the BO_3 units, no significant difference is observed.

It is worth to note that the crystalline phase does have a ratio of 2:1 for BO_3 and BO_4 units, a value which is expected according to the crystalline structure (Fig.1). The glassy phase has more BO_4 units (41% instead of 33% for its crystalline counterpart). The greater proportion of BO_4 in the glass compared with the crystal put in evidence structural differences between these two states of the metaborate composition.

3.1.2. Environment of the rare earth inside the glass

Optical absorption spectra ($^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ transition) of the Nd-metaborate glass before and after crystallization at 754°C (onset of the crystallization peak, extracted from a DTA measurement) are shown in Fig.3a and 3f, respectively. A large peak (FWHM= 142 cm^{-1}) for the glass (Fig. 3a) is observed. This important bandwidth is consistent with a distribution of Nd^{3+} positions inside the glass. On the other hand, the peak related to the NdB_3O_6 crystalline phase (Fig. 3g) is thinner (FMWH= 13 cm^{-1}), showing a less distributed environment around Nd^{3+} ions,

and is displaced towards higher energies (23,332 cm^{-1} instead of 23,275 cm^{-1} for the glass). This latter observation can be related to a decrease of the covalence of the average Nd-O bond (nephelauxetic effect, Gatterer et al., (1998), Quintas et al., (2008), Majérus et al., (2011)) compared with the glass and thus to an increase of the distance between Nd^{3+} ions and oxygen atoms in the crystal.

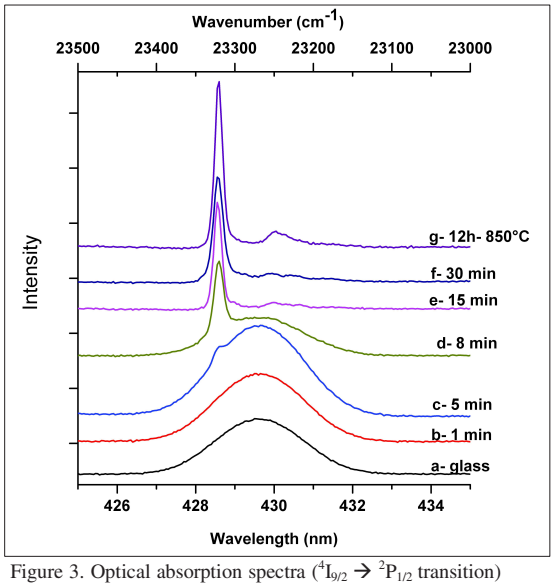


Figure 3. Optical absorption spectra ($^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ transition) performed at 10 K on thermally treated samples at 754°C (unless specified otherwise) for different durations

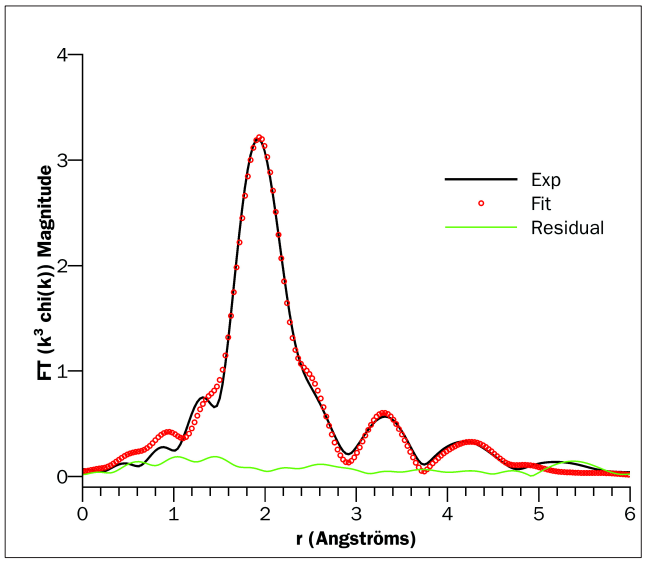


Figure 4. Magnitude of the Fourier Transform of the k^3 chi(k) EXAFS function extracted from the XAS spectrum at the Nd L_{III}-edge at 15 K of the Nd-metaborate glass

Considering EXAFS measurements performed on the Nd-metaborate glass, an average value of Nd-O distance was extracted: $d_{Nd\text{-}O}$ =2.48Å (±0.02 Å). It is to be compared with the Nd-O mean distance calculated from the crystalline structure of NdB_3O_6 (Pakhomov et al., 1969), $d_{Nd\text{-}O}$ = 2.52 Å. The mean Nd-O distance in the glass is thus slightly smaller than the one in the crystal, which is in agreement with our results from optical absorption measurements.

3.2 Crystallization study

Thermal treatments of different durations between 1 and 30 min at 754°C were performed on powdered glass samples with controlled grain size (80-125µm). The thermal treatment temperature was chosen at the onset of the crystallization peak as observed in a DTA measurement operated on a similar sample. Those samples, studied by optical absorption spectroscopy (Fig. 3), were also checked by XRD (Fig. 5) to witness the transformation from metaborate glass to crystalline NdB_3O_6. The peak corresponding to metaborate crystal is observed as soon as crystallization begins on the optical absorption spectra, in accordance with the XRD patterns. The decrease of the contribution of the glass, particularly visible on the optical absorption spectra, is correlated with the growth of the crystal peak. From this, we conclude that there is no formation of an intermediary phase when crystallization occurs inside the glass.

On the other hand, when thermal treatment was performed on massive samples, it was noticed (Fig. 6) that the crystallization process started from the surface. These direct observations are in accordance with DTA measurements performed on samples with increasing grain sizes, which will be presented elsewhere, showing that the crystallization is highly heterogeneous. This observation suggests that the structure of the glass is different from the one of the crystal, in accordance with spectroscopic results above and similarly as other studies performed on alkali borate glasses (Chen et al. (2009), (2010)).

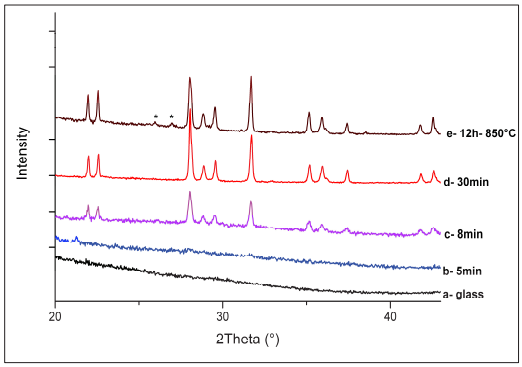


Figure 5. XRD patterns of Nd-metaborate glass samples thermally treated at 754°C (unless specified otherwise) for different durations. All the lines belong to NdB_3O_6 crystalline phase (reference file 00-013-1260 of the ICDD database) apart from the two belonging to orthoborate $NdBO_3$ indicated by this symbol * (reference file 00-012-0756)

Figure 6. Thermally treated sample of Nd-metaborate glass at 754°C for 15 min showing that crystallization only starts from the surface (α: crystal layer; β: glass)

4. Conclusion

Several results tend to show that the local structure of the RE metaborate glass (with RE= La or Nd) is not similar to its crystalline counterpart REB_3O_6, besides the structural disorder normally observed in a glass. Evidence are the smaller distance between RE and O, the isotropic ^{11}B chemical shift displacement of BO_4 units and the decrease of the BO_3/BO_4 ratio in the glass in comparison with the crystalline phase and the heterogeneous character of the crystallization. Others experiments are in progress in order to describe more accurately this structure, such as ^{17}O MAS NMR on ^{17}O enriched La-metaborate glass, neutron scattering and Wide-angle X-ray scattering (WAXS).

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the Réseau francilien sur les oxydes fonctionnels (Dim Oxymore) and the Région Ile de France for the PhD grant of H. Trégouët. Financial support from the GDR Verres, the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) and the Russian Academy of Science (RAS) is also thanked. We also would like to thank Isabelle Bardez-Giboire for the experiments of X-ray absorption spectroscopy at the Nd L_{III}-edge carried out on NdB_3O_6 glass.

References

Angeli, F., Charpentier, Th., De Ligny, D., Cailleteau, C., 2010, Boron Speciation in Soda-Lime Borosilicate Glasses Containing Zirconium, Journal of the American Ceramic Society 93, 2693-2704

Caurant, D., Loiseau, P., Majérus, O., Aubin-Chevaldonnet, V., Bardez, I., Quintas, A., 2009, Glasses, Glass-Ceramics and Ceramics for Immobilization of Highly Radioactive Nuclear Wastes, Nova Science Publishers, Hauppauge, New York (USA).

Chakraborty, I. N., Shelby, J.E., Condrate, R. A., 1984, Properties and Structure of Lanthanum Borate Glasses, Journal of the American Ceramic Society 67, 782.

Chakraborty, I. N., Day, D.E., Lapp, J.C., Shelby, J.E., 1985, Structure-property relations in lanthanide borate glasses, Journal of American Ceramic Society 68, 368.

Chakraborty, I. N. and Day, D.E., 1985, Effect of R^{3+} ions on the structure and properties of lanthanum borate glasses, Journal of American Ceramic Society 68, 641.

Chen, B., Werner-Zwanziger, U., Nascimento, M. L. F., Ghussn, L., Zanotto, E. D., Zwanziger, J. W., 2009, Journal of Physical Chemistry C 113, 20725.

Chen, B., Werner-Zwanziger, U., Zwanziger, J. W., Nascimento, M. L. F., Ghussn, L., Zanotto, E. D., 2010, Journal of Non-Crystalline Solids 356, 2641.

Clare, A. G., 1994, Rare earths in glasses for laser applications, Key Engineering Materials 94-95, 161.

Funabiki, F., Matsuishi, S., Hosono, H., 2013, Local structure around rare-earth ions in B_2O_3 glass at high pressure, Journal of Applied Physics 113, 223508.

Gatterer, K., Pucker, G., Jantscher, W., Fritzer, H. P., Arafa, S., 1998, Suitability of Nd(III) absorption spectroscopy to probe the structure of glasses from the ternary system Na2O-B2O3-SiO, Journal of Non-Crystalline Solids 231, 189-199.

Kroeker, S. and Stebbins, J.F., 2001, Three-Coordinated Boron-11 Chemical Shifts in Borates, Inorganic Chemistry 40, 6239-6246.

Majérus, O., Caurant, D., Quintas, A., Dussossoy, J.-L., Bardez, I., Loiseau, P., 2011, Effect of boron oxide addition on the Nd^{3+} cations environment in a Nd-rich soda-lime aluminoborosilicate glass, Journal of Non-Crystalline Solids 357, 2744.

Müller-Bunz, H., Nikelski, T., Schleid T., 2003, Einkristalle des Neodym(III)-meta-Borats $Nd(BO_2)_3$ und -ortho-Borats $Nd[BO_3]$, Zeitschrift für Naturforschung 58b, 375 – 380.

Levin, E.M., 1966, Liquid immiscibility in the rare earth oxide-boric oxide systems, Physics and Chemistry of Glasses 7, 90.

Levin, E.M., Robins, C.R., Waring, J.L., 1961, Immiscibility and the System Lanthanum Oxide–Boric Oxide, Journal of American Ceramic Society 44, 87.

Pakhomov, V. I., Sil'nitskaya, G. I., Medvedev, A. V., Dzhurinskii, B. F., 1969, Structure of rare earths metaborates, Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialii. 5, 1661.

Quintas, A., Majérus, O., Lenoir, M., Caurant, D., Klementiev, K., Webb A., Dussossoy, J-L., 2008, Influence of the nature of alkali and alkaline-earth cations on the neodymium environment in a rare-earth rich aluminoborosilicate glass, Journal of Non-Crystalline Solids 354, 98.

Rehr, J.J., Mustre de Leon, J., Zabinsky, S.I., Albers, R.C., 1991, Theoritical X-ray absorption Fine Structure Standards, Journal of the American Chemical Society 113, 5135-5140.

Shelby, J. E., 1994, Rare Earths as Major Components in Oxide Glasses, Key Engineering Materials 94-95, 161.

Terashima, K., Tamura, S., Kim, S.-H., Yoko, T., 1997, Journal of American Ceramic Society 80, 2903.

Vinogradova, N.N., Dmitruk, L. N., Petrova, O.B., 2003, Glass Transition and Crystallization of Glasses Based on Rare-Earth Borates, Glass Physics and Chemistry 30 (1), 1–5.

Ysker, J. S., Hoffmann, W., 1970, Die Kristallstruktur des $La[B_3O_6]$, Naturwissenschaften 57, 129.

Journal of Alloys and Compounds 641 (2015) 43–55

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Alloys and Compounds

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jalcom

Structure and crystallization behavior of $La_2O_3 \cdot 3B_2O_3$ metaborate glasses doped with Nd^{3+} or Eu^{3+} ions

D.S. Pytalev [a,*], D. Caurant [b], O. Majérus [b], H. Trégouët [b], T. Charpentier [c], B.N. Mavrin [a]

[a] Institute of Spectroscopy, Russian Academy of Sciences, 5 Fizicheskaya St., 142190 Troitsk, Moscow, Russian Federation
[b] Institut de Recherche de Chimie Paris, CNRS – Chimie ParisTech, 11 Rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris, France
[c] CEA, IRAMIS, NIMBE, CEA-CNRS UMR 3299, Laboratoire de Structure et Dynamique par Résonance Magnétique, 91191 Gif-sur-Yvette, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 12 October 2014
Received in revised form 24 February 2015
Accepted 30 March 2015
Available online 9 April 2015

Keywords:
Glass structure
Glass crystallization
Metaborate glass
Rare earths

ABSTRACT

The local structure and crystallization behavior of the stoichiometric $La_2O_3 \cdot 3B_2O_3$ (LaMB) metaborate glass doped with Nd^{3+} or Eu^{3+} ions are studied using differential thermal analysis (DTA), X-ray diffraction (XRD), Raman scattering and ^{11}B magic-angle spinning nuclear magnetic resonance (MAS NMR), optical absorbance and luminescence techniques. In the crystallized samples, XRD, NMR and Raman spectroscopy have detected the formation of only one crystalline phase (congruent crystallization of LaB_3O_6). No intermediate metastable crystalline phase has been detected before LaB_3O_6 crystals formation (single stage crystallization process). The observation of heat treated glass samples by scanning electron microscopy (SEM) and optical microscopy coupled with the study of the effect of varying the glass particle size on the DTA curves have both revealed that LaB_3O_6 crystallization only occurs by a heterogeneous nucleation mechanism (needle-shape crystals) from glass surface. The activation energy E_c of crystal growth has been determined by performing DTA experiments at different heating rates with the Kissinger (784 kJ/mol) and Ozawa (801 kJ/mol) equations than can be used for surface crystallization processes. The heterogeneous crystallization behavior and the spectroscopic results obtained in this work by comparing the LaMB glass with the LaB_3O_6 crystalline phase suggest the existence of significant structural differences between the amorphous and the crystalline phases contrary to what was previously reported in literature.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Rare earth metaborate (REMB) glasses, $RE_2O_3 \cdot 3B_2O_3$, have been reported to possess excellent chemical durability in aqueous solution (pH $\geqslant$ 3) and good resistance to exposure to the atmosphere in spite of their high B_2O_3 content, high refractive index, high glass transformation temperature (T_g) and interesting optical properties [1–4]. Some authors [2] indicated that such glasses cannot be obtained with RE^{3+} ions smaller than Sm^{3+} whereas other authors claimed that it is possible to synthesize glasses for all lanthanides from La to Er but not for Yb and Lu (partial crystallization) [4]. Based on infrared and Raman spectroscopic studies, REMB (RE = La, Pr, Sm, Nd) glasses were concluded to have a structure close to that of the REB_3O_6 crystalline phase of the same composition [1–3]. The structure of this crystal (monoclinic space group *I2/a* for RE = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb [5]) consists of ladder-type chains composed of BO_3 trigonal and BO_4 tetragonal units in a 2:1 ratio and interconnected by RE^{3+} ions that are coordinated by ten oxygen atoms [6–8]. According to B_2O_3–RE_2O_3 phase diagrams [9], REB_3O_6 crystals melt congruently for RE = La and Nd whereas they decompose before melting for RE = Eu and Gd. For RE with atomic number higher than that of Tb (RE = Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), it has been reported that REB_3O_6 crystals can be obtained under high pressure but their structure (orthorhombic space group *Pnma*) is very different to that of lighter RE because it consists of BO_4 units only forming connected rings and RE^{3+} ions are located in eight-fold coordinated sites [10]. Moreover, for all RE, the B_2O_3–RE_2O_3 system exhibits a strong liquid–liquid phase separation tendency above the liquidus curve for B_2O_3-rich compositions and the extent of the immiscibility field increases with the atomic number of the RE [11].

Lanthanum metaborate (LaMB) glasses may be interesting host materials for optically active RE^{3+} ions (RE = Yb, Ce, Nd) substituting for La^{3+} ions [12]. On the other hand, REMB glasses are binary glasses which can be helpful to understand the structure of more complex industrial glasses containing RE_2O_3 and B_2O_3 such as nuclear waste borosilicate glasses with more than 40 elements that

* Corresponding author. Tel.: +7 495 8510235.
E-mail address: pytalev@isan.troitsk.ru (D.S. Pytalev).

http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.244
0925-8388/© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

are used to immobilize nuclear waste at high levels [13]. In highly radioactive waste solutions originating for instance from the reprocessing of spent nuclear fuels, the family of RE elements is known to constitute one of the most abundant families of fission products, the most abundant RE in these solutions being La, Ce, Pr and Nd [14]. The existence of preferential RE–O–B connections was recently suspected in complex nuclear borosilicate glasses that contain significant concentrations of B and RE [15,16]. The study of the structure and crystallization mechanisms of REMB glasses may thus help in understanding the local structure of complex RE-rich nuclear borosilicate glasses, in searching new glass compositions able to incorporate higher nuclear waste concentrations than today and in controlling the risks of crystallization of RE-rich phases during glass preparation and more particularly during melt cooling [17,18]. For this purpose, LaMB glasses doped with Eu^{3+} or Nd^{3+} ions are chosen in this work for structural and crystallization studies. These two RE^{3+} ions are commonly used as probes for optical spectroscopic study of the local structure of glasses [19–22] or to follow their crystallization processes [23,24]. Previous investigations on thermally treated LaMB glasses indicated crystallization of the LaB_3O_6 metaborate phase [12,25,26] as expected according to the La_2O_3–B_2O_3 phase diagram [11] but an unidentified secondary phase was also observed by Marotta et al. [25].

There are two devitrification mechanisms in glasses implementing a nucleation step followed by a crystal growth step: (1) homogeneous nucleation starting from the bulk and (2) heterogeneous nucleation originating from surfaces and solid impurities [27]. For several simple borate glasses with congruent crystallization (i.e. the glass and crystalline phase have the same composition), it was shown that there is a strong correlation between the existence of a structural similarity between the glass and the crystalline phase and the nucleation mechanism of crystals [28]. Specifically, it was found by nuclear magnetic resonance that in the sodium diborate system ($Na_2O{\cdot}2B_2O_3$), the glass structure and the structure of the crystals of the same composition which form upon devitrification are substantially different at both short and intermediate length scales, and nucleation in this system proceeds by a heterogeneous mechanism [28,29]. In contrast, the lithium diborate glass ($Li_2O{\cdot}2B_2O_3$) which devitrifies by a homogeneous mechanism, exhibits essentially no structural difference with that of the crystals of same composition which form upon devitrification [28,29]. In this connection and according to the mentioned above structural investigations suggesting that the network structure of REMB glasses is similar to that of the REB_3O_6 crystalline phase (RE = La, Pr, Sm, Nd), one may expect that crystallization of REMB glasses should be homogeneous. However, as it is shown in this paper and previously reported in literature [25,26], experimental crystallization results on REMB glasses (RE = La, Nd) clearly demonstrate that it is not the case (heterogeneous crystallization occurs). This may thus suggest the existence of significant differences between the structure of the REMB glass and that of its crystalline counterpart. Moreover, differences between the Eu^{3+} ions local environment in the Eu-doped La_2O_3–$3B_2O_3$ metaborate crystalline phase and glass were observed by luminescence spectroscopy and it was suggested that Eu^{3+} ions have different coordination in these two phases [30].

In this work, we pay attention to the structure of the $La_2O_3{\cdot}3B_2O_3$ glass doped with optically active Eu^{3+} or Nd^{3+} ions and to its crystallization (mechanism, activation energy) under heat treatment by varying heating duration and temperature and by performing DTA experiments. Samples of pure $La_2O_3{\cdot}3B_2O_3$ and $Nd_2O_3{\cdot}3B_2O_3$ glasses were also prepared to study their crystallization behavior and to compare glass and crystal local structure by ^{11}B MAS NMR (RE = La). Our experimental results have revealed significant differences between the structure of the LaMB glass and its crystalline counterpart LaB_3O_6. Nevertheless, in spite of these differences, our results have shown that during crystallization, the supercooled melt crystallized directly – but only from the surface by heterogeneous nucleation – into the LaB_3O_6 phase without passing through any intermediate metastable crystalline phase.

2. Experimental techniques

2.1. Synthesis of materials

REMB glasses of composition $0.96La_2O_3 + 0.04RE_2O_3 + 3B_2O_3$ (i.e. with 1 mol% RE_2O_3) with RE = Nd or Eu were synthesized from mixtures (30 g batches) of reagent-grade H_3BO_3, La_2O_3, Nd_2O_3 and Eu_2O_3 powders in stoichiometric proportions at 1250 °C (30 min) in platinum crucibles, removed from the furnace and naturally cooled to room temperature in the crucibles without crystallization as verified by XRD. Samples of pure LaMB ($La_2O_3{\cdot}3B_2O_3$) and NdMB ($Nd_2O_3{\cdot}3B_2O_3$) glasses were also prepared for DTA characterizations and crystallization study. In all cases, rare earth oxides were calcined at 1000 °C during a night before weighting to eliminate water traces. It is interesting to note that if the melt is taken from the furnace and is directly poured on a metal plate initially maintained at room temperature, a rapid quenching with a metal hammer is necessary to obtain a glass otherwise the liquid rapidly crystallizes into lanthanum metaborate. Melts were naturally cooled in the crucibles for all compositions and glasses were not annealed before structural characterizations and crystallization studies.

2.2. Characterization techniques

The glass transition temperature T_g, the crystallization temperature T_p, the REB_3O_6 crystals melting temperature T_m and other characteristic temperatures were determined by DTA (heating rate 10 °C/min, sample weight ≈200 mg, alumina crucibles) using a Netzsch Gerätebau STA 409 apparatus (see Fig. 1). Here, T_{oncr} is the extrapolated onset of the crystallization peak corresponding to the intersection of the two linear portions shown in Fig. 1, T_{im} is initial peak temperature of the effect associated with the melting of rare earth metaborate crystals where the curve begins to deviate from the baseline, T_{onm} is extrapolated onset of the melting peak of rare earth metaborate crystals corresponding to the intersection of the two linear portions, and T_{pm} is peak maximum temperature corresponding to the temperature for which the difference between the endothermic effect associated with the melting of rare earth metaborate crystals and the extrapolated baseline is maximum. In order to identify the nucleation mechanisms (surface/bulk) which occur during heat treatment of glasses, the Nd-doped LaMB sample was crushed and sieved before DTA measurements to obtain different size fractions of glass powder (<40, 40–80, 80–125, 125–160, 160–400 and 400–800 μm). DTA measurements were also performed to study the crystallization kinetics of LaB_3O_6 using 200 mg of pure LaMB glass (particle size 80–125 μm) and various heating rates α (1, 5, 10, 20, 30, 40 and 50 °C/min) to determine the crystallization activation energy E_c by following the evolution of the exothermic peak temperature position with α, using the method developed by Matusita and Sakka [31]. Significant discrepancies between the expected and the true heating rates α were observed for the highest rates

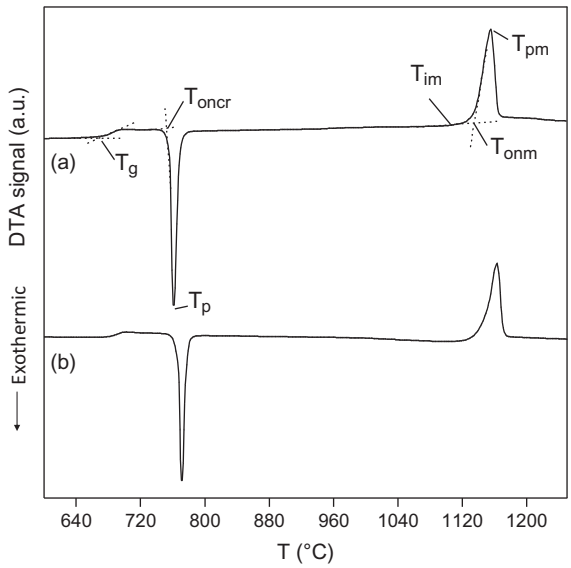


Fig. 1. DTA curve of pure LaMB (a) and NdMB (b) glasses. Characteristic temperatures (see the text for the meanings) are indicated on the DTA curve of the LaMB glass. The corresponding values for the two glasses are given in Table 1.

($\alpha \geqslant 20$ °C/min) but temperature evolution remains linear with time. The true α values were used for the kinetic study (Table 3). The reduced glass transition temperature T_{gr} (=T_g/T_m) was determined for the pure LaMB and NdMB glasses and compared to the T_{gr} values of other borate glasses taken from literature (Table 4).

To study glass crystallization, two types of heat treatments were performed on bulk glass samples (several millimeters size, see Fig. 4) under air in a tubular furnace either at constant temperature (T = 771 °C) for various times (1–60 min) or for a fixed period (5 min) at increasing temperatures (771–801 °C, with a temperature increment of 5 °C). In all cases, the samples at room temperature were rapidly introduced in the hot furnace in a small alumina crucible on a platinum foil and then quenched to room temperature after treatment. Due to the thermal inertia of the crucible + platinum foil + glass sample when introduced in the hot furnace, we considered that the beginning of the thermal treatment time corresponded to the time when an equilibrium temperature was reached. The temperatures of thermal treatment to follow the crystallization of the metaborate phase were chosen according to DTA results (see the exothermic effect detected between about 760 and 810 °C for the 400–800 μm size fraction i.e. for the particle size the closest to the size of the bulk sample used for thermal treatments, Fig. 2a). These temperatures remain all far from the melting point of the pure LaB_3O_6 phase (T_m = 1141 °C [32], see also Table 1). The nature of the crystals formed during these heat treatments was determined by XRD at room temperature with an X'Pert PRO PANalytical instrument using Cu Kα radiation (λ = 0.15406 nm).

To study the crystallization mechanism, starting from the glass, we prepared a sample partially crystallized, by heat treating a bulk sample of LaMB during 15 min at 786 °C (heating rate 1 °C/min) and made SEM observation using a FEG-SEM JEOL JSM-7800F, under vacuum, at 5 kV accelerating voltage, using backscattered electrons.

To study the structure of the borate glassy network and of the crystals formed after heating, unpolarized Raman scattering spectra of the Eu-doped LaMB glass before and after heat treatment at 771 °C during 10 and 60 min were recorded after excitation by a 1064 nm laser line with power 100 mW and detected by a Fourier-Raman spectrometer RFS-100S at the 4 cm^{-1} resolution in the backscattering geometry at room temperature. The structure of pure LaMB glass (i.e. without paramagnetic elements) and compared to that of a pure and almost totally crystalline LaB_3O_6 sample that was prepared by heating a LaMB glass sample at 850 °C during a long period (12 h). The purity of this crystalline sample was verified by XRD but NMR shows the presence of a small amount of residual glass (see below Fig. 7). NMR spectra were recorded using a Bruker Avance II spectrometer, operating at a magnetic field of 11.72 T (Larmor frequency 160.14 MHz). Spectra were collected at a sample spinning frequency of 14 kHz using a commercial 4 mm (o.d.) CPMAS probe with a recycle delay of 2 s. ^{11}B chemical shifts are reported in ppm relative to an external sample of 1 M aqueous boric acid at 19.6 ppm.

The environment of Nd^{3+} ions in the glassy and heat treated bulk samples was probed by optical transmission spectroscopy ($^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ transition) at T = 8 K using a Fourier spectrometer Bruker IFS-125 and a close-cycle cryostat. Other optical absorption results of Nd^{3+} ions ($^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ transition) in a pure metaborate glass and in other Nd-bearing simple glasses obtained in previous studies [34,35] will be also considered in this paper to complete the discussion of REMB glass structure. The environment of Eu^{3+} ions in Eu-doped samples was probed by luminescence spectroscopy at 11 K ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,2}$ transitions) in the 15,500–17,500 cm^{-1} (571–645 nm) range after excitation at 266 nm (quadrupled Nd:YAG laser). The luminescence was analyzed with an ICCD camera with a time delay $\geqslant$26 ns and a Jobin Yvon monochromator with a 1200 grooves/mm grating. Luminescence rising and decay curves after excitation at 266 nm were recorded with an oscilloscope Tektronix TD5420 for different emission wavelengths. Fluorescence line narrowing (FLN) or laser-excited site-selective spectroscopy of the Eu-doped LaMB samples was performed at 11 K with excitation inside the absorption profile of the $^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ transition using a OPO (Optical Parametric Oscillator) laser pumped by a Eskpla Nd:YAG laser (resolution < 5 cm^{-1}). For all spectroscopic investigations, Nd- and Eu-doped LaMB glasses and heat treated samples were coarsely crushed and pieces of glass of a flat shape with thickness about 1.5 mm were used.

3. Results and discussions

3.1. DTA and XRD studies

The DTA curves of pure LaMB and NdMB glasses are shown in Fig. 1 and the characteristic temperatures are given in Table 1. It appears that the characteristic temperatures (glass transition, crystallization, melting) of NdMB glass are slightly higher than that of LaMB glass. Nevertheless, the shape of the DTA curves for these two glasses is very similar and particularly the exothermic effect associated with REB_3O_6 crystallization which shows that the nature of the rare earth (La or Nd) has not important effect on glass stability against crystallization. The slight increase of T_g when La is totally replaced by Nd is in accordance with the results of Chakraborty et al. [2] observed for pure REMB glasses (RE = La, Nd, Sm) and was explained by the higher field strength of Nd^{3+} ion in comparison with La^{3+} ion related to the decrease of the ionic radius along the RE series as shown in Table 2 (the increase of the field strength would induce a stronger bond between the RE^{3+} ion and the neighboring oxygen ions and thus would induce an increase of the energy needed to break these bonds so that flow can occur [36]). For the two RE-doped LaMB glasses (RE = Nd or Eu) studied in this work, T_g has turned to be identical (676 °C) which indicates that the nature of the doping RE used in this work has not significant effect on glass structure for 1 mol% RE_2O_3 substitution. Nevertheless, a slight increase of T_g is observed for the doped glasses in comparison with pure LaMB glass (T_g = 674 °C, Table 1) which can be explained as above by the higher field strength of Nd^{3+} and Eu^{3+} ions in comparison with La^{3+} ions (Table 2). It is interesting to notice that the value of T_g for our LaMB glass is slightly higher than the value given in literature [2] (665–670 °C range) probably because these authors determined T_g of their glass by following its thermal expansion with temperature whereas in our case we used DTA, moreover unlike us these authors performed an annealing thermal treatment before measurements.

A complete crystallization study was performed by DTA on the LaMB glass doped with Nd^{3+} ions (Fig. 2a). The values and the evolution with particle size of the crystallization temperature peak T_p (Fig. 2b) are close to those previously reported in literature on Eu-doped $La_2O_3 \cdot 3B_2O_3$ binary glasses [26]. The DTA curves demonstrate the effect of the particle size of the glass powder on the position T_p, maximum height δT_p and full width at half maxima ΔT_p of the exothermic peak associated with the crystallization of the LaB_3O_6 metaborate phase (the nature of this phase has been verified by XRD and Raman analysis, see below Figs. 5 and 6). The data obtained allow us to highlight the preferential crystallization of this glass from the surface in accordance with other studies [25,26] and with direct observation in this work of heat treated LaMB and NdMB bulk samples by optical microscopy and SEM (Fig. 3). Indeed, the fact that both T_p shifts towards higher temperatures (Fig. 2b), and that ΔT_p and δT_p (Fig. 2c and d) decreases when the particle size increases, demonstrates that the nucleation and crystallization rates of the glass are controlled by the specific surface area of the powder samples (i.e. the nuclei of LaB_3O_6 crystals are mainly located on the surface of the glass particles) [25,37,38]. A similar DTA study was not performed for the Eu-doped LaMB glass, but due to the very close structure between Nd- and Eu-doped glasses, one may expect that their crystallization mechanisms are the same (the ionic radii of Nd^{3+} and Eu^{3+} ions are very close [39] and the concentration of doping RE is only 1 mol% RE_2O_3). SEM image of a LaMB sample heat treated during 12 min at 786 °C, shows needle-shape crystal formation, starting from the surface of the glass. The fact that the LaB_3O_6 crystals appear white on the image could be explained by the higher density of the crystalline phase (4.2) compared with the one of the glass (4.05). Because of this crystallization trend from glass surface and according to literature results presented above [28,29] concerning a probable correlation between crystallization mechanism (surface/bulk) and glass structure, we may suggest that the structure of the LaMB glass significantly differs from that of its crystalline counterpart, LaB_3O_6.

The crystallization kinetics of LaB_3O_6 in pure LaMB glass was studied by recording its DTA curve (particle size 80–125 μm) for increasing heating rates (Fig. 4a). A progressive displacement of T_p towards higher temperature and an increase of δT_p are observed with increasing the heating rate α. The variation of T_p with α (Table 3) was used to extract E_c using the modified Kissinger Eq. (1) and the modified Ozawa Eq. (2) [38,40,41]:

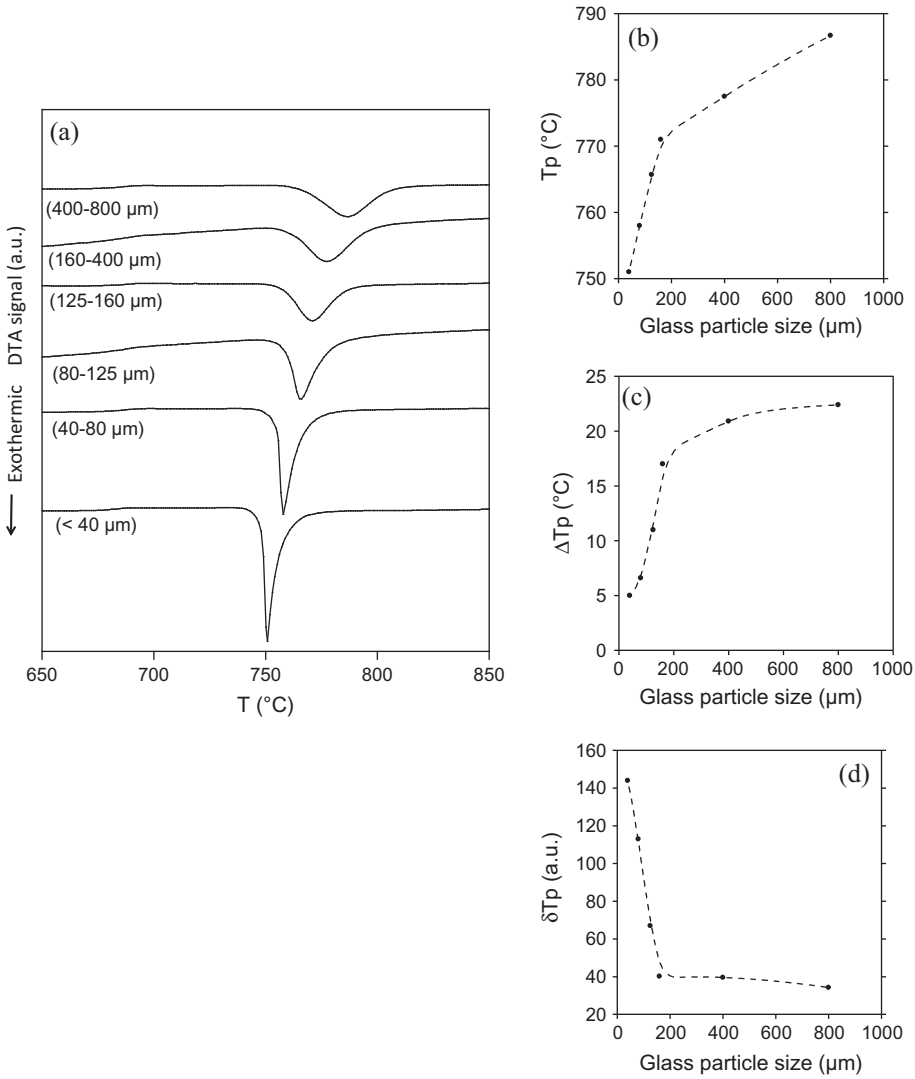


Fig. 2. (a) DTA curves for different size fractions of Nd-doped LaMB glass. Evolution with particle size of: (b) the peak temperature T_p of the exothermic DTA peak associated with LaB_3O_6 crystallization, (c) the full width at half-peak maximum ΔT_p, and (d) the maximum height of the peak (δT_p). Abscissa corresponds to the highest particle size of each fraction.

Table 1
DTA peak and characteristic temperatures of REMB (RE = La, Nd) glasses determined according to Fig. 1. The meanings of the characteristic temperatures are given in the text. T_{gr} is the reduced glass transition temperature calculated with the temperatures expressed in K.

Glass	T_g (°C)	T_{oncr} (°C)	T_p (°C)	T_{im} (°C)	T_{onm} (°C)	T_{pm} (°C)	T_m (°C)[a]	$T_{gr} = T_g/T_{onm}$ (K/K)
LaMB	674	756	761	1104 ± 3	1135	1155	1141 ± 5	0.67
NdMB	681	766	771	1111 ± 3	1145	1163	1155 ± 5	0.67

[a] Melting temperature of LaB_3O_6 and NdB_3O_6 crystals given in [32,33] respectively.

Table 2
Comparison of the ionic radii r in 8-fold oxygen coordination and the ionic field strengths F of the RE^{3+} ions studied in this work. Z is the charge of the RE^{3+} ion and d is the distance between RE^{3+} and O^{2-} ($d = r(RE^{3+}) + r(O^{2-})$, where $r(O^{2-}) = 1.40$ Å is the ionic radius of O^{2-}). The values of the radii are taken from [39].

RE^{3+}	La^{3+}	Nd^{3+}	Eu^{3+}
r (Å)	1.18	1.12	1.07
F (Z/d^2)	0.45	0.47	0.49

$$\ln(\alpha^n/T_p^2) = -mE_c/RT_p + A \quad (1)$$

$$\ln\alpha = -mE_c/nRT_p + B \quad (2)$$

where n and m are numerical factors depending on the crystallization mechanism (n is the Avrami constant, m is the crystal growth dimensionality), R is the gas constant and A, B are constants. Theses equations assume that nucleation does not occur during crystal growth (i.e. the number of nuclei is fixed during crystal growth), that the crystal growth rate u does not depend on time for a given temperature and that the crystallization mechanism does not change with the heating rate. As LaMB crystals form directly from the melt (lack of intermediate metastable crystalline phase as shown below) and as crystallization is congruent in the system studied in this work, there is no evolution of the composition of the residual glass surrounding the crystals during growth and u is expected to remain constant at a given temperature. Moreover, as we showed that nucleation does not occur in the bulk but only from the surface of the glass (Fig. 3), we can assume that during the DTA runs the number of nuclei formed on the surface of the glass particles rapidly reaches saturation probably in a temperature range close to T_g (the nucleation rate of glasses

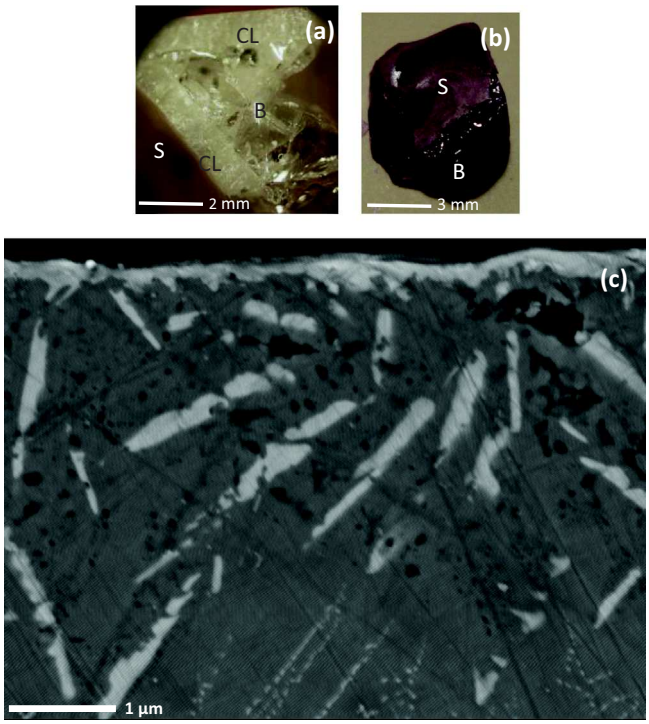


Fig. 3. Photo of (a) pure LaMB glass heat treated at 786 °C during 12 min and (b) pure NdMB glass heat treated at 760 °C for several minutes showing the crystallization of only LaB_3O_6 or of NdB_3O_6, respectively, from the surface (*S*) to the bulk (*B*), (c) SEM image of the LaMB sample.

frequently reaches its maximum in this temperature range [27,42]) and that then during crystal growth at higher temperature no new nuclei appear in the supercooled melt. This is in accordance with the fact that in our case, according to the DTA curves (Figs. 1, 2a and 4a, Table 1), the onset of the exothermic effect associated with crystal growth T_{oncr} occurs well above the glass transition temperature range which suggests that the temperature ranges of nucleation and growth of the lanthanum metaborate phase are probably separated. This would also explain the fact that the LaMB composition can be easily vitrified when the supercooled melt is naturally cooled in the platinum crucible after removing the melt from the furnace at 1250 °C (no crystallization was detected even at the crucible-melt interface) whereas on the contrary this composition has a very high crystallization tendency when the melt is poured on a metal plate at room temperature. In this case, a fast quenching of the supercooled melt with a metallic hammer is needed to obtain glassy materials. This difference of crystallization tendency can be explained by the fact that during natural cooling in the crucible, the temperature of the melt remains rather homogeneous whereas when the melt is poured on a metal plate at room temperature, the interface melt-metal temperature decreases more rapidly than the bulk. Thus, during natural cooling, the bulk of the melt and the melt-platinum interface are cooled at approximately the same rate and no LaB_3O_6 nuclei are formed on the melt-metal interface when crystal growth can occur whereas at lower temperature when LaB_3O_6 nuclei can form on the melt-metal interface they cannot grow. On the contrary, when the melt is casted on the metal plate, the temperature of the sample is not homogeneous and numerous nuclei are formed on the quenched glass surface that may then rapidly grow towards the bulk that is at higher temperature.

To extract E_c from Eqs. (1) or (2) the crystallization mechanism should be known to use the good n and m parameters and thus to extract a meaningful E_c value [40]. As we observed by optical microscopy and by SEM (Fig. 3) that nucleation occurs only on the surface of LaMB glass particles, leading to the formation of needle-shape crystals, we can use $n = m = 1$ as shown by Matusita et al. [31,40]. Indeed, such values of parameters assume that crystals nucleating on the glass surface then grow one-dimensionally towards the bulk and that Eqs. (3) and (4) obtained from Eqs. (1) and (2) respectively are identical to the so-called Kissinger [40,43] and Ozawa [40] equations:

$$\ln(\alpha/T_p^2) = -E_c/RT_p + A \quad (3)$$

$$\ln\alpha = -E_c/RT_p + B \quad (4)$$

Thus, by plotting $\ln(\alpha/T_p^2)$ or $\ln\alpha$ versus $1/T_p$ it is possible to extract E_c. The Kissinger and Ozawa plots of the LaMB glass with linear regressions are shown in Fig. 4. The E_c values obtained by the two methods are close to each other: 784 kJ mol^{-1} (Kissinger) and 801 kJ mol^{-1} (Ozawa). To the best of our knowledge no equivalent data have been reported in literature for the crystallization of the LaMB composition, nevertheless these E_c values are rather high in comparison with alkali and alkaline-earth borate and silicate glassy systems for instance. Indeed, using DTA and following the evolution of T_p with α, significantly lower E_c values have been reported in literature for borate compositions such as $SrLiB_9O_{15}$ glass (458 kJ mol^{-1} [44]) and silicate compositions such as $2SiO_2{\cdot}Li_2O$ (355 kJ mol^{-1}) and $2SiO_2{\cdot}Na_2O{\cdot}CaO$ (333 kJ mol^{-1} [45]). The origin of these high values of E_c for the LaMB glass is not totally clear but may have structural explanations. Nevertheless, our E_c values are in agreement with the activation energy E_a for the viscous flow of the LaMB composition determined by Chakraborty et al. [1] in a temperature range close to the glass transition (679 °C, viscosity 10^{11} Pa s). Indeed, these authors obtained a very high E_a value (1672 kJ mol^{-1}) that is in agreement with another E_a value also reported in literature [46] for the same composition (1468 kJ mol^{-1} at 680 °C). In our case, E_c was determined at higher temperature (735–781 °C, Fig. 4) and if – as expected for our congruent crystallizing system – the crystallization kinetic of the LaMB supercooled liquid is controlled by the viscous flow in this temperature range (i.e. $E_c = E_a$), it means that E_a strongly decreased with the temperature (E_a(679 °C) $\gg E_a$(735–781 °C)). This would indicate that the supercooled liquid is fragile according to the glass-forming liquids classification of Angell [47,48]. Indeed, fragile liquids (i.e. liquids whose structure strongly breaks down with temperature above T_g) have high activation energy E_a close to T_g with significantly lowering at increased temperatures (strong departure from Arrhenius behavior of the curve log(viscosity) = $f(T_g/T)$). Our results are totally in accordance with the viscosity study performed by Angell et al. [49] on the LaMB composition that clearly showed that LaMB melt is a very fragile liquid (the LaMB melt viscosity evolution with T_g/T is close to that of sodium borate and fluorozirconate (ZBLA) melts that are also fragile liquids). Such fragile behavior of the LaMB glass could be explained by its low connected network due to the presence of a high proportion of non-bridging oxygen atoms (NBOs) as shown by Raman spectroscopy (see below) and to a high amount of La^{3+}–NBOs ionic bonds. Part of this fragility can also find its origin in the conversion of BO_4 units into BO_3 units bearing NBOs with increasing the temperature as proposed by Angell et al. [49] by analogy with alkali borate melts that are more fragile than alkali silicates. This $BO_4 \leftrightarrow BO_3$ equilibrium would increase the configurational entropy of the melt as shown in alkali borate glasses [50].

According to literature on crystallization of silicate glasses [51], an interesting correlation has been established between the reduced glass transition temperature T_{gr} and the crystallization process (internal or surface): only glass systems for which $T_{gr} < 0.58$ display internal (homogeneous) nucleation whereas

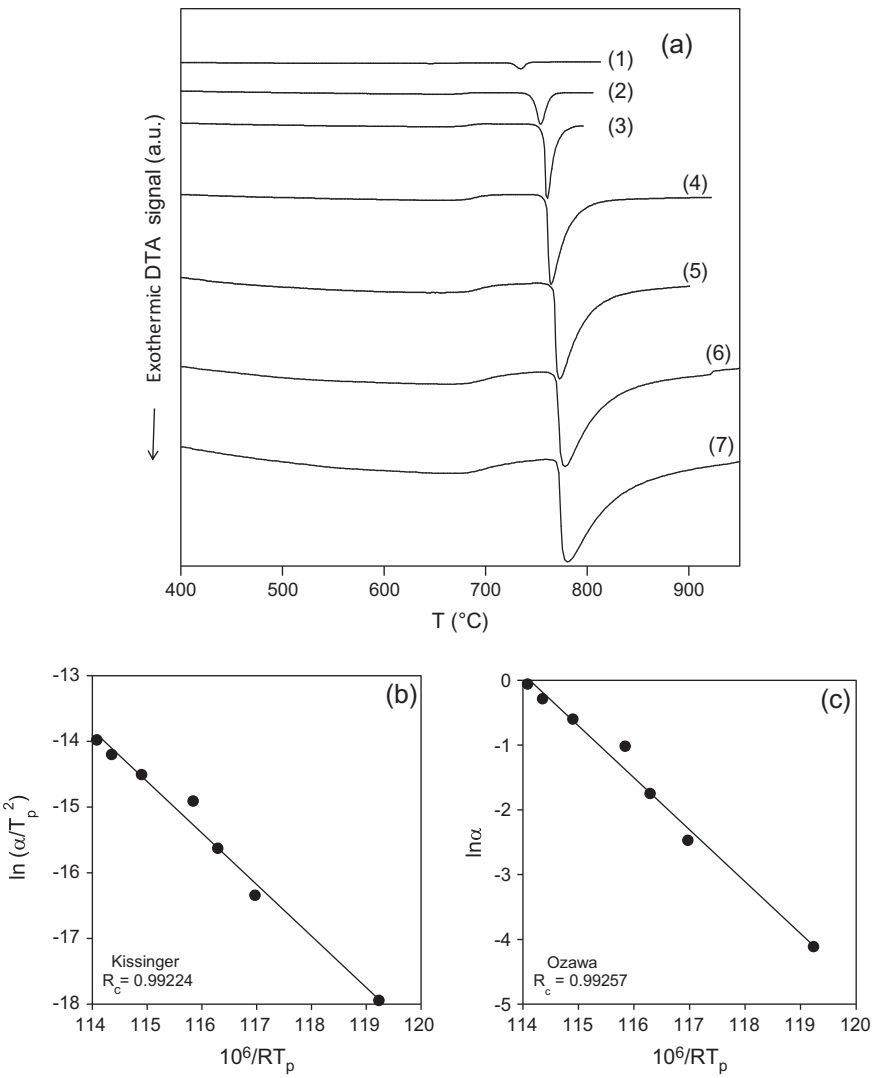


Fig. 4. (a) Evolution of DTA curves (pure LaMB glass, particle size 80–125 μm) for different heating rates α: 1 °C/min (1), 5 °C/min (2), 10 °C/min (3), 20 °C/min (4), 30 °C/min (5), 40 °C/min (6), 50 °C/min (7). These α values correspond to the scheduled values, the true α values are given in Table 3. (b) Kissinger plot. (c) Ozawa plot. The regression coefficient *R* of the linear fits is indicated in the figure.

Table 3
Evolution of the DTA peak temperature T_p associated with LaB_3O_6 crystallization as a function of the true heating rate α (pure LaMB glass, particle size 80–125 μm).

Heating rate α (K s^{-1})	T_p (K)
0.0163	1008
0.0841	1027.5
0.1736	1033.5
0.3596	1037.5
0.5466	1046
0.7496	1051
0.9405	1053.5

glass systems for which $T_{gr} \geqslant 0.58$ display only surface (heterogeneous) nucleation. This evolution can be explained by the existence of a correlation between T_{gr} and the maximum internal nucleation rate I_{max} (I_{max} strongly diminishes with T_{gr}) [52]. It was also shown that the maximum crystal growth rate of silicate glasses decreases with T_{gr} [53]. In this study, from DTA results (Fig. 1, Table 1), we determined $T_{gr} = 0.67$ for pure LaMB and NdMB glasses (Table 3). The fact that $T_{gr} > 0.58$ and that these two glasses crystallized only from the surface (Fig. 3) are in agreement with the observation reported in literature for silicate glasses. However, to the best of our knowledge a correlation between T_{gr} and the crystallization process has not been established for borate glasses and the following examples seems to indicate that it is probably not true. We have reported in Table 4 several examples of simple stoichiometric borate glasses that crystallize congruently. It is true that all the borate glasses reported in this table that crystallize only from the surface are such that $T_{gr} > 0.58$ (T_{gr} varies between 0.61 and 0.75) which agree with the data for silicate glasses. Nevertheless,

Table 4
Reduced glass transition temperature ($T_{gr} = T_g/T_m$ with T_g and T_m in K) and crystallization process for several simple borate stoichiometric glass compositions taken from literature or determined in this work. All the compositions reported in this table correspond to glasses that crystallize congruently.

Glass (molar composition)	T_{gr}	Crystallization	Reference
$BaO{\cdot}B_2O_3$	0.61	Surface	[27]
$Li_2O{\cdot}B_2O_3$	0.62	Surface	[27]
$Li_2O{\cdot}2B_2O_3$	0.64	Bulk + surface	Calculated from [29]
$La_2O_3{\cdot}3B_2O_3$	0.67	Surface	This work
$Nd_2O_3{\cdot}3B_2O_3$	0.67	Surface	This work
$Na_2O{\cdot}2B_2O_3$	0.71	Surface	Calculated from [29]
B_2O_3	0.75	Surface	[51]

$Li_2O{\cdot}2B_2O_3$ glass crystallizes in the bulk and is also such that T_{gr} > 0.58 (T_{gr} = 0.64). Moreover, this value of T_{gr} is also higher than that of $BaO{\cdot}B_2O_3$ (T_{gr} = 0.61) and $Li_2O{\cdot}B_2O_3$ (T_{gr} = 0.62) glasses that crystallize only from the surface. This lack of correlation between T_{gr} and the crystallization processes in borate glasses – at least for the compositions presented in Table 4 – may be due to the coordination change of boron atoms with temperature in borate glasses [54].

Fig. 5 presents XRD patterns recorded for the Nd-doped MB glass treated at 771 °C during different time (1, 10, 30, and 60 min). After the treatment during 1 min only broad bands corresponding to a glassy phase are detected showing that the sample remains amorphous. For samples treated between 10 and 60 min, crystallization is clearly observed and only a slight increase of the intensity of the patterns between 10 and 30 min is observed with increasing heating time. All the peaks are attributed to LaB_3O_6 crystals only (as identified by comparison with the 01-073-1150 file of the ICDD data base). As for the isothermal heat treatments at 771 °C, the isochronal heat treatments of the Nd-doped MB glass performed during 5 min at increasing temperature between 771 and 801 °C, the XRD patterns (not shown) also demonstrate the crystallization of LaB_3O_6 as unique crystalline phase in all the samples. These results show that no intermediate metastable crystalline phase is formed in the supercooled liquid before LaB_3O_6 crystals formation (single stage crystallization process).

3.2. Raman and MAS NMR studies

Raman spectra of Eu-doped $La_2O_3{\cdot}3B_2O_3$ bulk glass samples treated at 771 °C during 10 and 60 min are depicted in Fig. 6 in comparison with the spectrum of the non-treated one. The position (in cm^{-1}) of the peaks (crystalline phase) and bands (glass) are indicated in the figure. Spectra were not recorded for the Nd-doped metaborate glass and heat treated samples, but because of the low Nd_2O_3 doping level it is expected that its structure and its crystallization behavior are similar to that of the Eu-doped metaborate glass.

The spectrum of the Eu-doped LaMB glass presented here is rather similar to those previously published by different authors [3,55–57]. According to literature on borate glasses [3,54–56,58–61], the main broad bands of the Raman spectrum of this glass can be assigned to the vibration of various groups implying:

- BO_3 units in depolymerized groups (i.e. with numerous NBOs) with only BO_3 triangles such as metaborate rings (~657 cm^{-1}, B–O–B stretching), pyroborate groups (~845 cm^{-1}, B–O–B stretching), orthoborate groups (~940 cm^{-1}, B–O$^-$ stretching) and other groups with B–O$^-$ bonds in BO_3 units (~1370 cm^{-1}, B–O$^-$ stretching). The lack of intense and narrow band at about 810 cm^{-1} associated with planar boroxol rings of three BO_3 units in the Raman spectra of LaMB glass (Fig. 6) clearly shows that – similarly to alkali oxide-rich borate glasses [58] – the addition of 25 mol% La_2O_3 to B_2O_3 strongly modifies the glass structure in comparison with pure glassy B_2O_3 that only contains isolated BO_3 units and boroxol rings (~70%) connected by corners [1,62].
- BO_4 units in more polymerized groups such as pentaborate, tetraborate or triborate groups also implying BO_3 units (~770 cm^{-1}, B–O–B stretching) according to studies performed on alkali borate glasses [54,58,60]. Nevertheless, the band at about 770 cm^{-1}, that is known to be sensitive to the La/B ratio in B_2O_3–La_2O_3 glasses according to our own (unpublished) results and to other studies [3,55], was also tentatively assigned by Terashima et al. [3] to the vibration of the ladder-type ring unit ($2BO_3$ + $2BO_4$ units) existing in the LaB_3O_6 crystalline structure. The weak band around 400 cm^{-1} would be also due to the presence of BO_4 units [57]. Nevertheless, the presence of diborate groups (~1100 cm^{-1}) implying both BO_3 triangles and BO_4 tetrahedra that exist in alkali borate glasses with low alkali oxide contents was not clearly detected in the LaMB glass.
- La–O bonds (~240 cm^{-1}, stretching).

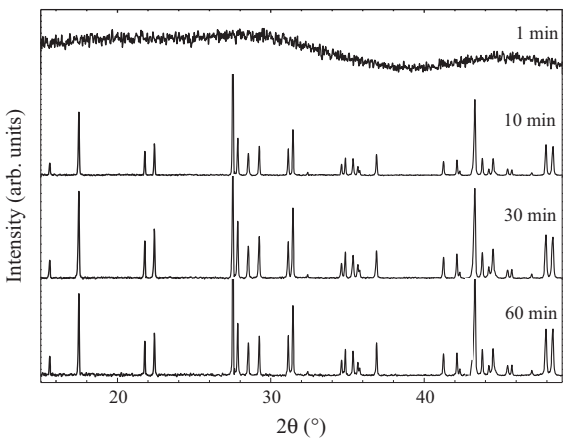


Fig. 5. XRD patterns of the Nd-doped LaMB glass heated during different times. All the XRD lines detected are due to the LaB_3O_6 crystalline phase as it follows from comparison with the 01-073-1150 file of the ICDD data base.

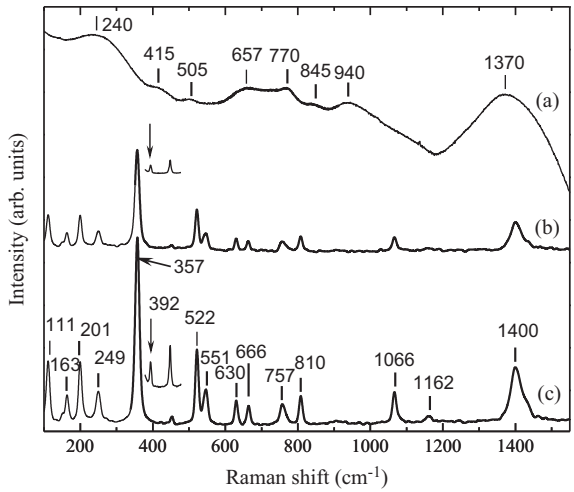


Fig. 6. Room temperature Raman spectra of Eu-doped LaMB non-treated glass (a), thermally treated at 771 °C during 10 min (b) and 60 min (c). All detected narrow vibration bands in (b) and (c) are attributed to LaB_3O_6 crystals by comparison with literature [1,3,12] with the only exception marked by arrow on the insets. The spectra are not corrected for temperature and frequency dependency of the scattering intensity.

All these data indicate that the structure of the borate network of the LaMB glass is rather complex: coexistence of rings containing only BO_3 units (metaborate rings) with various highly depolymerized groups also containing only BO_3 units such as pyroborate and orthoborate, existence of groups containing both BO_3 and BO_4 units such as pentaborate, tetraborate or triborate groups or of other groups containing both BO_3 and BO_4 units organized as in LaB_3O_6 crystals. These results that shows the presence of various groups with NBOs and of BO_4 units are in accordance with the role of modifier of RE_2O_3 in borate and silicate glasses (formation of NBOs on SiO_4 and BO_3 units and formation of BO_4 units) [63,64].

It clearly appears that the Raman spectra of the treated samples (Fig. 6, curves b and c) are similar to those previously presented in literature for the lanthanum metaborate crystalline phase [1,3,12].

By increasing the heating time at 771 °C from 10 to 60 min slight modifications of Raman spectra are observed. Only an increase of the intensity of the vibration bands associated with LaB_3O_6 crystals and a decrease of the intensity of the base line corresponding to the contribution of residual glass are detected. This evolution indicates that between 10 and 60 min, the crystallization of the residual glass in LaB_3O_6 crystals still proceeds and that no new crystalline phases are formed by increasing the heating time (in accordance with the evolution of the XRD patterns, Fig. 5). However, we have detected one additional peak of low intensity at 392 cm^{-1} (see inset in Fig. 6) that was not resolved in the previously published Raman scattering spectra of LaMB crystals [3,12]. The origin of this peak is unclear but it may originate from unknown crystalline phase presented as a trace impurity. It is worth noting that the most intense mode A_{1g} in the frequency range 930–950 cm^{-1} and the two modes E_g at frequencies of 640 and 1230 cm^{-1}, which are typical for the orthoborate $LaBO_3$ crystal are not observed in our spectra (see, e.g. [12]). This crystalline phase could form if the glass composition would not have exactly the $La_2O_3{\cdot}3B_2O_3$ metaborate stoichiometry and would be slightly B_2O_3 deficient [25]. Indeed, because B_2O_3 is more volatile than La_2O_3, according to the La_2O_3–B_2O_3 phase diagram [32] an excess of La_2O_3 may bring about the crystallization of $LaBO_3$ during glass heat treatment.

The comparison of the non-treated and crystallized samples allows us to note that the spectra of the glass and of the LaB_3O_6 crystalline phase are very different (Fig. 6). In particular, the glass has a broad band at 940 cm^{-1} (orthoborate groups) that is absent in the spectrum of the crystal, on the other hand, the strong lines at 357 and 522 cm^{-1} of LaB_3O_6 crystal are not observed in the glass. Thus, contrary to the conclusion given by Chakraborty et al. and Terashima et al. [1,3], we think that it is not possible to claim that the structure of the metaborate crystal and glass are locally similar even if several metaborate groups consisting in one BO_4 unit connected to two BO_3 units (as in LaB_3O_6 crystal) may exist in glass structure (band at 770 cm^{-1}). Indeed, it clearly appears that the structure of the glass is more complex than that of the crystalline phase because for instance of borate entities that do not exist in the crystal and that contain only BO_3 units and NBOs (rings metaborate, pyroborate and orthoborate groups). The DTA and crystallization results presented above (surface crystallization) and the ^{11}B MAS NMR and Nd^{3+} and Eu^{3+} optical spectroscopic results presented below also confirm our divergence with the cited authors [1,3] about the lanthanum metaborate glass structure. The fact that the structure of the glass – and by extension also that of the melt – significantly differs from that of the LaB_3O_6 crystalline phase by being more complex (higher distribution of varieties of borate entities) may explain that in spite of the low viscosity of the supercooled melt (~0.1 Pa s at the melting temperature [49]) the crystallization rate is low and that it is possible to easily obtain a glass from the melt by free cooling after removing the crucibles from the oven (not by casting the melt as indicated above) because of the difficulties encountered by borate entities in organizing to form LaB_3O_6 nuclei. Similarly, the existence of various kinds of entities in the melt was mentioned by Lucas to facilitate the vitrification of fluoride glasses in spite of the low viscosity of the melts ("confusion principle") [65].

The ^{11}B MAS NMR spectra of pure LaMB glass and crystalline LaB_3O_6 are shown in Fig. 7. The spectra show a symmetric contribution centered around 0 ppm attributed to the BO_4 units and an asymmetric contribution located around 10 ppm corresponding to the BO_3 units. As expected, the bands are wider in the glass than in the crystalline counter part because of the structural disorder existing in the glass. Spectra were simulated by considering a single contribution for both the BO_3 and BO_4 lines. The NMR parameters (chemical shift δ_{iso}, quadrupolar coupling constant C_q, quadrupolar asymmetry parameter η_q) and the relative

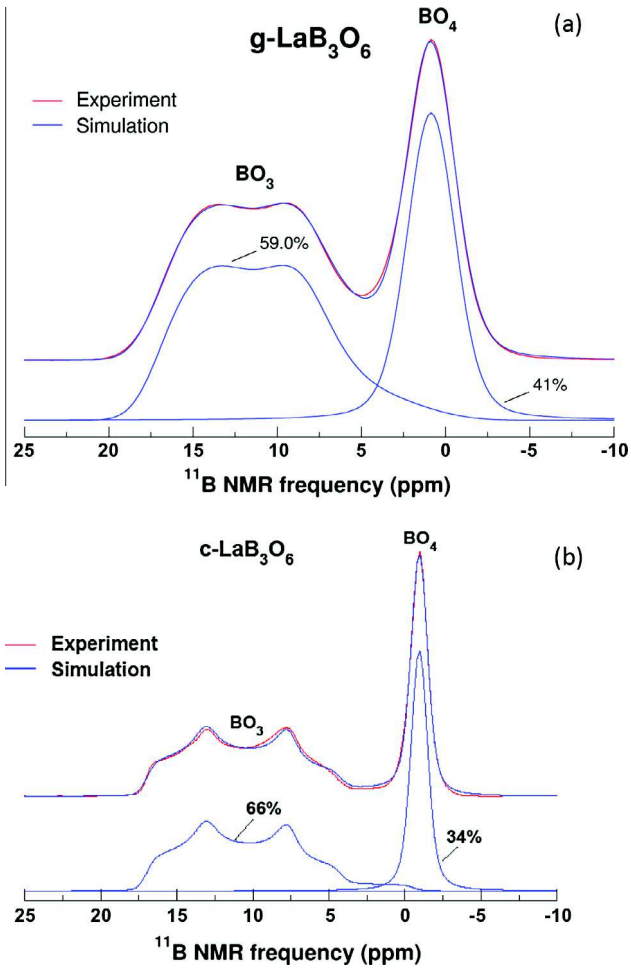


Fig. 7. ^{11}B MAS NMR spectra of: (a) LaMB glass and (b) crystalline LaB_3O_6 (prepared by heating LaMB glass at 850 °C during 12 h). Experimental spectra and simulations are presented in red and blue respectively. The contributions of BO_3 and BO_4 units to the simulated spectra are shown. The ^{11}B NMR parameters deduced from the simulation are given in Table 5.

proportions of BO_4 and BO_3 units, deduced from the simulation of these spectra using the method described by Angeli et al. [66], with a distribution of the NMR parameters, are given in Table 5. C_q, that is a measure of the deviation from cubic symmetry in the surrounding of ^{11}B nuclei, is as expected smaller for BO_4 units (0.1–0.5 MHz) than for BO_3 units (2.7 MHz). η_q, that measures the deviation from local cylindrical symmetry, shows no difference between glass and crystal ($\eta_q = 0.4$). Concerning its rather high

Table 5
^{11}B NMR parameters (isotropic chemical shift δ_{iso}, quadrupolar coupling constant C_q, quadrupolar asymmetry parameter η_q) and percentages of BO_4 and BO_3 units (last column) obtained by simulation of the experimental spectra (Fig. 7) of LaBM glass and LaB_3O_6 crystalline phase. Standard deviations, accounting for the distribution of each parameter in the case of the glass sample, are indicated in brackets.

Sample	δ_{iso} (±0.4 ppm)	C_q (±0.1 MHz)	η_q (±0.1)	% (BO_3 or BO_4) (±2%)
LaMB glass (BO_3)	18.4 (1.2)	2.7 (0.1)	0.4 (0.2)	59
LaMB glass (BO_4)	1.2 (1.2)	0.5 (0.1)	0.6 (0.1)	41
LaB_3O_6 crystal (BO_3)	18.2	2.7	0.4	66
LaB_3O_6 crystal (BO_4)	−0.8	0.10	–	34

value, it is coherent with BO_3 units bearing non-bridging oxygens. A difference between the ^{11}B isotropic chemical shift in the glass and in LaB_3O_6 crystalline phase is observed for BO_4 units (Δ = 2 ppm), which could have several origins: a change in the B–O–B angle and/or in B–O distance, due probably to a higher tetrahedral distortion in the glass than in the crystal in accordance with the observed higher C_q value in glass (0.50 MHz) than in crystal (0.10 MHz) [67]. In the crystalline phase, all the NBOs are borne by the BO_3 units. Concerning the isotropic chemical shift for the BO_3 units, in spite of important shape differences, no significant difference is observed for δ_{iso} between glass and crystal. The LaB_3O_6 crystalline phase has a ratio of 2:1 for BO_3 and BO_4 units (i.e. 33% BO_3 units) according to its structure [6]. The value deduced from our simulation gives 34% BO_3 units which is very close to the expected value. By comparison, a higher proportion of BO_4 units (41%) is determined in our LaMB glass sample (Table 5). Brow et al. [56,57] also studied a LaMB sample glass by ^{11}B NMR and determined between 35% and 39% BO_4 units. Nevertheless, these authors worked at lower magnetic field (8.45 T) than in the current study (11.72 T) and the overlapping between the contributions of BO_3 and BO_4 units on their spectra was higher than in our study which may explain these differences. It can be noticed that older ^{11}B NMR data [68] even indicated the presence of a higher percentage of BO_4 units (51%) in LaMB glass but the authors did not give any experimental details. The greater proportion of BO_4 units in LaMB glass (41%) compared with LaB_3O_6 crystalline phase (34%) determined in this study put again in evidence structural differences between glass and crystal, with probably a greater polymerization of the network as the amount of BO_4 units is higher in the glass than in the crystal.

3.3. Optical absorption study (Nd-doped LaMB and pure NdMB glasses)

The optical absorption spectra recorded at 8 K in the region of the $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ infrared transition of Nd^{3+} ions in LaMB bulk glass samples treated at 771 °C during different times are shown in Fig. 8. As the $^4F_{3/2}$ multiplet (J = 3/2) of the Nd^{3+} ion may be split only into two Kramers doublets by the local crystal field (with a symmetry lower than cubic one), only two spectral bands are expected at 8 K for each kind of neodymium environment, because only the lowest Stark level of the $^4I_{9/2}$ ground state of Nd^{3+} ion is populated at this temperature. We performed a similar study on heat treated pure NdMB glass samples by following the $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ transition [35]. In this case, as the $^2P_{1/2}$ manifold is not split by the crystal field, only one band is expected for each kind of Nd^{3+} sites when spectra are recorded at low temperature.

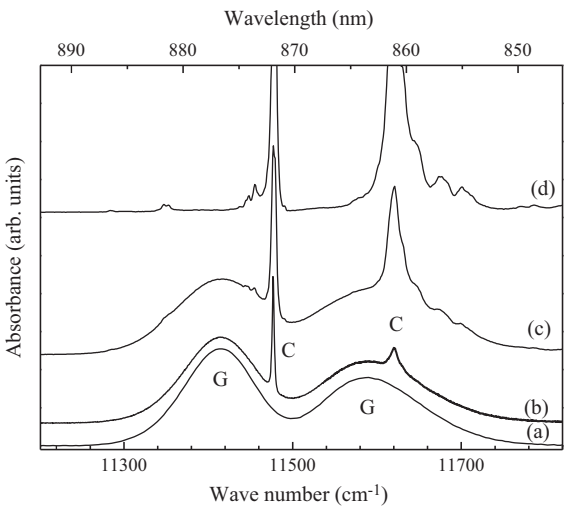


Fig. 8. Optical absorption spectra of Nd^{3+} ions ($^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ transition) recorded at T = 8 K for Nd-doped LaMB glasses thermally treated at 771 °C: during 1 min (a), 10 min (b), 30 min (c), and 60 min (d). Spectral lines of Nd^{3+} ions in LaMB glass and crystalline phases are marked as G and C, respectively. Note that for spectrum (d), the lines of LaMB:Nd^{3+}crystals (C) are oversaturated because of their high intensity in comparison with the lines of Nd^{3+} in the LaMB glass structure.

For the sample heat treated during 1 min, only two broad bands are observed (Fig. 8) corresponding to the expected doublet, which is characteristic of Nd^{3+} ions located in a disordered environment. This indicates that after only 1 min of heating, the sample remains amorphous as verified by XRD (Fig. 5). When the duration of thermal treatment increases (10–60 min), the emergence of narrow peaks of increasing intensity that overlap with the two broad bands is observed. For instance, two additional narrow lines at 11,477 and 11,620 cm^{-1} are detected on the spectrum in the case of 10 min heating. According to XRD (Fig. 5), these new optical lines belong to Nd^{3+} ions incorporated in the lanthanum metaborate crystalline phase (only the XRD lines of this phase were identified). The fact that only two intense narrow lines are observed is in accordance with the fact that there is only one crystallographic site for RE in the structure of RE metaborate crystals [8]. Moreover, as no other narrow absorption lines were observed before the detection of Nd^{3+} in the lanthanum metaborate crystals, it confirms the lack of intermediate metastable crystalline phase before LaB_3O_6 crystals formation (single stage crystallization process). The positions of these absorption lines are in agreement with the optical absorption data obtained on a LaB_3O_6:Nd^{3+} metaborate single crystal [69] and are shifted towards a high-frequency region with respect to the broad bands associated with the Nd^{3+} ions remaining in the residual glassy phase (Fig. 8). This band-shift, showing an increase of the difference between the barycenter of the $^4F_{3/2}$ level versus the lowest Stark level of the $^4I_{9/2}$ ground state, indicates a decrease of the average covalency of Nd–O bonds associated with an increase of the average Nd–O distance in the crystalline $La_{0.9}Nd_{0.04}B_3O_6$ phase (we write this formula assuming that the Nd/La ratio is the same in the metaborate glass and in the crystals) in comparison with the average Nd–O distance in LaMB glass (nephelauxetic effect). A similar shift of the $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ band towards high energy was observed between NdMB glass and its crystalline counterpart [35]. In this case, it was confirmed by Nd-EXAFS of NdMB glass that the average Nd–O distance was significantly lower in the glassy material (2.48 Å) [35] than in NdB_3O_6 crystalline phase (2.52 Å) [6]. Our optical results thus confirm the fact that the local environments of Nd^{3+} ions in LaMB glass and in its crystalline counterpart are different.

After 30 min heating, absorption by the crystalline phase increases and additional weak peaks on the right of the line at 11,620 cm^{-1} appear that can result from electron–phonon interaction (Fig. 8). However, a significant proportion of Nd^{3+} ions still remain located in a glassy environment (presence of relatively intense remaining underlying broad bands). This is in accordance with the fact that the sample recovered after 30 min heating and used for optical spectroscopy was strongly crystallized near the surface but remained transparent in the bulk. After 60 min heating, the glass was totally opaque in the bulk and a strong modification of the optical transmission spectrum is observed (Fig. 8) indicating that the sample is almost totally crystallized because the contribution of Nd^{3+} ions in a residual glassy phase is almost totally absent (disappearance of the underlying broad bands). In addition to the two intense optical absorption lines associated with Nd^{3+} ions in $La_{0.9}Nd_{0.04}B_3O_6$ crystals, we also note the presence of additional narrow lines of lower intensity in the spectrum (Fig. 8). Some of them, which are broad and shifted to the high energy with respect to line at 11,620 cm^{-1}, can be attributed to vibronic transitions, and others, which are narrow and situated near the

zero-phonon line at 11,477 cm^{-1}, can be caused by some defects. Indeed, the optical absorption spectra of RE ions in crystals commonly display satellite lines on either side of the main lines due to a defect character, separated from it by up to several tens of wavenumber. However, an additional line shifted up to 200 cm^{-1} towards low energy with respect to the line of the metaborate crystal at 11,477 cm^{-1} is also detected. We exclude the presence of the $LaBO_3$:Nd^{3+} orthoborate crystalline phase to explain the additional lines, because according to [70] the crystal field levels of Nd^{3+} in the $^4F_{3/2}$ multiplet for $NdBO_3$ single crystals are 11,516 and 11,554 cm^{-1} above the lowest Stark level of the $^4I_{9/2}$ ground state which is far from the positions of the observed lines (Fig. 8). The fact that no additional exothermic DTA peak associated with the crystallization of secondary phases other than LaB_3O_6 (and that would be responsible for the additional lines) is detected on the DTA curves (Figs. 1, 2a and 4) can be explained if the proportion of these phases is low or if they crystallization rate is slow (the exothermic effect due to their crystallization would be no detected during DTA runs) or if they crystallized simultaneously with LaB_3O_6 in the residual glass surrounding these crystals (the exothermic effect associated with their crystallization being hidden in this case by the one of LaB_3O_6). The optical absorption spectra (not shown) of the samples thermally treated during 5 min at increasing temperatures (771–801 °C) demonstrate the same behavior as described above for the samples treated at 771 °C, namely, Nd^{3+} ions are firstly detected in the lanthanum metaborate glass (at 771 °C) and after in metaborate crystals (at $T \geqslant 786$ °C) also. Nevertheless, for the sample heat treated at 801 °C, the presence of a significant amount of Nd^{3+} ions remaining in a glassy environment is still detected which can be explained by the short duration of the thermal treatment (only 5 min here in comparison with 60 min for the sample heated at 771 °C that was totally crystallized (Fig. 8)).

To complete these results on the environment of Nd^{3+} ions in REMB glasses and more particularly to precise the kind of bonding between them and oxygen atoms of the borate network, it is interesting to compare the position of the $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ absorption band (related to the covalency of the Nd–O bonds [14]) and the average Nd–O distance determined by Nd-EXAFS in pure NdMB glass given in another paper [35] with similar data obtained for Nd^{3+} ions in other simple silicate, borate and aluminosilicate glasses of known structure [18,34] (Fig. 9). In accordance with another study performed on Nd-bearing aluminoborosilicate glasses, where we showed the existence of an almost linear correlation between the Nd–O average distance determined by EXAFS and the center of the $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ absorption band [14], a similar monotonous tendency is observed in Fig. 9 between simple glasses of very different compositions which indicates that for this glass series the variation of the Nd–O bond covalency is also mainly determined by variation of the average Nd–O distance. According to Fig. 9, it clearly appears that the average environment of Nd^{3+} ions in the NdMB glass is closer to that of Nd^{3+} ions in a Na_2O-poor sodium borate glass (NaPB) or in an aluminosilicate glass (AlSiNd) than in a Na_2O-rich sodium borate glass (NaRB) or in a sodium silicate glass (NaSiNd). NaSiNd and NaRB glasses contains high amounts of NBOs and Nd^{3+} ions are expected to play a modifier role in their structure being mainly surrounded by NBOs and Na^+ ions with shorter (and more covalent) Nd–O bonds. On the other hand, in NaPB and AlSiNd glasses that are more polymerized because they contain lower amounts of NBOs, Nd^{3+} ions are expected to mainly play a role of charge compensator close to the negatively charged $(AlO_4)^-$ and $(BO_4)^-$ entities with longer (and less covalent) Nd–O bonds. In spite of the presence of significant amounts of NBOs in NdMB glass induced by the presence of Nd_2O_3 (according to the Raman spectroscopy results presented above), the relatively high average Nd–O bond length and low average bond covalency in this glass

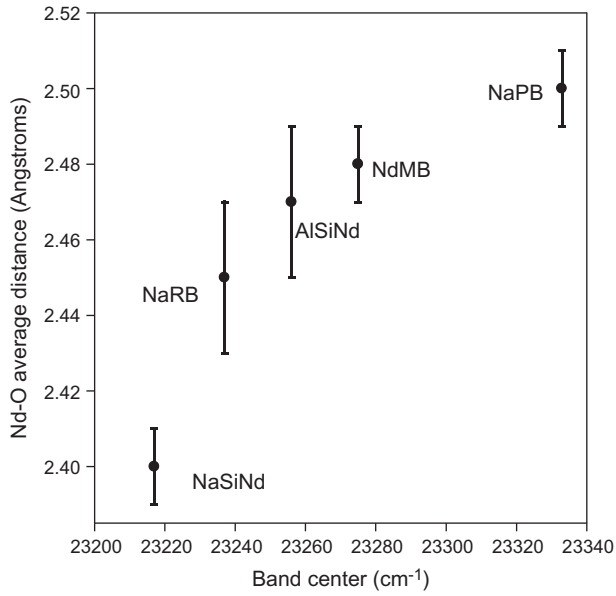


Fig. 9. Evolution of the Nd–O average distance from Nd-EXAFS ($T \leqslant 77$ K) versus the $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ transition band center ($T = 10$ K) in various simple Nd-bearing glasses (mol%): pure neodymium metaborate glass $Nd_2O_3 \cdot 3B_2O_3$ (NdMB); neodymium sodium silicate glass 74.4 SiO_2 – 21.2 Na_2O – 4.4 Nd_2O_3 (NaSiNd); Na_2O-poor neodymium sodium silicate glass 79 B_2O_3 – 20 Na_2O – 1 Nd_2O_3 (NaPB); Na_2O-rich neodymium sodium silicate glass 64 B_2O_3 – 35 Na_2O – 1 Nd_2O_3 (NaRB); 75 SiO_2 – 15 Al_2O_3 – 10 Nd_2O_3 neodymium aluminosilicate glass (AlSiNd).

(and also in all the REMB glasses studied in this work because of their similar structures) can be explained by the fact that Nd^{3+} ions both act as charge compensators of $(BO_4)^-$ units (where Nd^{3+} ions are connected to BOs with long Nd–BO bonds) and as modifiers forming NBOs in the borate network (with shorter Nd–NBO distance). Moreover, contrary to NaSiNd and NaRB glasses where the existence of important amounts of NBOs are due to the presence of Na_2O in their compositions, the absence of low field strength modifier ions such as Na^+ in the NdMB glass makes necessary for Nd^{3+} ions to share NBOs thus leading to an increase of the average Nd–NBOs distance in comparison with glasses containing alkali oxides (the amount of NBOs formed is not sufficient to enable to coordinate separately all Nd^{3+} ions in NdMB glass).

3.4. Luminescence study (Eu-doped glass)

The low temperature luminescence spectrum of the Eu-doped LaMB glass was measured in the 15,500–17,500 cm^{-1} range after excitation at 266 nm, giving rise to emission associated with the $^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,2}$ transitions of Eu^{3+} ions (Fig. 10, curve a). Emission lines from other excited levels above $^5D_0$ level are not observed because in borate glasses there is a fast non-radiative relaxation to the $^5D_0$ level due to high energy phonons (see the vibrations of the groups containing BO_3 and BO_4 units in glass structure, Fig. 6a). The $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ transition is not split by the crystal field (as $J = 0$, the states involved in this transition are singlets) and is centered at 17,310 cm^{-1}. Its intensity is weak in comparison with the other monitored transitions because it is electric and magnetic dipole forbidden. It overlaps with a broad band partly resolved corresponding to the $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ magnetic dipole transition (Fig. 10, curve a). The forced $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ electric dipole transition is centered at 16,230 cm^{-1} and is badly resolved. The $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2/{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ emission intensity ratio (R) is known to allow estimating the distortion degree from inversion symmetry of the local environment of Eu^{3+} ions in glasses. Indeed, the $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ transition is magnetic dipole allowed and its strength is thus not

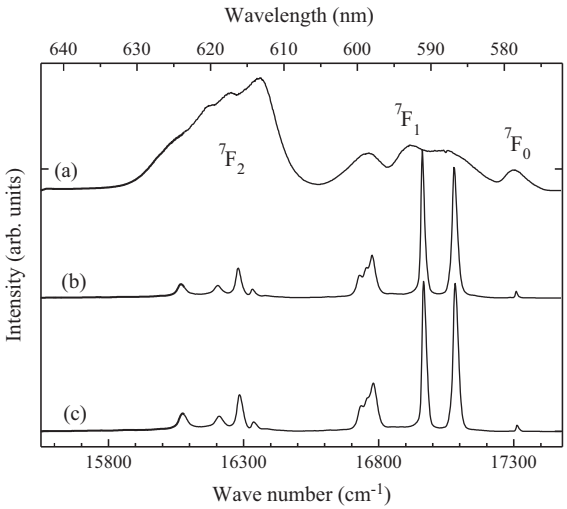


Fig. 10. Luminescence spectra of Eu^{3+} ions ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,2}$ transitions) recorded at $T = 11$ K for Eu-doped LaMB glass non-treated (a), thermally treated at 771 °C during 10 min (b) and 60 min (c). Excitation wavelength 266 nm with a time delay of 26 ns and a gate width of 10 ms.

strongly site dependent, whilst the $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ transition is forbidden and becomes electric dipole allowed in odd fields. In the case of the measured spectrum (Fig. 10, curve a), the value of the ratio R obtained after integration is about 2.7, which suggests a low-symmetry environment of Eu^{3+} ions without a center of inversion.

Spectra of 10 and 60 min thermally treated samples are given also here (Fig. 10, curves b and c respectively). Lines have a sharp shape and correspond to the $^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,2}$ transitions of Eu^{3+} ions in the LaB_3O_6 crystals with resolved Stark splittings. The low-energy component of $^7F_1$ (16,750 cm^{-1}) has an additional structure. Its splitting is probably due to the resonant electron–phonon coupling and will be discussed elsewhere. Like the Raman spectra (Fig. 6), the emission spectra of treated samples are very close. It is clearly seen that in the crystalline phase the $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ emission is much stronger than the $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ one, with $R = 0.36$. Such a change of R between glass and crystal is in agreement with data available in literature [26,30]. On the other hand, the dominant intensity of the $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ magnetic dipole transition can mean that impurity Eu^{3+} ions occupy sites with center-symmetric positions in LaB_3O_6 which contradicts the conclusion about the C_2 site symmetry (no center of inversion) suggested in [9,80]. However, this divergence was explained by Blasse [71], who assumed that the actual symmetry is close to the D_{4d} one. In this case, the $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ transition is forbidden and it is observed due to the deviation from the exact D_{4d} symmetry. The fact that only one narrow line is detected in the range of the $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ transition (17,305 cm^{-1}) after heat treatment (10–60 min) of the Eu-doped LaMB glass confirms once again the lack of intermediate metastable crystalline phase before LaB_3O_6 crystals formation.

FLN measurements of the Eu-doped LaMB glass were performed at 11 K with excitation energies of 17,241–17,531 cm^{-1} (570–580 nm). This range covers mostly the absorption profile of the $^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ transition (Fig. 10, curve a) and exceeds it at higher energies (17,418–17,531 cm^{-1}, 570–574 nm). Such kinds of studies to evaluate the distribution of the sites occupied by Eu^{3+} ions in glass structure (corresponding to variations of local crystal field that are partly responsible for the broadening of the bands) were already performed on glasses of more or less complex compositions [21,22]. The obtained spectra (Fig. 11) show the $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ and the $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ emissions of Eu^{3+} ions. For the $^7F_1$ state, three bands can be clearly distinguished. At high excitation wavelengths (578–580 nm), Stark components of the $^7F_1$ multiplet have a sharp shape, while at shorter excitation wavelengths (573–577 nm) the two low-energy components demonstrate broadening with increasing Stark splitting. At non-resonant excitations (571–572 nm), the intensity of high-energy component of the $^7F_1$ multiplet reduces significantly whereas an additional broad band appears near it. Usually there are several explanations for the observed behavior of the profile of the $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ transition. It was shown that the nature of this broadening and additional emission can connect with phonon assisted energy transfer to lower energy sites [20], or can involve phonon assisted absorption [72,73] or can be attributed to the presence of more than one site in glass structure for Eu^{3+} ions in complex glasses [21]. First, we have checked the possibility of energy transfer by measuring time-resolved spectra under different excitations (572, 576, 579 nm). Variation of delay times from 100 ns to 8 ms after the excitation pulse has not changed the shape of FLN spectra of the $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ transition at 77 K, which excludes this process. Taking into account the possibility of different site distributions in the LaMB glass structure, we consider the spectrum of the $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ transition after 577 nm excitation at 11 K, as an example. It can be deconvoluted into six Voigt-type components that may correspond to two kinds of Eu^{3+} environments in the LaMB glass structure (Fig. 12). However, a single-exponential law is observed for the decay of emission from these components as it can be expected for one site distribution (see the inset in Fig. 11, where are given as examples the 591.5 and 588 nm emission decays). Thus, we believe that additional features visible in this region of the spectrum are due to non-selective excitation caused by phonon side-band absorption.

To study glass crystallization, FLN spectra of the 60 min thermally treated Eu-doped LaMB glass sample were measured at 11 K with excitation at different frequencies (17,241–17,331 cm^{-1}, 577–580 nm) inside and in the vicinity of the $^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ transition of the Eu-doped LaB_3O_6 crystals which is centered at 17,305 cm^{-1} with FWHM (full width at half maximum) of about 12 cm^{-1} (Fig. 9c). Examples of luminescence spectra ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,2}$ transitions) for several excitation wavelengths are given in Fig. 12 in comparison with the FLN luminescence

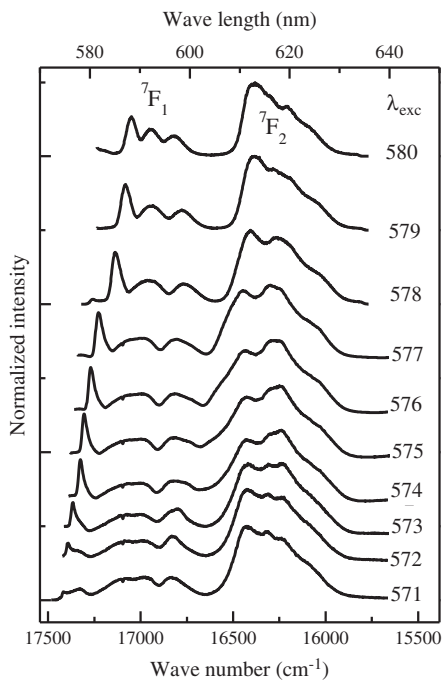


Fig. 11. FLN spectra of Eu^{3+} ions recorded at $T = 11$ K in Eu-doped LaMB glass after different excitations wavelengths λ_{exc}.

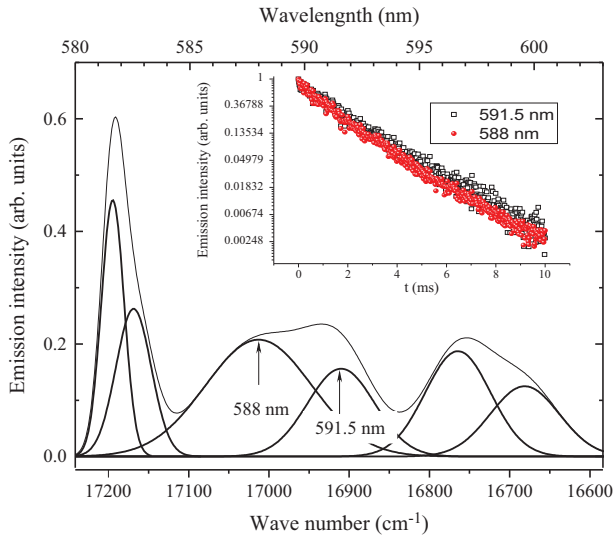


Fig. 12. Deconvolution into six Voigt-type components of the $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ emission of Eu^{3+} ions in Eu-doped LaMB glass after 577 nm excitation at 11 K. Inset shows the decay curves of emission measured at 591.5 and 588 nm (in semi-logarithmic scale).

spectrum of the non-treated sample. At an excitation wavelength of 577 nm (17,331 cm^{-1}) that is far from the peak of the $^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ transition (17,305 cm^{-1}), the spectra of non-treated and treated samples exhibit similarities (Fig. 13). Indeed, although some sharp peaks can be only observed in the case of the treated sample, broad bands are observed for both the $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ and $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ transitions, with an emission intensity ratio $R > 1$. Laser excitations at 578.1 and 578.4 nm (17,298 and 17,289 cm^{-1}) give rise to luminescence spectra close to spectrum recorded after excitation at 266 nm (Figs. 10 and 13) with the intensive electric dipole transition $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. Three and five components are well resolved for the $^7F_1$ and $^7F_2$ multiplets of Eu^{3+} in LaB_3O_6 crystals, respectively. With excitation wavelength increasing (578.6–579 nm, 17,283–17,227 cm^{-1}), a shift and splitting of Stark components is clearly observed for both monitored transitions of Eu^{3+} ion. This fact could result from the different crystalline environments of

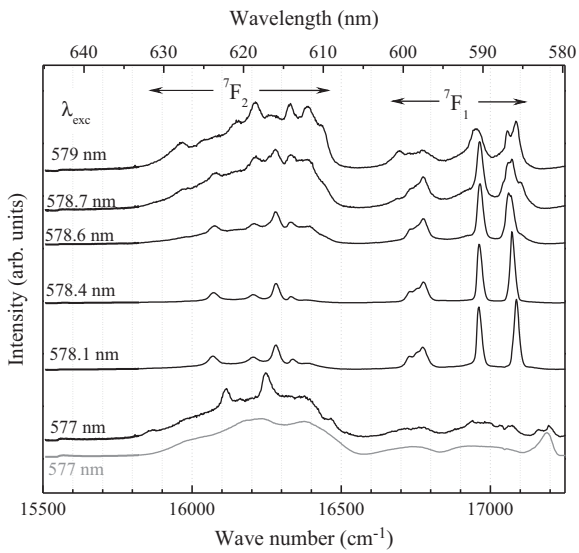


Fig. 13. Luminescence spectra of Eu^{3+} ions recorded at $T = 11$ K in non-treated Eu-doped LaMB glass (lower, gray) and thermally treated at 771 °C during 60 min (black) after excitation at different wavelengths λ_{exc}.

Eu^{3+} ions detected on the optical absorption spectra of Nd^{3+} ions (Fig. 8).

4. Conclusions

The main conclusions on the structure and crystallization of rare earth metaborate $RE_2O_3.3B_2O_3$ glasses are the following:

- Isothermal and isochronal heat treatments of Nd- or Eu-doped LAMB glasses revealed that no intermediate metastable phase was detected during glass crystallization before LaB_3O_6.
- In spite of similar compositions, the crystallization trend from the glass surface suggests that the local structure of REMB glass significantly differs from that of its crystalline counterpart LaB_3O_6. Indeed, both the higher complexity of the borate network (e.g. presence of highly depolymerized borate entities) and the wider distribution of RE^{3+} ions environments in the glass structure put in evidence in this work would disturb the organization of the species in the supercooled melt to form REB_3O_6 nuclei in the bulk which would explain that nucleation only occurs from the surface where nucleation is easier.
- ^{11}B MAS NMR spectra of pure LaMB glass and crystalline LaB_3O_6 shown the presence of BO_4 and BO_3 units for both phases. Spectra simulation enabled to determine ^{11}B NMR parameters and the relative proportions of BO_4 and BO_3 units. Our results indicate the presence of 33% BO_4 units in the crystalline phase. By comparison, a higher proportion of BO_4 units (41%) was determined in LaMB glass, suggesting a greater polymerization of the network and a higher distortion of the BO_4 units. BO_3 units shown no significant differences and for both phases, non-bridging oxygens are borne by the three-fold coordinated boron.
- The optical absorption spectra of Nd^{3+} ions in the Nd-doped LaMB glass and crystallized samples revealed the increase of the average Nd–O distance which is in agreement with EXAFS results on the pure NdMB glass and NdB_3O_6 crystal structure. Moreover, the comparison of these data with similar results obtained in another study for Nd^{3+} ions in simple silicate, borate and aluminosilicate glasses indicates a relatively high average Nd–O bond length and low average bond covalency in NdMB glass that can be explained by the fact that in this glass Nd^{3+} ions both act as charge compensators of $(BO_4)^-$ units and as modifiers forming NBOs in the borate network.
- The Eu^{3+} fluorescence spectra indicate that the sites occupied by Eu^{3+} ions in the LaMB glass are in average highly distorted and characterized by a wide variety of crystal-field strength, however only one site distribution was detected in the glass structure.
- The crystallization kinetics of LaB_3O_6 in pure LaMB glass was studied by DTA by varying the heating rate. The activation energy E_c of crystal growth was determined using the Kissinger (784 kJ/mol) and Ozawa (801 kJ/mol) equations. The reduced glass transition temperature T_{gr} was also determined for pure LaMB and NdMB glasses ($T_{gr} = 0.67$). The high T_{gr} value (>0.58) calculated in this work for REMB glasses is in accordance with their crystallization tendency only from the surface if we consider the correlation reported in literature between the crystallization mechanism and the T_{gr} value for silicate glasses. Nevertheless, such a correlation does not seem to be true for all borate glasses.

To go further in the understanding of the glass structure, several other experiments are under progress, such as neutron scattering at room temperature (RT) and also above melting temperature, to get information on the atomic pairs inside the glass and

compare it with the crystalline data, along with Wide Angle X-Ray Scattering (WAXS) measurement on the glass sample, at RT. Finally, we are also planning to prepare a ^{17}O-enriched sample, to study by MAS NMR the distribution of bridging and non-bridging oxygens in the glass and after thermal treatment, compare it with the experimental data obtained on the crystalline counterpart.

Acknowledgments

Financial support from the Russian Academy of Science (RAS) and Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) is gratefully acknowledged. The Areva Chaire with Chimie-ParisTech and ENSTA-ParisTech is also gratefully acknowledged for its financial support for this study. The authors also gratefully acknowledge the Réseau Francilien sur les oxydes fonctionnels (DIM OxyMORE), the Région Ile de France for the PhD grant of H. Trégouët and the GDR Verres. The authors are indebted to P. Ashehoug (IRCP, Chimie-ParisTech, France) for his help during luminescence measurements, I. Bardez for reference glass samples preparation, M. N. Popova (ISAN, Troitsk, Russia) for fruitful discussions and Eric Laval for SEM imaging (C2RMF, Paris).

References

[1] I.N. Chakraborty, J.E. Shelby, R.A. Condrate, J. Am. Ceram. Soc. 67 (1984) 782–785.
[2] I.N. Chakraborty, D.E. Day, J.C. Lapp, J.E. Shelby, J. Am. Ceram. Soc. 68 (1985) 368–371.
[3] K. Terashima, S. Tamura, S.-H. Kim, T. Yoko, J. Am. Ceram. Soc. 80 (1997) 2903–2909.
[4] N.N. Vinogradova, L.N. Dmitruk, O.B. Petrova, Glass Phys. Chem. 30 (2004) 1–5.
[5] A. Goriounova, P. Held, P. Becker, L. Bohaty, Acta Cryst. E 60 (2004) i134–i135.
[6] V.I. Pakhomov, G.V. Silnitskaya, A.V. Medvedev, B.F. Dzhurinsky, Izv. Akad. SSSR. Neorgan. Mater. 5 (1969) 1661–1663.
[7] J.S. Ysker, W. Hoffmann, Naturwissenschaften 57 (1970) 129–130.
[8] G.K. Abdullaev, Kh.S. Mamedov, G.G. Dzhafarov, Sov. Phys. Crystallogr. 20 (1975) 161–164.
[9] E. Levin, H.F. McMurdie (Eds.), Phase Diagrams for Ceramists, vol. III, The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 1975.
[10] H. Emme, T. Nikelski, T. Schleid, R. Pöttgen, M.H. Möller, H. Huppertz, Z. Naturforsch. 59b (2004) 202–215.
[11] E.M. Levin, Phys. Chem. Glasses 7 (1966) 90–93.
[12] Y.K. Voron'ko, L.N. Galaktionov, L.N. Dmitruk, O.B. Petrova, A.V. Popov, S.N. Ushakov, V.E. Shukshin, Glass Phys. Chem. 32 (2006) 47–51.
[13] I.W. Donald, Waste Immobilization in Glass and Ceramic Based Hosts. Radioactive, Toxic and Hazardous Wastes, Wiley, Chichester UK, 2010.
[14] A. Quintas, D. Caurant, O. Majérus, J.L. Dussossoy, T. Charpentier, Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B 49 (2008) 192–197.
[15] M. Qian, L. Li, H. Li, D.M. Strachan, J. Non-Cryst. Solids 333 (2004) 1–15.
[16] O. Majérus, D. Caurant, A. Quintas, J.-L. Dussossoy, I. Bardez, P. Loiseau, J. Non-Cryst. Solids 357 (2011) 2744–2751.
[17] A. Kidari, J.-L. Dussossoy, E. Brackx, D. Caurant, M. Magnin, I. Bardez-Giboire, J. Am. Ceram. Soc. 95 (2012) 2537–2544.
[18] N. Chouard, D. Caurant, O. Majérus, J.-L. Dussossoy, A. Ledieu, S. Peuget, R. Baddour-Hadjean, J.-P. Pereira-Ramos, J. Non-Cryst. Solids 357 (2011) 2752–2762.
[19] C. Brecher, L.A. Riseberg, Phys. Rev. B 13 (1976) 81–93.
[20] O.K. Alimov, T.T. Basiev, Yu.K. Voron'ko, L.S. Gaigerova, A.V. Dmitryuk, Sov. Phys. JETP 45 (1977) 690–697.
[21] G. Pucker, K. Gatterer, H.P. Fritzer, M. Bettinelli, M. Ferrari, Phys. Rev. B 53 (1996) 6225–6234.
[22] K. Gatterer, G. Pucker, W. Jantscher, H.P. Fritzer, S. Arafa, J. Non-Cryst. Solids 231 (1998) 189–199.
[23] D. Caurant, A.M. Lejus, J. Théry, D. Vivien, Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 30 (1993) 307–324.
[24] P. Loiseau, D. Caurant, N. Baffier, C. Fillet, Phys. Chem. Glasses 43C (2002) 201–206.
[25] A. Marotta, V.N. Sigaev, E.V. Lopatina, A. Aronne, J. Mater. Sci. Lett. 15 (1996) 145–148.
[26] A.C. Vaz de Araújo, I.T. Weber, B.S. Santos, B.J.P. da Silva, R.P. de Mello Jr., S. Alves Jr., G.F. de Sá, C. de Mello Donegá, J. Non-Cryst. Solids 219 (1997) 160–164.
[27] P.F. James., R.W. Jones, in: M. Cable, J.M. Parker (Eds.), High-Performance Glasses, New York, 1992, pp. 102.
[28] B. Chen, U. Werner-Zwanziger, M.L.F. Nascimento, L. Ghussn, E.D. Zanotto, J.W. Zwanziger, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 20725–20732.
[29] B. Chen, U. Werner-Zwanziger, J.W. Zwanziger, M.L.F. Nascimento, L. Ghussn, E.D. Zanotto, J. Non-Cryst. Solids 356 (2010) 2641–2644.
[30] Haiyan Lin, Weiping Qin, Jisen Zhang, Changfeng Wu, Solid State Commun. 141 (2007) 436–439.
[31] K. Matusita, S. Sakka, J. Non-Cryst. Solids 38–39 (1980) 741–746.
[32] E.M. Levin, C.R. Robbins, J.L. Waring, J. Am. Ceram. Soc. 44 (1961) 87–91.
[33] E.M. Levin, in: A.M. Alper (Ed.), Phase Diagrams, vol. 3, Academic Press Inc., New York, 1970, p. 180.
[34] I. Bardez, Ph. D. Thesis, University Paris VI, France, 2004 <http://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00001075>.
[35] H. Trégouët, D. Caurant, O. Majérus, Th. Charpentier, L. Cormier, D. Pytalev, Procedia Mater. Sci. 7 (2014) 131–137.
[36] J.E. Shelby, Rare Elements in Glasses. Key Engineering Materials, Trans Tech Publications, Switzerland, 1994, pp. 43–80. vol. 94–95, (Chapter 2).
[37] C.R. Day, Q. Yang, W.-h. Huang, D.E. Day, J. Am. Ceram. Soc. 79 (1996) 3155–3160.
[38] P. Loiseau, D. Caurant, O. Majérus, N. Baffier, C. Fillet, J. Mater. Sci. 38 (2003) 853–864.
[39] R.D. Shannon, C.T. Prewitt, Acta Cryst. B 25 (1969) 925–946.
[40] M. Matusita, S. Sakka, Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto. Univ. 59 (1981) 159–171.
[41] W. Donald, J. Mater. Sci. 30 (1995) 904–915.
[42] D. Caurant, I. Bardez, P. Loiseau, J. Mater. Sci. 42 (2007) 10203–10218.
[43] H.E. Kissinger, J. Res. Nat. Bur. Stand. 57 (1956) 217–221.
[44] R. Vaish, K.B. Varma, Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B 49 (2008) 334–338.
[45] N. Koga, J. Sestak, Z. Strnad, Thermochim. Acta 203 (1992) 361–372.
[46] S.V. Nemilov, L.K. Shamatok, Neorg. Mater. 4 (1968) 2166–2170.
[47] C.A. Angell, J. Non-Cryst. Solids 73 (1985) 1–17.
[48] C.A. Angell, J. Non-Cryst. Solids 102 (1988) 205–221.
[49] C.A. Angell, C.A. Scamehorn, D.J. List, J. Kieffer, in: O.V. Mazurin (Ed.), Proceedings of the XV International Congress on Glass, NAVKA, Leningrad, 1989, pp. 204.
[50] O. Majérus, L. Cormier, G. Calas, B. Beuneu, Phys. Rev. B 67 (2003). 024210-1-7.
[51] E.D. Zanotto, J. Non-Cryst. Solids 89 (1987) 361–370.
[52] V.M. Fokin, E.D. Zanotto, J.W.P. Schmelzer, J. Non-Cryst. Solids 321 (2003) 52–65.
[53] V.M. Fokin, M.L.F. Nascimento, E.D. Zanotto, J. Non-Cryst. Solids 351 (2005) 789–794.
[54] L. Cormier, O. Majérus, D.R. Neuville, G. Calas, J. Am. Ceram. Soc. 89 (2006) 13–19.
[55] A. Kajinami, M. Nakamura, S. Deki, J. Alloys Comp. 408–412 (2006) 1238–1241.
[56] R.K. Brow, D.R. Tallant, G.L. Turner, J. Am. Ceram. Soc. 79 (1996) 2410–2416.
[57] R.K. Brow, D.R. Tallant, J. Am. Ceram. Soc. 80 (1997) 1239–1244.
[58] B.N. Meera, J. Ramakrishna, J. Non-Cryst. Solids 159 (1993) 1–21.
[59] E.I. Kamitsos, G.D. Chryssikos, J. Mol. Struct. 247 (1991) 1–16.
[60] W.L. Konijnendijk, J.M. Stevels, J. Non-Cryst. Solids 18 (1975) 307–331.
[61] T. Yano, N. Kunimine, S. Shibata, M. Yamane, J. Non-Cryst. Solids 321 (2003) 147–156.
[62] A.K. Varshneya, Fundamentals of Inorganic Glasses, Society of Glass Technology, Sheffield UK, 2006.
[63] A.E. Burns, D.W. Winslow, W.J. Clarida, M. Affatigato, S.A. Feller, R.K. Brow, J. Non-Cryst. Solids 352 (2006) 2364–2366.
[64] A. Bonamartini Corradi, V. Cannillo, M. Montorsi, C. Siligardi, A.N. Cormack, J. Non-Cryst. Solids 351 (2005) 1185–1191.
[65] J. Lucas, J. Mater. Sci. 24 (1989) 1–13.
[66] F. Angeli, Th. Charpentier, D. de Ligny, C. Cailleteau, J. Am. Ceram. Soc. 93 (2010) 2693–2704.
[67] S. Kroeker, J.F. Stebbins, Inorg. Chem. 40 (2001) 6239–6246.
[68] Y. Tang, Z. Jiang, X. Song, J. Non-Cryst. Solids 112 (1989) 131–135.
[69] Y. Chen, X. Lin, Z. Luo, Y. Huang, Chem. Phys. Lett. 397 (2004) 282–287.
[70] E. Antic-Fidancev, J. Aride, J.-P. Chaminade, M. Lemaitre-Blaise, P. Porcher, J. Solid State Chem. 97 (1992) 74–81.
[71] G. Blasse, Inorg. Chim. Acta 142 (1988) 153–154.
[72] T.F. Belliveau, D.J. Simkin, J. Non-Cryst. Solids 110 (1989) 127–141.
[73] M.T. Harrison, R.G. Denning, S.T. Davey, J. Non-Cryst. Solids 184 (1995) 286–291.

ANNEXE 5

DIAGRAMME DE PHASE B_2O_3-SiO_2

Charles R. J. et al., Journal of the American Ceramic Society, 51 (1968), 16-20.

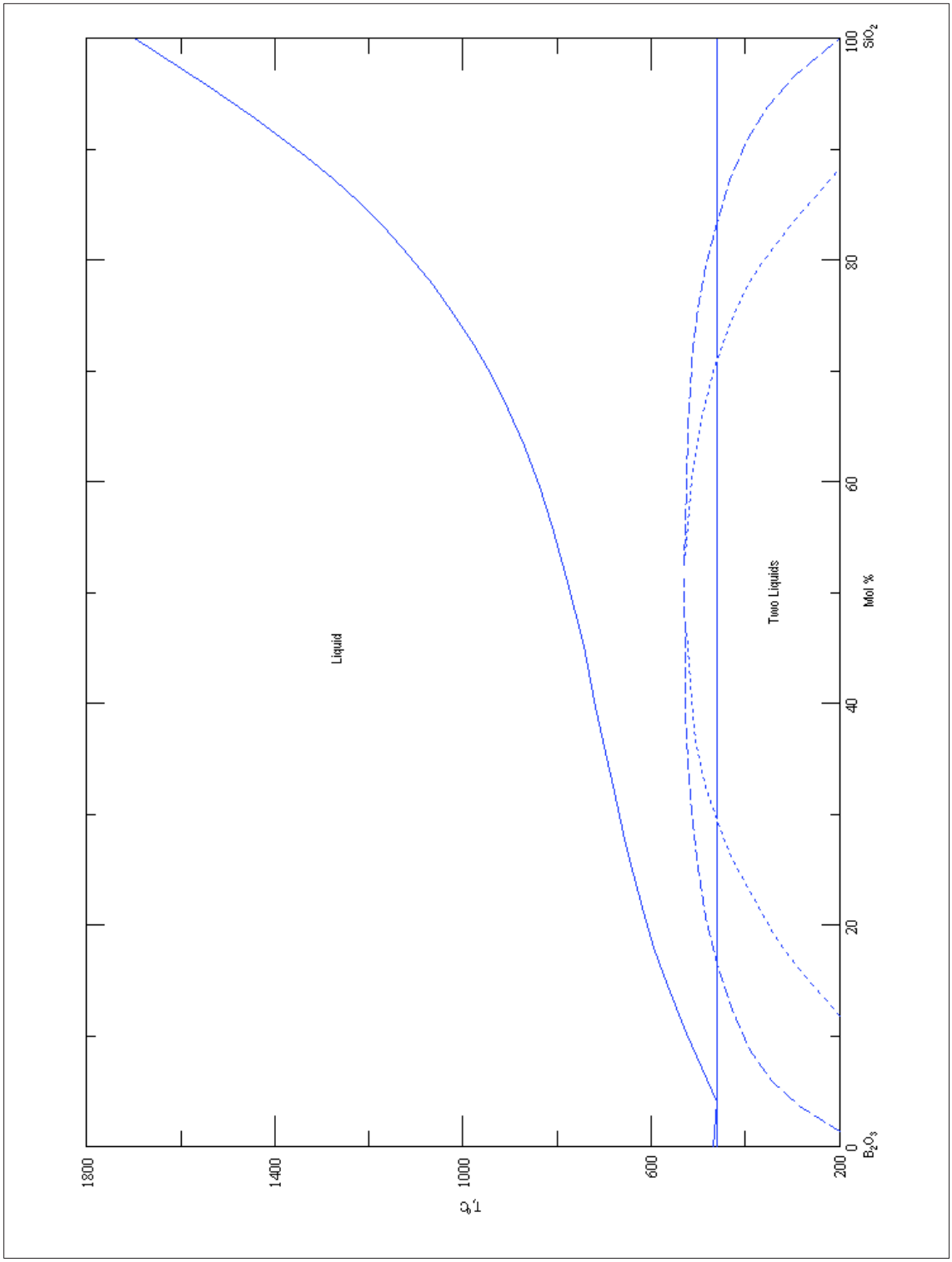
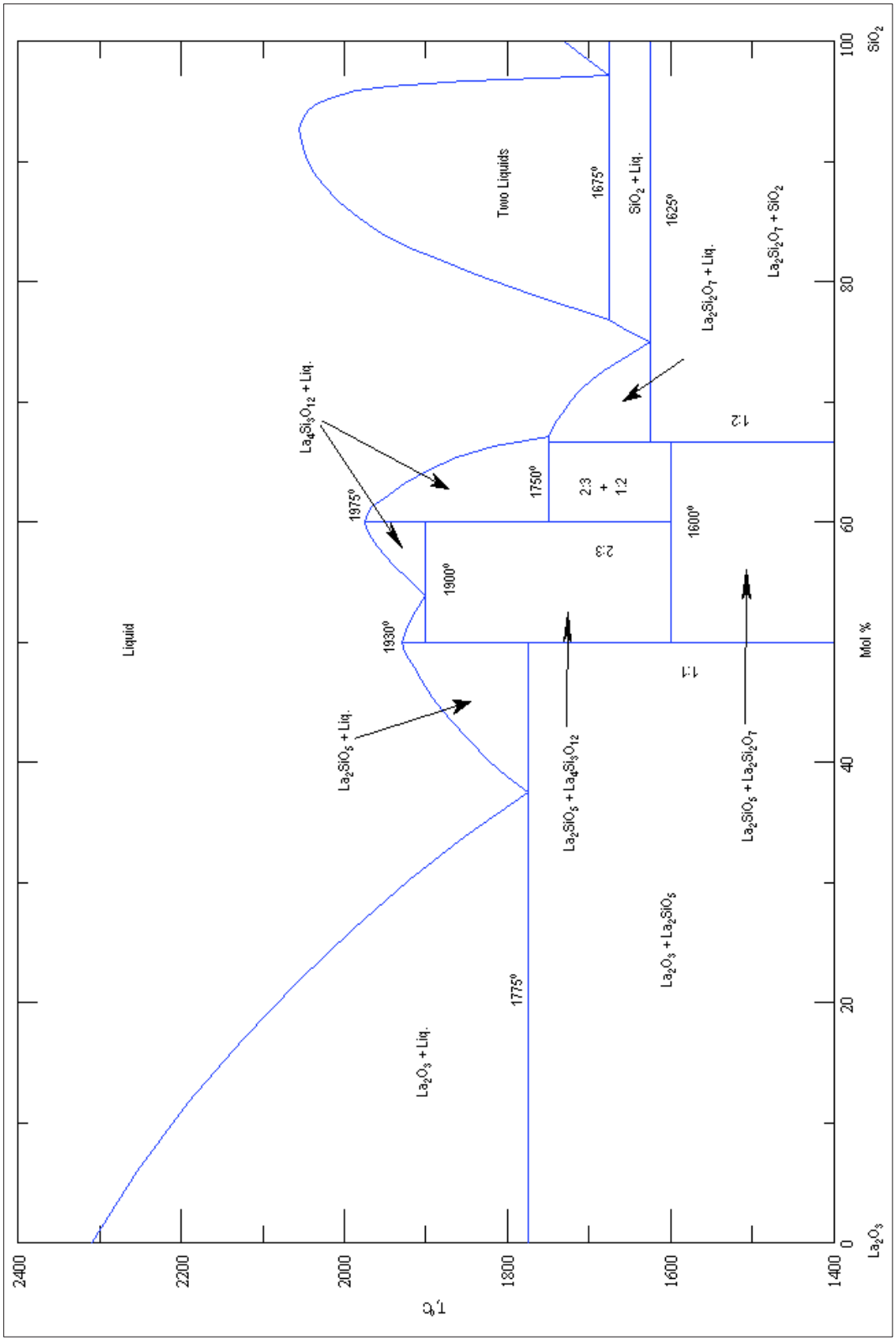


DIAGRAMME DE PHASE La_2O_3-SiO_2

S.S. Kim, T.H. Sanders, Ceram. Int., 26 (2000) 769.



ANNEXE 6

COMPOSITIONS PREPAREES DANS LE SYSTEME TERNAIRE SIO_2-B_2O_3-LA_2O_3

Nous donnons ci-dessous les différentes compositions du système ternaire, à l'exception des échantillons des séries Ax et Bx, qui sont données dans le corps du texte. L'aspect des échantillons est indiqué comme suit : Verre Transparent (VT), Cristallisation (X), Séparation de Phase (SP), Séparation de Phase Partielle (SPP).

Nom	Composition			T_g	Aspect
	SiO_2	B_2O_3	La_2O_3		
C0 (= A0)	0	75	25	681	VT
C1	4,8	71,4	23,8	673	VT - X
C2	9,1	68,2	22,7	671	VT
C3	13,1	65,2	21,7	-	SP
C4	19,4	59,1	21,5	-	SP
C5	24,3	54,1	21,6	-	SP
C6	-	67	33	-	X
C7	-	70	30	-	VT - X
C8	-	72	28	-	VT - X
C9	-	78	22	-	VT
C10	-	82	18	-	SP
C11	4,8	66,7	28,5	-	VT – X
C12	4,7	74,3	21	-	VT
C13	4,8	78,1	17,1	-	SP

Name	Composition			T_g	Aspect
	SiO_2	B_2O_3	La_2O_3		
D0	8,3	59	32,7	674	VT – X (β)
D1	16,4	50	33,6	-	VT – X β)
D2	24,5	41	34,5	-	VT – X
D3	30,9	37,8	31,3	697	VT - X
D4	33,5	32,5	34	712	VT
D5	35,9	27,8	36,3	694	VT - X
E0	38,5	37,5	24	-	SP
E1	41	32,5	26,5	-	SP
E2	45	27,5	27,5	710	SPP
E3	43,3	35	21,7	-	SP
E4	46,7	30	23,3	-	SPP - CG
E5	50	25	25	716	Stillwellite - SP
F0	7,6	53,6	38,8	-	X
F1	22,3	37,2	40,5	-	X
F2	30,9	30,1	39	-	X
G0	80	20	-	-	VT
G1	79,19	19,8	0,01	-	SP